



PARAMETRIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO CAMPO DE FORÇA SAFT- γ CG PARA SIMULAÇÃO MOLECULAR DE FENANTRENO

Isabela Q. Matos¹, Charles R. A. Abreu^{1*}

¹ Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

*Autor para correspondência: abreu@eq.ufrj.br

O fenantreno é um hidrocarboneto policíclico aromático que pode ser usado para estudar moléculas mais complexas como os asfaltenos. Portanto, é interessante desenvolver campos de forças para simulação molecular eficientes computacionalmente que consigam descrever esses tipos de molécula. O campo de força SAFT- γ CG, escolhido para o estudo, é do tipo *coarse-grained* e foi desenvolvido com base na equação de estado SAFT-VR Mie. Essa equação modela uma substância subdividindo sua estrutura em segmentos que interagem através de potencial de Mie. Os parâmetros desse campo de força para o fenantreno foram estimados e avaliados em relação à determinação de propriedades de equilíbrio líquido-vapor (ELV). A estratégia de estimação possui duas etapas. A primeira consiste em minimizar o erro quadrático entre a pressão de vapor calculada com a equação de estado (EdE) SAFT-VR Mie e os valores experimentais. Os parâmetros dessa minimização foram, então, usados no cálculo de ELV com o método de *Gibbs Ensemble Monte Carlo* com volume total constante (GEMC-NVT). A segunda etapa consistiu em estimar novamente os parâmetros através do método de mínimos quadrados envolvendo a pressão de vapor e a densidade de líquido saturado calculadas por Monte Carlo (MC) e as calculadas com a EdE SAFT-VR Mie. Essa segunda parte é necessária devido a aproximações teóricas que geram diferenças entre os resultados da simulação molecular e da EdE. Esse campo de força apresentou uma boa descrição da pressão de vapor do fenantreno com método de GEMC quando comparado com os dados experimentais. As densidades de líquido e vapor saturados e as propriedades críticas apresentaram resultados similares aos obtidos com o campo de força atomístico TraPPE-EH, sendo que o SAFT- γ CG exige menor esforço computacional. Para continuação do trabalho, pretende-se usar esses parâmetros para calcular a energia de solvatação do fenantreno, em diluição infinita, em tolueno e em solução tolueno + CO₂ com dinâmica molecular.

Palavras-chave: campo de força, SAFT- γ CG, simulação molecular, fenantreno.

Introdução

Os campos de força do tipo *coarse-grained* parametrizados a partir de propriedades experimentais são uma alternativa aos campos de força desenvolvidos com cálculos *ab initio* quando a escala das simulações moleculares precisa ser aumentada. O método *coarse-grained* consiste, basicamente, em dividir a substância em pseudo-átomos representativos de grupos de átomos. Normalmente, a parametrização do campo de força é feita a partir de informações obtidas em uma escala mais detalhada. Quando as informações utilizadas provêm do comportamento em uma escala maior, a estratégia para o modelo *coarse-grained* é dita ser do tipo *top down*. Um dos campos de força que possuem essa estratégia é o SAFT- γ CG (Avendaño *et al.*, 2011), o qual foi desenvolvido com base na equação de estado (EdE) SAFT-VR Mie (Lafitte *et al.*, 2013). Esse modelo usa o potencial de Mie para descrever moléculas formadas por segmentos conectados. A vantagem de usar essa equação como base

para o campo de força é a sua capacidade de descrever bem as propriedades do fluido, incluindo derivadas de segunda ordem, de uma variedade de sistemas (Lafitte *et al.*, 2013). Com base nessas ideias, o presente trabalho teve como objetivo parametrizar o campo de força SAFT- γ CG para o fenantreno, cuja estrutura é apresentada na Figura 1, utilizando dados de equilíbrio líquido-vapor e considerando que ele é formado por três segmentos esféricos. O fenantreno foi escolhido como forma de testar a capacidade de representação desse campo de força simplificado, já que sua parametrização para moléculas menores tem sido bem sucedida (Lafitte *et al.*, 2012). Outra razão para o estudo do fenantreno é o fato de ele servir como modelo simplificado para moléculas mais complexas, tais como os asfaltenos, já que possui uma estrutura de anéis policondensados e é solúvel em tolueno.

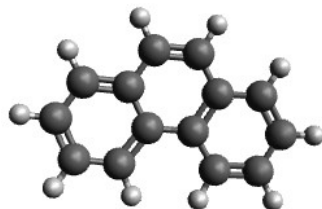


Figura1. Estrutura molecular do fenantreno.

Metodologia

Estimação com a Equação de Estado SAFT-VR Mie

A EdE SAFT-VR Mie descreve moléculas formadas por segmentos conectados e que interagem através do potencial de Mie, dado por:

$$U_{Mie}(r) = \varepsilon \frac{\lambda_r}{\lambda_r - \lambda_a} \left(\frac{\lambda_r}{\lambda_a} \right)^{\lambda_a / \lambda_r - \lambda_a} \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{\lambda_r} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{\lambda_a} \right] \quad (1)$$

em que λ_r é o expoente repulsivo, λ_a é o expoente atrativo, σ corresponde à distância entre os centros dos segmentos e ε é o parâmetro de energia do segmento. A energia livre de Helmholtz específica para a EdE SAFT-VR Mie para um fluido não-associativo é definida como

$$a = a^{IDEAL} + a^{MONO} + a^{CHAIN}, \quad (2)$$

em que a^{IDEAL} é a contribuição de gás ideal, a^{MONO} é contribuição dos monômeros (segmentos desconectados) e a^{CHAIN} é a contribuição relativa à formação das cadeias de segmentos. Para cadeias que possuem m_s segmentos do mesmo tipo tangencialmente ligados, a contribuição da cadeia é

$$a^{CHAIN} = -(m_s - 1) \ln g^{Mie}(\sigma), \quad (3)$$

onde $\ln g^{Mie}(\sigma)$ é o valor da função de distribuição radial de pares para o fluido monomérico de referência (fluido de Mie). Devido à estrutura aromática do fenantreno, usou-se a seguinte expressão para anéis formados por m_s segmentos no lugar da contribuição de cadeia:

$$a^{RING} = -m_s \ln^{Mie}(\sigma). \quad (4)$$

Essa substituição é feita porque a diferença entre uma molécula formada por cadeias e uma formada por anéis, tendo ambas o mesmo número de segmentos, é que a última possui uma ligação a mais (Lafitte *et al.*, 2012). Para o equacionamento completo da EdE, o leitor é referido ao artigo de Lafitte *et al.* (2013). Seguindo essa formulação, os parâmetros ε , λ_r e σ foram estimados e os parâmetros m_s e λ_a foram fixados em 3 e 6, respectivamente. A razão para fixar o número de segmentos em três deve-se à própria estrutura do fenantreno, que consiste em três anéis aromáticos condensados. Já o parâmetro atrativo foi fixado no valor London para facilitar a estimação, já que é comprovada a alta correlação entre os parâmetros repulsivo e atrativo do potencial (Ramrattan *et al.*, 2015). A minimização foi feita através do método PSO (*Particle Swarm Optimization*) e com apenas dados de pressão de vapor, por uma questão de indisponibilidade de dados experimentais de densidade do fenantreno como líquido saturado. A função objetivo possuiu a seguinte forma:

$$F_{\text{exp}}(\sigma^{SAFT}, \varepsilon^{SAFT}, \lambda_r^{SAFT}) = \sum_{i=1}^{N_p} \left(\frac{P_v^{\text{exp}}(T_i) - P_v^{SAFT}(T_i)}{P_v^{\text{exp}}(T_i)} \right)^2 \quad (5)$$

em que N_p corresponde ao número de pontos experimentais, P_v^{exp} aos pontos de pressão de vapor experimental (Mortimer e Murphy, 1923) e P_v^{SAFT} à pressão de vapor calculada com a EdE SAFT-VR Mie. Esse cálculo de equilíbrio foi feito usando como base a rotina do ponto de bolha proposta por Smith *et al.* (2007).

Cálculo com o Método “Gibbs Ensemble Monte Carlo” (GEMC)

Os parâmetros estimados com equação SAFT-VR Mie foram usados para realizar simulações no GEMC (Panagiotopoulos, 1987) com o simulador CASSANDRA (Shah e Maginn, 2011). O método de GEMC foi desenvolvido com o intuito de estudar a coexistência entre fases através da simulação simultânea de duas caixas com condições de contorno periódicas e que trocam moléculas, energia e volume entre si, mas de forma a manter o volume total constante. O equilíbrio entre elas é obtido através de passos de Monte Carlo (MC) que incluem o deslocamento aleatório das moléculas, mudança de volume e transferências aleatórias de moléculas entre as caixas. Para sistemas com apenas um componente, os cálculos são realizados mantendo-se o volume e o número de partículas total constantes (NVT), mas de maneira a permitir a variação de volume ($V = V^{liq} + V^{vap}$) e partículas ($N = N^{liq} + N^{vap}$) dentro de cada caixa. Essas simulações no GEMC-NVT foram feitas inserindo-se aleatoriamente 400 moléculas na caixa líquida e 100 moléculas na caixa vapor. As densidades iniciais das caixas foram escolhidas ajustando-as às densidades obtidas com a EdE SAFT-VR Mie, para evitar que todas as moléculas migrassem pra uma única caixa ao longo da simulação. A simulação consistiu em, no mínimo, 10000 ciclos de equilibração e 100000 ciclos de produção, sendo que cada ciclo de MC corresponde a 1000 tentativas de rotação, 1000 de translação, 100 de inserção, 100 de exclusão e 10 de variação de volume. A distância de corte usada foi igual a quatro vezes o valor do diâmetro do segmento estimado e as interações de van der Waals foram calculadas através do potencial Mie com correção de longa distância (*tail correction*). As propriedades densidade de vapor (ρ_{vap}), densidade de líquido (ρ_{liq}) e pressão (P_v^{sim}) foram amostradas a cada 100 ciclos de MC e essas amostragens foram divididas em cinco blocos para os cálculos da média e do desvio padrão. Os resultados

obtidos nessas simulações foram usados para estimar coeficientes de correção para os parâmetros conformacionais do campo de força (c_σ e c_ϵ), que são relacionados aos parâmetros provenientes da EdE SAFT-VR Mie através de parâmetros oriundos de ajuste,

$$\sigma^{ajuste} = c_\sigma \sigma^{SAFT} \quad (6)$$

$$\epsilon^{ajuste} = c_\epsilon \epsilon^{SAFT} . \quad (7)$$

Os parâmetros de ajuste são necessários porque as aproximações teóricas feitas na EdE geram discrepâncias entre os resultados da simulação molecular e os da EdE (Lafitte *et al.*, 2012). Por isso, a estimação desses parâmetros foi feita de maneira a diminuir as diferenças entre a pressão de vapor e a densidade de líquido saturado obtidas com a equação de estado e as obtidas via simulação molecular. A função objetivo, minimizada através do método PSO, possuiu a seguinte forma:

$$F_{sim}(c_\sigma, c_\epsilon) = \sum_{i=1}^{N_P} \left(\frac{P_v^{sim}(T_i, \sigma^{SAFT}, \epsilon^{SAFT}) - P_v^{SAFT}(T_i, \sigma^{ajuste}, \epsilon^{ajuste})}{P_v^{sim}(T_i, \sigma^{SAFT}, \epsilon^{SAFT})} \right)^2 + \sum_{i=1}^{N_P} \left(\frac{\rho_{liq}^{sim}(T_i, \sigma^{SAFT}, \epsilon^{SAFT}) - \rho_{liq}^{SAFT}(T_i, \sigma^{ajuste}, \epsilon^{ajuste})}{\rho_{liq}^{sim}(T_i, \sigma^{SAFT}, \epsilon^{SAFT})} \right)^2 \quad (8)$$

Com os parâmetros atrativo e repulsivo fixados nos valores encontrados com a EdE SAFT-VR Mie, o espaço paramétrico pode ser redefinido de maneira a se encontrar um conjunto de parâmetros refinado para o campo de força SAFT- γ CG (Lafitte *et al.*, 2012), que são:

$$\sigma^{sim} = \sigma^{SAFT} / c_\sigma \quad (9)$$

$$\epsilon^{sim} = \epsilon^{SAFT} / c_\epsilon \quad (10)$$

As simulações pelo método GEMC-NVT foram refeitas seguindo-se a mesma metodologia e os resultados foram comparados com os dados de referência. A determinação do ponto crítico não foi realizada por meio do método GEMC-NVT, pois ele apresenta grandes flutuações perto do ponto crítico, que fazem as caixas de simulação mudarem de identidade durante a simulação. A temperatura crítica (T_C) foi então ajustada através do método PSO com a seguinte equação:

$$(\rho_{liq} - \rho_{vap}) = A(T_C - T)^\eta \quad (11)$$

As densidades de líquido e vapor no equilíbrio na equação acima foram provenientes de simulações feitas em uma faixa de temperatura entre 476,75 e 825 K. O expoente crítico (η) foi fixado no valor correspondente ao seu valor universal (0,325) (Hansen e McDonald, 2006) e a constante A foi determinada pelo ajuste. A densidade crítica (ρ_c) foi obtida através da lei linear dos retângulos (Equação 12) na mesma faixa de temperatura usada para obter T_C .

$$\frac{(\rho_{liq} - \rho_{vap})}{2} = \rho_c + D(T_C - T) \quad (12)$$

A curva de coexistência líquido-vapor do campo de força SAFT- γ CG foi comparada com os resultados disponíveis na literatura para o campo de força TraPPE-EH (Rai e Siepmann, 2013), e as demais propriedades foram avaliadas por comparação com dados experimentais (Mortimer e Murphy, 1923; Nelson e Senseman, 1922; Linstrom e Mallard, 2017). A equação de desvio relativo absoluto médio usada possui a seguinte forma:

$$\Delta X = \frac{1}{N_p} \sum_{i=1}^{N_p} \left| \frac{X_{i^{ref}} - X_{i^{calc}}}{X_{i^{ref}}} \right| 100\%, \quad (13)$$

X^{ref} é o valor da propriedade de referência e X^{calc} é o valor da propriedade calculado.

Resultados e Discussão

Os parâmetros do fenantreno com três segmentos para o campo de força SAFT- γ CG estimados com a metodologia descrita estão expostos na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros do campo de força SAFT- γ CG para o fenantreno.

$\sigma^{sim} / \text{\AA}$	$(\varepsilon^{sim} / \kappa_b) / \text{K}$	λ_r^{sim}
4,008	529,646	14,339

A Figura 2 mostra a pressão de vapor do fenantreno em função de temperatura. O campo de força com parâmetros estimados conseguiu apresentar um comportamento similar ao observado nos dados experimentais, considerando a sua simplicidade e eficiência computacional. O valor da pressão de vapor para temperaturas mais próximas do ponto normal de ebulição foi subestimado, enquanto houve uma superestimação dos valores de pressão de vapor para temperaturas mais baixas. Esse mesmo comportamento e o desvio relativo da pressão de vapor, exposto na Tabela 2, foram similares aos resultados observados para os cálculos de propriedades de equilíbrio e transporte do dióxido de carbono e metano com o campo de força SAFT- γ CG em trabalhos anteriores (Aimoli *et al.*, 2014; Aimoli, 2015). Observa-se, também, que os resultados obtidos ficaram próximos dos resultados do campo de força TraPPE-EH disponíveis na literatura, o que indica que a simplificação do modelo acarreta somente em pequenos desvios no cálculo da pressão de vapor. O desvio relativo médio está disponível na Tabela 2.

Tabela 2. Desvio relativo médio entre os resultados obtidos com o campo de força SAFT- γ CG e os dados experimentais.

	$\Delta / \%$
P_v	9,01

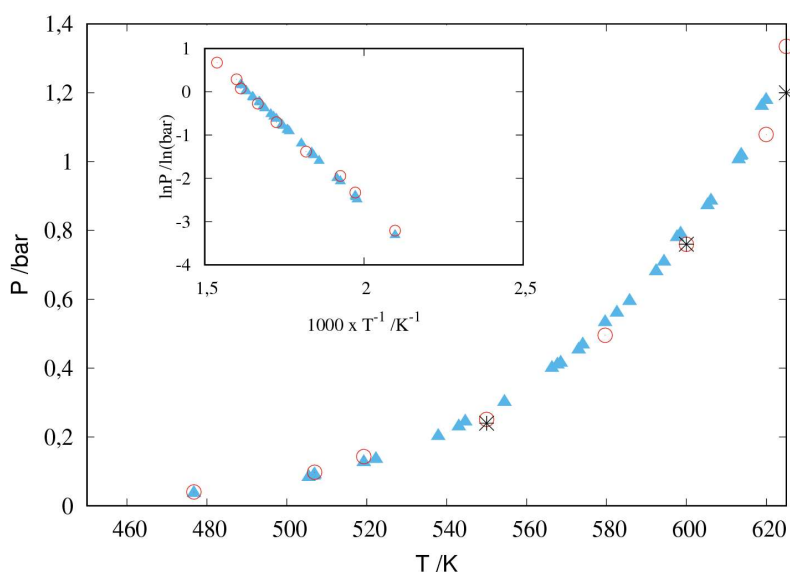


Figura 2. Pressão de vapor em função da temperatura calculada com o campo de força SAFT- γ CG (círculos vermelhos), dados experimentais (triângulos azuis) e resultados do campo de força TrapPE-EH (asteriscos pretos). A figura inserida é o mesmo gráfico, porém no formato de Clausius-Clapeyron.

Na Figura 3, as curvas de densidade de líquido e vapor saturados obtidas para o campo de força SAFT- γ CG foram comparadas com os dados disponíveis do TrapPE-EH. O campo de força estimado apresentou comportamento razoavelmente similar, mas com discrepâncias maiores do que aquelas observadas para os resultados de pressão de vapor. Adicionalmente, a densidade do fenantreno foi calculada fora do ELV no ensemble NPT-MC a uma temperatura de 298 K e a uma pressão de 1 bar como forma de comparar os resultados com o valor experimental disponível que é igual 1180 kg/m³ (Linstrom e Mallard, 2017). O campo de força TrapPE-EH forneceu um valor de densidade igual 1110 kg/m³ e o campo de força SAFT- γ CG forneceu um valor igual a 1455 kg/m³. Esses resultados mostram que o campo de força SAFT- γ CG tem mais dificuldade em prever propriedades em estados diferentes daquele que foi estimado do que o TrapPE-EH por ser um modelo coarse-grained top down. Então, essa diferença na densidade pode ter sido causada pelo uso de apenas a pressão de vapor na estimação dos parâmetros da equação de estado tida como base.

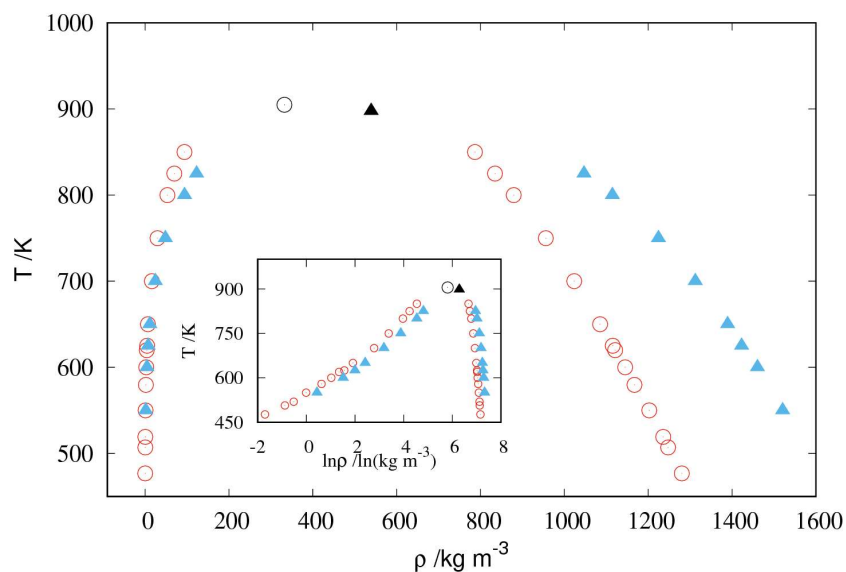


Figura 3. Curva de coexistência líquido vapor calculada com campo de força SAFT- γ CG (círculos vermelhos) e com o campo de força TraPPE-EH (triângulos azuis). O círculo e o triângulo pretos representam as propriedades críticas calculadas com o ajuste.

Os desvios relativos da densidade de líquido e de vapor saturados e das propriedades críticas encontradas com o ajuste das Equações 12-13 estão resumidos na Tabela 3. Os desvios deixam clara a existência de uma diferença significativa para densidade no equilíbrio ocasionados pela diferença de rigor teórico entre os modelos. Essas discrepâncias talvez possam ser reduzidas com uso dos dados da densidade do campo de força TraPPE-EH para estimação inicial, o que permitiria um melhor ajuste do expoente atrativo do potencial de Mie. Já com relação à previsão da temperatura crítica, os resultados entre os campos de força foram mais próximos.

Tabela 3. Propriedades críticas e desvios relativos entre o campo de força SAFT- γ CG e os dados de referência para o fenantreno.

$\Delta / \%$			
T_c	ρ_c	ρ_{liq}	ρ_{vap}
4,08	38,17	21,42	38,64

Conclusão

O campo de força SAFT- γ CG foi obtido para o fenantreno com uma metodologia em que se usa a equação de estado SAFT-VR Mie como base para parametrização desse campo de força. Os parâmetros encontrados foram avaliados através de cálculos das propriedades de equilíbrio com o método GEMC-NVT. Os resultados para pressão de vapor tiveram concordância com os dados experimentais e com o resultados da literatura obtidos para o campo de força atomístico TraPPE-EH. As densidades de líquido e vapor no equilíbrio apresentaram maiores desvios em relação ao TraPPE-EH do que a pressão de vapor. Isso mostra que a simplificação da molécula não representou uma grande perda na representação da pressão de vapor do fenantreno e que esse modelo de campo de força pode ser uma alternativa a modelos atomísticos. Com esse campo de força avaliado, pretende-se fazer cálculos de energia de solvatação do fenantreno em tolueno e em soluções tolueno+CO₂ utilizando-se dinâmica molecular.

Referências Bibliográficas

- Aimoli, C.G.; Maginn, E.J.; Abreu, C.R.A. Transport properties of carbon dioxide and methane from molecular dynamics simulations. *J. Chem. Phys.*, 141 (2014), 134101.
- Aimoli, C.G. Thermodynamic and Transport Properties of Methane and Carbon Dioxide: A Molecular Simulation Study; D.Sc Thesis, School of Chemical Engineering, University of Campina, 2015.
- Avendaño, C.; Lafitte, T.; Galindo, A.; Adjiman, C.S.; Jackson, G.; Müller, E.A. SAFT- γ Force Field for the Simulation of Molecular Fluids. 1. A Single-Site Coarse Grained Model of Carbon Dioxide. *J. Phys. Chem. B*, 115 (2011), 11154–11169.
- Hansen, J.P.; McDonald, I.R. *Theory of Simple Liquids*. Academic Press, Amsterdam, 2006.
- Lafitte, T.; Avendaño, C.; Papaioannou, V.; Galindo, A.; Adjiman, C.S.; Jackson, G.; Müller, E.A. SAFT- γ force field for the simulation of molecular fluids: 3. Coarse-grained models of benzene and hetero-group models of n-decylbenzene. *Mol. Phys.*, 110 (2012), 1189–1203.
- Lafitte, T.; Apostolakou, A.; Avendaño, C.; Galindo, A.; Adjiman, C.S.; Müller, E.A.; Jackson, G. Accurate statistical associating fluid theory for chain molecules formed from Mie segments. *J. Chem. Phys.*, 139 (2013), 154504.
- Linstrom, P.J.; Mallard, W.G. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69. Disponível em: <<http://webbook.nist.gov>>. Acesso em: 12 abr. 2017.
- Panagiotopoulos, A.Z. Direct determination of phase coexistence properties of fluids using Monte Carlo simulation in a new ensemble. *Mol. Phys.*, 61 (1987), 813–826.
- Mortimer, S.M.; Murphy, R.V. The Vapor Pressures of Some Substances Found in Coal Tar. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 14 (1923), 1140-1142.
- Nelson, O.A.; Senseman, C.E. Vapor Pressure Determinations on Naphthalene, Anthracene, Phenanthrene, and Anthraquinone between Their Melting and Boiling Points. *J. Ind. Eng. Chem.*, 14 (1922), 58-62.
- Rai, N.; Siepmann, J.I. Transferable potentials for phase equilibria. 10. Explicit-hydrogen description of substituted benzenes and polycyclic aromatic compounds. *J. Phys. Chem. B*, 117 (2013), 273-288.
- Ramrattan, N.; Avendaño, C.; Müller, E.; Galindo, A. A corresponding-states framework for the description of the Mie family of intermolecular potentials. *Mol. Phys.*, 113 (2015), 1–16.
- Shah, J.R.; Maginn, E.J. A general and efficient Monte Carlo method for sampling intramolecular degrees of freedom of branched and cyclic molecules. *J. Chem. Phys.*, 135 (2011), 134121.
- Smith, J.M.; Van Ness, H.C.; Abbot, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. LTC, Rio de Janeiro, 2007.