

MÔ PHỎNG MONTE CARLO CÂN BẰNG LỒNG HOI CỦA FLO SỬ DỤNG CÁC THỂ TƯƠNG TÁC PHÂN TỬ AB INITIO MỚI

Phạm Văn Tất*

1. Giới thiệu

Mô phỏng máy tính trở thành công cụ bắt buộc cần thiết cho nghiên cứu chất lỏng và hỗn hợp chất lỏng [1]. Một trong các cố gắng đầu tiên của Nasrabad và Deiters dự đoán cân bằng pha lỏng hơi áp suất cao của hỗn hợp khí hiếm [2,3] từ các mô phỏng toàn cục sử dụng thể tương tác phân tử. Leonhard và Deiters đã sử dụng thể Morse 5 vị trí để mô tả thể cặp của nitơ [4] và đã dự đoán áp suất hơi và tỷ trọng cân bằng pha bằng mô phỏng Monte Carlo toàn cục[5].

Trong công trình này chúng tôi đưa ra các kết quả mô phỏng cân bằng lỏng hơi của flo lỏng bằng kỹ thuật mô phỏng Monte Carlo toàn cục sử dụng thể cặp tương tác phân tử 5 vị trí mới *ab initio* đã được chúng tôi đưa ra từ các tính toán cơ học lượng tử đối với dime F₂-F₂. Các kết quả mô phỏng bao gồm tỷ trọng, áp suất hơi và entanpi hóa hơi đã được so sánh với các số liệu thực nghiệm và với những số liệu lấy từ các tài liệu.

2. Phương pháp tính toán

2.1. Phương pháp mô phỏng

Mô phỏng GEMC-NPT được sử dụng để kiểm tra sự chính xác của các thể cặp. Mô phỏng này được khảo sát ở điều kiện đẳng áp 1,0 MPa và 10,0 MPa trong khoảng nhiệt độ từ 90,0 K đến 270,0 K. Mô phỏng GEMC-NVT được tiến hành để nhận được tỷ trọng hơi và lỏng, áp suất hơi trong khoảng 60,0 K đến 140,0 K với thay đổi 10,0 K.

Các thể cặp 5 vị trí mới của flo dime được dùng cho cả hai trường hợp mô phỏng:

$$u_1 = \sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^5 \left[D_e^{ij} ((1 - e^{-\alpha_{ij}(r_{ij} - \beta_{ij})})^2 - 1) + f_{1a}(r_{ij}) \left(\sum_{n=6,8,10} \frac{C_n^{ij}}{r_{ij}^n} + f_2(r_{ij}) \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) \right] \quad (1)$$

* TS. – Trường ĐH Đà Lạt

$$u_2 = \sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^5 \left[D_e^{ij} ((1 - e^{-\alpha_{ij}(r_{ij}-\beta_{ij})})^2 - 1) + f_{1b}(r_{ij}) \left(\sum_{n=6,8,10,12} \frac{C_n^{ij}}{r_{ij}^n} + f_2(r_{ij}) \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) \right] \quad (2)$$

ở đây $f_{1a}(r_{ij}) = (1 + e^{-2(\delta_{ij}r_{ij}-2)})^{-15}$ và $f_{1b}(r_{ij}) = 1 - e^{-\delta_{ij}r_{ij}} \sum_{k=0}^{10} \frac{(\delta_{ij}r_{ij})^k}{k!}$

Tổng số hạt N = 512 được dùng trong cả hai trường hợp mô phỏng GEMC với các điều kiện biên chuẩn. Đối với việc chạy mô phỏng GEMC-NVT, cân bằng giữa hai pha được thiết lập cần 10⁶ đến 2.10⁶ vòng lặp. Tất cả các chuyển động được tiến hành một cách ngẫu nhiên với xác suất xác định. Số liệu mô phỏng được đưa ra mỗi lần ứng với 1000 vòng lặp. Mô phỏng được bắt đầu với tỷ trọng bằng nhau giữa hai pha. Hệ mô phỏng được cân bằng với khoảng 10⁶ vòng lặp. Bán kính giới hạn được sử dụng là 8,5 Å đối với flo.

2.2. Tính chất cân bằng pha

Các tính chất tới hạn: nhiệt độ T_c/K , tỷ trọng $\rho_c / g.cm^{-3}$ và thể tích V_c/cm^3 . mol⁻¹ của flo lỏng tinh khiết được rút ra từ phương pháp bình phương tối thiểu dựa vào tỷ trọng cân bằng pha sử dụng các phương trình quan hệ:

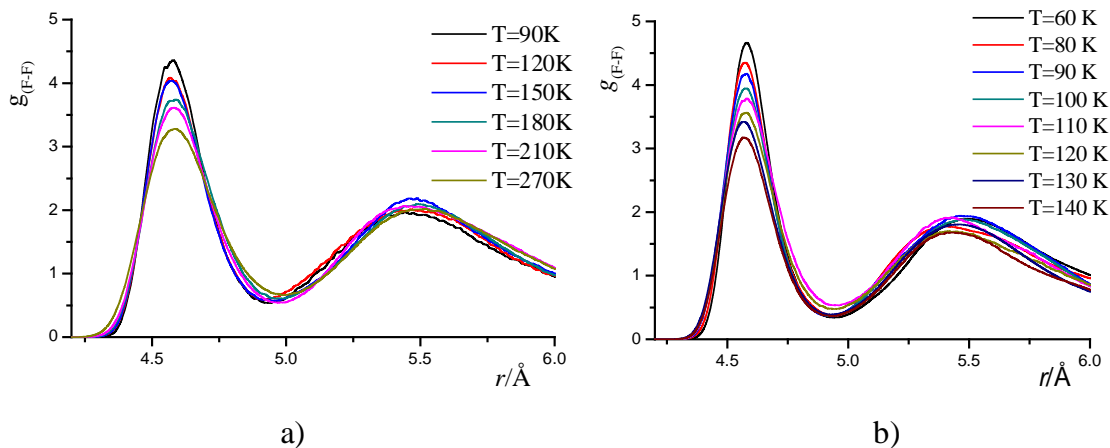
$$\begin{aligned} \frac{\rho_1 - \rho_2}{2} &= \rho_c + A(T_c - T) \\ \rho_1 - \rho_2 &= B(T - T_c)^\beta \end{aligned} \quad (3)$$

ở đây ρ_l và ρ_v là tỷ trọng lỏng và tỷ trọng hơi, β là hệ số mũ tới hạn ($\beta = 0,325$). A và B là các hằng số hiệu chỉnh. Áp suất tới hạn P_c/MPa được tính bằng phương trình Antoine. Áp suất hơi và nhiệt hóa hơi $\Delta_{vap}H$ được tính bằng phương trình Clausius-Clapeyron.

3. Kết quả thảo luận

3.1. Tính chất cấu trúc

Hàm phân bố cặp vị trí tương tác rút ra từ hai kỹ thuật mô phỏng GEMC-NVT và -NPT đối với flo lỏng tinh khiết được mô tả ở Hình 1 và Hình 2. Các thể cặp *ab initio* Eq. 1 và Eq. 2 của flo được sử dụng trong hai kỹ thuật mô phỏng tương ứng.

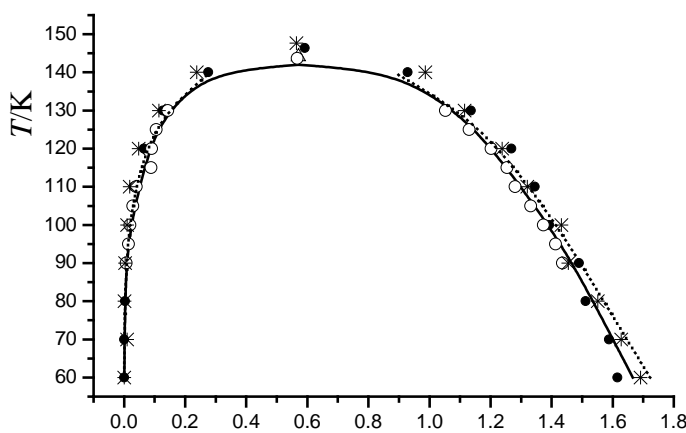


Hình 1: Sự phụ thuộc nhiệt độ của g_{F-F} ở $P = 1,0$ MPa; a) mô phỏng GEMC-NPT và b) mô phỏng GEMC-NVT, trong cả hai trường hợp mô phỏng sử dụng Eq.1

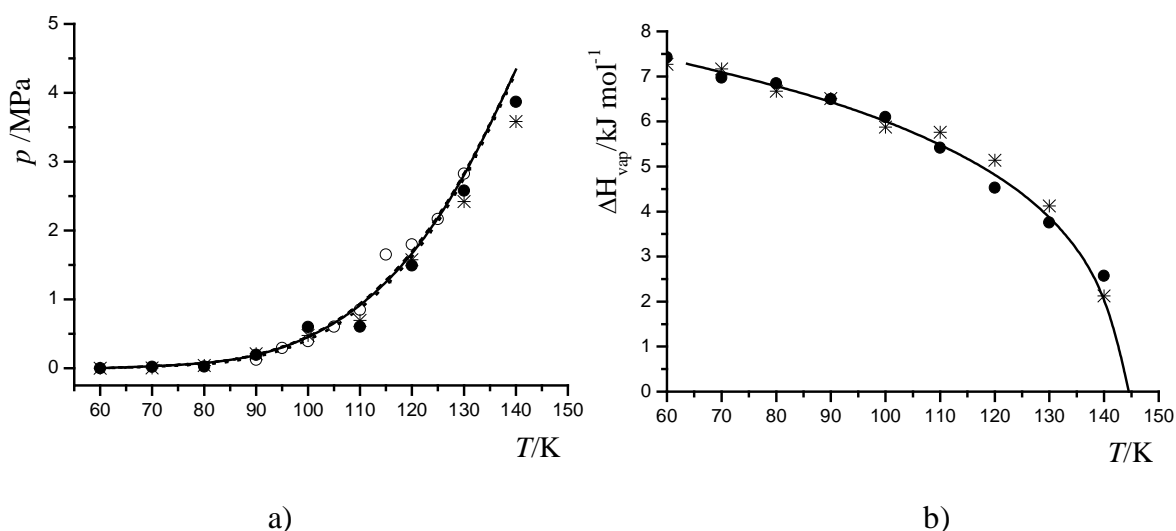
Tất cả các đỉnh đầu tiên trong Hình 1. của hàm tương quan vị trí được nằm trong khoảng 3,98 Å và 4,88 Å. Các đỉnh thứ hai nằm giữa 5,256 Å và 5,717 Å.

3.2. Tính chất cân bằng pha

Các kết quả mô phỏng đưa ra ở Bảng 1 và Bảng 2. Đường cong cân bằng lỏng hơi của flo lỏng được mô tả ở Hình 2. Các số liệu thực nghiệm [8,9], các giá trị tính toán từ hàm trạng thái Deiters [7] cũng như tính toán từ thể Lennard-Jones [6] được đưa ra trên đồ thị cân bằng pha.



Hình 2. Giảm đồ cân bằng pha; với: —: số liệu thực nghiệm [8,9]; —: thể Lennard-Jones; --: phương trình trạng thái Deiters D1-EOS [7]; •, *: thể cặp Eq. 1 và Eq. 2.



Hình 3. a) Áp suất hơi, b) entanpi hóa hơi; xem giải thích ở Hình 2.

Các áp suất hơi khác biệt so với thực nghiệm trong khoảng 1,4% và 5,8%. Những khác biệt này nằm trong khoảng không chắc chắn của các nguồn dữ liệu thực nghiệm [8,9].

Bảng 1. Các tính chất tới hạn nhận được từ mô phỏng GEMC-NVT sử dụng các thể cặp Eq. 1 và Eq. 2; D1-EOS: phương trình Deiters; LJ: thể Lennard-Jones; Exp.: giá trị thực nghiệm

Phương pháp	T_c / K	$\rho_c / g.cm^{-3}$	P_c / MPa	$V_c / cm^3 mol^{-1}$	Tài liệu.
Eq. 1	146,41	0,592	4,911	64,207	Công trình này
Eq. 2	147,65	0,565	5,380	67,298	Công trình này
LJ	143,63	0,567	5,039	66,996	[6]
D1-EOS	144,16	0,568	5,050	66,954	[7]
Exp.	144,30	0,574	5,215	66,200	[8]
Exp.	144,12	0,571	5,172	66,545	[9]

Các tính chất tới hạn của flo lỏng tinh khiết nhận được từ tỷ trọng cân bằng pha lỏng hơi bằng phương pháp bình phương tối thiểu dựa vào các mối quan hệ (3), đưa ra trong Bảng 2. Áp suất tới hạn của flo phù hợp tốt với số liệu thực nghiệm.

Bảng 2. Entanpi hóa hơi $\Delta_{\text{vap}}H$, entropi hóa hơi $\Delta_{\text{vap}}S$ và nhiệt độ sôi T_b ở $P = 101,3 \text{ kPa}$ tính toán từ áp suất hơi mô phỏng

Phương pháp	$\Delta_{\text{vap}}H/ \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{vap}}S/ \text{kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	T_b/ K	Tài liệu.
Eq. 1	6,805	0,0791	85,978	Công trình này
Eq. 2	7,160	0,0821	87,181	Công trình này
LJ	7,646	0,0871	87,768	[6]
D1-EOS	7,131	0,0821	86,835	[7]
Exp.	6,921	0,0809	85,597	[8]
Exp.	6,941	0,0811	85,570	[9]

Những khác biệt giữa các kết quả dự đoán và số liệu thực nghiệm là không có ý nghĩa.

4. Kết luận

Cân bằng pha lỏng hơi và các tính chất nhiệt động học của flo lỏng được tính toán thành công bằng chương trình mô phỏng GEMC-NVT và GEMC-NPT được phát triển bởi chúng tôi sử dụng thế cặp tương tác phân tử mới *ab initio*. Các kết quả mô phỏng cho thấy phù hợp rất tốt với số liệu thực nghiệm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. D. R. Lide, 2002, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 82nd Edition., Boca Raton.
- A. E. Nasrabad and U. K. Deiters, *J. Chem. Phys.*, 2003, 119, 947-952.
- [2]. E. Nasrabad, R. Laghaei, and U. K. Deiters, *J. Chem. Phys.*, 2004, 121, 6423.
- [3]. K. Leonhard and U. K. Deiters, *Mol. Phys.*, 2002, 100, 2571-2585.
- [4]. K. M. de Reuck, 1990. *Fluorine international thermodynamic Tables of the Fluid State*, vol-11. IUPAC Chemical Data series No. 36, Oxford.
- [5]. M. P. Allen and D. J. Tildesley, 1991, *Computer Simulation of Liquids.*, Clarendon Press, Oxford.
- [6]. U. K. Deiters. homepage: <http://thermoc.uni-koeln.de/index.html>.
- A. Z. Panagiotopoulos, *Mol. Phys.*, 1987, 61, 813-826.
- [7]. Z. Panagiotopoulos. homepage: <http://kea.princeton.edu/ppe/index.html>.

Tóm tắt**Mô phỏng Monte Carlo cân bằng lỏng hơi của flo
sử dụng các thế tương tác phân tử *ab initio* mới**

Cân bằng lỏng hơi của flo lỏng được dự đoán bằng kỹ thuật mô phỏng Monte Carlo (GEMC) sử dụng hai thế cặp tương tác phân tử 5 vị trí *ab initio* mới của chúng tôi. Các thế cặp *ab initio* đã được xây dựng từ các tính toán sử dụng mức lý thuyết CCSD(T) với các tập cơ sở của Dunning aug-cc-pVmZ ($m = 2, 3$) [8]. Giản đồ pha, các tính chất tới hạn, tính chất nhiệt động, áp suất hơi và tỷ trọng các pha nhận được phù hợp tốt với số liệu thực nghiệm.

Abstract**Monte Carlo simulations of vapor – liquid equilibria of fluorine using
new *ab initio* intermolecular interaction potentials**

The vapor-liquid equilibria of pure fluid fluorine were predicted by Gibbs ensemble Monte Carlo (GEMC) simulation techniques using our two new 5-site intermolecular pair potentials *ab initio*. The *ab initio* pair potentials were established from coupled-cluster calculations, using the CCSD(T) level of theory and Dunning's correlation consistent basis sets aug-cc-pVmZ ($m = 2, 3$) [8]. The coexistence phase diagram, critical properties, thermodynamic properties, vapor pressures and orthobaric densities based on them are found to be in very good agreement with experimental data.