



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO

CIÊNCIA E TECNOLOGIA DOS MATERIAIS

SIMULAÇÃO ATOMÍSTICA COMO FERRAMENTA PARA INVESTIGAÇÃO DOS
MECANISMOS DE DIFUSÃO: COEFICIENTES DE AUTODIFUSÃO DE GASES
SIMPLES EM MATRIZ POLIMÉRICA

Autor: JOSÉ LUIZ LINO TROCHMANN

Orientador: Prof. Dr. SERGIO PERSIO RAVAGNANI

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte
dos requisitos exigidos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química

Campinas – São Paulo

Agosto / 2006

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -
UNICAMP

T741s Trochmann, José Luiz Lino
Simulação atomística como ferramenta para
investigação dos mecanismos de difusão:
coeficientes de autodifusão de gases simples em
matriz polimérica / José Luiz Lino Trochmann.--
Campinas, SP: [s.n.], 2006.

Orientador: Sergio Persio Ravagnani
Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Dinâmica molecular. 2. Difusão. 3.
Separação de membrana. 4. Teoria da previsão.
5. Polímeros. I. Ravagnani, Sergio Persio. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Atomistic simulation for diffusion mechanisms
investigation: self diffusion coefficient of simple
gases in polymeric matrix

Palavras-chave em Inglês: Molecular dynamic simulation, Self
diffusion coefficient, Polyimide membranes,
Free-volume theory, Transitional state
theory, Properties prediction

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Artur Zaghini Francisconi, Maria Alvina
Krähenbühl, Munir Salomão Skaf e José Luís
Gomes da Silva

Data da defesa: 16/08/2006

Esta versão corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida por José Luiz Lino Trochmann e aprovada pela banca examinadora em 16 de Agosto de 2006

Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani

Gostaria de compartilhar algumas coisas de ordem íntima adquiridas por mim no decorrer do caminho para obtenção do grau de conhecimento que aqui de alguma forma se faz refletir.

“Só não erra aquele que nunca faz nada”, dizia o Mestre. Digo eu que aquele que não faz nada erra toda a vez que tendo a oportunidade de fazer não o faz.

“Penso logo existo”, disse o Pensador. Digo eu que existindo e nada fazendo não erro e que não errando, erro, pois existo.

A vaidade esvai a alma, a humildade a alimenta e é a alma que nos permite procurar o entendimento das coisas. Sinto-me alimentado para procurar mais entendimento das coisas depois de ter defendido esta tese de doutorado.

AGRADECIMENTOS

Meus mais sinceros agradecimentos, reconhecimento e admiração a:

A minha amada esposa e filhos.
Aos meus amados pais e irmãos.
Aos amados pais e irmãos de minha amada esposa.
Aos meus queridos professores e orientadores.

E de forma muito especial quero registrar minha admiração e agradecer:

Aqueles que me conhecendo me auxiliaram e orientaram.
Aqueles que não me conhecendo me auxiliaram e orientam.
Aqueles que me conhecendo não me auxiliaram ou orientaram.
Aqueles de não me conhecendo não me auxiliaram ou orientaram.
Aqueles que me auxiliaram e orientaram sem mesmo saberem de minha existência.
Aqueles que me são caros ou o foram um dia.
Aqueles para os quais sou caro.
Aqueles para os quais sou caro, mesmo que não me sejam mais caros.
Aquele para os quais não sou mais caro, mesmo que ainda me sejam caros.
Aqueles que me são caros ou foram um dia e que aqui já não mais estão.
Aqueles que com grande paciência e interesse ou não leram este trabalho e se dispuseram a me auxiliar e orientar, e principalmente a questioná-lo.

Embora pareçam muitos aqueles a agradecer e prestar aqui homenagens todos na realidade são alguns poucos, que de forma explícita ou implícita, voluntária ou involuntária, não importa, tornaram possível este trabalho. Se este puder de alguma forma tocar uma única alma que seja para entender melhor os fenômenos de envolvidos na difusão em matrizes poliméricas, isto é muito mais do que jamais poderia esperar deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho de tese foi realizado um estudo do potencial de predição de propriedades de transporte em matrizes poliméricas de poli – imidas, utilizando a simulação dinâmica molecular de gases simples como Oxigênio, Nitrogênio e Dióxido de Carbono. A propriedade de transporte de interesse prático, a permeabilidade de uma membrana polimérica a um dado penetrante, envolve a determinação de propriedades de ordem cinética e termodinâmica, respectivamente a determinação do coeficiente de difusão e da solubilidade deste penetrante na matriz polimérica. Atenção especial foi conferida à propriedade cinética, pela predição do coeficiente de autodifusão dos penetrantes. Num procedimento experimental clássico é de vital importância para significância das conclusões derivadas dos experimentos, o uso de amostras de membranas poliméricas adequadamente preparadas quanto à composição química, estrutura física e morfologia. Analogamente, quando se utiliza a simulação molecular para a predição de propriedades, tais como o coeficiente de autodifusão, também é de fundamental relevância para os resultados obtidos, a qualidade dos modelos moleculares das matrizes poliméricas, que serão usados como base. Assim para a preparação de modelos moleculares com o adequado empacotamento, um procedimento para a obtenção de modelos bem equilibrados foi desenvolvido neste trabalho. Os modelos moleculares desenvolvidos foram usados para a obtenção dos valores de massa específica em função da temperatura, e comparados aos valores experimentais disponíveis e quando necessário a, valores preditos por meio da expressão de massa específica em função da temperatura, acima e abaixo da temperatura de transição. A capacidade do modelo molecular desenvolvido em prever a massa específica e temperatura de transição vítrea foi usada como critério para a validação da adequação do empacotamento proposto para o referido modelo molecular da matriz polimérica. Os modelos validados de empacotamento, células amorfas, foram utilizados para o cálculo do coeficiente de autodifusão dos gases acima mencionados, através da simulação dinâmica molecular. A comparação dos coeficientes de autodifusão obtidos das poli-imidas aromáticas e éster imidas, BAAF, 6FDA-ODA, PMDA-ODA e BA-2ODA, para os gases O_2 , N_2 e CO_2 , com os dados experimentais, permitiu concluir a adequação das células amorfas e do esquema de simulação dinâmica molecular para a predição do coeficiente de autodifusão.. A versão preditiva de Vrentas e Duda, baseada na teoria do volume livre, foi utilizada para a predição dos coeficientes de autodifusão da água e do etanol para as poli-imidas acima. , Estes valores, quando comparados com os valores obtidos através da simulação dinâmica molecular mostram a validade de ambas as teorias para a predição da cinética de difusão de penetrantes em matrizes poliméricas complexas.

Palavras-chave: Simulação Dinâmica Molecular, Coeficiente de Autodifusão, Membranas de Poli-imida, Teoria do Volume Livre, Teoria dos Estados Transientes, Predição de Propriedades.

ABSTRACT

In this thesis a study of the predictive potential of the molecular dynamic simulation was performed for transport properties of light gases in polyimide matrix. From de practical point of view permeability is the property of most interest, and involves kinetics as well as thermodynamics properties, diffusion coefficient and solubility of the penetrants molecule in the bulk polymeric matrix, this work will be focus in the former. As important as is in as experimental work, a well prepared polymeric membrane is essential for the significance of the draw conclusions. Therefore a special attention was take in the preparation of the bulk molecular polymeric model, the so called amorphous cell, in order to obtain well-equilibrated molecular packing models for the polyimide matrixes. The amorphous cells were prepared throughout thermodynamic transforms, using one or more of the statistical ensembles and cell specific volume obtained as a function of temperature, this data was compared against the experimental data available, and when necessary to data obtained via predictive methods. The molecular packing model ability to predict the glass transition temperature was used as criteria to validate de amorphous cell, to be used in the molecular dynamic simulations allow the matrix to be locally flexible and coupled to the classic molecular dynamics simulation. The resulting self diffusion coefficients for the polyimide, BAAF, 6FDA-ODA, PMDA-ODA and BA-2ODA for the gases O_2 , N_2 e CO_2 were compared to the experimental data. The lack of quality experimental diffusion data available for polyimide membranes for larger penetrants as water and ethanol, showed up as a good opportunity to assess the predictive capability of the molecular dynamic simulation for self diffusion coefficients, considering the relevant technological relevance of polyimide membranes for pervaporation process. The data of self diffusion coefficient produced by the predictive version of free-volume theory after Vrentas and Duda, was compared with the data produced via coupled molecular dynamic simulation for the water and ethanol penetrants, showing the relevance of both theories for the prediction of penetrants kinetic in complex polymeric matrixes.

Key Words: Molecular Dynamic Simulation, Self Diffusion Coefficient, Polyimide Membranes, Free-Volume Theory, Transitional State Theory, Properties Prediction.

SUMÁRIO

RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
SUMÁRIO	ix
NOMENCLATURA	xiii
1. INTRODUÇÃO	01
2. REVISÃO DA LITERATURA E ESTADO DA ARTE	06
2.1 REVISÃO DA LITERATURA	06
2.1.1 Teoria da Difusão	06
2.1.1.1 Equação do Fluxo para Fluidos Homogêneos	06
2.1.1.2 Equação do Fluxo para Sistemas Fluido–Sólido	12
2.1.1.3. Simulação e modelagem da difusão em sistemas fluido– sólido com polímeros amorfos.	13
2.1.1.3.1 Difusão em Matrizes Poliméricas Amorfas	14
2.1.1.3.2 Aspectos da Difusão em Polímeros Amorfos	19
2.1.1.3.3 Geração de Modelos de Polímeros com Configuração Amorfa	22
2.1.1.3.4 Células Amorfas	23
2.1.1.3.5 Mecânica Molecular	24
2.1.1.3.6 Dinâmica Molecular	25
2.1.1.3.7 Simulações Monte Carlo	27
2.1.1.3.8 Validação do Modelo Polimérico Amorfo	28
2.1.1.3.9 Distribuição e Acessibilidade de Volumes	29
2.1.1.3.10 Tempos Característicos da Movimentação Molecular	31
2.1.1.3.11 Mecânica Estatística da Difusão	33
2.1.2 Teoria do Volume Livre (Cohen - Turnbull)	38
2.1.2.1 Conceito de Cavidade de Volume Livre e as Contribuições de Vrentas e Duda	38
2.1.2.2 Influência da Tg.	44
2.1.3 Teoria da Transição de Estados (TST)	45
2.1.3.1 Introdução.	45
2.1.3.2 Difusão em Polímeros Densos.	47
2.1.3.3 Resultados de Gusev e Suter	57
2.1.4 Teoria da Simulação Clássica	60
2.1.4.1 Introdução	60
2.1.4.2 Importância dos Campos de Força	61
2.1.4.3 Hipersuperfície de Energia Potencial	61
2.1.4.4 Equação de Schrödinger	62
2.1.4.5 Campo de Força	63
2.1.4.6 Equação de Energia	64
2.1.4.7 Campo de Força COMPASS	65
2.1.4.8 Tipos de Campo de Força	67
2.1.4.9 Parametrização dos Campos de Força	68
2.1.4.10 Atributos de Tipos de Campos	68
2.1.4.11 Atribuição de Cargas Parciais	69
2.1.4.12 Atribuição de Restrições Absolutas	69

2.1.4.13 Interações Não Ligadas	70
2.1.4.14 Distância de Corte	71
2.1.4.15 Distância de corte com base em átomos	72
2.1.4.16 Distância de Corte com base em grupos de carga.	73
7.1.4.17 Lista de vizinhança	74
2.1.4.18 Exclusão de átomos ligados.	74
2.1.4.19 Interações entre heteroátomos.	75
2.1.4.20 Sistemas periódicos	76
2.1.4.21 Células amorfas	76
2.1.4.22 Convenção da imagem mínima.	78
2.1.4.23 Minimização de Energia Potencial	79
2.1.4.24 Processo de Minimização	79
2.1.4.25 Linhas de Procura	79
2.1.4.26 Rotinas de Minimização	80
2.1.4.27 Método dos Passos Descendentes	80
2.1.4.28 Método Gradientes Conjugados	81
2.1.4.29 Método Newton-Raphson	81
2.1.4.30 Método Quase- Newton	82
2.1.4.31 Método de Broyden-Fletcher-Golford-Shame (BFGS)	83
2.1.4.32 Método de Davidson-Fletcher-Powell (DFP)	83
2.1.4.33 Método Newton-Raphson Truncado	83
2.1.4.34 Esquema de Minimização de Energia Potencial	85
2.1.5 Simulação Dinâmica Molecular DM	85
2.1.5.1 Introdução	85
2.1.5.2 Base da Simulação DM.	86
2.1.5.3 Equação Clássica do Movimento	86
2.1.5.4 Método Rotina de Integração de Verlet	86
2.1.5.5 Velocidade e Temperatura	87
2.1.5.6 Coleções Estatísticas	87
2.1.5.7 Média sob uma Coleção de Microestados	88
2.1.5.8 Simulações nas Coleções Estatísticas	88
2.1.5.9 Coleção estatística micro canônica NVE	89
2.1.5.10 Coleção estatística canônica NVT	89
2.1.5.11 Coleção estatística isotérmica, isobárica NPT	90
2.1.5.12 Coleção estatística isobárica, isoentálpica NPH	90
2.1.5.13 Média sob a Coleção e Média no Tempo	90
2.1.5.14 Média sob a coleção estatística e Média no Tempo	91
2.1.6 Teoria das Coleções Estatísticas	91
2.1.6.1 Média sob uma Coleção de Microestados.	91
2.1.6.2 Conceito de Coleção	93
2.1.6.3 Coleção Estatística Micro Canônica (NVT) = constantes	94
2.1.6.4 Coleção Estatística Grão Canônica (μ, V, T) = constantes	97
2.1.6.5 Coleção Estatística Isotérmica – Isobárica (N, P, T) = constantes.	97
2.1.6.6 Coleção Estatística Micro Canônica (N, V, E) constantes	98
2.1.6.7 Conexões entre as Coleções	100

2.1.6.8 Flutuações	100
2.1.7 Esquemas de controle de Temperatura e Pressão	102
2.1.7.1 Controle de Temperatura	102
2.1.7.2 Cálculo da Temperatura	103
2.1.7.3 Tipos de Termostatos	104
2.1.7.4 Interpolação	104
2.1.7.5 Acoplamento ao Banho Térmico de Berendsen et al. (1984).	105
2.1.7.6 Termostato de Nosé - Hoover, (1984a, 1984b, 1991)	105
2.1.7.7 Termostato de Andersen, (1983)	106
2.1.7.8 Controle de Pressão e Tensão	107
2.1.7.9 Cálculo de Pressão	108
2.1.7.10 Pressostato de Parrinello – Rahman (1981)	108
2.2 ESTADO DA ARTE	109
3. MATERIAIS E MÉTODOS	111
3.1 Simulação Atomística do Coeficiente de Autodifusão em Matrizes Poliméricas Vítreas	111
3.1.1 Construção das cadeias poliméricas de PI	112
3.1.1.1 Diagrama de blocos polimerização, minimização e dinâmica molecular.	116
3.1.1.1-a Definição do polímero para estudo	116
3.1.1.1-b Minimização de estruturas moleculares e células amorfas.	117
3.1.1.1-c Diagrama de blocos de dinâmica molecular.	118
3.1.2 Construção das estruturas de células amorfas.	119
3.1.2.1 Diagrama de blocos de construção das células amorfas.	121
3.1.3 Validação dos modelos de células amorfas	122
3.1.3.1 Diagrama de blocos tratamento térmico: Relaxamento da célula amorfa	123
3.1.4 Simulação DM para a obtenção dos coeficientes de autodifusão das moléculas penetrantes de O ₂ , N ₂ , e CO ₂ .	124
3.1.4.1 Método do acoplamento da simulação clássica DM com a teoria da transição de estados TST.	124
3.1.5 Simulação DM para obtenção dos coeficientes de autodifusão das moléculas penetrantes de H ₂ O e H ₃ CH ₂ COH	124
3.1.5.1 Método do acoplamento da simulação clássica DM com a teoria da transição de estados TST.	125
3.1.5.2. Versão Preditiva do Coeficiente de Autodifusão de Vrentas e Duda baseada na Teoria do Volume Livre	125
3.1.5.2.1 Estimativa do Coeficiente de Interação de Flory – Huggings	126
3.1.5.2.2 Estimativa do Volume Específico Molar do Polímero	127
3.1.5.2.3 Cálculo dos parâmetros K_{ij} / γ ; K_{ji} / γ ; $K_{ij} - T_{gi}$ e $K_{ji} - T_{gi}$	127
3.1.5.2.4 Cálculo do parâmetro ξ	128
3.1.5.2.5 Cálculo do coeficiente D_{01}	128
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	130

4.1 Validação dos modelos de células amorfas.	130
4.2 Simulação DM: Obtenção dos coeficientes de autodifusão das moléculas penetrantes de O ₂ , N ₂ , e CO ₂ em matrizes poliméricas de PI	133
4.3 Simulação DM acoplada a simulação MC na obtenção dos coeficientes de autodifusão das moléculas penetrantes de etanol e água	141
4.4 Relação de Teplyakov e Meares, (1990)	147
5. CONCLUSÕES	149
6. SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS	154
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	156

NOMENCLATURA

Latinas

A	Constante pré-exponencial da probabilidade de Cohen e Turnbull
$A(X)$	Energia de Helmholtz.
A	Matriz Hessiana
a_j	Numero de ocupação do estado de energia j .
a	Ponto de máximo do numero de ocupação a .
C_α	Constante de integração.
dS	Superfície elementar.
dV	Volume elementar.
D_{jM}	Coeficiente de difusão coletivo.
D_{1*}	Coeficiente de autodifusão de traço.
$D_{s,i}$	Coeficiente de autodifusão do penetrante i .
E_D	Energia de ativação de difusão.
$f(v)dv$	Função estatística de velocidade térmica de Boltzmann.
f	Fugacidade.
F	Força externa por mol.
F_s	Transformada de Fourier.
$g(R)$	Função radial de distribuição de probabilidades.
g	Numero de graus de liberdade.
H	Hamiltoniano.
h	Constante de Planck.
\mathbf{j}	Vetor luxo de difusão isotérmica.
\mathbf{J}	Vetor fluxo de massa.
$\langle K \rangle$	Energia cinética.
k	Constante de elasticidade de mola.
\mathbf{k}	Vetor de onda.
K_B	Constante de Boltzmann.
K_{ij}	Parâmetros de volume livre.
L	Aresta da célula amorfa primária
L	Lagrangeano modificado.
L	Matriz de coeficientes cinéticos fenomenológicos.
L	Comprimento da arestas da célula amorfa.
m	Massa.
M	Massa molecular.
M	Propriedade termodinâmica, observável.
\bar{M}	Valor da propriedade termodinâmica M no j -ésimo estado de energia.
$\langle M \rangle$	Media da grandeza termodinâmica M sob uma coleção estatística.
M_1	Peso molecular.
N_A	Número de Avogadro

n	-----	Densidade de número
n	-----	Numero de moléculas.
$O(10^N)$	-----	Ordem de grandeza de 10^N .
P_j	-----	Probabilidade de se encontrar um micro sistema no E j-ésimo estado de energia.
P_j	-----	Probabilidade de se encontrar um micro sistema no E j-ésimo estado de energia.
P_j	-----	Probabilidade de se encontrar um micro sistema no E j-ésimo estado de energia.
p	-----	Probabilidade a priori de Flory para o esquema RIS.
p	-----	Momento de Inércia.
\vec{q}	-----	Coordenada generalizada de Lagrange.
Q_{ij}	-----	Função partição de probabilidade de se encontrar um penetrante na curva Ω_{ij}
Q_i	-----	Função partição de probabilidade de se encontrar um penetrante na região de mínimos locais i
Q	-----	Massa fictícia do termostato de Nosé – Hoover.
Q	-----	Massa fictícia do termostato de Nosé – Hoover.
Q	-----	Massa fictícia do termostato de Nosé – Hoover.
r_{ij}	-----	Taxa de difusão ente as regiões i e j.
\mathbf{R}	-----	Vetor coordenada atômica.
R	-----	Constante dos gases perfeitos.
\mathbf{r}	-----	Vetor coordenada eletrônica.
R_ϕ	-----	Função autocorrelação de ângulos diedricos.
S	-----	Função de espalhamento.
s	-----	Distancia ente o polímero e a flutuação do penetrante.
$S(R)$	-----	Função atenuação.
t	-----	Tempo.
T	-----	Temperatura termodinâmica.
T_g	-----	Temperatura de transição vítrea.
U	-----	Energia potencial.
\mathbf{u}	-----	Vetor velocidade.
\mathbf{v}	-----	Velocidade escalar.
w	-----	Fração mássica.
V	-----	Volume.
V_f	-----	Volume livre.
V^*	-----	Volume livre de cavidade.
\bar{V}_{FH}	-----	Volume livre de fração mássica.
\hat{V}_{FH}^{ex}	-----	Volume livre específico em excesso nas cavidades
\hat{V}_o	-----	Volume livre específico.
$\hat{V}_2^o(Tg_m)$	-----	Volume livre específico do polímero no equilíbrio.[

- \hat{V}_z^* ----- Volume livre molar crítico.
 \mathbf{X} ----- Matriz de forças termodinâmicas.
 x_i ----- Fração molar componente i .
 Z ----- Função partição da probabilidade condicional para o esquema RIS.
 RIS.

Gregas minúsculas

- β ----- Fator de Boltzmann.
 χ ----- Parâmetro de interação de Flory – Huggings.
 δ_{ij} ----- Tensor de Kronecker.
 δ ----- Parâmetro de solubilidade.
 $\delta = \frac{P}{k_B T}$ ----- Parâmetro da coleção isotérmica - isobárica.
 ε ----- Coeficiente dielétrico do meio.
 ε ----- Tensor alongamento da célula amorfa.
 ϕ ----- Estado conformacional de Flory para o esquema RIS.
 ϕ ----- Ângulo entre segmentos diedricos.
 γ ----- Coeficiente de sobreposição de volume livre.
 γ_i ----- Complemento do método de gradientes conjugados.
 $\gamma = -\frac{\mu}{k_B T}$ ----- Parâmetro da coleção grã canônica.
 η_1 ----- Viscosidade do penetrante.
 μ ----- Potencial químico.
 ζ ----- Coeficiente de atrito.
 ξ ----- Fração de volume livre.
 ζ ----- Momentum de Sand no método de Nosé – Hoover.
 $\rho(\mathbf{X})$ ----- Função densidade de probabilidade
 ρ ----- Massa específica.
 τ_i ----- Tempo de residência na região i .
 τ_ϕ ----- Tempo de fusão.
 τ ----- Tempo de relaxamento.
 σ_E^2 ----- Flutuação da energia E .
 σ ----- Raio de van der Waals.
 δ e γ ----- Mudança de coordenadas e gradiente do método BFGS para aproximação da matriz Hessiana, A .

Gregas maiúsculas

$\Delta\alpha$	-----	Amplitude se oscilação do átomo alfa.
Φ	-----	Potencial de interação da célula amorfa.
$\Phi(E)$	-----	Número de estados degenerados.
Φ	-----	Fração volumétrica da equação de Flory - Huggings.
Φ	-----	Fluxo de entropia.
$\Phi_{ij}(\mathbf{r}_{ij})$	-----	Potencial de Lennard – Jones.
Θ	-----	(22)
Ω	-----	Volume da célula amorfa
$\Omega(E, \Delta E)$	-----	Número de estados com energia entre E e E+ ΔE
Ψ	-----	Função de Onda.

Formulas Químicas

H_2O	-----	Água.
Ar	-----	Argônio.
H_3CH_2COH	-----	Etanol
He	-----	Hélio.
H_2	-----	Hidrogênio molecular.
CH_4	-----	Metano.
N_2	-----	Nitrogênio molecular.
O_2	-----	Oxigênio molecular.
CF_3	-----	Tri fluoro carbono.

Símbolos

∂	-----	Diferencial Parcial.
∇	-----	Gradiente.

Abreviaturas

6FDA	Hexa flúor propano di-anidrido anilina.
6FDA-ODA	Hexa flúor propano di-anidrido anilina oxidianilina
Å	Angstrom.
BAAF	Hexa flúor propano di-anidrido anilina hexa flúor propano di fenila
BA-2ODA	Bis fenil A – di-oxidianilina
BFGS	“Broyden-Fletcher-Golford-Shame”
Btcl	“Berkley Toolkit Command Language”
COMPASS	“Condensed - phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies”.
CPU	“Central Processing Unit”
EtOH	Etanol.
FVT	“Free Volume Theory”
DFP	“Davidson-Fletcher-Powell”
DPD	“Dissipative Particle Dynamics”
dqm	“Deslocamento quadrático médio”.
fs	Fito segundos.
Inst.	Instantânea.
KWW	Kohlrausch-Williams-Watts
NPH	coleção estatística isobárica, isoentálpica
NPT	coleção estatística isotérmica, isobárica
ns	Nano segundos.
NVE	coleção estatística micro canônica
NVT	coleção estatística canônica
ODA	Oxidianilina
PC	Policarbonato.
PDMA-ODA	Piro melítico di-anidrido - oxidianilina
PDMS	Polidimetilsiloxano.
PE	Polietileno.
PI	Poli – imida.
PIB	Poli – isobutileno.
ps	Pico segundos.
PS - at.	Poliestireno atático.
PP - at.	Polipropileno atático .
PVA	Acetato de polivinila.
QSPR	“Quantitative Structure Properties Relationship”
RIS	“Rotational Isomeric State”
Tr	Traço de um tensor ou matriz.
TST	“Transitional-State Theory”
WLF	Williams-Landel-Ferry.

1. INTRODUÇÃO

Membranas poliméricas são de vital importância nas aplicações industriais de separação de gases, de separação de componentes orgânicos que apresentam formação de misturas azeotrópicas e na tecnologia de embalagens para alimentos. Nos últimos anos, as poli – imidas têm atraído significativa atenção na separação de gases, em particular as poli - imidas preparadas a partir do 2,2'-bis (3,4-dicarboxil-fenil) hexafluorpropano dianidrido e do bis (fenol-A), por apresentarem boa seletividade para pares de gases e pela utilização na separação tolueno – água e etanol – água.

As relações entre as propriedades de transporte e as estruturas químicas de matrizes poliméricas são complexas e sua investigação em nível molecular encontra, na modelagem molecular dinâmica, excelente oportunidade para os estudos das propriedades de transporte, com base na termodinâmica dos processos irreversíveis. O presente trabalho de tese explora o uso da simulação dinâmica molecular (DM) como ferramenta na predição dos coeficientes e autodifusão de gases simples como Oxigênio, Nitrogênio e Dióxido de Carbono, bem como do etanol e da água em membranas poliméricas amorfas não porosas de algumas poli – imidas.

Como em um experimento de permeabilidade de membranas, a obtenção de amostras adequadamente preparadas quanto a sua morfologia, massa específica e rigidez são especialmente vitais para a correta reprodução de suas propriedades de transporte, também na simulação molecular, é de vital importância à obtenção de estruturas que representem as amostras reais utilizadas nos experimentos de permeação. Assim, uma parte considerável da modelagem molecular é dedicada ao desenvolvimento de procedimentos utilizando transformações termodinâmicas, através de coleções estatísticas de estado, que permitam a obtenção de modelos moleculares estruturais tridimensionais para a simulação molecular, desta forma as células amorfas, devem ser capazes de reproduzir os mesmos efeitos de empacotamento das amostras reais de membranas usadas nos experimentos de laboratório.

Quando células amorfas são obtidas, sua massa específica deve variar com a temperatura de forma semelhante às amostras reais e devem também ser capazes de permitir a predição de sua temperatura de transição vítrea. As células amorfas serão utilizadas na DM em conjunto com a teoria de transição de estados de Gusev e Suter, sem acoplamento do movimento térmico das moléculas de penetrante com os movimentos das cadeias poliméricas durante os saltos difusivos, de forma a permitir a predição de coeficientes de autodifusão. Tal procedimento deverá permitir a validação das células amorfas para serem usadas na predição do coeficiente de autodifusão da água e do etanol da membrana de poli éter imida do bis-fenol A.

Até o momento, as simulações de DM estiveram restritas às moléculas relativamente pequenas e apolares. A possibilidade de predição de propriedades de transporte para moléculas mais complexas como a da água e do etanol, utilizando técnicas de simulação molecular, abre novas possibilidades no entendimento em nível molecular da dinâmica de transporte em membranas poliméricas e, portanto, no desenho molecular de novas matrizes poliméricas. A versão preditiva da teoria do volume livre, desenvolvida e aperfeiçoada por Vrentas e Duda, servirá como ferramenta para gerar os valores de coeficientes de autodifusão de água e de etanol em poli - imidas (PI), devido à carência de dados experimentais de qualidade na literatura.

Apesar do estado de arte atingido pelas ferramentas de simulação DM nos dias atuais e da qualidade dos campos de força disponíveis, nomeadamente o “Condensed - phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies” (COMPASS), os tempos de processamento ainda são a maior barreira na obtenção de coeficientes de autodifusão, mesmo com o uso da teoria da transição dos estados.

Felizmente as rotinas de cálculos numéricos usadas na minimização de hipersuperfícies de energia potencial das células amorfas, assim como as rotinas de integração numérica da equação do movimento de Newton, podem ser manipuladas através dos scripts em “Berkeley Tool Command Language” (Btcl),

para permitir o processamento simultâneo através da tecnologia de “clusters”. Desta forma, possibilitando-se o uso de plataformas de máquinas “desktop” comuns, monoprocessadas com frequências moderadas, 1GHz, e memórias voláteis da ordem de 1Mb, interligadas em rede, os tempos de processamento de máquina podem ser reduzidos significativamente.

Além disto, o monitoramento em tempo real, através de scripts em Btcl, permite extrair somente os saltos difusivos das moléculas penetrantes a serem considerados na avaliação dos coeficientes de autodifusão através da equação de Einstein, ao mesmo tempo em que a hipersuperfície de energia potencial é amostrada para a avaliação através da teoria de transição de estados. Embora vários pacotes de softwares para simulação molecular estejam disponíveis ao usuário comum, seu uso para a investigação científica requer a manipulação das rotinas de cálculos numéricos neles contidas e, portanto, o conhecimento teórico envolvido é condição “sine qua non” para a presente tese. Assim, uma extensa, porém não exaustiva, revisão literária dos vários assuntos pertinentes à simulação DM para a predição de coeficientes de autodifusão encontra-se no Capítulo 2, Revisão da Literatura e Estado da Arte, cujas seções mais relevantes são brevemente delineadas a seguir.

A seção 2.1.1, Teoria da Difusão inicia com a obtenção da equação do fluxo para fluidos homogêneos, como uma relação entre os coeficientes cinéticos fenomenológicos e a força motriz termodinâmica, a relação de coeficientes fenomenológicos e sua relação com os coeficientes de autodifusão, na subseção 2.1.1.1. Na subseção seguinte, 2.1.1.2, modificações são introduzidas para contemplar uma matriz polimérica amorfa, discutida em mais detalhes na subseção 2.1.1.3, na qual é introduzida a idéia de hipersuperfícies de energia potencial configuracional para o sistema penetrante – polímero; já na subseção 2.1.1.3.3, a geração de modelos amorfos é discutida introduzindo o conceito de células amorfas na construção de modelos computacionais adequados à simulação molecular. Nas subseções 2.1.1.3.5 e 2.1.1.3.6, são introduzidos os rudimentos da simulação mecânica, Dinâmica Molecular e, em 2.1.1.3.7, a simulação Monte Carlo. Na subseção 2.1.1.3.8, a validação do modelo é colocada

como condição indispensável para uma simulação atomística realista, através da comparação entre medidas experimentais de propriedades que podem ser preditas através da simulação. Em 2.1.1.3.9, a estrutura polimérica amorfa, sob o ponto de vista geométrico, está discutida de forma introdutória e será estudada, em detalhes, na seção 2.1.2, com a teoria do volume livre de Cohen Turnbull, complementar à teoria do ponto de vista energético da transição de estados, TST, aprofundada em 2.1.3. Porém, antes disto, são discutidos aspectos importantes relativos aos domínios de tempo característicos do movimento em matrizes poliméricas e sua dependência da temperatura usando os modelos de Kohlrausch-Williams-Watts, (KWW), para a função relaxamento, e pela equação de Williams-Landel-Ferry, (WLF), para a temperatura, na subseção 2.1.1.3.10. Na subseção 2.1.1.3.11, as equações do fluxo, coeficientes fenomenológicos e coeficientes de autodifusão são obtidas através da mecânica estatística incorporando o formalismo de Green - Kubo e a teoria de Mori.

Na seção 2.1.4, a teoria da simulação clássica é revista com foco na simulação DM com base no uso do campo de força COMPASS, geração de sistemas periódicos e esquemas de minimização de energia potencial. Em 2.1.5, é revista a simulação dinâmica molecular DM através da integração da equação do movimento de Newton na geração das trajetórias dos penetrantes sob a influência do campo de força da hipersuperfície de energia potencial definida pela matriz polimérica dentro da célula amorfa sob condições de contorno periódicas, sob coleções estatísticas, e as condições de média sob tais coleções no tempo e média sob a coleção são apresentadas.

Como base para as simulações, o conceito de coleções estatísticas e suas flutuações é aprofundado na seção 2.1.6. Finalmente, na seção 2.7, os esquemas de controle de temperatura e pressão são apresentados em função das variações destes parâmetros devido às aproximações introduzidas pelo uso de campos de força e integração numérica das equações do movimento.

Portanto, tendo em vista que a correlação entre as propriedades de transporte e as estruturas químicas em matrizes poliméricas é complexa, sendo a

investigação em nível molecular experimentalmente difícil, os objetivos deste trabalho de tese são:

- o uso da simulação dinâmica molecular (simulação atomística), baseada em termodinâmica dos processos irreversíveis, como ferramenta para a predição de coeficientes de autodifusão de gases simples, em membranas poliméricas amorfas, não porosas de poli – imidas;
- a simulação molecular compreende desenvolvimento metodológico para obtenção do modelo molecular que seja capaz de assumir as massas específicas e a respectiva temperatura de transição vítrea e, portanto, a validação do modelo molecular através da reprodução, das propriedades de transporte, de amostras reais de membranas de poli - imida.
- A partir dos bons resultados obtidos para os gases simples, utilização dos modelos moleculares desenvolvidos para a predição de coeficientes de autodifusão de moléculas mais complexas como água e etanol, em membranas de poli – imidas, visando aplicação prática na pervaporação, comparando neste caso os valores obtidos com valores preditos pela versão preditiva de Duda e Ventras, dada a inexistência de valores experimentais confiáveis.

2. REVISÃO DA LITERATURA E ESTADO DA ARTE

Por tratar-se de um tema multidisciplinar que, ao mesmo tempo, faz uso de teorias sedimentadas ao lado de teorias mais recentes, utilizando métodos de minimização e integração numéricos em estruturas conformacionais complexas como as matrizes poliméricas, envolvendo domínios de tempo extremamente distintos entre os fenômenos de relaxamento das moléculas poliméricas e saltos difusivos afetados termicamente. A revisão de literatura e o estado da arte estão muito próximos tanto em complexidade como em atualidade do assunto. Isso é agravado pela disponibilidade cada vez maior de equipamentos, rotinas e técnicas de computação simultânea em múltiplas máquinas para simulações complexas com o auxílio de rotinas de computação gráfica acessíveis quase que em tempo real com a integração numérica, de forma a se confundirem em muitos dos tópicos aqui abordados.

Este tópico é relativamente longo, dada a extensão e complexidade dos tópicos abordados para o entendimento adequado da simulação atomística em matrizes poliméricas de movimentos termo acoplados de penetrantes na predição de seus coeficientes de autodifusão. Por se tratar ainda da primeira tese neste campo na Área de Concentração em Ciência e Tecnologia de Materiais da Faculdade de Engenharia Química, concluiu-se ser uma contribuição importante para futuros trabalhos na área a apresentação de uma revisão da literatura detalhada, que poderá ser então usada como uma referência.

2.1 REVISÃO DA LITERATURA

2.1.1 Teoria da Difusão

2.1.1.1 Equação do Fluxo para Fluidos Homogêneos

Avanços na ciência e tecnologia de separação e na engenharia dos polímeros permitiram grande parte do desenvolvimento de materiais sólidos, especificamente para a separação controlada de misturas fluidas multicomponentes; que interagem com os penetrantes de forma cinética e

termodinâmica, dando origem a membranas altamente específicas, propiciando controle adequado da separação dos componentes. Este desenvolvimento científico e tecnológico, permitiu um entendimento mais claro das propriedades fundamentais envolvendo os fluidos em contato com estruturas sólidas e os mecanismos de transporte, assim como das restrições de ordem geométrico-energética que governam tais fenômenos.

Exemplos notórios estão presentes nas indústrias de processos químicos e bioquímicos com a separação não destrutiva de soluções de moléculas e macromoléculas através de sorção em meios sólidos: **Ruthven, (1984)**; **Chase, (1984 a, b)**; **Norde, (1986)**; **Yang, (1987)**; separação com o uso de membranas para gases e líquidos: **Tubak, (1981)**; **Drioli e Nakagai, (1986)**; **White e Pintauro, (1986)**. **Sirkar e Lloyd, (1988)** e separação cromatográfica de misturas multicomponentes **Yau et al., (1979)**; **Belter et al., (1988)**; **Brown e Hartwick, (1989)**.

Os mecanismos fundamentais que governam o comportamento de sistemas fluido – sólido, são de fundamental importância na pesquisa e desenvolvimento de áreas tão diversas como a tecnologia de recuperação de petróleo, tratamento de efluentes, indústria têxtil, tecnologia de alimentos, engenharia biomédica, dentre outras e, apesar de terem sido obtidos progressos significativos, muito ainda está por se fazer.

A caracterização de sistemas fluido–sólido é particularmente complexa devido à interação entre os componentes dispersos no fluido e o meio sólido, pois depende dos detalhes estruturais tanto do fluido como do sólido. Os zeólitos estão incluídos nesta classe de meio sólido, onde a estrutura está diretamente relacionada às restrições de ordem geométrica imposta pelos poros sobre os componentes a serem separados. As zeólitas são estruturas cristalinas porosas de diâmetro médio entre 0,3 e 1,0 nm, dependendo do método de produção e / ou de sua origem (**Weiz, (1973)**; **Sattzerfield, (1980)**; **Ruthven, (1984)**). Peneiras moleculares de carvão ativado, com tamanho de poros de até 0,5 nm, exibem alta especificidade e permitem a separação de O₂ e N₂ do ar atmosférico **Juntgen et**

al., (1981). O mecanismo de separação é de natureza cinética e as taxas de difusão entre os gases podem variar de 1 para 10 ou mais, apesar do tamanho entre as moléculas diferir de apenas alguns pontos percentuais.

Quando a fase sólida não é rígida, como no caso das membranas poliméricas, a análise da difusão é ainda mais complexa, pois, para cada temperatura o tamanho, forma, quantidade e distribuição de micro-cavidades presentes neste meio, assim como a caracterização das interações intermoleculares entre a matriz sólida e o penetrante fluido evoluem com o tempo. A dependência com a temperatura dos movimentos de translação, rotação e vibração dos átomos nas membranas poliméricas e, ao mesmo tempo, das partículas penetrantes torna tal análise complexa, devido à existência de transição entre as fases: vítrea e borrachosa ou líquida e cristalina **Crank e Park, (1968); Stern e Frisch, (1981); Vieth, (1991); Roe, (1991).**

A teoria da difusão de fluidos em meios sólidos tem suas bases na termodinâmica dos processos irreversíveis, descrição fenomenológica, na mecânica estatística, e na descrição molecular, **MacElroy, (1996)**, que dão origem às relações básicas de fluxo em meios porosos e membranas não porosas. Os processos termodinâmicos irreversíveis são independentes do caminho e podem ser substituídos por uma ou mais transformações termodinâmicas equivalentes em estado de equilíbrio.

A difusão em meios homogêneos faz uso dos dois primeiros postulados de Gibbs para o tratamento de sistemas irreversíveis como sendo localmente reversíveis, definindo o fluxo entrópico em função das contribuições do fluxo de

difusão e forças termodinâmicas $\Phi = \sum_{i=1}^n J_i X_i$, e o fluxo de difusão como uma relação de forças termodinâmicas e gradientes termodinâmicos respectivamente $J = LX$, que, como regra de reciprocidade dos coeficientes cinéticos de Onsager $L_{ij} = L_{ji}$, e os teoremas de Curie e Prigogine; para sistemas monocomponentes os fluxos macroscópicos ficam definidos pela Equação, McQuarrie (2000), MacElroy (1996):

$$J_i = n_i u_i = - \sum_{j=1}^v L_{ij} (\tilde{N}_T \mu_j - F_j) - \frac{L_{iq}}{T} \tilde{N} T \quad (1)$$

onde é possível se identificar a força motriz termodinâmica e seus respectivos coeficientes cinéticos para transferência de massa e para transferência de calor.

A força motriz termodinâmica de transferência de momento não aparece explicitamente devido à sua natureza tensorial, MacElroy, (1996). Esta Equação é um resultado fundamental da termodinâmica dos processos irreversíveis. As implicações desta Equação foram investigadas nos trabalhos de Altenberger et al., (1987) e Kim, et al., (1992) que sumarizam muito do trabalho anterior de Mori, (1965) sobre o formalismo para processos de transporte, o operador projeção de Mori, assim como estenderam o método para outras condições de contorno que não as de laboratório e do centro de massa do fluido.

O fluxo macroscópico J_i e, portanto, os fluxos moleculares de cada espécie, segundo a teoria de Mori num sistema multicomponente, são determinados por uma componente ortogonal ao espaço fase coberto pela flutuação de densidade e temperatura do meio e por uma contribuição induzida pelo decaimento destas flutuações, tal que no caso da difusão isotérmica, o fluxo de difusão molecular de cada i -ésimo componente é dado pela Equação:

$$J_i(k,t) = \sum_{l=1}^{N_i} v_{il} \exp(-ik \cdot r_{ij}) = j_i^l(k,t) + \sum_{j=1}^v \int_0^t L_{ij}^l(k,t-\tau) X_i(k,\tau) d\tau \quad (2)$$

O primeiro termo à direita da igualdade é o componente aleatório do formalismo de Mori, que é parte de seu operador projeção também presente implicitamente no coeficiente fenomenológico, relacionado ao coeficiente cinético. O que é um efeito a posteriori, no segundo termo da Equação que multiplica a força termodinâmica de difusão, função do vetor-onda, que caracteriza o decaimento das flutuações microscópicas do meio. A teoria da resposta linear de Green-Kubo, Green, (1952, 1954); Kubo, (1957 a, b); Kubo et al., (1985) provê

uma Equação comparativamente mais simples para o coeficiente fenomenológico da Equação de Mori, como fica claro pela Equação a seguir:

$$L_{ij}^r = \frac{1}{k^2 K_B T} k \times \langle j_i^r(k, t) j_i^r(k, 0) \rangle \times k \quad (3)$$

que contém a função de correlação de tempo aplicada dentro do conjunto estatístico canônico dos fluxos microscópicos aleatórios, caracterizando o decaimento destes no meio. Mori, (1965) demonstrou que, no limite em que um subsistema de volume V que seja muito maior que o volume das heterogeneidades locais de densidade molecular $k \rightarrow 0$, a forma dependente da frequência w , para o coeficiente fenomenológico se reduz à Equação da teoria da resposta linear de Green-Kubo pela Equação:

$$L_{ij}(w) = \frac{1}{3VK_B T} \int_0^\infty \exp(-iwt) \langle j_i(t) \cdot j_j(0) \rangle dt \quad (4)$$

onde o coeficiente cinético fica determinado pelas propriedades mecânicas, da Equação do fluxo microscópico, ao invés de componentes aleatórios.

Esta Equação é exata, exceto onde existe variação de composição em escalas de tamanho que sejam da mesma ordem das dimensões moleculares. Mori também demonstrou que, no limite de frequências suficientemente baixas, a contribuição aleatória do fluxo difusivo pode ser desprezada de tal forma que para fluxos microscopicamente grandes em volumes macroscopicamente pequenos de sistemas não uniformes, o coeficiente fenomenológico pode ser expresso pela função de correlação de velocidades:

$$L_{ij}(w) = \frac{1}{3VK_B T} \int_0^\infty \left\langle \sum_{k=1}^{N_i} v_{ki}(t) \cdot \sum_{l=1}^{N_j} v_{lj}(0) \right\rangle dt \quad (5)$$

O limite de frequência zero ocorre quando os domínios de tempos são suficientemente maiores que o tempo de decaimento da função de correlação de

velocidades. Esta Equação pode ser aplicada à Equação de fluxo macroscópico desde que as propriedades termodinâmicas do sistema em não equilíbrio não variem de forma significativa nos domínios de espaço com dimensões moleculares e que os domínios de tempo de interesse não sejam da mesma ordem de grandeza dos tempos de relaxamento característicos dos processos moleculares. Em muitas situações tais restrições não são críticas MacElroy, (1996). A integração da Equação linear dos coeficientes fenomenológicos remete à conhecida Equação para movimento Browniano proposta por Einstein, **McQuarrie (2000)**, que permite relacionar os coeficientes fenomenológicos ao deslocamento quadrático médio pela Equação:

$$L_{ij} = \frac{1}{6VK_B T} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \left\langle \sum_{k=1}^{N_i} [r_{kt}(t) - r_{kt}(0)] \cdot \sum_{l=1}^{N_j} [r_{jl}(t) - r_{jl}(0)] \right\rangle \quad (6)$$

Altenberger, et al.(1987) propuseram expressões de fluxo para sistemas multicomponentes em vários esquemas de referência e concluíram que, ao passo que os coeficientes cinéticos em diferentes esquemas de referência podem ser determinados a partir do coeficiente com base no esquema de referência de laboratório L_{ij} , o inverso não é verdadeiro, como é o caso, por exemplo, do esquema de referência com base no centro de massa. Esta formulação se torna conveniente no desenvolvimento da Equação geral para coeficientes de difusão de fluidos multicomponentes em meios fluido–sólido homogêneos.

Sendo D_{ik} o coeficiente de difusão mútua para um dado par de espécies a Equação do fluxo pode ser escrita na forma de Stefan – Maxwell, **McQuarrie, (2000)** como:

$$\sum_{k=1}^v \frac{n_i n_k}{n^2 D_{ik}} (u_i - u_k) = -\frac{n_i}{n K_B T} (\nabla_T \mu_i - F_i) - k_{Ti} \nabla \ln T; (i = 1, \dots, v) \quad (7)$$

, onde k_{Ti} é a taxa de térmica de difusão dada por:

$$k_{Ti} = \sum_{k=1}^v \frac{n_k L_{iq} - n_i L_{kq}}{n^2 D_{ik}} \quad (8)$$

As equações (1) e (7) são equivalentes, sendo a Equação de Stefan – Maxwell uma forma mais conveniente para se expressar os fluxos de difusão em sistemas multicomponentes. O coeficiente de difusão mútua e os coeficientes cinéticos estão inter-relacionados pela Equação, **MacElroy (1996)**:

$$\sum \frac{n_v (n_k L_{ij} - n_i L_{ki}) - n_j (n_k L_{iv} - n_i L_{kv})}{nn_i n_v D_{ik}} = \frac{\delta_{ij}}{k_B T}; (i, j \neq v) \quad (9)$$

2.1.1.2 Equação do Fluxo para Sistemas Fluido–Sólido.

Sendo a condição de equilíbrio local para um volume elementar válida, então esta condição vale tanto para o componente sólido quanto para o componente fluido do sistema e, portanto, o sólido do meio pode ser tratado com sendo um dos componentes de um sistema multicomponente. Neste caso o componente sólido é, por exemplo, um meio poroso ou uma matriz polimérica, com heterogeneidades em nível atômico ou molecular e, portanto a premissa de equilíbrio local permanece válida, **MacElroy (1996)**.

Para um sistema não muito distante do equilíbrio as equações de fluxo podem ser expressas por:

$$J_i = \sum_{j=1}^v L_{ij} (\nabla_T \mu_i - F_j) - L_{im} (\nabla_T \mu_m - F_m) - \frac{L_{iq}}{T} \nabla T; (i = 1, \dots, v, m) \quad (10)$$

ou por:

$$\frac{n_i n_m}{n^2 D_{im}} (u_i - u_m) + \sum_{k=1}^v \frac{n_i n_k}{n^2 D_{ik}} (u_i - u_k) = -\frac{n_i}{nk_B T} (\nabla_T \mu_i - F_i) - k_{Ti} \nabla \ln T, (i = 1, \dots, v, m) \quad (11)$$

As expressões (10) e (11) assumem implicitamente que o meio sólido é isotrópico, porém se isto não é verdade as expressões podem ser aplicadas desde

que a anisotropia do meio seja levada em conta, como de fato é possível no caso de difusão em um meio sólido onde os poros são aproximados a cilindros e o fluxo se dá na direção do eixo do cilindro. Dada a dependência do coeficiente mútuo de difusão com o inverso da densidade de número n , é conveniente redefinir os coeficientes de difusão de pares como:

$$D_{iM} = \frac{nD_{im}}{n_m}; (i = 1, \dots, v) \quad (12)$$

$$D_{ij} = \frac{nD_{ij}}{n_f}; (i, j = 1, \dots, v) \quad (13)$$

$$n_f = \sum_{i=1}^v n_i \quad (14)$$

Assim as expressões (10) e (11), passam a ser expressas como:

$$J_i = \sum_{j=1}^v (L_{ij} - \frac{n_j}{n_m} L_{im}) (\nabla_T \mu_j - F_j); (i = 1, \dots, v) \quad (15)$$

e

$$\frac{1}{D_{iM}} (J_i - \frac{n_i}{n_m} J_m) + \sum_{k=1}^v \frac{1}{n_f D_{ik}} (n_k J_i - n_i J_k) = -\frac{n_i}{k_B T} (\nabla_T \mu_i - F_i); (i = 1, \dots, v) \quad (16)$$

Quando a fase sólida pode ser considerada estacionária $J_m = 0$ e $L_{im} = 0$, o que simplifica as expressões (15) e (16), como é comumente feito na literatura, para meios porosos e matrizes poliméricas, em geral para a difusão de um único componente.

2.1.1.3. Simulação e modelagem da difusão em sistemas fluido-sólido com polímeros amorfos.

As técnicas de modelagem usadas por **Crank** e Park, (1968), **Stern** e Frisch, (1981), **Veith**, (1991) **Manson** e Malinaukas, (1983), envolvem a simulação DM direta de fluidos em meios sólidos em modelos com o cálculo da função correlação de velocidade, como na Equação (5) para a avaliação dos coeficientes

cinéticos L_{ij} . Nas últimas duas décadas do século passado grande avanço foi possível devido ao desenvolvimento dos processadores de computador, período no qual se podem ressaltar os trabalhos de **Roe, (1991)**, **Nicholson e Parsonage, (1982)**, e os de **Allen e Tildesley, (1987)**.

2.1.1.3.1 Difusão em Matrizes Poliméricas Amorfas.

Para um polímero amorfo com volumes livres relativamente maiores que uma molécula penetrante, assumir a fase sólida como sendo rígida é uma aproximação aceitável. No entanto, para espécies penetrantes maiores e matrizes poliméricas mais densas, o mecanismo de difusão mais aceito envolve a formação de volumes livres gerados através da movimentação local de segmentos poliméricos. Portanto, sob tais condições a dinâmica destes segmentos deve ser incluída no modelo geral de difusão, e , sendo os coeficientes cinéticos L_{im} e o fluxo de difusão dos polímeros J_m , não nulos, a conservação do momento linear total do meio num instante qualquer requer que:

$$\sum_{k=1}^{N_m} m_m v_{kt}(t) = - \sum_{i=1}^v \sum_{k=1}^{N_i} m_i v_{ki}(t) \quad (17)$$

onde os termos da Equação à esquerda da igualdade se referem ao centro de massa da cadeia polimérica e o somatório à direita leva em conta todos os centros de massa, sejam átomos, ou grupos de átomos, ou segmentos de cadeia. O coeficiente cinético L_{im} fica, portanto definido por:

$$L_{im} = - \sum_{j=1}^v \frac{m_j}{m_m} L_{ij} \quad (18)$$

e a Equação do fluxo ficar definida por:

$$J_i = - \sum_{j=1}^v \left(L_{ij} + \frac{n_k}{n_m} \sum_{k=1}^v \frac{m_k}{m_m} L_{ij} \right) \nabla_T \mu_i \quad (19)$$

que no caso particular de uma única espécie penetrante, a Equação (19) é

simplificada para:

$$J_f = -\frac{\rho}{\rho_m} L_{if} \nabla_T \mu_f = -\frac{\rho}{\rho_m} D_{fM} \left(\frac{n_f}{k_B T} \right) \nabla_T \mu_f \quad (20)$$

onde D_{fM} é dado pela Equação:

$$D_{fM} = \frac{n}{3} \int_0^{\infty} \langle u_f(t) \cdot u_f(0) \rangle dt \quad (21)$$

que quantifica coletivamente a difusão do penetrante no meio polimérico, sendo uma das propriedades de engenharia utilizada em projetos e controle de processos de separação por membrana. Porém o coeficiente de difusão comumente utilizado na simulação DM é o coeficiente de autodifusão em polímeros, que pode ser medido experimentalmente através de NMR, expresso como:

$$J_{1*} = -D_{1*} \cdot \nabla n_{1*} \quad (22)$$

sendo D_{1*} dado por:

$$D_{1*}(t) = \frac{1}{3} \int_0^t \langle V_{1*}(t) \cdot V_{1*}(0) \rangle dt \quad (23)$$

Uma das maiores dificuldades na simulação DM diz respeito aos modelos de interação de potenciais penetrante–polímero e polímero–polímero. Segundo **MacElroy, (1996)** até meados da década de 90 do século passado as simulações se limitavam a estudos de difusão em poliolefinas, como o polietileno, (PE): **Trohalaki, et al., (1989, 1991)**; **Sonnenburg et al., (1990)**; **Takeuchi e Okazaki, (1990)**; **Takeuchi, (1990a, b)**; **Takeuchi et al., (1990)**, ou o polipropileno, (PP): **Muller-Plathe, (1992)** e polisobutileno, (PIB): **Muller-Plathe et al., (1992)**. A simulação de poliolefinas é simplificada pela ausência de interações polares ou eletrostáticas e pelo fato das interações não ligadas entre -C- ou -H- ou entre grupos -CH₃ ou -CH₂- nas cadeias poderem ser representadas por potenciais de Lennard-Jones e as interações intramoleculares de vibração de ligações entre átomos ou sítios, b , rotações de ângulos θ entre ligações adjacentes e Φ ângulos

diédricos definidos por três ligações sucessivas no plano e fora do plano são também frequentemente descritas por expressões relativamente simples com respectivas expressões de potencial como segue:

$$E_b = k_b/2 (b - b_o), \quad E_\theta = k_\theta/2 (\cos \theta - \cos \theta_o)^2, \quad E_\phi = k_\phi \sum_{n=1}^5 a_n \cos^n \phi \quad (24)$$

outras formas mais completas estão disponíveis em **Allen e Tildesley, (1987)**.

Simulações dinâmicas de sistemas polímero–penetrante, também foram utilizadas tomando o modelo de fluido de Lennard-Jones para o penetrante, onde as equações de Newton:

$$\frac{dr_i}{dt} = V_i, \quad \frac{dV_i}{dt} = a_i = \frac{1}{m_i} F_i \quad (25)$$

sem restrições de movimento entre átomos ou grupos de átomos i , com forças de interação determinadas por funções de energia potencial par-a-par do tipo de Lennard-Jones ou de expressões equivalente a (24), ou ainda através da introdução de restrição do tamanho das ligações entre átomos ou de grupo de átomos na cadeia polimérica. Dessa forma, reduz-se o número de graus de liberdade e incorporan-se as forças decorrentes desta restrição nas equações do movimento de Newton, que atuam ao longo das ligações. As freqüências de vibração de ligações são muito maiores que as freqüências das rotações torcionais. **Rigby e Roe, (1987)** utilizaram a estratégia de reduzir a constante de Hooke k da ligação, o que permitiu usar o método de integração por diferenças finitas com passos de tempo relativamente grandes; **Trohalaki, (1991)** levantou preocupação no uso de tal estratégia ser capaz de reproduzir energias de ativação de difusão realistas. Ainda utilizando as diferenças entre domínios de freqüência de vibração das ligações e as torcionais, **Ryckaert et al., (1971)** propôs que, dentro de certos domínios de tempo, os comprimentos de ligação são praticamente constantes, permitindo a fixação nesta escala de tempo do ângulo de ligação θ .

Conforme descrito em **Allen e Tildesley, (1987)**, no início de um dado período de tempo os átomos ou grupos de átomos da cadeia polimérica são

deixados evoluir ao longo de trajetórias sem qualquer restrição, sujeitas somente às forças intermoleculares derivadas da Equação de energias potenciais de Lennard-Jones (12-6) e forças intramoleculares derivadas das expressões de energia potencial do tipo da Equação (23). Ao final desta etapa sem restrições, o sistema é submetido a forças de restrição de forma iterativa e as configurações instantâneas e as coordenadas das cadeias são obtidas dentro de certa tolerância. Esta técnica foi usada com relativo sucesso em sistemas com moléculas pequenas assim como em moléculas poliméricas, **MacElroy**, (1996).

As simulações desenvolvidas por **Trohalaki et al.**, (1991), **Sonnenburg**, (1990), **Takeuchi** e Okazaki, (1993) foram feitas com PE em temperaturas bem acima da T_g e com restrições relativamente pequenas de 20 unidades de metileno. O cálculo do coeficiente de autodifusão para alguns gases raros, O_2 e CO_2 , obtidos estão relativamente em acordo com os dados experimentais disponíveis. Mostram que os fatores controladores do processo de difusão são o as rotações e torções intramoleculares da cadeia polimérica, confirmando a teoria do volume livre de Cohen e Turnbull, (1959) para difusão e os modelos moleculares de Pace e Dwyer, (1979 a, b, c) para relaxação de cadeias poliméricas.

Dois importantes erros sistemáticos foram observados com estas técnicas de simulação: o coeficiente de autodifusão calculado era de 4 ordens de grandeza os valores experimentais disponíveis e as energias de ativação cerca de 2 ordens de grandeza os valores experimentais. **Takeuchi** e Okazaki, (1990) identificaram que a maior fonte de erro no cálculo da energia de ativação repousava na transformação estatística utilizada, coleção estatística isobárica, isoentálpica NPH ao invés da coleção estatística micro canônica NVE como era requerida.

Takeuchi, (1990 b) investigou o efeito do tamanho de cadeia, grupos metila, assim como o grau de cristalinidade do PE.

Muller-Plathe, (1992) investigando a difusão de gases como H_2 , O_2 e CH_4 , em PP - atático, 100% amorfo, com tamanhos de cadeia longas e cuidadosamente equilibradas, obtiveram coeficientes de autodifusão em bom acordo com os dados

experimentais disponíveis na época, especificamente para os gases O_2 e CH_4 . No entanto para o H_2 , os valores encontrados estavam 1 ordem de grandeza acima, como quando se utilizou segmentos de cadeia como sítios para simulação em contraste com as simulações utilizando átomos individuais, conforme demonstrado por **Muller-Plathe et al., (1992a)** para a difusão de O_2 em PIB. Foi obtida para o He em PIB a dependência do coeficiente de autodifusão com o tempo expresso por:

$$D_{1*} = \frac{1}{6} \frac{d}{dt} \langle |r_{1*}(t) - r_{1*}(0)| \rangle \quad (26)$$

onde para tempos de difusão pequenos a difusão anômala foi observada, assim como o deslocamento médio quadrático, (dqm), proporcional ao tempo elevado a 1,5 potência, em acordo com os resultados encontrados por **Park e MacElroy, (1989)** para meios porosos rígidos e também nas simulações de Monte Carlo de **Gusev e Suter, (1992)** utilizando uma matriz estática de PIB para a difusão de He. Para tempos de difusão suficientemente longos o dqm torna-se linear com o tempo de simulação, portanto Fickiano.

Deslocamento relativo para H_2 , O_2 e CH_4 numa matriz polimérica de poliestireno, PS, foi observado com a relação entre o tamanho do penetrante e a frequência de saltos difusivos **Muller-Plate, (1992a)**.

Ao se analisar os valores de deslocamento, não quadrático, dos penetrantes numa matriz polimérica borrachosa, observa-se pela frequência e da magnitude dos saltos difusivos dos penetrantes como o H_2 , que eles se comportaram como fluidos, com frequências de salto relativamente altas entre a cavidade que a hospeda e uma cavidade disponível em sua vizinhança. **Sok et al., (1992)**, observaram comportamento semelhante na simulação dinâmica com matriz de poldimetilsiloxano (PDMS), tendo o CH_4 como penetrante.

A temperaturas abaixo da T_g , **Takeuchi, (1990a)**, demonstrou que numa estrutura rígida, o movimento térmico de baixa frequência dos segmentos de cadeia podem induzir a mudança na forma das cavidades do sistema sem que ocorra alteração da fração de volumes livre e que sob, condições favoráveis, a

forma de micro cavidades vizinhas são distorcidas, criando, momentaneamente, canais de comunicação entre si, por meio dos quais moléculas penetrantes podem se difundir sem que tenha que transpor barreiras de energia de ativação significativas. A causa da formação de tais canais não é totalmente conhecida e necessita maiores esclarecimentos sobre seu mecanismo de formação, **MacElroy, (1989)**.

2.1.1. 3.2 Aspectos da Difusão em Polímeros Amorfos

A natureza e a magnitude das interações polímero–penetrante em relação às interações polímero–polímero e também penetrante–penetrante, assim como a distribuição de formas e tamanhos das micro cavidades formadas entre as cadeias poliméricas, nas quais residem moléculas de penetrantes, determinam a solubilidade de um penetrante nesta matriz polimérica. Assim a capacidade de se prever a solubilidade de um penetrante numa matriz polimérica fica dependente da capacidade em se descrever a distribuição de configurações moleculares assumidas pelo sistema polímero–penetrante.

No estado fundido em equilíbrio termodinâmico a distribuição de configurações fica bem definida pela mecânica estatística. Num polímero puro no estado fundido composto de N_p cadeias poliméricas que ocupam um volume V , a energia potencial deste sistema fica definida por uma função $E_p(r_p)$ altamente convolucionada, na qual r_p representa coletivamente o vetor coordenada de cada um dos átomos constituintes da cadeia polimérica. Numa amostra macroscópica o espaço configuracional deste vetor coordenada é da ordem do número de Avogadro (N_A). A hipersuperfície de energia potencial $E_p(r_p)$ pode ser imaginada como uma superfície constituída de vales e picos de máximos e mínimos locais, na qual a temperaturas suficientemente altas tal que o polímero esteja em equilíbrio num estado fundido, a freqüência com que cada ponto da hipersuperfície é visitado é governada pela distribuição de Boltzmann proporcional a

$\exp\left(-\frac{E_p(r_p)}{k_B T}\right)$. Quando o número de moléculas de penetrantes que estão presentes no espaço configuracional é aumentado e a hipersuperfície de energia potencial é modificada $E_p(r_p, r_A)$, uma configuração (r_p, r_A) diferente é obtida, porém distribuída ainda segundo Boltzmann.

O problema de simulação é análogo ao de um sistema líquido – vapor em equilíbrio numa mistura de baixo peso molecular, sendo as principais diferenças o fato do polímero não ser volátil, ser enorme a diferença de escala das estruturas e dos longos tempos de movimentação dos sistemas poliméricos. Num polímero puro no estado vítreo não existe equilíbrio termodinâmico, as configurações estão aprisionadas e podem flutuar dentro de regiões avizinhas de mínimos locais de energia potencial, sendo que a eventual transição de uma região para outra é função da relaxação estrutural e ficam inibidas por barreiras energéticas relativamente altas que não podem ser transpostas dentro de domínios de tempo ordinários para temperaturas em torno da T_g . Tais regiões do espaço configuracional, no qual um sistema no estado vítreo está aprisionado, são efetivamente desconectadas dentro de domínios de tempo normalmente presentes nos arranjos experimentais. Nestas condições a probabilidade de se encontrar uma configuração local numa amostra macroscópica residindo em cada uma destas regiões não é mais governada pela distribuição de Boltzmann, sendo altamente dependente de sua história, até atingir o estado vítreo, como por exemplo, sua taxa de resfriamento.

Para baixas concentrações de penetrante a estimativa da solubilidade pode ser obtida assumindo-se que a distribuição de Boltzmann permanece válida dentro de cada região. Formula-se o problema de equilíbrio de fases para cada uma destas regiões desconectadas no espaço configuracional e avaliando o resultado através da média ponderada considerando que cada região contribui termodinamicamente para o espaço configuracional total no estado vítreo.

Em altas concentrações de penetrante, no entanto, o penetrante pode modificar a hipersuperfície de energia potencial o suficiente para reduzir a altura

das barreiras entre r_p regiões originalmente desconectadas no polímero puro no estado vítreo e começar a permitir a transição entre essas regiões em domínios de tempo ordinários. Assim a distribuição do espaço configuracional tenderá à condição de equilíbrio que caracteriza o estado fundido da matriz polimérica, o que eventualmente levará o polímero à devitrificação. O problema de se amostrar as flutuações relevantes que dão forma ao equilíbrio de sorção em um sistema vítreo intrinsecamente em não equilíbrio termodinâmico é conceitual e computacionalmente difícil de formular.

A difusão de um penetrante diluído em uma matriz polimérica amorfa é governada não só pelo tamanho do penetrante e suas interações com o polímero, mas também pela forma, tamanho, conectividade e frequência dos rearranjos das cavidades de volume livre entre as cadeias poliméricas devido à movimentação térmica. Em temperaturas muito acima da T_g as aberturas capazes de acomodar as moléculas de penetrante se redistribuem rapidamente no espaço configuracional, o penetrante pode ser visualizado como sendo carregado pelas flutuações locais de massa específica causadas pela movimentação térmica das cadeias ao seu redor. Como na teoria do volume livre pode-se visualizar o penetrante hospedado numa certa posição da matriz polimérica, até que a movimentação térmica do ambiente à sua volta, modificada por sua presença, leve à formação de uma cavidade a uma distância compatível com seu diâmetro através do qual o penetrante pode se mover. Então, a cavidade anterior se fecha, e a sucessão aleatória destes movimentos do penetrante constitui sua difusão através da matriz polimérica.

Nestes limites de temperatura do estado fundido, a formação de cavidades de tamanho suficiente para acomodar o penetrante é a etapa limitante do processo de difusão. A frequência de saltos difusivos é então determinada pelo tempo de relaxamento da flutuação de massa específica dentro do domínio de tamanho do penetrante no interior da matriz polimérica.

Em temperaturas suficientemente abaixo da T_g , o mecanismo de difusão molecular é substancialmente diferente. A distribuição das aberturas de espaços

dentro da matriz polimérica configuracionalmente aprisionada no estado vítreo é relativamente estática. Formando uma rede de cavidades preexistentes de tamanho e forma que flutua levemente com a movimentação térmica é modificada pela presença do penetrante. Um penetrante diluído gasta a maior parte de seu tempo saltando de uma parede até a outra da cavidade em que está hospedado e ocasionalmente salta de uma cavidade para outra através de um túnel temporariamente aberto entre elas através da flutuação em regiões de menor massa específica ou de maior mobilidade molecular, conforme pode ser visualizado na Figura 3 nas regiões de mínimo local de energia potencial.

A difusividade global no estado vítreo depende então da distribuição das distâncias e conectividades entre as cavidades assim como da magnitude e distribuição das constantes da taxa de saltos não freqüentes do penetrante entre cavidades adjacentes. Da discussão sobre a dependência da difusão de penetrantes do espaço configuracional e da mobilidade de polímeros amorfos fica evidente a necessidade de se modelar computacionalmente estruturas poliméricas amorfas que permitam analisar a distribuição dos espaços não ocupados e a freqüência de movimentação molecular das cadeias.

2.1.1.3.3 Geração de Modelos de Polímeros com Configuração Amorfa

A capacidade em se representar uma estrutura molecular polimérica amorfa e sua mobilidade é essencial para a simulação de difusão nessas estruturas. Metodologias computacionais capazes de gerar modelos poliméricos amorfos e de permitir a análise da distribuição de espaços não ocupados e as mobilidades das cadeias por curtos períodos de tempo estão disponíveis na literatura específica. O estudo quantitativo da difusão necessita de modelos relativamente detalhados num espaço contínuo no qual a geometria ligada e as interações energéticas das cadeias poliméricas sejam realisticamente representadas. As cadeias poliméricas são representadas por núcleos atômicos ou por grupos de interação com centros de carga polares. A energia potencial $E_p(r_p)$ é expressa pelo somatório das ligações, termos de distorção de ângulos entre ligações, termos de exclusões

intermoleculares e intramoleculares, termos de dispersões, termos eletrostáticos e interações de transferência de carga dependentes das coordenadas r_p entre os sítios de interação. A parametrização da energia potencial é feita pelo ajuste de dados estruturais e termodinâmicos experimentais das propriedades de moléculas de baixo peso molecular análogas aos polímeros ou através de cálculos quânticos *ab initio* de cargas parciais em interações específicas entre grupos polares, **Allen** e Tildesley, (1987); **Ludovice** e Suter, (1989).

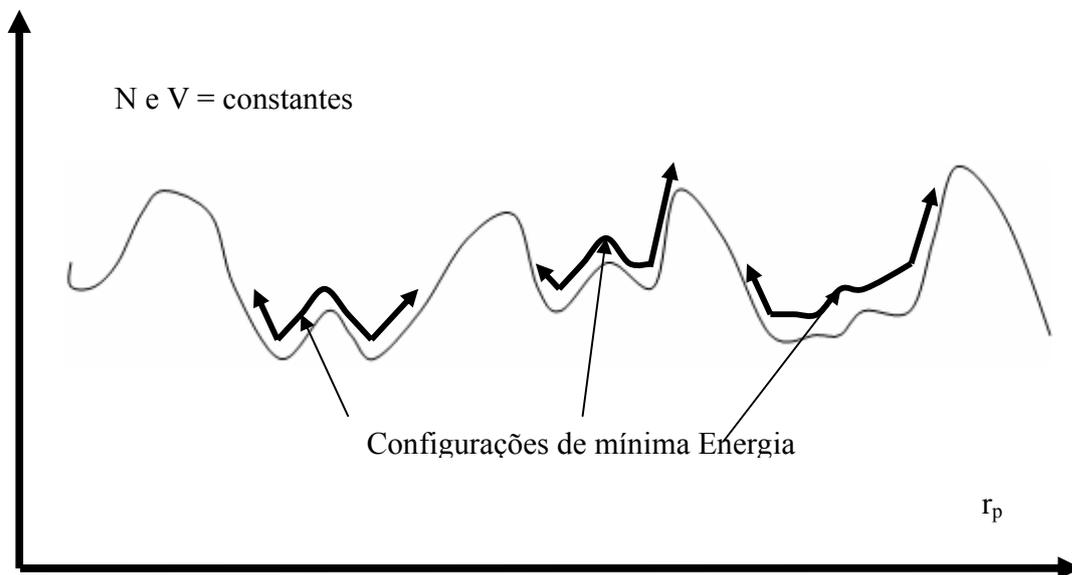


Figura 1 – Representação pictórica da energia potencial $E_p(r_p)$ em função do parâmetro microscópico de grau de liberdade r_p . No estado vítreo a configuração do polímero está confinada a regiões de mínimos locais de energia potencial, mostrada nas trajetórias possíveis entre barreiras configuracionais conforme **Suter**, em Neogi, (1996).

2.1.1.3.4 Células Amorfas

Uma célula amorfa é caracterizada pela condição de fronteiras periódicas, consistindo de um cubo, com arestas entre 20 e 50 Å, que contém cadeias

poliméricas contendo entre 500 e 5000 sítios de interação. Pela hipótese de helicóides aleatórias de Flory, a conformação de cadeias em equilíbrio no estado fundido e no estado vítreo amorfo permanece essencialmente não perturbada pelas interações entre sítios topologicamente distantes ao longo da cadeia polimérica, o que implica que o raio de giração quadrático médio é dado por:

$$\langle s^2 \rangle = \frac{1}{6} n C_n l^2$$

, na qual n é o número de ligações na espinha dorsal da cadeia, l é seu comprimento e C_n é uma relação característica independente do comprimento da cadeia, constante que pode ser predita através da análise conformacional de secções curtas de cadeias, **Flory, (1969)**. O peso molecular das cadeias a serem colocadas dentro de uma célula amorfa fica limitado pelo tamanho da aresta do cubo, que deve ser $L > 2 \langle s^2 \rangle^{1/2}$, de tal forma que as diferentes imagens da mesma cadeia não possam interagir de forma significativa entre si, o que poderia distorcer as características conformacionais de longa distância. Na simulação de polímeros no estado vítreo na qual as cadeias não têm a oportunidade de relaxar em conformações de longa distância, resultados significativos podem ser obtidos, com algumas poucas imagens por célula, desde que a molécula utilizada na preparação inicial da célula esteja numa conformação próxima de seu estado não perturbado, relaxada, **Theodorou e Suter, (1985b)**.

A Figura 2 mostra representações pictóricas de uma célula amorfa.

2.1.1.3.5 Mecânica Molecular

A mecânica molecular (MM) consiste em obter configurações de baixa energia a uma massa específica predefinida, geradas através da construção de ligação por ligação das cadeias mães na célula amorfa. As condições de fronteiras periódicas são observadas, com base no modelo de estados isoméricos rotacionais, (RIS), de Flory, modificado para evitar as interações intramoleculares e intermoleculares dentro dos volumes de exclusão de van der Waals. A

configuração inicial é sujeita à rotina de minimização de energia potencial em relação aos graus de liberdade microscópicos, $E_p(r_p)$, sendo um ponto de partida satisfatório para a geração de estruturas iniciais para simulações de Dinâmica Molecular (DM) e de Monte Carlo (MC).

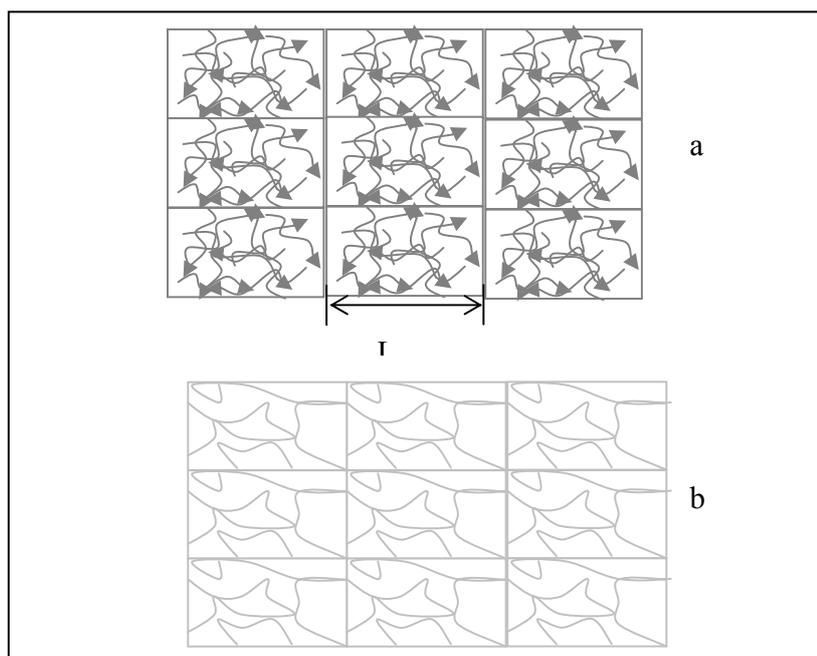


Figura – 2 Representação pictórica de uma célula amorfa e condições periódicas de contorno de um sistema tridimensional projetado em duas dimensões. A célula central está rodeada por oito células imagem da célula central. (a) mostra o tamanho da aresta L , da célula central, que possui quatro moléculas mães de baixa massa molecular (b) mostra as moléculas mães de alta massa molecular que formam a célula amorfa formada por três imagens da célula central Theodorou e Suter, (1985b).

2.1.1.3.6 Dinâmica Molecular

A trajetória do modelo microscópico através da integração das equações de movimento de Newton para todos os graus de liberdade do sistema é chamada Dinâmica Molecular (DM), originalmente desenvolvida para o conjunto micro

canônico. Métodos de DM podem ser diretamente aplicados para o conjunto canônico assim como para o conjunto isobárico – isotérmico. Segundo **Allen e Tildesley, (1987)**, restrições nos graus de liberdade microscópicos podem também ser aplicadas à DM, tendo sido utilizadas amplamente em simulações de sistemas de PE por **Rigby e Roe, (1987, 1988, 1989)**.

O sistema de um modelo fundido pode ser obtido através da simulação DM dos segmentos monoméricos, ao longo dos quais as forças de ligação entre si são gradativamente aumentadas para formar uma cadeia polimérica.

Configurações vítreas podem ser obtidas a partir da configuração fundida através de uma série de simulações DM em temperaturas progressivamente mais baixas, com taxas de resfriamento suficientemente rápidas para evitar a cristalização. Uma das principais vantagens das simulações DM reside no fato de que produzem diretamente informações detalhadas num curto período de tempo do processo dinâmico em um polímero. Sua maior limitação é que, como os movimentos moleculares são reproduzidos de forma realista, alguns poucos nano segundos de movimentos reais numa simulação atomística com DM, podem corresponder a centenas de horas de processamento, dependendo da velocidade do processamento computacional das rotinas. Dado que tempos de relaxamento de uma molécula polimérica real são muito maiores, a própria aplicação de DM para um modelo de fusão pode se tornar problema dependendo da capacidade de processamento da unidade central, (CPU), que está utilizada.

Outra importante limitação da DM está no fato de que a estrutura inicial deve ser confiável, representando a configuração mais provável do modelo, com o risco de, ao final de uma longa simulação DM, o resultado obtido ser desprovido de significado físico. Modelos configuracionais no estado vítreo obtidos através do resfriamento por simulação DM de configurações no estado fundido, têm uma história bem definida, que no entanto, pode estar bem longe da história usada na formação de polímeros vítreos experimentalmente, sendo que as vitrificações usadas em DM são da ordem de 10^{11} Kelvin por segundo.

2.1.1.3.7 Simulações Monte Carlo

Simulações Monte Carlo (MC) utilizam a geração de um grande número de configurações do modelo microscópico do sistema em estudo, que está em acordo com a distribuição de probabilidades definidas pelas restrições macroscópicas impostas pelo sistema. Numa coleção canônica uma simulação MC gera uma enorme seqüência de configurações r_p que ocorre com uma freqüência

proporcional a $\exp\left(-\frac{E_p(r_p)}{k_B T}\right)$, conforme imposto pela coleção canônica. A cada

passo da simulação MC há uma tentativa de gerar uma nova configuração a partir da configuração atual através de um movimento elementar, a qual é aceita ou rejeitada em acordo com os critérios de seleção projetado para que a seqüência de configurações resultantes atinja assintoticamente a distribuição de probabilidades da coleção estatística de interesse.

Propriedades termodinâmicas podem ser calculadas como médias sobre as configurações amostradas, **Allen** e Tildesley, (1987). Assim como é crítico para a DM a configuração inicial, para a simulação MC deve ser a de mínima energia potencial, e pode ser obtida através da simulação de MM. Devido às restrições impostas por ligações e ângulos de ligação, assim como volumes de exclusão, a simulação MC é mais complexa em estruturas poliméricas. Varias estratégias de crescimento de cadeia de forma a não violar as restrições estão disponíveis, como a configuração contínua de “bias” (CCB) conforme de **Plabo** et al., (1992) e **Dodd** et al., (1993). A simulação MC pode contornar os gargalos de espaço configuracional que inibem o relaxamento molecular em sistemas poliméricos reais e nas simulações DM e, portanto, equilibrar de forma rápida um sistema de modelo de múltiplas cadeias. Adicionalmente a simulação MC pode ser aplicada em coleções nas quais não há conservação de massa.

A maior desvantagem da simulação MC é a de não permitir a obtenção de informações dinâmicas reais e a ausência de uma trajetória. Ao se usar a simulação MC para predição termodinâmica de configurações aprisionadas em sistemas vítreos, é necessário utilizar movimentos apropriadamente escolhidos

para evitar o tunelamento através das barreiras energéticas intransponíveis a temperaturas abaixo da T_g .

2.1.1.3.8 Validação do Modelo Polimérico Amorfo

Segundo **Allen** e Tildesley (**1987**), a função distribuição radial $g(r)$ pode ser calculada diretamente da trajetória das configurações geradas durante a simulação DM, na qual o primeiro pico da parte intermolecular da função distribuição rotacional entre átomos das cadeias mede diretamente a distância média entre cadeias poliméricas amorfas. Através da transformada de Fourier de $g(r)$ pode-se prever a curva de difração de raios-X, difração de nêutrons ou de elétrons que podem ser comparadas com as curvas experimentais de ângulo aberto de uma amostra do polímero amorfo.

A função distribuição intramolecular pode prever as curvas da difração de neutrons de ângulo fechado que são obtidas experimentalmente através da marcação de uma cadeia específica com a verificação posterior das características conformacionais da cadeia na amostra.

A habilidade em prever o comportamento PVT no estado fundido é um teste de validação indispensável em estudos de difusão. Propriedades dinâmicas como viscosidade e coeficiente de autodifusão de cadeias poliméricas no estado fundido, assim como frequência de relaxamento e energia de ativação podem ser relacionadas a medidas reológicas e estereocópicas.

De forma mais simples, porém não menos importante, a massa específica em função da temperatura, assim como o parâmetro de solubilidade de um modelo são fortes indicações de sua validade. Pois as comparações envolvendo o primeiro e o segundo momento da função distribuição radial $g(r)$ também dita função de correlação entre pares, **Allen** e Tildesley, (**1987**) na prática ficam limitadas às dificuldades em se obter simulações atomísticas de longos períodos de DM.

2.1.1.3.9 Distribuição e Acessibilidade de Volumes

A análise da configuração interna de uma estrutura polimérica amorfa pode ser feita do ponto de vista geométrico ou do ponto de vista energético. A análise com base na geometria utiliza o conceito de volume livre acessível, partindo do modelo configuracional atomístico obtidos através das técnicas de simulação de MM e DM, como ponto inicial para caracterizar o volume livre no qual uma molécula penetrante possa residir. Isto pode ser feito com um esforço computacional relativamente pequeno se o modelo configuracional estiver disponível, relacionando o tamanho e a distribuição dos volumes livres, conceitos centrais nas teorias de difusão, à constituição química e arquitetura das cadeias poliméricas.

Um volume livre não ocupado fica definido pelo lugar geométrico tridimensional de pontos que ficam excluídos de todas as esferas com raio de van der Waals r^0 , considerando todos os átomos de todas as cadeias poliméricas e átomos das moléculas dos penetrantes de uma amostra.

De acordo com **Dodd** e Theodorou, (1991), **Greenfield** e Theodorou, (1993), dada uma configuração polimérica, o volume acessível a um dado penetrante pode ser obtido, incrementando-se o raio de todos os átomos do polímero de um comprimento equivalente ao raio de van der Waals do penetrante r_A^0 , e é calculado o volume não ocupado resultante do sistema, no qual cada átomo i está representado através de uma esfera de exclusão de volume de raio $r_i^0 + r_A^0$. O volume não ocupado por uma configuração do polímero tende ao volume acessível quando $\lim_{r_A^0 \rightarrow 0}$. O volume acessível é formado por aglomerações

desconectas, À medida que o raio do penetrante é reduzido, as aglomerações de volumes acessíveis aumentam em tamanho, projeções na periferia das diferentes aglomerações se aproximam causando a junção de pares de aglomerações para formar aglomerações maiores. Ao mesmo tempo, novas aglomerações se apresentam.

Para um dado raio crítico r_c um aglomerado infinitamente grande contém todos os pontos de uma caixa periódica que contenha o polímero, formando um espaço de percolação de volumes acessíveis, através do modelo polimérico. O raio crítico de percolação depende da configuração assim como do tamanho da aresta da célula amorfa primária L . Em princípio o valor do raio crítico de percolação pode ser obtido para o limite de $\lim_{L \rightarrow \infty}$. Para o PP-at. no estado vítreo o valor médio de r_c para $\lim_{L \rightarrow \infty}$ é em torno de 0,9 Å e, portanto, menor que qualquer penetrante gasoso **Greenfield** e Theodorou, (1993).

Shah et al., (1989) utilizaram simulação de MC; enquanto **Arrizi** et al., (1992); **Dodd** e Theodorou, (1991); **Greenfield** e Theodorou, (1993) utilizaram tetraedros para identificar volumes ocupados através de soluções analíticas. A fração de volume não ocupado em polímeros vítreos foi calculada como em torno de 35% sendo o valor exato dependente do polímero, e a fração de volume acessível a uma função monotônica convexa decrescente em função do raio do penetrante: PP - at. 16%, 8% e 7% e PC 19%, 12% e 11% respectivamente para He, O₂ e N₂ **Arrizi** et al., (1992).

A constituição das macromoléculas ($r_c=0,9$ Å) dá origem a distribuições mais abertas de volumes livres que podem acomodar penetrantes de maior tamanho do que em estruturas atômicas vítreas ($r_c=0,55$ Å). Para um dado tamanho de penetrante a distribuição de volume acessível é na forma de agregados. **Boyd** e Pant, (1991a) examinaram a distribuição de raios da maior esfera inscrita num tetraedro formado pelos átomos do polímero. **Arrizi** et al., (1992) utilizaram a teia de **Delaunay** e Tanemura et al., (1983) utilizaram a teia de Voronoi conforme consta em **Takeuchi** e Okazaki, (1993a), num enfoque semelhante ao da teia de Voronoi – Delaunay, utilizaram DM particionando as configurações em elementos cúbicos.

É possível definir a distribuição da densidade de probabilidade ponderada pelo volume de agregados de volume acessível como $\rho_v(v; r_A^0)$, sendo a fração de

volume acessível de um agregado de volume entre v e $v+dv$ dado por $\rho_v(v; r_A^0)dv$. A forma da distribuição é a de uma função decrescente de v e a determinação adequada desta distribuição requer a análise de um grande número de configurações. Os gráficos de ρ_v versus v revelam uma bem definida que está relacionada ao empacotamento e, portanto, à geometria conformacional e às forças intermoleculares **Greenfield** e Theodorou, (1993), estando em razoável acordo com os resultados de espectrometria de tempo de vida de pósitrons conforme **Deng** e Jean, (1993). O tamanho médio do agregado de volume pode ser caracterizado pelo volume médio $\langle v \rangle$ do agregado de volumes, ou através de $\langle s^2 \rangle$ **Greenfield** e Theodorou, (1993). Para raios maiores que o raio crítico, o tamanho médio do agregado de volume acessível é uma função decrescente suave de r_A^0 . A forma de agregados de volume acessível pode ser avaliada comparando o eixo principal do tensor de seus raios de giração.

Diferenças na taxa de redistribuição de volume acessível entre polímeros amorfos no estado vítreo e no estado fundido têm importantes implicações no mecanismo de difusão. Embora não seja possível a predição do coeficiente de difusão, as considerações do ponto de vista geométrico são de grande importância na elaboração de um enfoque com base energética.

2.1.1.3.10 Tempos Característicos da Movimentação Molecular

Em polímeros amorfos, o movimento molecular apresenta uma ampla gama de tempos característicos, da ordem de 10^{-14} segundos para as vibrações das ligações e ângulos de ligações, que são pouco sensíveis à densidade molecular; grupos pendentes da cadeia principal apresentam altas taxas de rotação e são dependentes da temperatura de Arrhenius e associados ao fenômeno de relaxamento β , observado em baixas temperaturas no estado vítreo.

As barreiras de energia potencial torcional para as ligações na cadeia principal, em mínimos locais são vencidas através da distorção de segmentos de

cadeia envolvendo cerca de 10 ligações, as quais são sensíveis à densidade molecular, em temperaturas altas no estado fundido e são relativamente insensíveis às cadeias ao seu redor, e ocorrem em tempos característicos da ordem de 10^{-10} segundos. Com a queda da temperatura, o movimento dos segmentos de cadeia tornam-se menos freqüentes, de tal forma que a função de relaxamento α associada pode ser ajustada pela relação exponencial de **Kohlrausch-Williams-Watts**, KWW, com dependência da temperatura pela equação de **Williams-Landel-Ferry**, WLF, conforme em **Plazek** e Ngai, (1991).

Os rearranjos conformacionais, de reorientação e de autodifusão das cadeias ocorrem no estado fundido, mas não no estado vítreo. Os tempos característicos destes rearranjos ocorrem na região extrema do intervalo de tempos de relaxamento, e são muito sensíveis ao comprimento das cadeias, sendo sua dependência razoavelmente descrita pelos modelos de Rouse e de “raptation” para polímeros fundidos não enovelados e enovelados respectivamente. Dada a distribuição de densidade sua flutuação num polímero amorfo a auto-parte da transformada de Fourier:

$$F_s(k,t) = \frac{1}{N_s} \left\langle \sum_{j=1}^{N_s} \exp \left\{ -ik \left[r_j(t) - r_j(0) \right] \right\} \right\rangle \quad (27)$$

sua evolução com o tempo mostra como os segmentos individuais perdem a memória de sua posição original ocorridas em escalas de comprimento da ordem de $\frac{2\pi}{|k|}$, sendo sua transformada de Fourier em relação ao tempo, $S_s(k,\omega)$, que pode ser medida através de espalhamento incoerente de nêutrons.

À medida que a temperatura do líquido é reduzida na direção da temperatura de transição vítrea, a diminuição do movimento estrutural pode ser detectado pelo decaimento do tempo da função $F_s(k,t)$ e as freqüências características associadas com o relaxamento α , para uma dada escala de comprimento, pode ser extraída da função $S_s(k,\omega)$. **Takeuchi** e **Okazaki**, (1993b) observaram em modelos poliméricos que o decaimento de $F_s(k,t)$, só pode ser

observado para escalas de comprimento comparáveis à distância entre carbonos vizinhos em cadeias diferentes ou seja $k \approx 1,5 \text{ \AA}$, a temperatura de transição vítrea obtida via $V(T)$ à taxa de resfriamento de $1,67 \times 10^{11} \text{ K por segundo}$, o tempo de relaxamento α é determinado através do ajuste de KWW e é de 0,75 nano segundo, sendo fortemente dependente da temperatura, relaxamento estrutural. Para escalas de tempo maiores é dependente da capacidade das CPU's disponíveis para a simulação DM.

2.1.1.3.11 Mecânica Estatística da Difusão

Num sistema binário composto de uma matriz polimérica P e um penetrante A, à temperatura e pressão constantes, não estando sob a ação de campos de força externos o centro de massa do sistema permanece fixo no espaço. Macroscopicamente, no entanto existe uma variação de composição no espaço que mantém o sistema fora do equilíbrio termodinâmico e dá origem a um fluxo macroscopicamente observável. O fluxo macroscópico J_i do componente i é relativo a um arranjo de coordenadas que se mantém fixo com relação ao centro de massa do sistema e é dado por:

$$\mathbf{j}_i = \sum_{l=1}^{N_i} v_{li} \quad (28)$$

na qual v_{li} é o vetor velocidade do centro de massa da molécula l da espécie i , sendo N_i o número total dentro do elemento de volume macroscópico em observação.

Evocando a teoria da resposta linear o fluxo J_i pode ser escrito como:

$$-J_A = \frac{1}{3VK_B T} \left[\int_0^\infty \langle \mathbf{j}_A(0) \cdot \mathbf{j}_A(t) \rangle dt \right] (\nabla \mu_A)_{T,P} + \left[\int_0^\infty \langle \mathbf{j}_A(0) \cdot \mathbf{j}_P(t) \rangle dt \right] (\nabla \mu_P)_{T,P} \quad (29)$$

na qual as médias são avaliadas sob uma coleção em equilíbrio a T, P constantes, e de composição média igual a do elemento de volume do sistema em não equilíbrio durante o período de tempo da observação. Aplicando-se a equação

de Gibbs - Duhem ao elemento macroscópico do sistema, em equilíbrio termodinâmico local, tem-se:

$$x_A (\nabla \mu_A)_{T,P} + x_P (\nabla \mu_P)_{T,P} = 0 \quad (30)$$

com x_i sendo a fração molar da espécie i . Combinando as Equações (29) e (30) resulta:

$$-\mathbf{J}_A = \frac{1}{3VK_B T x_p} \left[x_p \int_0^\infty \langle \mathbf{j}_A(0) \cdot \mathbf{j}_A(t) \rangle dt - x_A \int_0^\infty \langle \mathbf{j}_A(0) \cdot \mathbf{j}_P(t) \rangle dt \right] (\nabla \mu_A)_{T,P} \quad (31)$$

sendo a equação correspondente para $-\mathbf{J}_p$ exatamente análoga a Equação (31). Como não há fluxo de massa no elemento de volume macroscópico os fluxos \mathbf{J}_A e \mathbf{J}_p devem satisfazer ao balanço de massa tal que:

$$m_A \mathbf{J}_A + m_p \mathbf{J}_p = 0 \quad (32)$$

sendo m_i a massa do componente i .

Usando as expressões de \mathbf{J}_A e \mathbf{J}_p , a forma macroscópica de Equação (32) fica:

$$\int_0^\infty \left\langle \left[x_p \mathbf{j}_A(0) - x_A \mathbf{j}_P(0) \right] \cdot \left[m_A \mathbf{j}_A(t) + m_p \mathbf{j}_P(t) \right] \right\rangle dt = 0 \quad (33)$$

O coeficiente de difusão binário deste sistema pode ser definido através da 1ª lei de Fick forma que:

$$m_A \mathbf{J}_A = -\rho D \nabla w_A \equiv -\rho D \left(\frac{w_A w_P}{x_A x_P} \right) \nabla x_A \quad (34)$$

na qual ρ é a massa específica e x_i a fração mássica do componente i , dentro do elemento de volume macroscópico. Juntando as Equações (31) e (34) o coeficiente de difusão binário será dado por:

$$D = \frac{1}{w_p} \left(\frac{\partial \ln f_A}{\partial \ln x_A} \right)_{T,P} \frac{1}{3N_A} \left[x_p \int_0^\infty \langle \mathbf{j}_A(0) \cdot \mathbf{j}_A(t) \rangle dt - x_A \int_0^\infty \langle \mathbf{j}_A(0) \cdot \mathbf{j}_P(t) \rangle dt \right] \quad (35)$$

na qual o potencial químico μ_A está colocado em termos de fugacidade f_A .

Observando-se a Equação (35) pode-se identificar que o coeficiente binário de difusão é dependente da termodinâmica de sorção e da composição do sistema, assim como da integral temporal da função de correlação de tempo da corrente de fluxo microscópica.

Se o fluxo microscópico de interdifusão for definido por:

$$\mathbf{j}^c(t) = x_p \mathbf{j}_A(t) - x_A \mathbf{j}_P(t) \quad (36)$$

pode-se escrever:

$$D = \frac{1}{x_A x_P} \left(\frac{\partial \ln f_A}{\partial \ln x_A} \right)_{T,P} \frac{1}{3N} \int \langle \mathbf{j}^c(0) - \mathbf{j}^c(t) \rangle dt \quad (37)$$

com $\mathbf{N} = \mathbf{N}_A + \mathbf{N}_P$. Usando-se a igualdade do formalismo de Green - Kubo dado pela Equação (38) para um sistema em equilíbrio:

$$\int_0^\infty \langle \dot{A}(t) \cdot \dot{A}(0) \rangle dt = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2} \left\langle \left[\dot{A}(t) - \dot{A}(0) \right]^2 \right\rangle \quad (38)$$

na qual $\dot{A} = \frac{dA}{dt}$, a Equação (37) pode ser colocada na forma da Equação (39) que é a equação de Einstein para coeficiente de difusão binário.

$$D = N x_A x_P \left(\frac{\partial \ln f_A}{\partial \ln x_A} \right)_{T,P} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \left\langle \left\{ \left[\mathbf{r}_{c,A}(t) - \mathbf{r}_{c,P}(t) \right] - \left[\mathbf{r}_{c,A}(0) - \mathbf{r}_{c,P}(0) \right] \right\}^2 \right\rangle \quad (39)$$

na qual $\mathbf{r}_{c,i}$ é a coordenada do centro de massa das \mathbf{N}_i moléculas da espécie i no tempo t .

O coeficiente de autodifusão da espécie i , $D_{s,i}$ é a medida do deslocamento individual das moléculas da espécie i como resultado do movimento térmico. Para tempos suficientemente longos $t \rightarrow \infty$ o dqm da espécie i é linear com o tempo, sendo a inclinação desta função dada por:

$$D_{s,i} = \lim_{t \rightarrow \infty} \left\{ \frac{1}{6t} \left\langle [\mathbf{r}_{l,i}(t) - \mathbf{r}_{l,i}(0)]^2 \right\rangle \right\} \quad (40)$$

Na simulação DM $D_{s,i}$ é obtido normalmente da média da Equação (39) para todas as moléculas l da espécie i o que permite usar uma amostra maior para o cálculo.

Pela Equação (40) pode-se também colocar o coeficiente de autodifusão em função da autocorrelação de velocidade:

$$D_{s,i} = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \langle \mathbf{v}_{l,i}(t) \cdot \mathbf{v}_{l,i}(0) \rangle dt \quad (41)$$

que demonstra a perda de memória de velocidade da molécula penetrante em relação ao seu estado de movimento inicial, através das interações intermoleculares com a matriz polimérica e com as outras moléculas penetrantes. O coeficiente de difusão binária pode ser colocado em termos dos coeficientes de autodifusão substituindo-se a Equação (28) na Equação (35) donde se se obtém:

$$D = \frac{1}{w_p} \left(\frac{\partial \ln f_A}{\partial \ln x_A} \right)_{T,P} \frac{1}{3N_A} \left\{ x_p \left[\sum_{l=1}^{N_A} \int_0^{\infty} \langle \mathbf{v}_{l,A}(0) \cdot \mathbf{v}_{l,A}(t) \rangle dt + \sum_{l=1}^{N_A} \sum_{k=1}^{N_A} \int_0^{\infty} \langle \mathbf{v}_{l,A}(0) \cdot \mathbf{v}_{k,A}(t) \rangle dt - x_A \left[\sum_{l=1}^{N_A} \sum_{m=1}^{N_p} \int_0^{\infty} \langle \mathbf{v}_{l,A}(0) \cdot \mathbf{v}_{m,P}(t) \rangle dA \right] \right] \right\} \quad (42)$$

No limite de $x_A \rightarrow 0$ e $w_A \rightarrow 0$ os termos cruzados da Equação (42) desaparecem assim como os termos entre moléculas diferentes do penetrante, isto posto:

$$\lim_{w_A \rightarrow 0} D = \lim_{w_A \rightarrow 0} D_{s,A} \quad (43)$$

ou seja, para um sistema polímero-penetrante a baixas concentrações se aplica a Lei de Henry. A Equação (43) relata um resultado rigoroso da mecânica estatística

e não uma aproximação. A aproximação entre D e $D_{s,A}$ fora dos limites acima colocados pode ser obtida assumindo-se que as funções autocorrelações de velocidade (ver exemplo Figura 8) entre as moléculas na Equação (40) são desprezíveis, o que leva a:

$$D = \frac{x_P}{w_P} \left(\frac{\partial \ln f_A}{\partial \ln x_A} \right)_{T,P} D_{s,A} \quad (44)$$

e

$$D = \frac{x_A}{w_A} \left(\frac{\partial \ln f_A}{\partial \ln x_A} \right)_{T,P} D_{s,P} \quad (45)$$

pela qual se obtém:

$$D = \left(x_P D_{s,A} + x_A D_{s,P} \right) \left(\frac{\partial \ln f_A}{\partial \ln x_A} \right)_{T,P} \quad (46)$$

Para a difusão de penetrantes diluídos em matrizes poliméricas a contribuição de $D_{s,P}$ comparada a $D_{s,A}$ é desprezível e, portanto a Equação (46) pode ser reescrita da forma:

$$D = \left(\frac{\partial \ln f_A}{\partial \ln x_A} \right)_{T,P} D_{s,A} \quad (47)$$

Num gráfico da função de autocorrelação de velocidade para CH_4 , em PE, a partir de trajetórias acumuladas em períodos de 100 ps, a temperaturas de 300 e 400 K, onde é possível se apreciar a freqüência de choques da molécula de penetrante nas paredes do volume livre em que está encerrada a 300 K comparada com a 400 K, para tempos de simulação curtos. As ondulações nos tempos de simulação mais altos mostram a dificuldade computacional na predição de coeficientes de autodifusão através da integral no tempo da função de autocorrelação de velocidade, usando as relações de Green-Kubo, **Pant** e Boyd, (1993).

2.1.2 Teoria do Volume Livre (Cohen - Turnbull)

2.1.2.1 Conceito de Cavidade de Volume Livre e as Contribuições de Vrentas e Duda

Vrentas e Duda, (1977a,1977b) desenvolveram com base na teoria de Cohen-Turnbull, um modelo que descreve de forma precisa a difusão tanto acima como abaixo da T_g , baseada na suposição de que a difusão é controlada pela cavidade de volume livre acessível. As bases para tal modelo foram confirmadas através de estudos de difusão via simulação DM, ou seja: a difusão molecular é governada pela contínua redistribuição de cavidades de volume livre promovida pelas flutuações de densidade locais originadas do movimento térmico das cadeias poliméricas.

Tomando um modelo mais simples, de esferas rígidas formando um meio líquido, se V^* é o volume destas esferas, um meio líquido contendo N esferas terá um volume igual à NV^* . Se o volume de cavidade livre associado a cada esfera é V_f então o volume total do líquido será dado por $V_L = NV^* + NV_f$. A taxa de difusão de uma esfera será então proporcional à probabilidade de se encontrar uma cavidade de volume maior ou igual à V^* próxima a esta esfera. **Cohen** e **Turnbull**, (1959), desenvolveram uma forma para calcular esta probabilidade dada por:

$$D = A \exp\left(-\frac{\gamma V^*}{V_f}\right) \quad (48)$$

que é a Equação para o coeficiente de autodifusão, sendo V^* tomado como o volume mínimo da cavidade para a qual a molécula do penetrante pode saltar e γ é um fator numérico entre 0,5 e 1,0 que contabiliza a sobreposição entre elementos de volume livre sendo a constante pré-exponencial A , segundo os autores, a mesma da teoria cinéticas dos gases. Assim, o coeficiente de autodifusão é uma função exponencial da razão entre o tamanho do penetrante e o volume livre da cavidade por molécula presente no meio. A Equação (48) para a

autodifusão D_1 de um único componente pode ser estendida para um sistema binário como mostra a Equação (49) conforme **MacElroy, (1996)**:

$$D_1 = D_{o1} \exp\left(-\frac{\gamma \bar{V}_1^*}{\bar{V}_{FH}}\right) \quad (49)$$

sendo \bar{V}_1^* o volume crítico da espécie **1** para que ocorra difusão e \bar{V}_{FH} o volume livre molar de todos os segmentos de cadeia polimérica saltando no meio.

Se \bar{V}_{FH} é o volume livre molar de um meio com fração mássica w_i e o segmento de cadeia saltando tem massa molecular M_{ij} então \bar{V}_{FH} pode ser expresso por:

$$\bar{V}_{FH} = \frac{\hat{V}_{FH}}{\frac{w_1}{M_{1j}} + \frac{w_2}{M_{2j}}} \quad (50)$$

Combinando-se as Equações (49) e (50), obtém-se:

$$D_1 = D_{o1} \exp\left(-\gamma \frac{w_1 \hat{V}_1^* + w_2 \xi \hat{V}_2^*}{\hat{V}_{FH}}\right) \quad (51)$$

na qual \hat{V}_i^* é o volume livre necessário para que a espécie i possa realizar um

salto difusivo, e $\xi = \frac{\hat{V}_{1j}^*}{\hat{V}_{2j}^*}$. Se $\hat{V}_o(0)$ é o volume específico a 0 K e $\hat{V}(T)$ à uma

temperatura T então:

$$\hat{V}_{FH} = \hat{V}(T) - \hat{V}^o(0) \quad (52)$$

na qual o valor de $\hat{V}_o(0)$ pode ser estimado através de grupos de contribuição de **Haward, (1970)**. Embora a equação (52) possa ser usada para aproximar o volume total em um meio líquido segundo Vrentas e Duda, existem dúvidas de que tal volume livre seja o volume que realmente determina a difusão.

Assim, usando as idéias desenvolvidas por **Kaelbe**, (1969) que levanta dúvidas de que o volume livre total possa ser redistribuído sem que alguma barreira energética específica tenha que ser transposta. Além disso, o autor separa o volume livre total em dois termos distintos, um denominado de volume livre intersticial, o qual necessita de uma grande redistribuição de energia e que não colabora no processo de difusão, e outro denominado de volume livre de cavidade remanescente do volume livre total que se presume seja o responsável pela difusão molecular e capaz de se redistribuir sem ter que vencer nenhuma barreira energética. Desta forma, a Equação (50) não pode mais ser usada na predição de \bar{V}_{FH} . Para transpor este problema, as idéias de **Berry** e **Fox**, (1968) foram usadas por **Vrentas** e **Duda** para desenvolver uma correlação a partir de características volumétricas dos componentes puros e que se traduz pela Equação (53):

$$\bar{V}_{FH}^{\Lambda} = w_1 K_{11} (K_{21} - T_{g1} + T) + w_2 K_{12} (K_{22} - T_{g2} + T) \quad (53)$$

na qual o subscrito **1** refere-se ao penetrante e **2** ao polímero; K_{ij} são parâmetros de volume livre, e T_{gi} é a temperatura de transição vítrea da espécie i .

Os valores dos parâmetros de volume K_{ij} podem ser obtidos a partir de dados de viscosidade dos componentes puros em função da temperatura e está diretamente relacionado aos parâmetros da equação de WFL, de **Willian** et al., (1955).

Pela teoria original de **Cohen-Turnbull**, o salto difusivo não envolve qualquer energia de ativação, mas tão somente a probabilidade de se encontrar uma cavidade com volume livre suficientemente grande para acolher o penetrante. Porém, é clara a necessidade de que o penetrante possua energia suficiente para sobrepujar as forças de atração intermoleculares na vizinhança que o acolhe num certo momento para realizar um salto difusivo. Da simulação DM vem a contribuição de que o penetrante possui essa energia, através da análise dos saltos e colisões não difusíveis ainda no interior da cavidade que o acolhe. De qualquer forma, **Vrentas** e **Duda** acolheram as idéias de **Macedo** e **Litovitz**, (1965)

e Chung, (1966) e propuseram a seguinte Equação, para o coeficiente pré-exponencial da Equação (51):

$$D_1 = D_{o1} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (54)$$

na qual E é a energia de ativação necessária ao penetrante para superar as forças atrativas de seu habitáculo, e não deve ser confundida com a energia de ativação de salto difusivo E_D . Como seria de se esperar em matrizes poliméricas o fator pré-exponencial da Equação (54) é menos dependente da temperatura do que o termo exponencial e pode ser considerado constante para a maioria dos casos.

Juntando todas estas modificações feita por Vrentas e Duda à teoria original de Cohen-Turnbull, a Equação de autodifusão é escrita como:

$$D_1 = D_o \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \exp\left(-\gamma \frac{w_1 \bar{V}_1^* + w_2 \xi \bar{V}_2^*}{\bar{V}_{FH}}\right) \quad (55)$$

Para obter o coeficiente de difusão mútua D , Duda et al., (1979) propuseram o acoplamento deste coeficiente ao coeficiente de autodifusão D_1 através da Equação:

$$D = D_1 \frac{w_1 w_2}{RT} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial w_1} \right)_{T,P} \quad (56)$$

A dependência do potencial químico do penetrante da concentração é providenciada através da teoria de Flory e Huggins, ficando a Equação (56) então como:

$$D = D_1 (1 - \Phi_1)^2 (1 - 2\chi \Phi_1) \quad (57)$$

na qual ϕ_1 é a fração volumétrica da espécie **1** e χ o parâmetro de interação polímero–penetrante que pode ser obtido dos parâmetros de solubilidade δ , tanto via simulação molecular como por grupos de contribuição de van Krevelen, (1990) ou Bicerano, (1996).

As Equações (53) (55) e (57) resultam numa Equação para o coeficiente de difusão mútuo, que no caso de matrizes poliméricas pode ser aproximado ao coeficiente de autodifusão pela Equação (47). O número total de parâmetros independentes necessários na predição do coeficiente de difusão mútuo pode ser reduzido a 10 grupamentos como segue:

$K_{11}/\gamma, K_{21}-Tg1, K_{12}/\gamma, K_{22}-Tg2, \hat{V}_1^*, \hat{V}_2^*, \chi, D_o, E, \xi$, cada um dos quais pode ser determinado sem o uso de qualquer dado de difusão.

Para o cálculo do coeficiente de difusão mútuo é necessário o conhecimento dos seguintes parâmetros: a estrutura química do polímero e penetrante, os dados de viscosidade em função da temperatura, os dados de massa específica do penetrante, o volume crítico do penetrante, o parâmetro de interação de Flory e Huggins, e as temperaturas de transição vítrea do polímero e penetrante.

Segundo Vrentas e Duda os parâmetros mais importantes na predição do coeficiente de difusão são D_{10} e ξ , enquanto os parâmetros E e χ são de importância secundária e E pode ser aproximado a zero, para a maioria dos polímeros

A teoria, no entanto é capaz de prover resultados qualitativos interessantes. A seguir estão resumidos alguns dos principais resultados desta teoria:

1- A energia de ativação é mais fortemente dependente da temperatura e da concentração quanto mais próximo se está da Tg . Similarmente a dependência do coeficiente de difusão com a concentração segue o mesmo comportamento. Tais tendências estão ligadas ao fato de que o aumento da temperatura aumenta o volume livre total disponível, assim como a concentração do penetrante, solvente, leva à devitrificação.

2- A dependência do coeficiente de difusão mútua da temperatura e concentração são maiores para penetrantes maiores, pois a probabilidade de uma molécula grande alocar volume livre suficiente para um salto difusivo é menor, e o aumento da temperatura e / ou da concentração aumenta esta probabilidade.

Assim a difusão de penetrantes maiores é mais sensível aos efeitos provocados por estes dois parâmetros do que para a difusão de penetrantes menores. Estes resultados já foram comprovados através da simulação DM para difusão ao se comparar para uma mesma matriz os resultados para He e CH₄, abordados aqui anteriormente para autodifusão.

3- Os polímeros borrachosos em temperaturas suficientemente acima da **T_g**, possuem uma grande fração de cavidades de volume livre o que torna os coeficientes de difusão mútua menos dependentes da concentração e temperatura.

4- A dependência da massa molecular das cadeias poliméricas afeta mais os sistemas com baixas concentrações de penetrantes do que com altas concentrações. Embora o volume livre associado às extremidades de cadeia seja maior que os associados aos segmentos internos, o aumento da concentração de extremidades só é sentido a partir de uma massa molecular relativamente baixa para as matrizes poliméricas normalmente utilizadas em processos de separação.

5- A adição de plastificantes, como era de se esperar, aumenta significativamente o volume livre disponível, o que leva à redução da **T_g** e ao aumento dos saltos difusivos. A adição de cargas, por outro lado, diminui a difusividade, pois, embora o volume livre aumente, aumentam também as tortuosidades do meio, aumentando, portanto, o comprimento da trajetória a ser executada por um salto difusivo.

6- A adição de solventes incha o polímero, aumentando significativamente o volume livre em relação ao polímero puro. No entanto, termodinamicamente, a difusão diminui com o aumento da concentração de solvente na matriz, e isto é mais sentido com solventes pobres. Assim, com duas forças atuando em direções opostas, o resultado líquido para uma mesma matriz apresentará maiores coeficientes de difusão com bons solventes e menores com solventes pobres.

Em alguns poucos casos, a temperaturas acima da **T_g**, as forças termodinâmicas prevalecem reduzindo o coeficiente de difusão com a concentração de solvente. Em contraste, o coeficiente de autodifusão que não

contém o termo termodinâmico $\left(\frac{\partial \ln f_a}{\partial \ln x_A}\right)_{T,P}$, em geral, aumenta com a concentração de solvente.

2.1.2.2 Influência da T_g .

A vitrificação de polímeros borrachosos amorfos ocorre devido ao desbalanceamento entre a taxa de resfriamento, que limita os movimentos das cadeias e o tempo de relaxamento das moléculas poliméricas da amostra, o que resulta num estado de não equilíbrio, o estado vítreo. A transição vítrea é um fenômeno dinâmico térmico e mecanicamente dependente do caminho percorrido no processo, da história do polímero ao ser resfriado, assim como explicitamente das taxas de variação de temperatura.

Em temperaturas superiores a T_g as cadeias poliméricas têm suficiente energia para atingir o equilíbrio conformacional, que os segmentos não possuem no estado vítreo em domínios de tempo ordinários. Assim, cavidades de volume livre são aprisionadas entre as cadeias poliméricas, à medida que a temperatura cai em direção a T_g . Embora a taxa de movimentos não permita que o relaxamento volumétrico da matriz atinja o equilíbrio, em domínios de tempo ordinários, existem flutuações locais de massa específica e, portanto, redistribuição de cavidades de volume livre com taxas muito mais baixas que a temperaturas do estado fundido.

Devido aos longos tempos necessários para que um polímero no estado vítreo esteja totalmente relaxado, a difusão nestas condições ocorre em não equilíbrio, possuindo uma fração de cavidades de volume livre comparável a que possuía no limite do estado fundido. Assim, medidas de volume livre realizadas no estado borrachoso ao serem utilizadas para prever a disponibilidade de volume livre no estado vítreo levam a valores de difusão subestimados em relação aos valores experimentais. A teoria do volume livre de Vrentas e Duda é mais uma vez modificada para acomodar a difusão em temperatura abaixo da T_g , como segue:

$$D = D_o \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \exp\left(-\gamma \frac{w_1 \hat{V}_1^* + w_2 \xi \hat{V}_2^*}{\hat{V}_{FH}}\right) Q \quad (58)$$

na qual \hat{V}_{FH}^g denota o volume livre da cavidade da mistura, polímero-solvente, no estado vítreo, e Q dá conta da dependência termodinâmica através do potencial químico do solvente com a concentração. Sendo T_{gm} a temperatura de transição vítrea da mistura, e considerando que somente \hat{V}_{FH}^g e Q são quantitativamente afetados pela T_{gm} e assumindo aditividade dos volumes das cavidades livres quando $T < T_{gm}$:

$$\hat{V}_{FH}^g = w_1 \hat{V}_{FH1}^g + w_2 \hat{V}_{FH2}^g \quad (59)$$

$$\hat{V}_{FH}^g = \hat{V}_{FH2}^g + \hat{V}_{FH2}^{ex} \quad (60)$$

\hat{V}_{FH}^{ex} é o excesso de volume de cavidades livres devido ao estado vítreo em relação ao estado de equilíbrio fundido.

$$\hat{V}_{FH2}^{ex} = \hat{V}_2^o(T_{gm})(\alpha_{2g} - \alpha_2)(T - T_{gm}) \quad (61)$$

na qual $\hat{V}_2^o(T_{gm})$ é o volume específico do polímero no equilíbrio avaliado na temperatura T_g e α é o coeficiente de expansão térmica do polímero no estado borrachoso, 2 , e $2g$, no estado vítreo.

2.1.3 Teoria da Transição de Estados (TST)

2.1.3.1 Introdução.

Matrizes poliméricas complexas, penetrantes polares, penetrantes volumosos, exigem tempos de simulação da ordem de nano segundos, com tempos de CPU da ordem de 72 horas (2GHz / 1 MB RAM), com sistema operacional, operando em “clusters”.

Em 1993 **Gusev** e Suter, (1993a,1993b), utilizaram com sucesso a teoria do modelo de transição de estados (em inglês TST “transition - state theory”); para a difusão de gases simples em matrizes poliméricas borrachosas e vítreas.

O modelo toma emprestado de **Glasstone** et al., (1941) o conceito de barreira energética entre estados de mínimos locais, a existência de um estado de máximo local, estado transiente. A Figura 3 exemplifica este conceito para o caso de reações químicas.

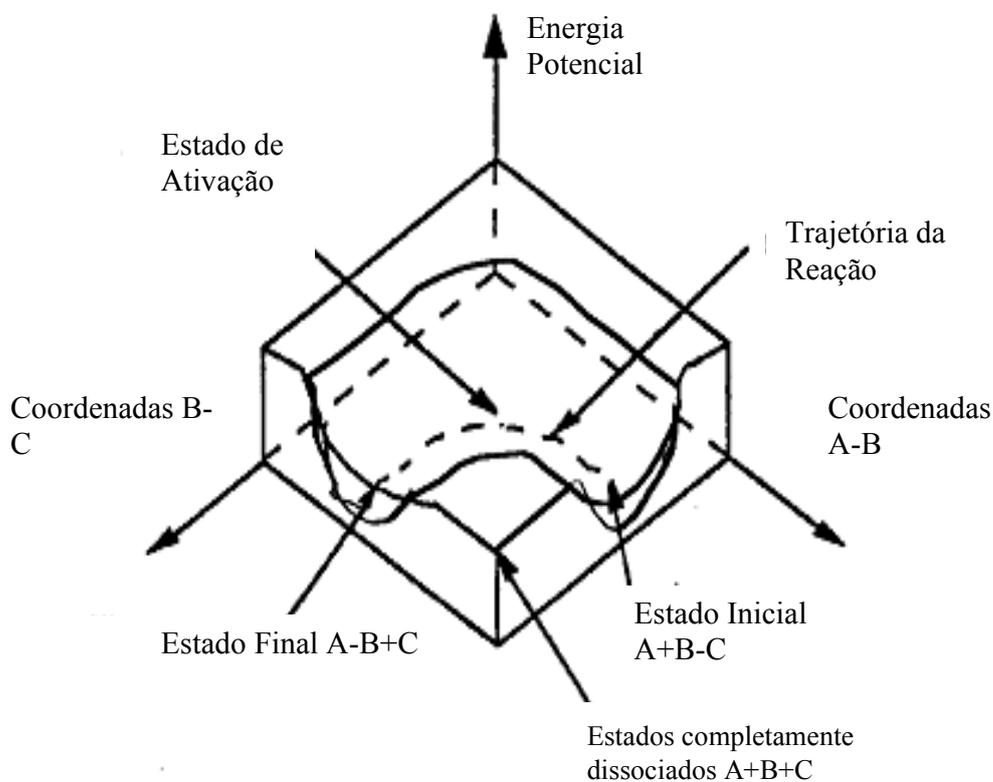


Figura 3 Mostra a superfície tridimensional do espaço fase, os mínimos locais dos reagentes e produtos, o máximo local do estado de transição e o caminho da reação. O corte ortogonal ao plano das coordenadas de reação produz o esquema representado na Figura 4.

Como o domínio de tempo necessário para que um salto difusivo possa ocorrer é da ordem de 50 ps, ao invés de se calcular a trajetória do penetrante ao longo do tempo em que o sistema é submetido a uma simulação de DM numa hipersuperfície de energia potencial, determinada pelas espécies do sistema,

através do campo de força, e.g. COMPASS, calculam-se os valores de mínimos locais de regiões pré-definidas numa célula amorfa e, então através de uma simulação MC se amostra aleatoriamente o espaço de mínimos locais de energia livre de Helmholtz e se calcula a trajetória do penetrante ao longo do tempo. Assim, ao invés de se aguardar que um salto difusivo ocorra, buscam-se os mínimos locais entre os quais existe um estado de transição, máximo local, e calcula-se a trajetória do penetrante.

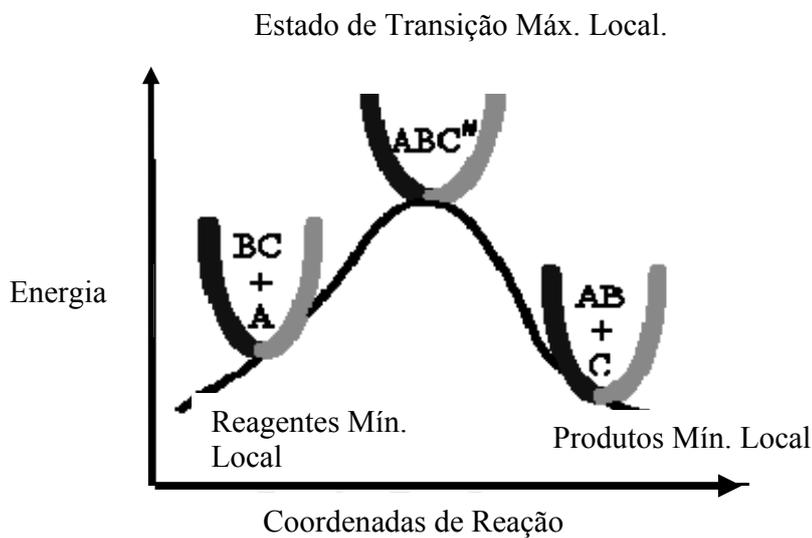


Figura 4 Mostra o corte ortogonal ao plano das coordenadas de reação da Figura 3.

2.1.3.2 Difusão em Polímeros Densos.

A difusão de penetrantes em polímeros no estado vítreo é descrita pela TST como uma seqüência de saltos de baixa freqüência, que envolve um número relativamente baixo de graus de liberdade no espaço configuracional (r_p, r_A) da hipersuperfície, das coordenadas do sistema polímero–penetrante, tomando uma matriz polimérica tridimensional sujeita às condições periódicas de contorno. Numa matriz flexível o número total de graus de liberdade do sistema fica definido

pela região no entorno de um mínimo local da energia potencial $E(r_p, r_A)$ deste sistema como um estado local.

A projeção ortogonal desses estados de mínimos locais no subespaço com r_p graus de liberdade será próxima, mas não igual aos mínimos da matriz polimérica na ausência das moléculas de penetrantes, pois o grau de liberdade é modificado pela presença do penetrante sendo que, quanto maior o tamanho deste, maior a extensão desta modificação.

Define-se também como macroestado, a coleção de estados vizinhos separados entre si por máximos locais, barreiras de energia potencial, que são relativamente menores que a energia térmica do sistema $k_B T$. Os penetrantes gastam a maior parte de seu tempo dentro destes macroestados, os saltos difusivos dos penetrantes constituem transição de um macroestado para outro através do gargalo no $E(r_p, r_A)$ que os separa. A projeção ortogonal de um macroestado no subespaço de r_A graus de liberdade do penetrante estará confinada a um domínio tridimensional. Os espaços de agregados de volume acessível determinados pelas considerações de ordem geométricas, de acordo com a teoria do volume livre, são uma boa aproximação destas projeções. Para cada macroestado i fica associado um vetor r_i no espaço tridimensional e que representa a posição do penetrante neste macroestado, avaliado através da média ponderada da distribuição de Boltzmann para todas as configurações pertencentes ao macroestado.

A evolução no tempo do sistema polímero–penetrante é dada por um processo de Poisson consistindo de uma sucessão de saltos pouco freqüentes entre macroestados. A cada salto está associada uma constante da taxa do macroestado i para o macroestado j por $k_{i \rightarrow j}$, para um momento inicial $t=0$. Uma coleção de macroestados em não equilíbrio do sistema polímero–penetrante é arbitrariamente escolhida, e à medida que o tempo evolui a distribuição passa

através das transições entre os macroestados que ocorrem numa coleção individual de sistemas.

Sendo $p_i(t)$ a chance de se encontrar um macroestado i no tempo t a evolução desta probabilidade com o tempo é dada conforme Gusev e Suter por:

$$\frac{dp_i}{dt} = -\sum_j k_{i \rightarrow j} p_i + \sum_j k_{j \rightarrow i} p_j \quad (62)$$

Para tempos suficientemente longos, a coleção atinge sua distribuição de equilíbrio, passando a probabilidade de cada macroestado a ser dada por p_i^{eq} , onde a probabilidade de equilíbrio para cada macroestado obedece a condição de equilíbrio microscópica e, portanto:

$$k_{i \rightarrow j} p_i^{eq} = k_{j \rightarrow i} p_j^{eq} \equiv k_{ij} \quad (63)$$

posto que $\sum_i p_i^{eq} = 1$, para um sistema com m macroestados somente

$\frac{(m+2)(m-1)}{2}$ das quantidades $\{r_i\}$, $\{k_{i \rightarrow j}\}$, $\{p_i^{eq}\}$, são independentes e mais

ainda existe uma quantidade destes na qual a constante da taxa, corresponde a macroestados não conectados num dado momento t . O tempo de residência no macroestado i no equilíbrio é dado por:

$$\tau_i = \frac{1}{\sum_j k_{i \rightarrow j}} \quad (64)$$

dada a probabilidade reduzida definida por:

$$\frac{p_i(t)}{p_i^{eq}} \equiv \bar{p}_i(t) \quad (65)$$

com a equação mestre (62) e o balanço detalhado pode-se obter que:

$$p_i^{eq} \frac{d\bar{p}_i}{dt} = -\sum_j k_{ij} (\bar{p}_i - \bar{p}_j) \quad (66)$$

Essa Equação é análoga à lei de Kirchoff da eletricidade, para uma rede de nodos interligados. Assim pode-se visualizar uma rede tridimensional de nodos nos pontos representados por $\{r_i\}$, na qual cada nodo i está associado a uma capacitância p_i^{eq} , estando cada par de nodos ligados por uma resistência $\frac{1}{k_{ij}}$, sendo a probabilidade reduzida equivalente ao potencial eletrostático da rede tridimensional.

Integrando a Equação (62), no tempo dada a condição inicial de $p_j(0) = \delta_{ij}$, a curva de $p_j(t)x(t)$, pode ser ajustada por uma função exponencial do tipo $\exp\left[\frac{-(r_j - r_i)^2}{6D_{sA}t}\right]$ e, assim, em princípio seria possível se estimar o coeficiente de autodifusão.

A hipersuperfície de ν graus de liberdade microscópicos fica especificada pelos vetores posição de todos os átomos da molécula polimérica r_p e pelos vetores posição de todos os átomos das moléculas de penetrantes r_A , por conveniência, será aplicada a mudança de coordenadas com base na média ponderada da massa molecular **Vineyard, (1958)** em **Mcquarrie, (2000)**:

$$x_{p_{ij}} = r_{p_{ij}} \sqrt{m_{p_{ij}}}, x_A = r_A \sqrt{m_A} \quad (67)$$

na qual j é o j -ésimo átomo da i -ésima molécula polimérica na matriz, o vetor ν -dimensional $x \equiv (r_{p_{ij}}, r_A)$, descreve o espaço x de macroestados circundado por uma hipersuperfície, $(1-\nu)$ dimensional de barreiras de energia potencial pequenas em relação a energia térmica $k_B T$ do sistema. Um macroestado i contém ao menos um estado ao redor de um mínimo local de energia potencial, sendo cada um destes mutuamente acessíveis através das barreira de energia menores que a energia térmica do sistema $k_B T$, cada mínimo local no i -ésimo macroestado fica denotado por:

x_{ij}^j para $j=1, 2, 3, \dots, k$

Cada mínimo local fica então definido por:

$$g(x_{ik}^s) \equiv \left[\nabla_s E_p(x) \right]_{x_{ik}^s} \equiv \left(\left[\frac{\partial E_p}{\partial x} \right] \right) = 0 \quad (68)$$

e por

$$H(x_{ik}^s) \equiv \left(\frac{\partial^2 E_p}{\partial x \partial x^T} \right)_{x_{ik}^s} \succ 0 \quad (69)$$

O sistema pode mover-se livremente entre os estados de um macroestado i , mas a transição entre macroestados, de i para j , tem baixa frequência sendo possível somente através de alguns poucos caminhos de alta energia ligando estes dois macroestados vizinhos. Seja x_{ik}^s e x_{il}^s os dois mínimos locais mais próximos entre os macroestados entre os quais a transição pode ocorrer. Entre x_{ik}^s e x_{il}^s existirá pelo menos um ponto de sela de primeira ordem $x_{ij}^{E_p}$ na qual o gradiente de E_p se torna mínimo e a matriz Hessiana da segunda derivada possuirá um autovalor negativo e $(\nu - 1)$ autovalores positivos.

O estado de transição, ponto de sela, é o ponto de maior energia potencial no caminho de menor energia potencial entre os macroestados x_{ik}^s e x_{il}^s . O caminho de transição uma linha no espaço ν dimensional, pode ser construído através do método de minimização por passos descendentes, partindo de $x_{ij}^{E_p}$, primeiro na direção $+n^{E_p}$ e depois na direção $-n^{E_p}$, partindo de $x_{ij}^{E_p}$ em direção a x_{ik}^s deslocando de $\partial x = n^{E_p} \partial s$, e partindo deste novo ponto $x_{ij}^{E_p} + \partial x$, pode se traçar através de sucessivos passos descentes o caminho que leva até x_{il}^s , onde

$\partial x = -\frac{(g)}{|g|} \partial s$, e de forma semelhante em direção a x_{il}^s .

A hipersuperfície $\nu-1$ dimensional que separa os macroestados i e j , e portanto, os estados x_{ik}^s e x_{il}^s tem a equação $C(x)=0$ com as seguintes propriedades espaciais, segundo **Sevick, (1993)**:

$$C(x_{ij}^{E_p}) = 0, \text{ i.e.; passa por um ponto de sela } x_{ij}^{E_p},$$

$$\frac{\nabla_x C(x)}{\|\nabla_x C(x)\|} \Big|_{x=x_{ij}^{E_p}} = n^{E_p}, \text{ i.e., é normal ao autovetor do autovalor da Hessiana}$$

e portando a hipersuperfície de divisão é perpendicular ao caminho de transição,

$\nabla_x C(x) \cdot g(x) = 0, x \neq x_{ij}^{E_p}$, i.e.; exceto no ponto de sela do hiperplano de divisão.

A região de menor energia dentro do hiperplano de divisão na vizinhança do ponto de sela é a que mais contribui para a transição entre estados e pode ser aproximada por um hiperplano S_{E_p} formado pela normal ao ponto $x_{ij}^{E_p}$ na direção de n^{E_p} , ou seja:

$$C(x) \approx n^{E_p} \cdot (x - x_{ij}^{E_p}) = 0 \quad (70)$$

O enfoque geométrico da teoria do volume livre pode ser usado como uma primeira aproximação para localizar um ponto de sela $x_{ij}^{E_p}$, o caminho de difusão e a superfície de divisão associadas à transição de um macroestado i para o macroestado j **Greenfield, (1995)**.

Baker, (1986), desenvolveu uma rotina numérica para identificar o ponto de sela disponível mais próximo, partindo de dois agregados de mínimos locais, estados i e j , identificados geometricamente a partir do polímero puro, sem penetrante, e usando um penetrante como sonda, cujo raio equivalente é progressivamente reduzido para identificar o canal que conecta os agregados i e j , tal canal pode ser usado como primeira aproximação para localizar o ponto de sela mais próximo com energia potencial E_p , com relação ao número de graus de

liberdade do penetrante x_A , ao se manter todos os graus de liberdade do polímero x_p e igual ao da massa polimérica.

A sela tridimensional é obtida quando o número de graus de liberdade, com relação ao qual o ponto de sela foi calculado, até o ponto em que os valores estimados de $x_{ij}^{E_p}$ e $E(x_{ij}^{E_p})$ não mais variem apreciavelmente, e o caminho de transição de estados x_i^s e x_j^s podem ser localizados através do método de minimização de passos descendentes. Constrói-se assim, o espaço x , que leva em conta as mudanças ocorridas na matriz polimérica induzidas pela presença das moléculas penetrantes. O caminho de transição de estados entre os macroestados i e j e a hipersuperfície S_{E_p} , as constantes da taxa $k_{i \rightarrow j}^{TST}$ e $k_{j \rightarrow i}^{TST}$, através da TST é ν -dimensional.

Por simplicidade considerando que somente uma trajetória contribui de forma significativa para o fluxo difusivo de i para j , pela aproximação da TST de **Voter** e Doll, (1985) e **June** et al., (1991), onde quer que o sistema polímero–penetrante se encontre na hipersuperfície de divisão entre i e j , com uma resultante de momento na direção de i para j , uma transição bem sucedida irá ocorrer entre estes macroestados. Nestas condições **Sevick** et al., (1993) e **Voter** e Doll, (1985), demonstraram que a constante da taxa pode ser expressa como:

$$k_{i \rightarrow j} = \int_{x \in (i)} d^{\nu} X \int_{np > 0} d^{\nu} p [n(x) \cdot p] \delta[C(x)] |\nabla_x C(x)| \rho^{NVT}(x, p) \quad (71)$$

na qual p é o vetor momento conjugado de X ponderado com base na massa, $n(x)$ é o vetor unitário normal à hipersuperfície de divisão na posição X , $\rho^{NVT}(x, p)$ é a densidade de probabilidade na fase espaço na coleção canônica e δ a função delta de Dirac que seleciona a configuração da superfície divisória.

Ao se integrar a Equação da taxa para todas os momento fases obtém-se:

$$k_{i \rightarrow j}^{TST} = \frac{1}{\sqrt{2\beta\pi}} \left(\frac{\int_{x \in (i)} d^v \delta[C(x)] |\nabla_x C(x)| \exp[-\beta E_p(x)]}{\int_{x \in (i)} d^v x \exp[-\beta E_p(x)]} \right) \quad (72)$$

na qual a constante da taxa da TST é dada pela fração da integral configuracional da superfície de divisão de transição de estados sobre todo o espaço do macroestado i . **June**, et al. (1991) utilizaram simulação de MC para integração em um sistema de baixo grau de liberdade ν , porém para incluir graus de liberdade relevantes ao sistema polímero–penetrante a aplicação da técnica de amostragem direta via MC, necessita ser feita através da técnica de **Elber**, (1990) e **Czerminsky** e Elber, (1990) que utiliza a perturbação de energia livre ao longo do caminho de transição de estados.

Nesta técnica considera-se um conjunto de hipersuperfícies $\{S_1, S_2, \dots, S_U\}$, um espaço $(1-\nu)$ dimensional, separados por uma distância infinitesimal umas das outras, normais à trajetória de transição de estados que se inicia em x_{ij}^E e uma fatia $(1-\nu)$ dimensional do macroestado i em torno da hipersuperfície S_1 de espessura Δx_{ik} , domínio este definido como $\Delta\{i\}$.

A constante da taxa de transição da TST, fração de integrais configuracionais, dá conta agora da probabilidade de um sistema que amostra o macroestado i , conforme a densidade de probabilidade da coleção canônica em equilíbrio, visite a faixa de espaço $\Delta\{i\}_k$, determinada através de simulação DM nas condições NVT do sistema polímero–penetrante contido neste macroestado.

A TST não é exata, pois uma fração dos penetrantes que atravessam do macroestado i para o macroestado j , podem eventualmente retornar ao macroestado i e aí permanecer dentro do domínio de tempo considerado durante a simulação. Assim existirá uma *eficiência* de transição tal que a constante da taxa efetiva é menor que a constante da taxa da TST, $k_{i \rightarrow j} = k_{i \rightarrow j}^{TST} \epsilon_{i \rightarrow j}$, onde $\epsilon_{i \rightarrow j} < 1$,

que pode ser estimada por simulações DM curtas iniciadas na hipersuperfície de gargalo S_{E_p} , calculando a fração de trajetórias que realmente levam a saltos difusivos entre a transição de estados. As simulações que levam em conta esta fração de saltos efetivos são segundo, **Voter** e Doll, (1985) e **June** et al. (1991), muito mais rápidas.

A probabilidade de equilíbrio de cada macroestado i é obtida por:

$$p_i^{eq} = \frac{\int_{\{i\}} d^v x \exp[-\beta E_p(x)]}{\sum_{\{i\}} \int_{\{i\}} d^v x \exp[-\beta E_p(x)]} = \frac{\int_{\{i\}} d^v x \exp[-\beta E_p(x)]}{\int d^v x \exp[-\beta E_p(x)]} \quad (73)$$

Gusev et al. (1993), utilizando a hipótese de que a contribuição do movimento térmico da matriz polimérica no estado energia configuracional mínimo, não é significativa para penetrantes pequenos como He, Ar, H₂ e O₂, representados por esferas, sendo o espaço \mathbf{x} tridimensional, coberto por três graus de liberdade translacionais do penetrante r_A , associados a uma mesma massa, lograram sucesso no cálculo da constante da taxa $k_{i \rightarrow j}^{TST}$, sem fazer distinções entre estados e macroestados. Cada mínimo local da energia potencial E_p identificado é usado para definir os macroestados entre os quais a constante da taxa era calculada.

Mais tarde em 1993, Gusev melhorou seu método de TST levando em conta o movimento térmico da matriz polimérica. **Gusev** e Suter, (1993), assumiram dependência quadrática da contribuição do polímero com energia potencial na forma:

$$E_p = \sum_{k=1}^{N_p n_p} \frac{(r_{pk} - r_{pk,0})^2}{2 \langle \Delta_k^2 \rangle} \quad (74)$$

onde r_{pk} é o vetor posição do k -ésimo átomo do polímero e $r_{pk,0}$ a posição de equilíbrio do k -ésimo átomo em torno da posição de equilíbrio de energia potencial

num ponto de mínimo local estático e, portanto, assumindo a hipótese de que a flutuação elástica da matriz polimérica é muito mais rápida do que o intervalo de tempo entre saltos difusivos, portanto com tempos de relaxação estrutural mais longos na matriz polimérica.

O potencial tridimensional de força média $A(r_A)$ é obtido pela integração sobre os graus de liberdade de todos os polímeros no espaço configuracional da densidade de probabilidade $\rho^{NVT}(r_A - r_{pk,0})$. O potencial quadrático da força média é aditivo par – a – par e consiste na contribuição polímero–penetrante na forma $A(|r_A - r_{pk,0}|)$, a ser calculado diretamente através dos potenciais de Lennard-Jones, se $\langle \Delta_k^2 \rangle$ é conhecido. O cálculo da TST é feito como no caso proposto por **Gusev et al., (1993)** tomando o polímero como estático, usando o potencial $A(r_A)$ no lugar de $E_p(r_A)$.

O valor de $\langle \Delta_k^2 \rangle$ é estimado através da simulação DM sobre a matriz polimérica na ordem de 5 ps de duração; tais valores aumentam com o tempo, na forma $\log(\langle \Delta_k^2 \rangle^{1/2}) \propto \log t$, usando o valor de $\langle \Delta_k^2 \rangle$ correspondente ao tempo de residência τ mais provável do penetrante em um dado estado, de forma iterativa um valor inicial de $\langle \Delta_k^2 \rangle$ é usado para o cálculo de $k_{i \rightarrow j}^{TST}$. A distribuição do tempo de residência é tirada da constante da taxa e o tempo correspondente ao seu máximo é tomado como o tempo de residência. Um novo valor de $\langle \Delta_k^2 \rangle$ é determinado deste valor de τ o processo repete-se. Por ser auto consistente, o método converge rapidamente.

As difusividades obtidas por este método têm comportamento semelhante ao obtido através da simulação DM direta com relação ao regime anômalo, regime quadrático e regime de Einstein.

Os estudos de **Gusev** e Suter (1992,1993a,1993b), demonstraram que, para o domínio de tempo $t \in \{10; 50\}$ ps, dependendo do sistema penetrante-polímero, as moléculas do penetrante apresentam somente saltos não difusivos de alta frequência de choque dentro de um invólucro com diâmetro equivalente da ordem de 5 Å. Para tempos maiores, os penetrantes passam a apresentar saltos difusivos através de canais que conectam temporariamente um invólucro contendo a molécula de penetrante e outro livre a distâncias da ordem de 10 Å.

2.1.3.3 Resultados de Gusev e Suter

Na simulação de DM para o cálculo da trajetória do O_2 em PDMS, o regime de Einstein foi obtido a partir de 50 ps e coeficiente de difusão da ordem de 10^{-6} cm^2/s . Porém para polímeros menos permeáveis como os PC, estudados por Gusev e Suter, os coeficientes de difusão são da ordem de 10^{-8} cm^2/s , o que necessitaria de tempos de simulação da ordem de $t = d_{qm} / 6$ e $D_0 = (10 \text{ Å})^2 / 6 * 10^{-8}$ $cm^2/s = 160$ ns.

As vibrações elásticas dominantes no domínio de tempo dos saltos não difusivos são as vibrações de ligações covalentes, ângulos de ligação, rotações de grupos pendentes e torções de ângulos diédricos. No domínio de tempo dos movimentos elásticos mencionados, o tempo a partir do qual o sistema não mais pode ser tratado como executando movimentos elásticos, pode ser avaliado pelas funções de autocorrelação que descrevem os movimentos elásticos, assim como pela simulação DM e o cálculo da função de espalhamento de elétrons ou de raios-X, **Gusev** et al., (1993a,1993b), para meios isotrópicos homogêneos de estrutura amorfa, através da transformada de Fourier da função distribuição radial $g(r)$.

O movimento elástico significa que os α átomos do sistema flutuam em relação a uma posição de equilíbrio, o valor deste deslocamento, $\langle \Delta\alpha \rangle$, é avaliado ao longo de um tempo, τ , suficientemente longo para que os saltos difusivos possam ocorrer. A amplitude desta oscilação é dada então por $\Delta\alpha = x\alpha -$

$\langle x\alpha \rangle$ que é representada por uma função probabilidade, para todos os átomos do sistema.

$A(\mathbf{s})/kT$ versus o deslocamento s entre pares de interação e como parâmetro três diferentes valores $\langle \Delta^2 \rangle$, curva (1) $\langle \Delta^2 \rangle = 0$, curva (2) $\langle \Delta^2 \rangle^{1/2} = 0,3$ Å e curva (3) $\langle \Delta^2 \rangle^{1/2} = 0,6$ Å, para valores de $s < 1,5\sigma$ o valor de $A(\mathbf{s})$ é praticamente independente do valor de $\langle \Delta^2 \rangle$ e, portanto o acoplamento elástico de oscilação entre penetrante e polímero não é relevante quando estão envolvidas as forças de repulsão com $s < \sigma$, pelo modelo clássico de Lennard-Jones.

Os valores de $\langle \Delta^2 \rangle^{1/2}$ em Å versus $\log(t/s)$ em segundos para PC e PIB, para o domínio de tempo onde somente os movimentos elásticos estão presentes $\tau \sim 10^{-7}$ segundos.

Avaliando-se o valor de $\langle \Delta^2 \rangle^{1/2}$ para o tempo de residência máximo obtido através de cálculos iterativos a partir de um valor inicial de $\langle \Delta^2 \rangle^{1/2}$ no caso de PIB com difusão de He e H₂ e para PC com O₂ e N₂.

Fator $\langle \Delta^2 \rangle^{1/2}$ em função do tempo descreve a intensidade dos movimentos elásticos dos átomos da cadeia de poli-isobutileno (PIB), círculos, e PC, linha contínua obtida por simulação DM dentro da coleção canônica conforme Figura 3 em **Suter, (1996)**.

A distribuição de densidade do tempo de residência médio dos penetrantes H₂ e He, para o mínimo local de $A(\mathbf{x})$, calculada para $\langle \Delta^2 \rangle^{1/2} = 0,38$ Å^{1/2}, em PIB conforme figura 4 em **Gusev e Suter, (1993)**.

A distribuição de densidade do tempo de residência médio dos penetrantes O₂ e N₂, para o mínimo local de $A(\mathbf{x})$, calculado para $\langle \Delta^2 \rangle^{1/2} = 0,38$ Å^{1/2}, em PC conforme a Figura 5 em **Gusev e Suter, (1993)**

A DM usando o método da TST para os penetrantes He e Ar, para T=300K, em escala log-log para PC, valores médios de 1500 simulações. A linha contínua corresponde à inclinação igual a $1(\log(\langle |r|^2 \rangle) = 1 \cdot \log(t) + \log(6N_a D_0))$ conforme a Figura 7 em **Gusev e Suter, (1993)**.

A DM usando o método da TST para os penetrantes He e O₂, a T=300K, em escala log - log para PIB, valores médios de 1500 simulações. A linha contínua corresponde à inclinação igual a 1 ($\log(\langle|r|^2\rangle) = 1 \cdot \log(t) + \log(6N_\alpha D_0)$) conforme Figura 6 em (Gusev e Suter, 1993).

As Figuras da simulação de $\log(\langle d_{qm} \rangle)$ versus $\log(t)$ em **Gusev e Suter, (1993)**, apresentam uma fase anômala no domínio de tempo entre 10⁻¹⁴ e 10⁻¹⁰ s, no caso do He como penetrante em PC ou PIB, e entre 10⁻¹³ e 10⁻⁰⁷ no caso do Ar e O₂ quer para o PC ou PIB com deslocamento do penetrante entre $\langle|r|^2\rangle$ menor que 10⁻³ Å². Esta fase anômala é conhecida mesmo através do método de simulação DM direta sem se considerar a TST.

Na verdade tal comportamento é esperado, pois é uma das soluções da equação de Chandrasekhar em **McQuarrie, (1976,2000)** para domínios de tempo muito próximos a zero $\langle|r|^2\rangle = |u_0|^2 t^2$. Por outro lado para a solução da mesma equação para domínios de tempo tendendo ao infinito tem-se a equação de Einstein $\langle|r|^2\rangle = 6Dt$ **McQuarrie, (1976)**. Os saltos difusivos ocorrem com deslocamentos da ordem de 30 Å, valor equivalente ao tamanho das moléculas de PIB e PC usadas na simulação para construção das células amorfas. Saltos difusivos da ordem de 10⁻² e deslocamentos da ordem de 10 Å, foram relatados por **Freid e Ren, (2000)** para Poli-dibutoxifosfazenos.

Heuchel e Hofman, (2002) relataram para PIs aromáticas contendo grupos CF₃ pendentos, no caso de CO₂ como penetrante, valores de **D₀** muito menores que os experimentais 10⁻¹ a 10⁻², para as cadeias menos rígidas e para cadeias mais rígidas respectivamente, além disto as PIs usadas nestas simulações têm estruturas muito maiores, sugerindo que o acoplamento dos movimentos elásticos entre penetrante e polímero não podem ser tratados separadamente do relaxamento estrutural para aquelas moléculas, com penetrantes volumosos como o CO₂, embora tais desvios não tenham sido observados para penetrantes como O₂ e N₂. A aproximação de sistema isotrópico homogêneo simplifica em muito os cálculos ao permitir utilizar uma Equação simples como a (80), porém é perfeitamente possível levar em conta o movimento térmico para cada átomo do

polímero separadamente, ou através de simulações usando dinâmica dissipativa de partículas, “Dissipative particle dynamics e Mesoescalas”, (DPD), técnicas que usam volumes discretos.

Finalizando a maior contribuição do método da TST é na realidade a idéia de estados transitórios como ferramenta para reduzir o tempo de simulação DM direta para o cálculo de coeficientes de difusão de gases simples em matrizes poliméricas, tanto para polímeros borrachosos quanto vítreos.

2.1.4 Teoria da Simulação Clássica

2.1.4.1 Introdução

A simulação de sistemas moleculares é feita de forma precisa através da aplicação da mecânica quântica. A simulação quântica está restrita à capacidade de processamento dos equipamentos que limita o número de átomos a umas poucas centenas, ou a pequenas moléculas, atualmente. Assim é praticamente impossível, nos dias atuais, se proceder à simulação de sistemas poliméricos no estado condensado, com massas específicas próximas a 1g/cm^3 .

Por outro lado grande parte do esforço computacional será por assim dizer desperdiçado, pois a maioria das informações geradas durante o processo de simulação quântica, não será utilizada, tendo em vista que se está interessado na simulação de grandes sistemas moleculares dos quais se quer extrair suas propriedades macroscópicas, calculadas estatisticamente, nomeadamente no caso da investigação da difusão de pequenas moléculas numa matriz polimérica densa. Neste caso, a difusão depende da localização dos núcleos atômicos e mais frequentemente da média estatística da configuração de um conjunto de núcleos, sendo as informações relativas ao movimento eletrônico (efeito quântico) descartado no processo de avaliação estatística do sistema.

Assim, propriedades macroscópicas podem ser obtidas com base em campos de força que reproduzam o movimento dos núcleos, gerando configurações moleculares que embora não sigam exatamente a trajetória destes

núcleos seja estatisticamente consistente com a descrição das trajetórias obtidas através da mecânica quântica.

2.1.4.2 Importância dos Campos de Força

Um dos pontos críticos da simulação molecular clássica é, portanto, a obtenção de campos de força, que irão descrever de forma aproximada a hipersuperfície de energia potencial sobre a qual se moveram os núcleos atômicos. Esses campos de força são ajustados para grupos de sistemas específicos, assim a seleção do tipo de campo de força a ser usado requer especial atenção de forma a garantir que o sistema em estudo pode ser representado de forma adequada.

Apesar dos inúmeros artigos como os de **Sun, (1995)**; **Sun e Rigby, (1997)** envolvendo a validação de campos de força existentes para vários sistemas poliméricos, é de boa prática a validação do sistema sendo simulado, em particular, através de outras propriedades calculadas independentemente do cálculo dos coeficientes de autodifusão, como a massa específica, a energia coercitiva do sistema polimérico e a temperatura de transição vítrea do polímero puro.

2.1.4.3 Hipersuperfície de Energia Potencial

Ao invés de se ater às descrições matemáticas de uma molécula, incluindo tanto os efeitos quânticos como relativísticos, devido ao tamanho e velocidade das partículas, a simulação molecular clássica, sem deixar o enfoque conceitual de lado, utiliza campos de força construídos de forma empírica, incorporando estes dois efeitos implicitamente no modelo.

2.1.4.4 Equação de Schrödinger

A forma não relativista da equação de Schrödinger Equação (75), independente do tempo é adequada para a presente discussão:

$$H\Psi(R,r) = E\Psi(R,r) \quad (75)$$

na qual H é a função Hamiltoniana, Ψ a função de onda, E a energia potencial, R as coordenadas dos núcleos, e r as coordenadas dos elétrons. A equação de Schrödinger é tão geral quanto é complexa, para seu uso prático na simulação molecular. A aproximação de **Born** e Oppenheimer, (1927) leva em conta as extremas diferenças de massa entre os núcleos atômicos e as nuvens de elétrons assim como suas diferenças em velocidade, propondo o desacoplamento do movimento dos núcleos com relação ao dos elétrons. A Equação (76) descreve através da função de onda ψ o movimento dos elétrons dependendo do movimento dos núcleos de forma apenas paramétrica.

$$H\psi(r,R) = E\psi(r,R) \quad (76)$$

A equação que descreve o movimento dos núcleos na a hipersuperfície de energia potencial $E(R)$ é dada por:

$$H\phi(R) = E(R) \quad (77)$$

A solução direta da Equação (77) pode ser feita tanto através de rotinas de cálculo “ab initio” como Gaussian, CADPAC, Hondo, GAMESS, DMol e Turbomole, como semi-empiricamente por rotinas como ZINDO, MNDO, MINDO, MOPAC e AMPAC só para citar as principais. A Equação (77) pode ser também solucionada através de integrais de funções ajustadas empiricamente para representar a hipersuperfície de energia potencial. Qualquer que seja o método empregado sua solução irá representar a função de onda eletrônica em função das coordenadas dos núcleos atômicos.

Outro enfoque utilizado para descrever a hipersuperfície de energia potencial dos núcleos atômicos é o de ajustar empiricamente através do chamado

campo de força $E(\mathbf{R})$, sendo ignorados os efeitos quânticos da Equação (77) que pode ser substituída pela equação do movimento de Newton:

$$-\frac{dE}{dR} = m \frac{d^2 R}{dt^2} \quad (78)$$

2.1.4.5 Campo de Força

Um campo de força $E(\mathbf{R})$ é uma Equação que descreve a hipersuperfície de energia potencial que se caracteriza por um conjunto de modelos parametrizáveis, a saber: lista de tipos de campos de força, lista de cargas parciais, regras de tipificação de campos de força, funções para os componentes do campo de força, parâmetros para os termos das funções, regras de geração de parâmetros não definidos explicitamente nas funções e regras de atribuição de parâmetros e funções.

Dado certo modelo molecular, são definidas suas coordenadas espaciais internas, termos da Equação descrevendo as distâncias e ângulos de ligações covalentes, forças ligadas, e forças de interação à distância, forças não ligadas, forças de Coulomb, de van der Waals e Lennard-Jones. As funções escolhidas para descrever a hipersuperfície de energia potencial de um dado modelo molecular podem ser, desde simples funções quadráticas, funções de Morse, funções de Fourier ou funções de potencial de Lennard-Jones.

Os graus de liberdade de um modelo molecular são descritos em termos de ligações, ângulos e torções de forças ligadas. Uma ligação covalente entre dois átomos pode ser modelada através de um oscilador harmônico simples. No caso do modelo clássico, a velocidade da partícula é máxima nos pontos de menor energia potencial e mínima no ponto de máxima energia potencial, a probabilidade de se encontrar uma partícula é máxima no ponto de maior energia potencial e mínima nos pontos de menor energia.

Como a energia total (cinética + potencial) do sistema é bem definida, a probabilidade de que esta partícula seja encontrada fora dos limites de máxima

energia potencial é nula. No caso do modelo quântico, por outro lado, a probabilidade de se encontrar a partícula oscilatória é máxima no ponto de mínima energia potencial e existe uma probabilidade não nula de que esta seja encontrada fora dos limites do modelo clássico, pois pelo Princípio de Heideberg é impossível se determinar com exatidão a velocidade e a posição de uma partícula quântica ao mesmo tempo e, portanto, não se pode caracterizar uma trajetória da partícula como no modelo clássico.

O enfoque do campo de força permite tratar classicamente um modelo molecular com características claramente quânticas, como as ligações covalentes, pois os campos de força são ajustados para reproduzir as grandezas macroscópicas e, desta forma, fica incorporada a maioria dos efeitos quânticos, de forma empírica, nos diversos itens que compõem um campo de força. Fica claro então que a solução da Equação (77) pode ser aproximada pela solução da Equação (78), não porque o modelo molecular comporta-se de forma clássica, mas sim pelo fato da Equação de $E(\mathbf{R})$ incorporar os efeitos quânticos, tendo em conta obviamente a aproximação de Born – Oppenheimer (1927). Os campos de força não são, portanto, adequados para estudos envolvendo partículas subatômicas, como elétrons e prótons, onde os efeitos quânticos são mais evidentes.

2.1.4.6 Equação de Energia

O campo de força juntamente com as coordenadas das estruturas moleculares em estudo, dá origem às expressões de energia $E = E_i(\mathbf{R})$, sendo a energia total obtida pelo somatório sob as contribuições i :

$$E_{\text{total}} = E_{\text{valência}} + E_{\text{termos cruzados}} + E_{\text{não ligada}} \quad (79)$$

$$E_{\text{valência}} = E_{\text{ligação}} + E_{\text{angular}} + E_{\text{torção}} + E_{\text{fora de plano}} + E_{1-3} \quad (80)$$

onde:

$E_{\text{ligação}}$ = energia de oscilação das ligações covalentes,

E_{angular} = energia das flexões sofridas pelas ligações covalentes,

$E_{\text{torção}}$ = energia das torções sofridas pelas ligações covalentes,

$E_{\text{fora de plano}}$ = energia das inversões sofridas pelos planos de ligações covalentes,

E_{1-3} = energia das interações sofridas por átomos ligados a átomos em comum,

$E_{\text{termos cruzados}}$ = energia das distorções de ligações ou de ângulos em função da presença de outros átomos nas proximidades

$$E_{\text{não ligada}} = E_{\text{van der Waals}} + E_{\text{Coulomb}} + E_{\text{pontes de H}} \quad (81)$$

Função Campo de Força:

$$\begin{aligned} E(R) = & \sum_b D_b [1 - \exp(-a(b - b_o))]^2 + \sum_{\Theta} H_{\Theta} (\Theta - \Theta_o)^2 + \sum_{\Phi} H_{\Phi} [1 + s \cos(n\Phi)] + \\ & \sum_{\chi} H_{\chi} \chi^2 + \sum_b \sum_{b'} F_{bb'} (b - b_o)(b' - b'_o) + \\ & \sum_{\Theta} \sum_{\Theta'} F_{\Theta\Theta'} (\Theta - \Theta_o)(\Theta' - \Theta'_o) + \sum_b \sum_{\Theta} F_{b\Theta} (b - b_o)(\Theta - \Theta_o) + \\ & \sum_i \sum_{i < j} [A_{ij} / r_{ij}^{12} - B_{ij} / r_{ij}^6 + q_i q_j / r_{ij}] \end{aligned} \quad (82)$$

na qual os primeiros quatro termos contabilizam as energias de compressão e alongamento da ligação “b”, flexão “ Θ ”, rotação “ Φ ” e distorção planar “ χ ”; os próximos cinco termos levam em conta as interações entre os quatro primeiros termos puros, sendo o último o termo de forças não ligadas de origem eletrostática e de Lennard-Jones. Assim, fica definida a Equação do campo de força em função do campo de força propriamente dito e das coordenadas atômicas Cartesianas.

2.1.4.7 Campo de Força COMPASS

COMPASS é o anacronismo em inglês para “Condensed - phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies” e foi construído “ab initio” para a simulação molecular no estado condensado, líquidos e sólidos, e incorporou campos de força anteriores como o PCFF “Polymer Consistent Force Field”, desenvolvido especificamente para polímeros. O COMPASS foi

parametrizado por **Sun**, (1998), que utilizou uma extensa biblioteca de moléculas no estado condensado, o que permite realizar previsões realistas de propriedades estruturais, conformacionais, vibracionais coeritivas e termodinâmicas. COMPASS é um campo de força robusto e tem sido amplamente validado em estudos de propriedades estruturais e conformacionais por **Sun** e Rigby, (1997) e por **Rigby**, et al. (1997) quanto a frequências de vibração e comportamento PVT de líquidos e por Spyriouni e Vergelati, (2001) quanto a calor de vaporização e parâmetros de solubilidade. Este campo de força tem sido usado também para estudos de difusão em polímeros borrachosos e vítreos por **Rigby** e Roe (1987) e **Theodorou** e Suter (1985) e para PDMS por **Sun** (1995) e **Sun** e Rigby (1997).

Apesar das extensas validações, é prática comum nos estudos de simulação procurar-se a validação do campo de força para propriedades conhecidas experimentalmente ou decorrentes de métodos de previsão de propriedades especificamente para a estrutura molecular em estudo, que, além do mais, permite a evolução constante do campo de força.

O COMPASS possui forma de função padronizada que permite manter a consistência com outros tipos de campo de força. Diferenças são encontradas nos grupos funcionais abordados e nos parâmetros usados nas expressões. A Equação (84) é a Equação analítica usada na representação da hipersuperfície de energia potencial, na qual o primeiro somatório contabiliza o alongamento das ligações covalentes, o segundo somatório diz respeito ao arqueamento dos ângulos, o terceiro somatório é uma série de Fourier truncada que descreve a distorção das ligações fora do plano, conforme proposto por **Wilson** et al., (1980), os somatórios de 5 a 11 são referentes aos termos cruzados cuja natureza se identifica pelos subscritos, o somatório 12 é a interação eletrostática e o 13 o somatório da força de van der Waals, na qual ao invés do primeiro termo ser elevado à 12ª potência o é à 6ª potência.

$$\begin{aligned}
 E(R) = & \sum_b \left[K_2(b-b_o)^2 + K_3(b-b_o)^3 + K_4(b-b_o)^4 \right] + \\
 & \sum_{\Theta} H_2(\Theta - \Theta_o)^2 + H_3(\Theta - \Theta_o)^3 + H_4(\Theta - \Theta_o)^4 + \\
 & \sum_{\Phi} [V_1[1 - \cos(\Phi - \Phi_1^o)] + V_2[1 - \cos(2\Phi - \Phi_2^o)] + V_3[1 - \cos(3\Phi - \Phi_3^o)]] + \\
 & \sum_{\chi} K_{\chi} \chi^2 + \sum_b \sum_{b'} F_{bb'}(b-b_o)(b'-b'_o) + \sum_{\Theta} \sum_{\Theta'} F_{\Theta\Theta'}(\Theta - \Theta_o)(\Theta' - \Theta'_o) + \\
 & \sum_b \sum_{\Theta} F_{b\Theta}(b-b_o)(\Theta - \Theta_o) + \sum_b \sum_{\Theta} (b-b_o)[V_1 \cos \Phi + V_2 \cos 2\Phi + V_3 \cos 3\Phi] + \\
 & \sum_b \sum_{\Phi} (b'-b'_o)[V_1 \cos \Phi + V_2 \cos 2\Phi + V_3 \cos 3\Phi] + \\
 & \sum_b \sum_{\Phi} (b'-b'_o)[V_1 \cos \Phi + V_2 \cos 2\Phi + V_3 \cos 3\Phi] + \\
 & \sum_b \sum_{\Phi} (b'-b'_o)[V_1 \cos \Phi + V_2 \cos 2\Phi + V_3 \cos 3\Phi] + \\
 & \sum_{i>j} \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{ij}} + \sum_{i>j} \left[\frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \right] \tag{83}
 \end{aligned}$$

2.1.4.8 Tipos de Campo de Força

Para cada elemento ou grupo de elementos é atribuído um campo de força, que depende do seu estado de hibridização, a quem e como está ligado. Esta tipificação de campos de força é mais fácil de ser entendida ao se olhar o exemplo do Carbono:

-Tipo C4sp3 é um átomo de carbono com hibridização sp3 genérico com quatro ligações simples.

-Tipo C44sps é idêntico ao C4sp3 anterior, porém específico quando não está ligado a átomos de Hidrogênio e pode estar ligado a um outro átomo de Carbono ou de Flúor.

-Tipo C43 é idêntico ao C3sp³, porém ligado a um único átomo de Hidrogênio podendo estar ligado a outro átomo de Carbono ou de Flúor.

-TipoC40 é o carbono sp³ ligado a quatro átomos de hidrogênio, o metano.

Assim para cada tipo de ligação é atribuído um campo de força, porém quando as diferenças são pequenas um único tipo de campo de força pode ser atribuído, e.g., o grupo metila é diferente do grupo metileno, porém os campos atribuídos são iguais, pois os valores dos campos são muito próximos.

2.1.4.9 Parametrização dos Campos de Força

Para cada tipo de campo de força primeiramente são calculados os parâmetros relativos às cargas parciais e de ligações covalentes através do ajuste à hipersuperfície de energia potencial, na qual são determinados os parâmetros para a força de van der Waals numa primeira aproximação e, então, o campo é otimizado para refletir com boa aproximação os dados experimentais. Em geral os parâmetros de forças ligadas são ajustados utilizando dados experimentais na fase gasosa e os parâmetros de forças não ligadas utilizando dados da fase condensada de simulação DM de líquidos.

Ao se fazer uso de um campo de força é importante saber se a estrutura molecular em estudo tem cada um dos vários tipos parametrizados dentro daquele campo de força, pois o uso indiscriminado de um determinado campo de força pode levar à obtenção de resultados desprovidos de significado físico.

2.1.4.10 Atributos de Tipos de Campos

A atribuição de tipo de campo de força a uma estrutura é feita através de uma rotina de regras de atribuição, que recebe como entrada um código padrão gerado pela rotina de visualização do modelo estrutural da molécula. Através da consulta de uma tabela de tipos de campos de força juntamente com o resultado da rotina de atribuição o código do campo é encontrado. No caso do Metano, por exemplo, existem dois tipos de campo sendo um para o Carbono e outro para o

Hidrogênio. A rotina iria encontrar para o Carbono um campo do tipo C40 [$>C(-H)(-H)(-H)(-H)$] e para o Hidrogênio o campo tipo $>(-H^*)$, como o campo do Hidrogênio está contido no campo do Carbono o campo final do Metano será C40 [$>C(-H)(-H)(-H)(-H)$]. Este é um exemplo muito simples, mas demonstra como é feita a atribuição de tipos de campos. Se a rotina de atribuição falhar é bem provável que alguma parte da estrutura molecular, o número ou a natureza dos átomos conectados não tenha sido parametrizada adequadamente no campo escolhido.

2.1.4.11 Atribuição de Cargas Parciais

A atribuição de carga parcial a um átomo é feita por uma rotina que corre em paralelo com a rotina de atribuição de tipos de campos. A correta atribuição de cargas parciais na simulação molecular na fase condensada é de suma importância, pois a densidade é determinada pelas interações eletrostáticas entre as moléculas orgânicas. Sendo importante assegurar-se que a neutralidade total da molécula seja preservada, o que pode ser facilmente verificado através da rotina de visualização tridimensional usando-se a ferramenta de identificação dos átomos no modo etiquetação por cargas parciais atribuídas.

2.1.4.12 Atribuição de Restrições Absolutas

Quando uma estrutura molecular é definida num visualizador tridimensional, em paralelo com as rotinas de atribuição de tipos de campo e de cargas parciais, corre uma terceira rotina de atribuição de graus de liberdade da estrutura molecular em questão. Isto é feito à medida que cada ligação covalente é inspecionada nestas rotinas. Assim, é possível se atribuir restrições de movimentos aos átomos desta estrutura.

Esta estratégia pode ser usada para acelerar o processo de convergência nas rotinas de minimização e DM. É claro que, quando isto é feito, somente as diferenças de energia entre conformações calculadas têm significado físico. A fixação dos movimentos de um átomo ou do grupo de átomos é feita pela fixação

da contribuição do termo na Equação de energia potencial que depende somente das coordenadas, ficando inalteradas durante a rotina de minimização ou de DM.

2.1.4.13 Interações Não Ligadas.

Como já mencionado, as interações não ligadas dizem respeito às forças de atuação à distância, portanto, as forças eletrostáticas da lei de Coulomb, as forças de dipolo, pontes de Hidrogênio e de van der Waals. As rotinas de simulação mais intensivas são as relativas às avaliações das interações não ligadas e, não raro, torna-se necessário lançar mão de estratégias de aproximações nos cálculos destas interações. Assim a escolha adequada do método de cálculo para uma determinada estrutura molecular é de suma importância, principalmente quando se está trabalhando com estruturas poliméricas, portanto, no estado condensado.

Uma inspeção na Equação (83) revela que o número de coordenadas internas aumenta linearmente com o acréscimo de átomos à estrutura molecular. Os somatórios de 1 a 9, forças ligadas, não possuem esta linearidade, mas sim quadrática. Facilmente uma estrutura molecular pode superar 1000 átomos e, portanto os somatórios de 10 a 12 terão cerca de 500.000 termos. Existem basicamente quatro métodos de distância de corte:

- 1- com base nos átomos,
- 2- com base em grupos de corte, **Brooks** et al., (1985),
- 3- método de células multipolares e
- 4- método de soma de **Ewald** em Tosi (1964); **Ewald**, (1921).

Os métodos de aproximação comumente usados em simulação molecular estão listados a seguir, sendo que a importância de cada um será ainda detalhada:

- Regras de combinação dos termos da função de van der Waals,
- Exclusão de interações de van der Waals,
- Constante dielétrica do meio,

- Distância de corte,
- Lista de vizinhança
- Zona tampão.

2.1.4.14 Distância de Corte

O método de distância de corte consiste em se definir uma distância a partir da qual as interações à distância deixam de ser calculadas. As forças de van der Waals são inversamente proporcionais à décima segunda potência da distância, o que significa que, a distâncias relativamente curtas, a força que atua sobre um átomo é pequena.

As forças de Coulomb, por outro lado, são inversamente proporcionais ao quadrado da distância e, portanto, sua intensidade diminui mais lentamente. Forças de van der Waals são de curto alcance e as de Coulomb de longo alcance, portanto não é razoável a aplicação de uma mesma distância de corte para ambas as interações. Porém, a importância das interações de van der Waals além da distância de corte irá depender da massa específica do sistema. Para moléculas isoladas ou conjuntos de moléculas isolados. Distâncias de corte da ordem de 10 Å produzem aproximações adequadas. Em sistemas mais densos, próximos a 1 g/cm³. Esta distância de corte responde por diferenças de energia potencial da ordem de 200 kcal/mol e pressões de 1000 bar, o que certamente não é razoável.

O que se pratica, portanto nestes casos é aplicar correções de energia interna e de pressão com base na função radial de distribuição de probabilidades, **McQuarrie, (1976, 2000)**:

$$\Delta U_{corr} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^v N_{\alpha} \sum_{\beta=1}^v \rho_{\beta} 4\pi \int_{R_c}^{\infty} R^2 g_{\alpha\beta}(R) U_{\alpha\beta}(R) dR \quad (84)$$

$$\Delta P_{corr} = \frac{1}{6} \sum_{\alpha=1}^v \rho_{\alpha} \sum_{\beta=1}^v \rho_{\beta} 4\pi \int_{R_c}^{\infty} R^2 g_{\alpha\beta}(R) \frac{R dU(R)}{dR} dR \quad (85)$$

que está intimamente relacionada, por $\rho g(R)dR$ com a distribuição de moléculas no estado condensado dando a probabilidade de que uma segunda molécula seja encontrada a uma distância R da primeira, que pode ser interpretado como um fator que irá multiplicar a massa específica global da matéria para descrever a massa específica local de interesse $\rho(R) = \rho g(R)$. A probabilidade não é normalizada, porém como:

$$\int \rho g(R) 4\pi R^2 dR = N - 1 \approx N \quad (86)$$

pois $N \gg 1$. Esta integral dá o número de átomos encontrados entre o intervalo R e $R+dR$ a partir de um átomo central, a função radial $g(R) \rightarrow 0$ quando $R \rightarrow 0$ devido ao volume de exclusão de van der Waals, e quando $R \rightarrow \infty$ então $g(R) \rightarrow 1$,. Os picos mostram o ponto no espaço onde os volumes de van der Waals dos átomos vizinhos são encontrados, $g(R) \approx 1$ para o quarto vizinho mais próximo para uma distância relativa de 4,0 que corresponde aproximadamente a 10Å. A função radial pode ser medida experimentalmente através de difração de raios-X.

O comportamento da função radial de probabilidade com a distância para um fluido de Lennard-Jones 6-12 calculada para a massa específica global de 0,88 g/cm³ e vários fatores de Boltzmann $K_B T$, Verlet, (1967).

No caso de células ordenadas cristalinas, distâncias de corte da ordem de 15 Å, ainda apresentam forças de van der Waals relativamente altas convergindo somente a partir de 20Å.

2.1.4.15 Distância de corte com base em átomos

A aplicação da distância de corte com base em átomos é o enfoque mais simples para distância de corte, porém necessita ser usada conjuntamente com uma função de atenuação $S(R)$, para remover a descontinuidade da primeira derivada da Equação de energia potencial. Usando este método durante a

simulação, sempre irão existir átomos que ora são encontrados além da distância de corte e ora aquém, desta forma a Equação de energia potencial será instável. A função atenuação é definida tal que possa satisfazer as condições a seguir:

$$\begin{aligned}
 S(R) &= 0 \text{ para } R > R_c \\
 S(R) &= 1 \text{ para } R < R_c - R_n \\
 S(R) &= aR^5 + bR^4 + cR^3 + dR^2 + eR^1 + f \text{ para } R_n < R < R_c
 \end{aligned}
 \tag{86}$$

Pois a energia potencial apresenta grandes variações até a distância perto de R_n e após esta distância torna-se mais amena e tende de forma assintótica para zero após R_c .

2.1.4.16 Distância de Corte com base em grupos de carga

O método com base em átomos é mais adequado para pequenas moléculas. No caso de moléculas poliméricas, pelo qual há formação de helicóides e entrelaçamentos é comum, aplicar o corte com base em átomos aumenta radicalmente a chance de se criar mono pólos artificialmente. Ao se separar um dipolo devido à distância de corte imposta para a Equação de energia potencial e à grande diferença de energia de interação, 3,3 Kcal/mol/Å entre monopólos e 0,3 Kcal/mol/Å entre dipolos.

Um grupo de carga é composto por um conjunto de átomos próximos entre si, tal que a carga eletrostática do grupo seja nula ou muito próxima de zero. Em geral, os grupos de carga coincidem com os grupos químicos funcionais, tendo entre 1 a 4 Å de comprimento e distâncias de corte entre 8 e 10 Å, já sendo adequados para este método. As interações sendo interatômicas, faz-se estabelecer um átomo de referência dentre os átomos do grupo de carga, o mais próximo possível do centro geométrico da estrutura do grupo de corte, sendo a distância de corte com base em grupos medida a partir deste átomo, evitando, assim, a formação da divisão artificial de dipolos no processo.

A representação esquemática da variação da Equação da energia potencial não ligada com a distância. A função atenuação $S(r)$ não afeta a curva da energia

potencial até a distância R_n , que marca o ponto a partir do qual há uma mudança grande da segunda derivada da energia, e ocorrem descontinuidades, entre as distâncias R_n e R_c , distância de corte, a Equação da energia é multiplicada por um polinômio de quinto grau, o que possibilita trazer a Equação da energia de R_n até R_c suavemente, a partir de R_c então a função atenuação é nula e não existe campo de força além deste ponto $E(R)*S(R)=0$.

2.1.4.17 Lista de vizinhança

Para evitar que, a cada ciclo de cálculo de interações de forças não ligadas, a rotina de cálculo tenha que verificar se o próximo par de átomos está ou não dentro da distância de corte estabelecida, são geradas listas identificando os átomos que estão dentro da distância de corte, e uma rotina auxiliar verifica esta lista antes de iniciar a rotina de cálculo de forças não ligadas.

Isto é possível, pois a distância entre átomos a cada passo de iteração não muda apreciavelmente e só são atualizadas após certo número de passos. Listas de vizinhança são relativamente demoradas de construir e, portanto, existe um compromisso entre o número de iterações necessárias para convergir, o tamanho do sistema e o tempo de preparação da lista e a frequência de atualização. A lista cria como que uma zona neutra em que os átomos fora desta não são considerados no cálculo de interações não ligadas. A condição que dispara a necessidade de atualização da lista é o tempo que um átomo leva para percorrer a metade da distância de corte. Assim, a largura da zona neutra é monitorada juntamente com a velocidade com que os átomos se deslocam. Há um acoplamento da velocidade que já é normalmente calculada durante a simulação e a largura da zona neutra.

2.1.4.18 Exclusão de átomos ligados.

Átomos ligados diretamente por ligações covalentes, por um ângulo de valência ou por um plano de torção, podem ser excluídos dos cálculos de

interação por forças não ligadas, pois são pequenas comparadas às interações ligadas, dentro destes três esquemas de configuração estrutural.

2.1.4.19 Interações entre heteroátomos.

Os parâmetros de interação da força de van der Waals entre átomos de diferente natureza são ditos parâmetros fora da diagonal (principal). Quando tais parâmetros não estão disponíveis no campo de força, eles são aproximados pela média entre os parâmetros de cada um dos átomos. A Tabela 1 mostra as médias normalmente usadas para avaliação do parâmetro inexistente.

Tabela 1 – Tipos de aproximações de parâmetros.

Média	Parâmetros
Geométrica	$A_{ij} = (A_i A_j)^{1/2}$
	$B_{ij} = (B_i B_j)^{1/2}$
	$\epsilon_{ij} = (\epsilon_i \epsilon_j)^{1/2}$
	$R_{ij} = (R_i R_j)^{1/2}$
Aritmética	$\epsilon_{ij} = (\epsilon_i \epsilon_j)^{1/2}$
	$R_{ij} = \frac{R_i + R_j}{2}$
Sexta Potência	$\epsilon_{ij} = \frac{(\epsilon_i \epsilon_j)^{1/2} (2R_i R_j)^3}{R_i^6 + R_j^6} \quad R_{ij} = \left(\frac{R_i^6 + R_j^6}{2} \right)^{1/6}$

Halgren, (1992) cita que a média aritmética produz melhores distâncias de equilíbrio em comparação à média geométrica; **Waldman e Hagler, (1993)** citam que a média da sexta potência produz resultados ainda melhores.

2.1.4.20 Sistemas periódicos.

A simulação de sistemas moleculares que se encontram distribuídos de forma cristalina ou amorfa se faz possível através da aplicação do conceito de condições de contorno periódicas: uma célula que se repete estruturalmente em cada uma das direções de um espaço cartesiano tridimensional.

Considerando a simulação molecular de uma molécula de um soluto, um modelo possível seria imaginar esta molécula colocada no centro de um cubo e circundada por moléculas de solvente de forma que ocupe todo o espaço do cubo imaginário.

Esse modelo não pode levar em conta interações entre moléculas de soluto ou sua difusão. Assim, uma imagem mais realista deste sistema seria a de se projetar imagens deste cubo em cada uma das seis direções a partir do cubo central formando, um sistema de imagens periódicas que permite o cálculo de interações entre moléculas do soluto bem como sua difusão.

Por ser uma célula periódica simétrica, as forças de interação nos cubos imagem não são calculadas, sendo os movimentos das moléculas imagem tomados como simétricos ao cubo central através da translação dos eixos cartesianos. Esse modelo pode ser então refinado, imaginando-se a existência de moléculas não uniformemente distribuídas em seu volume e daí claramente, o sistema deixa de ser simétrico para o cálculo de interações moleculares. Postula-se, então, que é possível encontrar uma imagem mínima tal que represente a menor estrutura que se repete. Assim fica automaticamente definida uma distância de interação máxima de corte, que segundo Allen e **Tildesley**, (1987) seria a distância correspondente à metade do comprimento da aresta do cubo.

2.1.4.21 Células amorfas

As simulações moleculares de estruturas poliméricas envolvem grande número de átomos numa única molécula, e, além disto, para uma representação realista do meio no estado condensado deve necessariamente haver interações

com outras moléculas, devendo o sistema ser suficientemente grande para que os efeitos de superfície não sejam significativos. Como as interações são aos pares num sistema de N átomos, o tempo de processamento dos cálculos das forças é diretamente proporcional a N^2 . Para as atuais velocidades de processamento de CPU, o número de átomos de um sistema fica limitado a N da ordem de 10^4 átomos. Assim, a técnica de condições de contorno periódicas é de uso obrigatório na simulação DM de polímeros e a célula central do sistema periódico como descrito no item anterior é em si também um sistema periódico onde uma molécula central é circundada por todos os lados por réplicas perfeitas da estrutura central deslocadas por translação numa das direções x , y ou z de uma distância que é múltiplo inteiro do comprimento da aresta da célula, de forma que algumas destas moléculas imagem estão completamente contidas dentro da célula, enquanto outras estarão somente parcialmente contidas dentro da célula central **Theodorou e Suter, (1985)**.

No método proposto por **Theodorou e Suter, (1985)** assume-se que em sistemas dispersos a configuração mais provável da cadeia polimérica não é afetada pelo volume de exclusão, desde que a macromolécula não sofra grandes perturbações. Assim o modelo de estados isoméricos rotacionais, RIS (em inglês “Rotational Isomeric State”) de **Flory, (1969)**, com algumas modificações, pode ser usado na construção conformacional das moléculas em sistemas periódicos. Neste esquema apenas os três primeiros átomos de cada molécula polimérica contida na célula amorfa real estão inicialmente presentes. Então usando a rotina do RIS ligação a ligação a molécula polimérica é construída, porém com a probabilidade condicional de Flory modificada dada por:

$$q'_{i-1,i}(\phi', \phi) = \frac{1}{Z} \frac{p_{i-1,i}(\phi', \phi)}{p_{i-1}(\phi', \phi)} \exp\left(\frac{\Delta U_i}{RT}\right) \quad (87)$$

onde Z é a função partição da probabilidade condicional, que dá a probabilidade de que uma ligação i no estado conformacional Φ seja encontrada, dado que a ligação $i-1$ está no estado conformacional Φ' , sendo p a probabilidade à priori de Flory para o esquema RIS. A energia potencial não ligada presente na Equação

(87) leva em conta o fato de que a molécula está sendo construída sob a influência de outras moléculas devido à imposição das condições de contorno periódicas e, portanto, considera o efeito do empacotamento na fase condensada. Adicionalmente, a rotina de construção de uma célula amorfa verifica quais são as próximas ligações a serem adicionadas incorporando a influência das futuras ligações já na etapa atual. Este procedimento é conhecido como “look ahead” na rotina de construção de sistemas periódicos macromoleculares de **Meirovitch, (1983)**.

Apesar dos cuidados tomados para reproduzir os efeitos de empacotamento e a influência em partes anteriores, assim como a sobreposição ilegal de estruturas, a rotina não é capaz de garantir que não ocorram sobreposições ou conformações pouco prováveis. Assim ao final da rotina de construção da célula amorfa, a rotina de minimização de energia é aplicada à célula, seguida da rotina de simulação DM. Este procedimento permite obter conformações estruturais e massas específicas bastante realísticas, o que pode ser verificado se a massa específica do polímero é conhecida experimentalmente ou através de métodos de predição de propriedades.

2.1.4.22 Convenção da imagem mínima.

Para evitar a introdução artificial de efeitos devido à imposição das condições de contorno periódicas, ao se calcular a força de interação entre o átomo i e o átomo j e as interações do átomo i com as imagens do átomo $j(j', j'', j''', \dots)$ somente os pares com menores distâncias de separação são considerados no cálculo das forças de interação. Neste caso, se um conjunto de interação é representado por: ij, ij', ij'', \dots , as menores distâncias correspondentes do conjunto de distância serão dadas por: $r_{ij}, r_{ij'}, r_{ij}'', \dots$

Claramente os conceitos de distância de corte e as listas de vizinhança são aplicáveis na construção das células amorfas.

2.1.4.23 Minimização de Energia Potencial

Ao se montar uma estrutura molecular tridimensional num visualizador tridimensional, conformações de alta energia são introduzidas no modelo artificialmente. Assim é necessário, pois, submeter esta estrutura molecular a uma rotina de minimização de energia. Mesmo ao se utilizar o modelo RIS, na montagem de uma molécula polimérica, à medida que cada nova ligação é adicionada à cadeia, estados de alta energia locais ainda podem ser encontrados. O objetivo é encontrar estados de menor energia possível, o que significa encontrar mínimos locais, e isto será função do método usado e do tempo de processamento da rotina de minimização.

2.1.4.24 Processo de Minimização

A uma dada estrutura molecular está associada uma Equação de energia potencial, que é função só das coordenadas internas da estrutura, $E=E(x,y,z)$, que representa uma hipersuperfície. Partindo-se de um ponto inicial arbitrário (x_0,y_0,z_0) um vetor unitário é definido, tal que uma projeção na sua direção passe por um mínimo local $E_{\min.}$ e a primeira derivada $\nabla E'(x',y',z')$ define um outro vetor unitário cuja direção passa por locais de menor energia que o anterior, mas não necessariamente um mínimo local. A segunda derivada, então, irá definir um vetor unitário ortogonal para uma direção na qual não haverá redução de energia potencial. Portanto, a rotina de minimização necessita procurar pelo próximo mínimo local usando o conceito de linha de procura.

2.1.4.25 Linhas de Procura

Uma linha de procura fica definida pelo lugar hipergeométrico da primeira derivada $\nabla E'(x',y',z')$, que eventualmente passa por uma hipersuperfície equipotencial, que será a menor energia pela qual passará $\nabla E'(x',y',z')$ identificada pelo ponto de tangência entre elas. A segunda derivada no ponto de tangência $\nabla E(x_1,y_1,z_1)$, ortogonal a $\nabla E'(x',y',z')$, define uma nova linha de

procura $\nabla E'(x'',y'',z'')$. Sendo cada linha de procura ortogonal à anterior, de tal modo que:

$$\nabla E(x',y',z')_{ro} = \left[x_o + \alpha \left(\frac{\partial E}{\partial x} \right)_{ro} + y_o + \alpha \left(\frac{\partial E}{\partial y} \right)_{ro} + z_o + \alpha \left(\frac{\partial E}{\partial z} \right)_{ro} \right] \quad (88)$$

na qual (x',y',z') são coordenadas da linha de procura que passa pelas coordenadas $r_o=r(x_o,y_o,z_o)$ na direção da derivada da Equação de energia potencial neste ponto.

Pode-se facilmente imaginar a figura correspondente a uma Equação do tipo $Ax^2+By^2 = E(x',y')$ e as linhas de procura, ponto inicial $a(x_o,y_o)$, até um ponto final $d(x_f,y_f)$ e um ponto $c(x',y')$ que eventualmente seja tangente a curva equipotencial, curva \overline{ad} linha de procura inicial. Um corte transversal da figura imaginada teria o ponto $c(x',y')$ como um mínimo local no plano x,y por exemplo .

2.1.4.26 Rotinas de Minimização

As rotinas de minimização usadas são a de Passos Descendentes, as de gradientes conjugados e as de Newton-Raphson.

2.1.4.27 Método dos Passos Descendentes

A rotina de linhas de procura é robusta, porém demorada e o enfoque de passos descendentes faz uso da linha de procura, porém trunca a linha ao encontrar pontos de mínimo locais e reinicia a rotina. Com isto a constante mudança de direção na procura de mínimos é eliminada, o que provoca que as linhas de procura sejam mais erráticas ao longo do processo, mas propiciam tempos de rotina da ordem de 10 a 20% do método de linhas de procura puro. À medida que os gradientes tornam-se menores, a convergência fica mais lenta, pois a rotina é baseada nas derivadas, e por isso mesmo é mais usado nas primeiras etapas do processo de minimização de energia e outros métodos são usados para as etapas seguintes.

2.1.4.28 Método Gradientes Conjugados

Seja ∇E_i o gradiente obtido na etapa anterior e ∇E_{i+1} o novo gradiente, que terá seu valor dado por:

$$\nabla E_{i+1} = \nabla G_{i+1} + \gamma_i \bullet \nabla E_i \quad (89)$$

com γ_i calculado pelo método de **Fletcher** e **Reeves**, (1964) como:

$$\gamma_i = \frac{\nabla G_{i+1} \bullet \nabla G_{i+1}}{\nabla G_i \bullet \nabla G_i} \quad (90)$$

ou pelo método de **Polak-Ribiere** em **Press et al.** (1986) como:

$$\gamma_i = \frac{(\nabla G_{i+1} - \nabla G_i) \bullet \nabla G_{i+1}}{\nabla G_i \bullet \nabla G_i} \quad (91)$$

A direção de ∇G_{i+1} é, então, usada na equação do ∇E_i fazendo com que o próximo ∇G_{i+1} seja ortogonal com todos os anteriores e que sua direção seja mutuamente conjugada com as direções anteriores.

Num sistema com **N** graus de liberdade o método converge em **N** etapas, a velocidade de convergência é comparável ao método de Newton-Raphson, pois requer minimização na linha de procura em ambos os sentidos para garantia da condição de mínimos locais.

2.1.4.29 Método Newton-Raphson

Como as hypersuperfícies de energia potencial não são, em geral, harmônicas, o método tem que ser iterativo, usando a primeira derivada para buscar a direção e a segunda para prever se a função da linha de procura passará por um mínimo naquela direção. A matriz das segundas derivadas define a curvatura na direção de cada gradiente. Ao multiplicar a inversa desta matriz pelo gradiente, o vetor obtido indica o mínimo mais próximo, como na Equação (92):

$$\vec{r}_{\min} = \vec{r}_o - A^{-1}(r_o) \bullet \nabla E(r_o) \quad (92)$$

ou de forma iterativa:

$$\vec{r}_j = \vec{r}_{j+1} - A^{-1}(r_{j-1}) \bullet \nabla E(r_{j-1}) \quad (93)$$

A eficiência do método aumenta à medida que se aproxima da convergência **Ermer, (1976)**. A Hessiana **A** é computacionalmente difícil e demorada para campos de força. A minimização torna-se instável quando as estruturas estão muito longe do mínimo, funções não harmônicas. Quando as forças de interação são grandes e a curvatura da hipersuperfície é pequena o método pode divergir. Ainda mais para uma matriz Hessiana **NxN**, mesmo sendo simétrica, seriam necessárias da ordem de $3N^2$ posições de memória para um modelo com **N** átomos. Se um modelo simples de uma estrutura polimérica tem facilmente 300 átomos, estamos falando de 30.000.000 posições de memória.

O método é reservado então para o ponto no processo de minimização no qual as derivadas são da ordem de 10^{-1} a 10^{-8} kcal/mol/Å.

2.1.4.30 Método Quasi - Newton

A rotina geral é dada como segue:

- 1- valor inicial de r_o é assumido,
- 2- a convergência é testada,
- 3- calcula-se a aproximação para A definida como positiva,
- 4- soluciona-se a equação na direção da linha de procura p_k tal que:

$$\|A_k p_k + G_k\| < \Phi_k \|G_k\| \quad (94)$$

onde Φ_k é uma quantidade que afeta a exatidão de p_k .

- 5- calcula-se a energia para o passo λ_k tal que a energia diminua de uma quantidade pré-estabelecida,

6- incrementa-se a coordenada : $X_{k+1} = X_k + \lambda_k p_k$ (95)

7- repete-se o processo a partir da etapa 2.

2.1.4.31 Método de Broyden-Fletcher-Golford-Shame (BFGS)

Definem-se δ e γ para mudança de coordenadas e gradiente para iterações sucessivas calcula-se a aproximação da Hessiana com segue:

$$\bar{B}_{k+1} = \bar{B}_k + \frac{\delta \delta^T}{\delta^T \lambda} - \frac{\bar{B}_k \gamma \gamma^T \bar{B}_k}{\gamma^T \bar{B}_k \gamma} \quad (96)$$

2.1.4.32 Método de Davidson-Fletcher-Powell (DFP)

Semelhante ao método anterior, calcula-se a aproximação da Hessiana com segue:

$$\bar{B}_{k+1} = \bar{B}_k \left(1 + \frac{\gamma^T \bar{B}_k \gamma^T}{\delta^T \gamma} \right) \frac{\delta \delta^T}{\delta^T \delta} - \left(\frac{\delta \gamma^T \bar{B}_k + \bar{B}_k \gamma \delta^T}{\delta^T \gamma} \right) \quad (97)$$

2.1.4.33 Método Newton-Raphson Truncado

A rotina geral é dada como segue:

- 1- iniciam-se as variáveis pelo “loop” externo do método Newton-Raphson,
- 2- calcula-se o gradiente \bar{G}_k e a Hessiana \bar{H}_k e a pré-condição M_k testando a condição de $\bar{G}_k^{\text{máx}} \leq \gamma$ e se verdadeira sai do “loop”,
- 3- determina-se a linha de procura na direção p_k via gradientes conjugados e soluciona-se a Equação 98:

$$\bar{M}_k^{-1} \bar{H}_k p_k = -\bar{M}_k^{-1} \bar{G}_k \quad (98)$$

- 3.1- inicia-se a variável do gradiente conjugado para o “loop” interno,

3.2- calcula-se o gradiente conjugado para $\vec{r}_0 = -\vec{G}_k$

$$\vec{r}_{j+1} = \vec{r}_j - \gamma_j \bar{H} d_j \quad (99)$$

$$\gamma_j = \frac{\vec{r}_j^T \vec{z}_j}{d_j^T \bar{H} d_j} \quad (100)$$

e constrói-se uma linha de procura por Newton-Raphson usando a direção dada por:

$$p_{j+1} = p_j + \gamma_j d_j \quad (101)$$

3.3- testa-se a convergência do “loop” interno do gradiente conjugado e se:

$$\|r_{j+1}\| \leq \Phi \|\bar{G}_k\| \quad (102)$$

então se faz $p_k = p_{j+1}$ e inicia-se pela etapa **4**,

3.4- inicia-se a próxima iteração do gradiente conjugado resolvendo:

$$\bar{M} Z_k = r_z \quad (103)$$

para Z_k e constrói-se o novo conjugado:

$$d_{j+1} = Z_{j+1} + \beta_j d_j \quad (104)$$

na qual

$$\beta_j = r_{j+1}^T \frac{Z_j}{r_j^T Z_j} \quad (105)$$

4- inicia-se a próxima iteração via “loop” externo do método Newton-Raphson, determinando o tamanho do passo na direção da linha de procura e incrementa-se a coordenada: $x_{k+1} = x_k + \lambda_k p_k$,

5- repete-se a partir da etapa **2**. Ao usar a segunda derivada para gerar a Hessiana, a minimização torna-se mais estável em regiões distantes do mínimo ou naquelas que a derivada varia muito rapidamente.

2.1.4.34 Esquema de Minimização de Energia Potencial

A minimização é iniciada com o método de passos descendentes até que a derivada convirja para cerca de 1000 kcal/mol/Å ou que a linha de procura atinja o valor de 0,01, então o método de gradiente conjugado é iniciado pelo método de Fletcher-Reeves até o valor de 100 kcal/mol/Å ou linha de procura igual a 0,01 e finalmente passa-se para o método de Newton-Raphson usando o método BFGS com derivada de 10^{-5} , linha de procura 0,01 e Hessiana de no máximo 200x200 átomos. Quando o número de átomos ultrapassa 200, o método de gradientes conjugados é usado internamente, como descrito no item anterior.

2.1.5 Simulação Dinâmica Molecular DM

2.1.5.1 Introdução

As funções partição para energia de translação, rotação e vibração no domínio das altas temperaturas e baixas frequências de vibração, podem ser aproximadas por integrais, sendo que o número de estados quânticos é maior neste domínio, o que reduz as diferenças entre estados quânticos populados e portando melhorando a aproximação por uma função contínua no espaço fase.

A aproximação da mecânica quântica no domínio dos grandes números pela mecânica clássica estatística é fundamental na DM. O conceito de fase espaço e a equação de Louvilie são conceitos básicos para o estudo na DM **McQuarrie, (2000)**.

Embora possa ser alentador ter-se o respaldo derivado da mecânica quântica para o uso das equações do movimento de Newton na DM, o presente trabalho faz uso de campos de força semi-empíricos, que contém implicitamente os efeitos quânticos. Não obstante este embasamento, dever-se-à proceder à validação do COMPASS, especificamente para os polímeros em estudo, as poli – imidas.

2.1.5.2 Base da Simulação DM.

Todos os métodos de simulação molecular baseiam-se na função de energia potencial $E(\mathbf{R})$ de um sistema de N átomos em função de suas coordenadas espaciais $\vec{r}_i = x_i \vec{i} + y_i \vec{j} + z_i \vec{k}$ para cada um dos átomos do sistema, tal que o vetor $3N$ dimensional $\vec{R} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ que representa as coordenadas dos núcleos dos átomos, de modo que $E(\vec{R})$ representa a hipersuperfície da solução de Born-Oppenheimer para a equação de Schrödinger, na qual é expressa de forma analítica por uma série de termos o campo de força da forma do apresentado na Equação (83)

2.1.5.3 Equação Clássica do Movimento

A equação do movimento de Newton pode ser escrita da forma:

$$\dot{\vec{p}}(t) = \vec{F}(\vec{R}(t)) \quad (106)$$

$$\vec{F}_i = \frac{\partial E(\vec{R})}{\partial \vec{r}_i} \quad (107)$$

Conhecida a Equação do campo de força $E(\vec{R})$ e a posição inicial no espaço da partícula i é possível se calcular a força que atua sobre esta e, portanto, seu momento $\dot{\vec{p}}(t)$, que irá definir sua trajetória ao longo do tempo t . A Equação (107), não tem solução analítica simples e deve ser resolvida numericamente pelo método de diferenças finitas.

2.1.5.4 Método Rotina de Integração de Verlet

A rotina de integração de **Verlet**, (1967) é dada por:

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \Delta t \cdot \vec{V}(t) + 1/2 \Delta t^2 \vec{a}(t) \quad (108)$$

$$\bar{a}(t + \Delta t) = -\frac{\partial E(\bar{R})}{\partial \bar{r}} \cdot \frac{(t + \Delta t)}{m} \quad (109)$$

$$\bar{V}(t + \Delta t) = \bar{V}(t) + 1/2\Delta t [\bar{a}(t) + \bar{a}(t + \Delta t)] \quad (110)$$

Para obter-se a trajetória é necessário definir a posição e velocidade inicial e o passo Δt , no qual a velocidade será obtida através da temperatura em que se encontra o sistema em estudo.

2.1.5.5 Velocidade e Temperatura

No domínio das altas temperaturas e baixas frequências no qual a mecânica quântica pode ser descrita pela mecânica clássica, a estatística de Boltzmann pode ser usada para determinar a probabilidade de que uma partícula a uma dada temperatura T tenha uma velocidade v :

$$f(v)dv = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) 4\pi v^2 dv \quad (111)$$

Fica feita a conexão entre a variável microscópica velocidade e a grandeza termodinâmica observável temperatura.

2.1.5.6 Coleções Estatísticas

O conceito de coleções estatísticas está descrito em detalhe na seção Teorias das Coleções Estatísticas, no item 2.1.6 . A integração da equação de Newton permite determinar a trajetória de um sistema sobre uma hipersuperfície de energia constante. O cálculo de propriedades estruturais, energéticas, mecânicas, dinâmicas e de flutuações tem que ser feito através do acoplamento do sistema a uma coleção estatística adequada para o cálculo daquelas propriedades.

2.1.5.7 Média sob uma Coleção de Microestados

Macroscopicamente um sistema fica completamente definido por um pequeno conjunto de parâmetros, independentemente de sua complexidade microscópica. Do ponto de vista microscópico o mesmo sistema terá uma quantidade enorme de estados quânticos compatíveis termodinamicamente com aquele conjunto de propriedades macroscópicas.

Postula-se que o valor da propriedade termodinâmica M pode ser calculado, levando-se em conta cada um dos estados quânticos de energia, tal que cada um destes possua o mesmo peso no cálculo da média correspondente ao valor macroscópico de M , o que é representado por:

$$\langle M_{\Omega(E)} \rangle = \bar{M} \quad (112)$$

2.1.5.8 Simulações nas Coleções Estatísticas

Dependendo das variáveis que se deseja manter fixas durante o experimento, simulação, ou de quais propriedades se deseja calcular a partir da média ou da flutuação, escolhe-se a coleção mais adequada para a DM. A integração das equações de Newton explora a hipersuperfície de energia constante de um sistema ($E_{total} = E_{potencial} + E_{cinética} = \text{constante}$).

Porém, a maioria dos fenômenos naturais ocorre em condições nas quais o sistema está exposto a pressões externas e / ou a trocas de calor com o ambiente e a energia total do sistema não é mais conservada, fazendo-se necessário o uso de coleções estatísticas. A escolha da coleção estatística a ser usada depende de quais variáveis de estado devem ser mantidas fixas. Diferentes coleções estatísticas podem ser numericamente geradas. Desta forma, várias propriedades podem ser calculadas da média ou da flutuação destas quantidades sob a coleção estatística gerada.

2.1.5.9 Coleção estatística micro canônica NVE

A coleção estatística microcanônica NVE é obtida resolvendo-se a equação do movimento de Newton sem que haja variação de pressão ou temperatura. A energia do sistema é conservada, a transformação é **adiabática**. Porém devido aos erros de arredondamento e de truncamento durante o processo de integração, haverá sempre um desvio ou flutuação de energia. Esta coleção não é adequada para as fases de obtenção do equilíbrio das simulações, pois a temperatura que se deseja pode não ser atingida, pois não há troca de energia e, portanto a temperatura não pode ser controlada.

A coleção NVE é mais usada quando se deseja explorar o espaço conformacional da hipersuperfície de energia constante durante a fase de coleta de dados ou quando não se deseja a perturbação introduzida pelo acoplamento a um banho termostático ou pressostato externo.

2.1.5.10 Coleção estatística canônica NVT

As condições de **temperatura e volume constantes** durante a DM são obtidas a partir do acoplamento de um banho termostático e pela variação da pressão do sistema. Qualquer método de controle de temperatura pode ser usado, exceto o escalonamento direto de velocidades, pois não são geradas isotermas verdadeiras.

A coleção é NVT usada quando se quer pesquisar a conformação de modelos sem restrições de fronteiras, vácuo, e volume e pressão não são preocupações, mas mesmo quando usada com condições periódicas de fronteiras, se a pressão não é um fator significativo a coleção NVT proporciona uma trajetória menos sujeita a perturbações devido ao não acoplamento a um banho pressostático.

2.1.5.11 Coleção estatística isotérmica, isobárica NPT

A temperatura é controlada pelo acoplamento a um banho termostático e a pressão é controlada ao permitir a mudança das dimensões da célula amorfa unitária e ou seu formado, dependendo do método utilizado. Portanto é claro que esta coleção só pode ser aplicada quando as condições de periódicas de fronteiras estão definidas. Esta coleção é então comumente usada nas simulações nas quais a pressão e a massa específica são importantes, também pode ser usada para uma fase de obtenção do equilíbrio do sistema, antes da coleta de dados na qual normalmente a coleção NVE é usada por não acrescentar artificialmente variações de pressão e temperatura. Se durante uma DM sob a coleção estatística NPT produz-se altas pressões a partir de volumes experimentais, é preferível se usar a pressão experimental com parâmetro de simulação, pois pressões altas significam introduzir restrições de movimento aos átomos e, portanto diminuir a velocidade do processo de relaxamento do sistema.

2.1.5.12 Coleção estatística isobárica, isoentálpica NPH

A coleção NPH é semelhante à coleção NVE, na qual o tamanho da célula unitária pode variar, pois como a pressão será mantida constante, a entalpia também será mantida constante sem a necessidade de controle de temperatura.

2.1.5.13 Média sob a Coleção e Média no Tempo

Segundo **McQuarrie**, (1976), para condições de temperaturas suficientemente altas e sistemas com grandes número de partículas e especialmente no caso de macromoléculas onde os efeitos subatômicos são irrelevantes, a Equação de energia é aditiva e a estatística de Boltzmann é aplicável. Tal aproximação é possível, pois nestas condições existem muito mais estados quânticos disponíveis do que o número de partículas para ocupá-los.

2.1.5.14 Média sob a coleção estatística e Média no Tempo

Pelo postulado de **Gibbs** em **McQuarrie**, (1976) para coleções estatísticas o valor de uma propriedade mecânica pode ser calculado como a média de uma destas propriedades sobre todos os estados de energia consistentes com os parâmetros necessários para definir termodinamicamente o sistema. Corresponde ao valor macroscópico daquela propriedade, ou seja, a média da pressão sobre uma determinada coleção estatística corresponde à pressão do sistema macroscópico.

Sendo M_j o valor da propriedade no j -ésimo estado de energia compatível com as propriedades termodinâmicas que definem o sistema e P_j a função distribuição de probabilidades que uma partícula seja encontrada naquele estado de energia, então a média sobre a coleção estatística será dada por

$$\langle M \rangle = \sum_i P_i M_j.$$

2.1.6 Teoria das Coleções Estatísticas

A integração da equação de Newton permite determinar a trajetória de um sistema sobre uma hipersuperfície de energia constante, o cálculo de propriedades estruturais, energéticas, mecânicas, dinâmicas e de flutuações tem que ser feito através do acoplamento do sistema a uma coleção estatística adequada para o cálculo daquelas propriedades.

2.1.6.1 Média sob uma Coleção de Microestados.

Macroscopicamente um sistema fica completamente definido por um pequeno conjunto de parâmetros, independentemente de sua complexidade microscópica; do ponto de vista microscópico o mesmo sistema terá uma quantidade enorme de estados quânticos compatíveis termodinamicamente, com aquele conjunto de propriedades macroscópicas.

Pela mecânica quântica a probabilidade de que um sistema num momento t seja encontrado entre \bar{q}_j e $\bar{q}_j+d\bar{q}_j$ é dada por:

$$\psi(\bar{q}, t) * \psi(\bar{q}, t) \prod_{j=1}^{3N} d\bar{q}_j \quad (113)$$

na qual $\psi(\bar{q}, t)$ é a função de onda e \bar{q} é a coordenada generalizada de Lagrange, pois pelo Princípio de Heideberg a função de onda deve ser a descrição mais completa que se pode obter do sistema; como há a probabilidade do sistema ser encontrado em algum lugar no espaço pode-se escrever que:

$$\int \psi(\bar{q}, t) * \psi(\bar{q}, t) \prod_{j=1}^{3N} d\bar{q} = 1 \quad (114)$$

No estado estacionário a função de onda $\psi(\bar{q})$ define o sistema, e a equação de Schrödinger para o estado estacionário é escrita como:

$$H\psi(\bar{q}) = E\psi(\bar{q}) \quad (115)$$

na qual, segundo **Nosé**, (1984a), H é o operador Hamiltoniano e E é o escalar correspondente à energia do sistema;

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + E(\bar{q}) \quad (116)$$

na qual, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ e h é a constante de Planck.

O primeiro termo da Equação (116) diz respeito à energia cinética do sistema e o segundo termo a sua energia potencial, então H corresponde à energia total do sistema; dadas as condições de contorno do sistema e conhecida a Equação de H , é possível se determinar as autofunções ψ e os correspondentes autovalores E . A solução da equação de Schrödinger produz muitos autofunções e autovalores que a satisfazem, assim pode-se escrever que:

$$H\psi_j = E_j\psi_j \quad (117)$$

Para cada autovalor haverá mais de uma autofunção, diz-se então que o conjunto de soluções se degenera, e a isto se chama *degenerescência* do sistema. O número de estados degenerados num sistema esférico N dimensional pode ser calculado como:

$$\Phi(E) = \frac{1}{\Gamma(N+1)\Gamma(3N/2+1)} \left(\frac{2\pi m a^2 E}{h^2} \right)^{3N/2} \quad (118)$$

na qual, Γ é a função gama.

O número de estados com energia entre E e $E + \Delta E$ será dado por

$$\Omega(E, \Delta E) = \frac{1}{\Gamma(N+1)\Gamma(3N/2)} \left(\frac{2\pi m a^2 E}{h^2} \right)^{3N/2} E^{3N/2-1} \Delta E \quad (119)$$

Para um mol de partículas de massa 10^{-22} g à temperatura de 300 K contendo uma energia de $E = 3n/2 K_B T$ com uma variação de 1% de E , a ordem de grandeza de $\Omega(E, \Delta E) = O(10^N)$ que é um número extremamente grande, ou seja, para se calcular uma propriedade termodinâmica M observável seria necessário se conhecer o valor de M para cada um dos possíveis estados de energia quântica, da ordem de 10^N .

Postula-se que o valor da propriedade termodinâmica M pode ser calculado, levando-se em conta cada um dos estados quânticos de energia, tal que cada um destes estados possua o mesmo peso no cálculo da média correspondente ao valor macroscópico de M o que é representado por:

$$\langle M_{\Omega(E)} \rangle = \bar{M} \quad (120)$$

2.1.6.2 Conceito de Coleção

A um sistema macroscópico se atribui uma coleção de microsistemas A , sendo cada membro desta uma réplica perfeita do sistema macroscópico, sendo seu volume V , contendo N partículas e com energia E de tal forma que a coleção

contenha um Volume $A \times V$, $A \times N$ partículas e energia $A \times E$. Cada micro-sistema da coleção é também um sistema quântico-mecânico.

Assim, dados os valores de V e N do sistema sobre o qual atua um campo de força é possível se determinar os autovalores de energia E_j e o grau de degenerescência associado $\Omega(E_j)$. Embora cada membro da coleção seja uma réplica exata do sistema macroscópico, cada microestado não é necessariamente idêntico em nível atômico. Resta saber como cada microestado se distribui com respeito aos $\Omega(E_j)$ possíveis estados quânticos.

Nada diz que um estado seja mais importante que o outro, considera-se, pois, que cada um tenha o mesmo peso na determinação da média na Equação (131), resumindo-se o problema em se encontrar Equação da distribuição de probabilidades deste sistema.

2.1.6.3 Coleção Estatística Micro Canônica (NVT) = constantes

As variáveis termodinâmicas independentes da coleção estatística microcanônica são N , V e T ; cada membro da coleção está contido num invólucro de volume V , contendo N partículas, sendo impermeável à transferência de *partículas*, mas adiabático. A coleção toda é colocada em contato com um reservatório de calor à temperatura T . Após um tempo suficientemente longo para que cada membro da coleção esteja a mesma temperatura T , a coleção é termicamente isolada do meio externo. Notando-se que cada membro da coleção não está termicamente isolado. Quer-se contabilizar o número de modos que se pode distribuir cada um dos microestados entre os possíveis estados de energia, incluídas as $\Omega(E_j)$ vezes em que o estado de energia E_j se repete, a coleção pode ser assim descrita:

Número de Estados = $\{1, 2, 3, \dots, l\}$.

Energias Possíveis = $\{E_1, E_2, E_3, \dots, E_l\}$

Números de Ocupação = $\{a_1, a_2, a_3, \dots, a_l\}$

O número de ocupação a_j é o número do microsistema que ocupa um determinado estado de energia j .

$$\text{Balanço de Massa; } \sum a_j = A \quad (121)$$

$$\text{Balanço de Energia: } \sum a_j E_j = \varepsilon \quad (122)$$

O número de maneiras $W(a)$, em que A microestados podem ser arranjados em grupos $a_1, a_2, a_3, \dots, a_j$ é dado por:

$$W(a) = \frac{A!}{a_1! a_2! a_3! \dots a_j!} \quad (123)$$

Sendo $\frac{a_j}{A}$ a fração de membros da coleção que se encontram no E_j -ésimo estado de energia, P_j a probabilidade de se encontrar um microsistema no E_j -ésimo estado de energia é igual à média da fração com igual peso, assim pode-se escrever que:

$$P_j = \overline{\left(\frac{a_j}{A}\right)} = \frac{\overline{a_j}}{A} = \frac{1}{A} \frac{\sum_a W(a) a_j(a)}{\sum_a W(a)} \quad (124)$$

E sendo M_j o valor da propriedade termodinâmica M no j -ésimo estado de energia, pode-se escrever que:

$$\overline{M} = \sum M_j P_j \quad (125)$$

Pode-se demonstrar que a Equação (124) comporta-se como uma função delta em torno de seu valor médio para valores de A suficientemente altos e sendo a^* o ponto de máximo pode-se escrever:

$$\lim_{A \rightarrow \infty} P_j = \frac{1}{A} \frac{\sum_a W(a^*) a_j(a^*)}{\sum_a W(a^*)} = \frac{1}{A} \frac{W(a^*) a_j^*}{W(a^*)} = \frac{a^*}{A} \quad (126)$$

Assim bastará se conhecer o valor de \mathbf{a}^* para se avaliar a função distribuição, através do método de Lagrange de multiplicadores desconhecidos e diferenciando-se com relação à \mathbf{a}_j temos:

$$\frac{\partial}{\partial a_j} \left(\ln W(\mathbf{a}) - \alpha \sum_k a_k - \beta \sum_k a_k E_k \right) = 0 \quad (127)$$

obtendo-se

$$a_j^* = \exp(-(\alpha+1)) \exp(-\beta E_j) \quad (128)$$

e como

$$\sum a_j = A = \sum a_j^* \quad (129)$$

então

$$\exp(-(\alpha+1)) = \frac{1}{A} \exp(-\beta E_j) \quad (130)$$

e, portanto tem-se:

$$E(N, V, T) = \bar{E} = \sum_j E_j(N, V) \cdot P_j = \frac{\sum_j E_j(N, V) \exp(-\beta E_j(N, V))}{\sum_j \exp(-\beta E_j(N, V))} \quad (131)$$

Notar que o valor médio de \mathbf{E} sob a coleção canônica $(\mathbf{N}, \mathbf{V}, \mathbf{T})$ é função da temperatura, mas a energia do j -ésimo microestado \mathbf{E}_j não é função da temperatura, mas somente de \mathbf{N} e \mathbf{V} . Pode-se demonstrar que o fator

$\beta = \frac{1}{k_B T}$ onde k_B é a constante de Boltzmann, e o somatório no denominador da

Equação (131) é uma função de reparte os microestados da coleção canônica e, é chamada *função partição canônica*:

$$Q(N, V, T) = \sum \exp\left(\frac{-E_j(N, V)}{k_B T}\right) \quad (132)$$

2.1.6.4 Coleção Estatística Grão Canônica (μ, V, T) = constantes

Nesta coleção os microsistemas são permeáveis à transferência de *calor* e de *massa*. Portanto além de contabilizar o sistema por seu estado quântico o número de moléculas no sistema também deve ser especificado, de forma muito semelhante ao detalhado para a coleção micro canônica pode-se demonstrar para a coleção grão canônica que:

$$P_j(\mu, V, T) = \frac{a_{N_j}^*}{A} = \frac{\exp(-\beta E_j(V)) \exp(-\gamma N)}{\sum_N \sum_V \exp(-\beta E_j(V)) \exp(-\gamma N)} \quad (133)$$

na qual a função *partição* é:

$$\Xi = \sum_N \sum_V \exp(-\beta E_j(V)) \exp(-\gamma N) \quad (134)$$

e, portanto

$$E(V, T, \mu) = \bar{E} = \frac{1}{\Xi} \sum_N \sum_j E_{N_j}(V) \exp(-\beta E_j(V)) \exp(-\gamma N) \quad (135)$$

$$\text{com } \beta = \frac{1}{k_B T} \text{ e } \gamma = -\frac{\mu}{k_B T} \quad (136)$$

2.1.6.5 Coleção Estatística Isotérmica – Isobárica (N, P, T) = constantes.

Somente a *energia* e o *volume* dos microestados podem variar, assim a contabilização deverá ser sobre estas variáveis, de forma semelhante ao que foi feito na coleção grão canônica pode-se demonstrar que:

$$P_j(N, V, \delta) = \frac{a_{N_j}^*}{A} = \frac{\exp(-\beta E_{V_j}(N)) \exp(-\delta V)}{\sum_E \sum_V \exp(-\beta E_{V_j}(N)) \exp(-\delta V)} \quad (137)$$

na qual a *função partição*

$$\Delta = \sum_E \sum_V \exp(-\beta E_{V_j}(N)) \exp(-\delta V) \quad (138)$$

e, portanto

$$E(N, V, \delta) = \bar{E} = \frac{1}{\Delta} \sum_N \sum_V E_{Nj}(V) \exp(-\beta E_{Vj}(N)) \exp(-\delta V) \quad (139)$$

com

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \text{ e } \delta = \frac{P}{k_B T} \quad (140).$$

2.1.6.6 Coleção Estatística Micro Canônica (N, V, E) constantes

Nesta coleção o sistema *isolado* é igualmente provável de ser encontrado em qualquer um dos $\Omega(E)$ possíveis estados quânticos, assim a probabilidade será dada por:

$$P_j(N, V, \delta) = \frac{a_{Nj}^*}{A} = \frac{1}{\Omega(E)} \quad (141)$$

na qual $\Omega(E)$ é a *função partição* da coleção.

Tabela 2 - Sumário das Fórmulas para as Várias Coleções

Coleção Micro canônica	Coleção Canônica $Q(N, V, T)$
$\Omega(N, V, E) \quad S = k_B \ln \Omega$	$A = -k_B T \ln Q$
$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$	$dA = -SdT - pdV + \mu dN$
$\frac{1}{k_B T} = \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_{N, V}$	$S = k_B \ln Q + k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, V}$
$\frac{p}{k_B T} = \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} \right)_{N, E}$	$\mu = -k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N} \right)_{V, T}$
$\frac{\mu}{k_B T} = - \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial N} \right)_{V, E}$	$E = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, V}$

Coleção Canônica $Q(N, V, T)$	Coleção Grão Canônica $\Xi(V, T, \mu)$
$A = -k_B T \ln Q$	$pV = k_B T \ln \Xi$
$dA = -SdT - pdV + \mu dN$	$d(pV) = SdT + Nd\mu + pdV$
$S = k_B \ln Q + k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, V}$	$S = k \ln \Xi + k_B T \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial T} \right)_{V, \mu}$
$\mu = -k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N} \right)_{V, T}$	$N = kT \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{V, T}$
$E = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, V}$	$p = kT \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} \right)_{V, T} = kT \frac{\ln \Xi}{V}$

Coleção Isotérmica – Isobárica $\Delta(N, T, p)$
$G = -k_B T \ln \Delta$
$dG = -SdT + Vdp + \mu dN$
$S = k \ln \Delta + kT \left(\frac{\partial \ln \Delta}{\partial T} \right)_{N, p}$
$V = -kT \left(\frac{\partial \ln \Delta}{\partial p} \right)_{N, T}$
$\mu = -kT \left(\frac{\partial \ln \Delta}{\partial N} \right)_{T, p}$

2.1.6.7 Conexões entre as Coleções

A se fazer na Equação (131) o somatório sob os diferentes valores de *energia* ao invés de sob os vários estados de *degenerescência* podemos ter:

$$Q(N, V, T) = \sum_j \exp\left(\frac{-E_j(N, V)}{k_B T}\right) = \sum_E \Omega(N, V, E) \exp\left(\frac{-E(N, V)}{k_B T}\right) \quad (142)$$

que liga a coleção *micro canônica* com a coleção *canônica*. A coleção *grão canônica* pode ser vista como uma coleção de microsistemas canônicos em equilíbrio térmico entre si, mas com todos os possíveis valores de \mathbf{N} se somarmos a Equação:

$$\sum \sum a_{N_j} E_{N_j} = \mathcal{E} \quad (143)$$

Sobre j para \mathbf{N} fixo é possível escrever:

$$\Xi(V, T, \mu) = \sum_{\mathbf{N}} Q(N, V, T) \exp\left(\frac{\mu N}{k_B T}\right) \quad (144)$$

Está feita a ligação entre as **coleções *canônica e grão canônica***.

2.1.6.8 Flutuações

Como as propriedades mecânicas podem ser calculadas através da média sob uma coleção de microestados, é mais conveniente que corresponda às funções termodinâmicas de interesse. É fundamental então se avaliar a função distribuição destas propriedades em torno do valor de seu valor médio.

Para a coleção *canônica* \mathbf{N} , \mathbf{V} e \mathbf{T} estão fixos e somente \mathbf{E} e \mathbf{P} podem variar, havendo a flutuação da energia temos que a variância é dada por:

$$\sigma_E^2 = \overline{(E - \bar{E})^2} = \overline{E^2} - \bar{E}^2 \quad (145)$$

como

$$\overline{E^2} = \sum E_j^2 P_j \text{ e } P_j = \frac{\exp(-\beta E)}{Q(N, V, T)} \quad (146)$$

resulta que

$$\overline{E^2} = k_B T^2 \frac{\partial \overline{E}}{\partial T} + \overline{E}^2 \quad (147)$$

substituindo (145) em (147) temos que:

$$\sigma_E^2 = kT^2 \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{N, V} \quad (148)$$

Então lembrado que, $c_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{N, V}$ pode-se avaliar a grandeza relativa da

dispersão em torno da média escrevendo:

$$\frac{\sigma_E}{\overline{E}} = \frac{(k_B T^2 C_V)^{1/2}}{\overline{E}} \quad (149)$$

Avaliando-se a Equação (149) para o caso de gases ideais temos que:

$$\frac{\sigma_E}{\overline{E}} = \frac{(k_B T^2 O(Nk))^{1/2}}{O(NkT)} = O(N^{-1/2}) \quad (150)$$

O que mostra que a dispersão é extremamente menor com relação à média.

Pode-se demonstrar que a probabilidade $P(E)$ de se encontrar um valor E em particular numa coleção *canônica* é dada por uma distribuição Gaussiana dada por:

$$P(E) = P(\overline{E}) \exp\left(\frac{-(E - \overline{E})^2}{2k_B T^2 C_V} \right) \quad (151)$$

Semelhantemente para a coleção *grão canônica* a ordem de grandeza da flutuação relativa avaliada para gases ideais é $\frac{\sigma_N}{N} = O(N^{-1/2})$ e a probabilidade $P(N)$ é também uma distribuição Gaussiana.

No limite dos grandes números a probabilidade Gaussiana torna-se muito estreita e o somatório pode, para efeitos práticos, ser substituído pelo valor médio da função. Assim, as coleções são essencialmente equivalentes e a escolha de qual coleção usar será com base na conveniência matemática e nas equações de Maxwell.

Concluindo, é possível, através da DM, usando-se uma ou mais coleções, calcular o valor de uma grandeza termodinâmica observável através da média desta sob a coleção, uma vez que a dispersão desta é muito estreita. Assim, a reprodução das condições de uma coleção durante uma DM é essencial para o cálculo da grandeza termodinâmica em questão.

2.1.7 Esquemas de Controle de Temperatura e Pressão

2.1.7.1 Controle de Temperatura

Temperatura é uma variável de estado que especifica o estado termodinâmico do sistema, sendo um conceito fundamental na simulação DM., e esta variável macroscópica se relaciona microscopicamente com a energia cinética do sistema através da distribuição de probabilidade de Maxwell-Boltzmann.

Num sistema cartesiano as componentes x, y e z da velocidade seguem uma distribuição Gaussiana e, assim, as coordenadas iniciais de referência V_0 de velocidade para o início da integração da equação do movimento de Newton é obtida da Equação (164):

$$g(V_{x,y,z})dV_{x,y,z} = \left(\frac{m}{2\pi K_B T}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mV_{x,y,z}^2}{2K_B T}\right) dV_{x,y,z} \quad (153)$$

2.1.7.2 Cálculo da Temperatura

Pelo princípio da equipartição de energia os termos do Hamiltoniano que aparecem ao quadrado têm uma energia da forma $K_B T/2$ a ela associada. Para o momento p_i que aparece como $p_i^2/2m$ tem-se que:

$$\langle K \rangle = \sum_j^N \frac{p_j^2}{2m} = N \frac{K_B T}{2} \quad (154)$$

Embora a variável de estado T só tenha significado no estado de equilíbrio do sistema torna-se conveniente para fins de cálculo numérico a definição da função de temperatura cinética instantânea.

$$T_{inst} = 2 \frac{K_{inst}}{K_B T} \quad (155)$$

tal que a média das temperaturas instantâneas corresponde à temperatura termodinâmica T . Assim a temperatura é calculada a partir da energia cinética média e o número de graus de liberdade do sistema.

Para sistemas não periódicos a energia cinética total será dada por:

$$(3N-6) \frac{K_B T}{2} = \sum_{j=1}^N \frac{m_j V_j^2}{2} \quad (158)$$

na qual seis graus de liberdade são removidos pois, as componentes de translação e rotação do centro de massa da molécula não são relevantes. Para um sistema periódico somente a componente de translação não é relevante e, portanto se obtém:

$$(3N-3) \frac{K_B T}{2} = \sum_{j=1}^N \frac{m_j V_j^2}{2} \quad (159)$$

A temperatura do sistema durante a DM não se mantém constante, pois as estruturas, sujeitas à simulação, embora tenham passado por processos de minimização de energia de configuração da estrutura esta configuração corresponde certamente a um mínimo local sob a hipersuperfície de energia potencial e, portanto outras temperaturas podem ser possíveis, além disto a energia interna E é conservada, a energia potencial conformacional e de posição irão variar e, portanto a energia cinética também varia e conseqüentemente ocorrem variações de temperatura no processo de integração numérica.

Para manter a temperatura do sistema sob simulação, as velocidades calculadas têm que ser apropriadamente ajustadas, assim um mecanismo adequado de controle de temperatura deve reproduzir a coleção estatística correta, e, portanto a ocorrência de uma determinada configuração será determinada através da mecânica estatística clássica dentro dos limites termodinâmicos conforme descrito na seção 2.2.18, em harmonia com a função partição correspondente à coleção estatística sendo usada na simulação.

2.1.7.3 Tipos de Termostatos

Os termostatos são métodos numéricos para controle de temperatura.

2.1.7.4 Interpolação

Este método é usado para manter a temperatura constante, porém não é capaz de gerar uma coleção termodinâmica realista, pois suprime totalmente a flutuação natural do sistema. Assim normalmente só é usado para colocar o sistema na temperatura de equilíbrio e a partir deste ponto outro tipo de termostato deverá ser usado, na simulação. O método aumenta ou diminui a temperatura do sistema de forma eficiente, porém, sem levar em conta a capacidade do sistema em transferir energia entre os vários graus de liberdade da estrutura, que depende fundamentalmente da Equação de energia, dos parâmetros e da natureza dos

acoplamentos entre os modos de vibração, rotação e translação da estrutura, assim como do tamanho do sistema sendo simulado.

$$\left(\frac{V_i}{i-1}\right)^2 = \frac{T_{desejada}}{T_{real}} \quad (160)$$

2.1.7.5 Acoplamento ao Banho Térmico de Berendsen et al. (1984).

O método de Berendsen usa um diferencial de temperatura normalizado acoplado a um passo de tempo Δt , normalizado pelo tempo de relaxamento característico do sistema τ que então calcula um fator λ a ser multiplicado pela velocidade, dado por:

$$\lambda = \left(1 - \frac{\Delta t}{\tau} \frac{T_{inst} - T_{desejada}}{T_{inst}}\right)^{1/2} \quad (161)$$

para uma coleção estatística à temperatura constante o tempo de relaxamento é a variável de ajuste que é da ordem de 0,1 a 0,4 ps, ou é tomada para a maior frequência de oscilação presente na estrutura.

2.1.7.6 Termostato de Nosé - Hoover, (1984a, 1984b, 1991)

Neste método a coleção canônica é usada através do controle da temperatura, no qual as coordenadas e os *momenta* são levados em conta. Adicionando-se um grau de liberdade à Equação de energia na forma de uma massa fictícia Q , que representa a interação entre a estrutura com o banho térmico, as equações do movimento são solucionadas com a inclusão da massa Q numa coleção estatística canônica, tal que se o potencial atribuído a esta massa fictícia é correto uma coleção canônica será produzida para a estrutura real, sem a massa Q , sendo o Hamiltoniano do sistema dado por:

$$H^* = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \Phi(q) + Q/2\zeta^2 + gK_B T \ln S \quad (162)$$

na qual \mathbf{q} e \mathbf{p} são as coordenadas generalizadas de Laplace e os *momenta* associados, para o sistema expandido, Φ é o potencial associado a massa fictícia \mathbf{Q} , e ζ é o momentum de Sand. Assim as equações do movimento serão dadas por:

$$\frac{dq_j}{dt} = \frac{p_j}{m_j} \quad (163)$$

$$\frac{dq_j}{dt} = -\frac{d\Phi}{dq_j} - \zeta p_i \quad (164)$$

$$\frac{d\zeta}{dt} = \frac{\sum_j p_j^2 / m - gK_B T}{Q} \quad (165)$$

na qual g é o número de graus de liberdade. Se \mathbf{Q} for muito grande o sistema irá comporta-se como se estivesse em contato com um banho térmico muito grande a uma temperatura muito próxima da temperatura do sistema e, portanto sem troca térmica efetiva entre a estrutura e a massa fictícia \mathbf{Q} ; por outro lado se for muito pequena a freqüência do movimento harmônico a massa \mathbf{Q} será muito alta, forçando a redução do passo de integração.

2.1.7.7 Termostato de Andersen, (1983)

O sistema é acoplado a um grande banho termostático que está à temperatura que se deseja manter, um conjunto de partículas é escolhido de acordo com uma freqüência de colisão ν , e, através da distribuição de Poisson determina-se o momento em que uma partícula sofrerá colisão, sendo sua nova velocidade obtida da distribuição de Maxwell-Boltzmann, para a temperatura desejada somente uma é escolhida a cada iteração. Equação de Poisson:

$$P(t) = \nu \exp(-\nu \delta t) \quad (166)$$

a intensidade do acoplamento do sistema ao banho térmico é determinada pelo fator de colisão que é ajustado automaticamente para o tamanho do sistema na proporção de $N^{2/3}$, mas também pode ser ajustado manualmente.

2.1.7.8 Controle de Pressão e Tensão

A pressão representa uma força atuando sob uma determinada região do espaço, sob uma determinada área; atuam três componentes, duas paralelas e uma normal, um corpo pode ser decomposto num sistema cartesiano em três superfícies, assim a força por unidade de área que atua sob cada uma destas é totalmente definida por nove componentes, que produzem o tensor pressão \mathbf{P} :

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} P_{xx} & P_{xy} & P_{xz} \\ P_{yx} & P_{yy} & P_{yz} \\ P_{zx} & P_{zy} & P_{zz} \end{pmatrix} \quad (167)$$

as componentes fora da diagonal principal são devido às forças de arraste viscosas, e quando tais forças são inexistentes ou desprezíveis temos que:

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} P_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & P_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & P_{zz} \end{pmatrix} \quad (168)$$

No equilíbrio de um espaço isotrópico os elementos da diagonal principal se igualam e pode-se escrever que:

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} P & 0 & 0 \\ 0 & P & 0 \\ 0 & 0 & P \end{pmatrix} = P \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (169)$$

, na qual \mathbf{P} é uma quantidade escalar que coincide com a pressão hidrostática deste sistema. Os elementos da diagonal principal são chamados de pressão ou tensão, e os fora desta de tensão de cisalhamento.

2.1.7.9 Cálculo de Pressão

O cálculo da pressão na DM torna-se excessivamente complicado através do teorema do virial, devido à avaliação dos tensores associados à energia cinética e potencial.

$$P = \frac{2}{3V}(K + W) \quad (170)$$

o que leva a:

$$P = \frac{1}{V} \left[\sum_{j=1}^N m_j V_j V_j^T + \sum_{j=1}^N R_j f_j^T \right] \quad (171)$$

portanto o controle de pressão é feito pelo método de **Parrinello** - Rahman, (1981).

2.1.7.10 Pressostáto de Parrinello – Rahman (1981)

O Lagrangeano do sistema é modificado, introduzindo-se uma massa fictícia W junto ao termo de energia cinética. Outro termo relativo à realização de trabalho $P\Omega$ também é introduzido. A partir deste Lagrangeano modificado, as equações do movimento são derivadas. A célula que contém o sistema possui um volume e sua forma é modificada para ajustar a pressão desejada. No caso de um sistema isotrópico, é dado pela a pressão hidrostática que:

$$L = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N m_j \dot{s}_j G \dot{s}_j - \sum_{j=1}^N \sum_{i>j}^N \Phi(R_{ij}) + \frac{1}{2} W \text{Tr} \dot{h} \dot{h} - P\Omega \quad (172)$$

na qual $h = \{a, b, c\}$ são vetores da célula amorfa, $G = h \cdot h$, $R_i = h s_i$ e Φ é o potencial de interação e Ω o volume da célula. Quando existe aplicação de tensão temos que:

$$P\Omega = P(\Omega - \Omega_o) + \Omega_o \text{Tr}(s - P)\varepsilon \quad (173)$$

na qual ε é o tensor alongamento da célula e é dado por:

$$\varepsilon = 1/2 \begin{pmatrix} \cdot & -1 & \cdot & -1 \\ h_o & G h_o & & -1 \end{pmatrix} \quad (174)$$

O valor da massa fictícia W é calculado automaticamente, quanto menor for a taxa de variação do volume durante a dinâmica. Por outro lado, valores muito altos podem não permitir tempo suficiente para que ocorra o relaxamento da célula amorfa.

2.2 ESTADO DA ARTE

Após esta extensa revisão da literatura envolvida na simulação atomística no estado condensado e em particular em matrizes poliméricas, agravada pelo fato de ser a simulação de uma propriedade de não equilíbrio como o coeficiente de autodifusão faz-se necessário a contextualização clara do presente trabalho, com relação ao estado da arte.

As escala de tempo e de espaço envolvidas e presentes na simulação DM de não equilíbrio, são fatores determinantes na simulação atomística da difusão de moléculas em matrizes poliméricas.

Para tornar as simulações factíveis, estes fatores levam à simplificações que impõem restrições às teorias existentes, nomeadamente a TST e a FVT. Estas teorias permitem entender os fenômenos envolvidos, porém falham na predição das propriedades de difusão, isto é são qualitativamente adequadas, mas quantitativamente difíceis de serem resolvidas analiticamente.

Isto ocorre devido a limitações impostas dentro de aproximações destas teorias para superar o problema dos longos tempos de processamento numérico, quer pela questão de escalas de tempo e de tamanhos envolvidos, quer pela complexidade dos tensores ou das integrais envolvidas nas soluções das equações do fluxo difusivo envolvendo a participação da matriz polimérica, conforme discutido na revisão da literatura.

Como a TST e a FVT não são incompatíveis, e a simulação DM direta é independente desta ou daquela teoria na predição do coeficiente de autodifusão, este trabalho se debruça sobre a possibilidade de estabelecer um esquema hierarquizado de modelagem envolvendo a TST, a VFT e a DM e provavelmente a simulação de MC capaz de capturar os fenômenos em tais domínios de tempo e espaço tão diferentes como os presentes nos polímeros. Portanto, é razoável se esperar que a obtenção de um esquema de sucesso na predição de coeficientes de autodifusão em matrizes poliméricas, deva reunir mais do que uma teoria, assim como o acoplamento a técnicas de simulação em mesoescala, que é o objetivo deste trabalho.

3.0 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Simulação Atomística do Coeficiente de Autodifusão em Matrizes Poliméricas Vítreas

As membranas de poli – imidas (PI) são, de longe, as mais estudadas para separação de gases: **Paul et al. (1994)**, **Robeson et al. (1994)** e **Langsam (1996)**. Em particular, são importantes as PI derivadas do 2,2'-bis (3,4-dicaboxifenil) hexafluorpropano dianidrido (6FDA) que apresentam alta seletividade para os pares de gases O_2/N_2 e CO_2/CH_4 , apresentando alta resistência química e baixa taxa de decomposição térmica além de alta resistência mecânica, sendo, portanto, membranas de excepcionais qualidades para uso industrial.

As PI do 6FDA apresentam um excelente balanceamento entre permeabilidade e seletividade, o que estimulou o seu desenvolvimento nos últimos 10 anos. Em especial, no que diz respeito ao estudo das correlações entre suas propriedades e sua estrutura molecular **Li et al. (1996)**, **Mi et al. (1993)** e **Hirayama et al. (1996)**. A incorporação de grupos estruturais volumosos à cadeia polimérica principal de uma PI tende a favorecer a permeabilidade da matriz polimérica, enquanto a presença de estruturas que limitam a mobilidade de segmentos de cadeia tendem a favorecer a seletividade aos gases, papel este desempenhado pelas estruturas $>CH_2-(CF_3)_2$ aninhadas entre os volumosos anéis benzênicos nas PI do 6FDA, como se pode ver na estrutura da Figura 5.

Assim, estes polímeros são excelentes candidatos para estudos quantitativos de correlação entre estrutura e propriedades, QSPR “Quantitative Structure Properties Relationship”, bem como para estudo em nível atomístico através de simulação DM. A complexidade das correlações quantitativas entre as estruturas e, em especial, as propriedades de transporte ficam evidentes em **Kim et al. (1992)** e em **Tanaka et al. (1992)**. Portanto, embora não menos complexas, as simulações atomísticas podem trazer maior entendimento da relação entre estrutura e as propriedades de transporte em membranas amorfas não porosas (**Muller – Plathe (1994)**, **Gusev (1996)**, **Hofmann (2000a e 2000b)** e **Heuchel (2002)**).

Como fica evidente em **Hofmann (2002b)** e **Heuchel (2002)**, para uma série de PI, a etapa mais crítica na simulação atomística está na obtenção de uma célula amorfa da estrutura polimérica que seja realística, de forma a permitir reproduzir uma amostra real do polímero em estudo. As técnicas utilizadas por **Heuchel (2002)**, especificamente na preparação de células amorfas de PI, lograram ótimos resultados no adequado empacotamento das estruturas poliméricas, o que pode ser apreciado pelos resultados obtidos para os coeficientes de autodifusão, nomeadamente para as moléculas de O₂ e N₂ como penetrantes, através do uso da TST após Gusev e Suter, porém os valores obtidos para o CO₂ foram muito menores que os valores experimentais disponíveis. Heuchel e Hofmann atribuíram tais desvios às fortes interações de forças não ligadas existentes entre as cadeias poliméricas dos PI e a molécula de CO₂. O que, obviamente, viola a maior simplificação do modelo de Gusev e Suter na teoria da transição de estados, mas não a invalida de forma alguma. Esta simplificação foi explicitamente feita em **Gusev (1993)** para simplificar o cálculo da energia de Helmholtz a um somatório trivial de termos independentes da interação entre o penetrante e os átomos da matriz polimérica em sua posição de equilíbrio. Portanto, em princípio, é possível se levar em conta o movimento térmico de cada átomo da cadeia polimérica em separado, no qual as forças de interação são grandes o suficiente para não permitir tal aproximação, permanecendo a TST válida.

3.1.1 Construção das cadeias poliméricas de PI

As Figuras 5 a 8 apresentam as estruturas das PI que serão utilizados na simulação atomística.

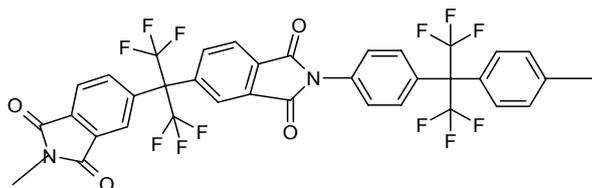


Figura 5 – BAAF: 2,2'- bis (3,4-dicarboxil fenil) hexafluoropropano dianidrido

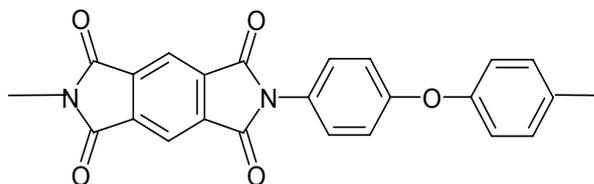


Figura 6– 6FDA-ODA: 2,2'-bis(3,4-dicarboxil fenil) hexafluoropropano dianidrido - 4,4'oxidianilina

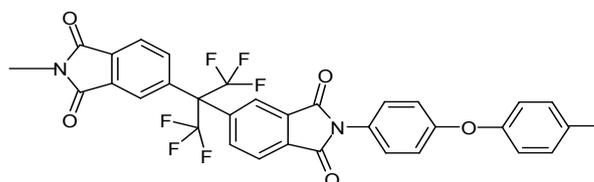


Figura 7– PDMA-ODA: dianidrido piromelítico - 4,4'oxidianilina

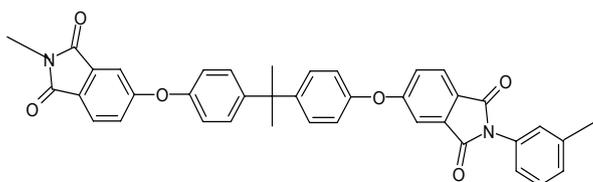


Figura 8– BA-2ODA: 2,2-bis(4-aminofenil)-propano – bis(4,4'oxidianilina)

A Tabela 3 apresenta as estruturas e propriedades físicas das poli - imidas que serão utilizadas no decorrer dos estudos de autodifusão.

Tabela 3 - Estrutura e propriedades físicas das poli - imidas selecionadas para estudo de autodifusão.

POLIIMIDAS		ρ , (g/cm ³) @ 298K	Tg, (K)
Nome			
BAAF	6FDA-BAAF 6FDA-6FpDA	1,47±0,01	584±12
6FDA-ODA	6FDA-ODA	1,43±0,005	572±11
PMDA-ODA	PMDA-ODA	1,40±0,01	622±75
BA-2ODA	BA-2ODA	1,41±0,01	580±20

Cada uma das quatro estruturas poliméricas de PI indicadas na Tabela 3 foi verificada quanto a sua estrutura e, uma vez validada, foi introduzida no módulo de construção de polímeros do pacote **MS Modeling** v 3.200 (2005) como unidade repetitiva. Cada uma das cadeias foi construída com 10 unidades repetitivas e inversão de simetria de 50%, concatenando as unidades repetitivas cabeça com cauda. Para cada uma das estruturas poliméricas assim obtidas, foi atribuído o campo de força COMPASS, e definidas as forças de atuação à distância, de Coulomb e van der Waals, usando o método de somatório com base em grupos

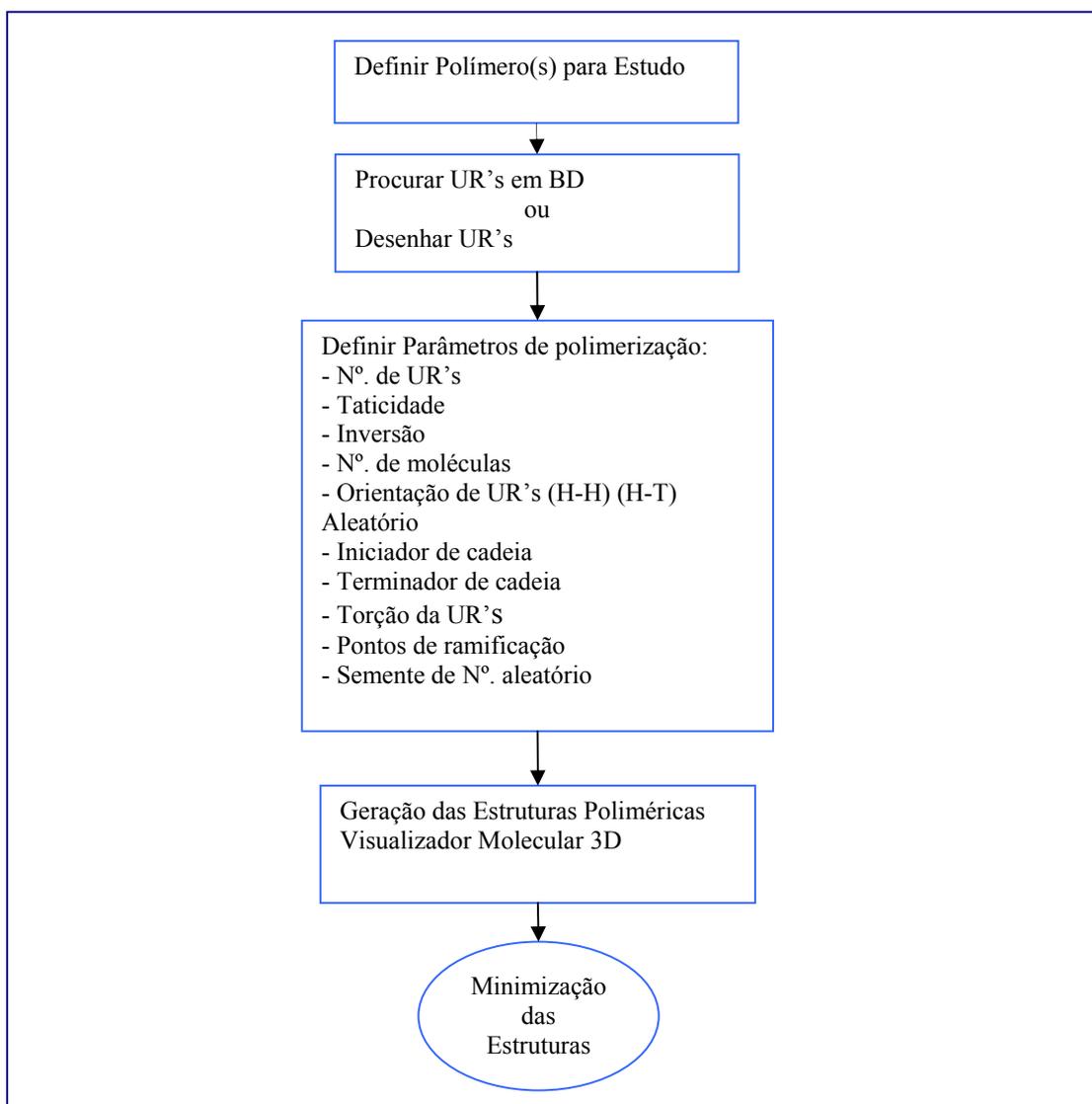
de carga e parâmetros para a rotina de minimização de energia potencial: distância de corte de 9,5 Å, linha de procura de 1,0 Å e largura de amortecimento de 0,5 Å.

O esquema de minimização escolhido foi o seguinte: iniciar com a rotina de passos descendentes para convergência até 1000 kcal/mol com linha de procura de 0,5, seguido da rotina de gradientes conjugados pelo método de Fletcher – Reeves, para a convergência até 10 kcal/mol com 0,5 de linha de procura, terminando com a rotina de Newton pelo método RFGS, convergência até 0,1 kcal/mol com 0,5 de linha de procura, sendo a matriz Hessiana calculada para o máximo de 200 átomos, limitando o processo de minimização para 10.000 iterações. Ao final de cada processo de minimização, os arquivos de saída foram verificados quanto aos critérios de convergência, especificamente a máxima derivada, aos principais componentes de energia potencial obtidos e aos mínimos locais.

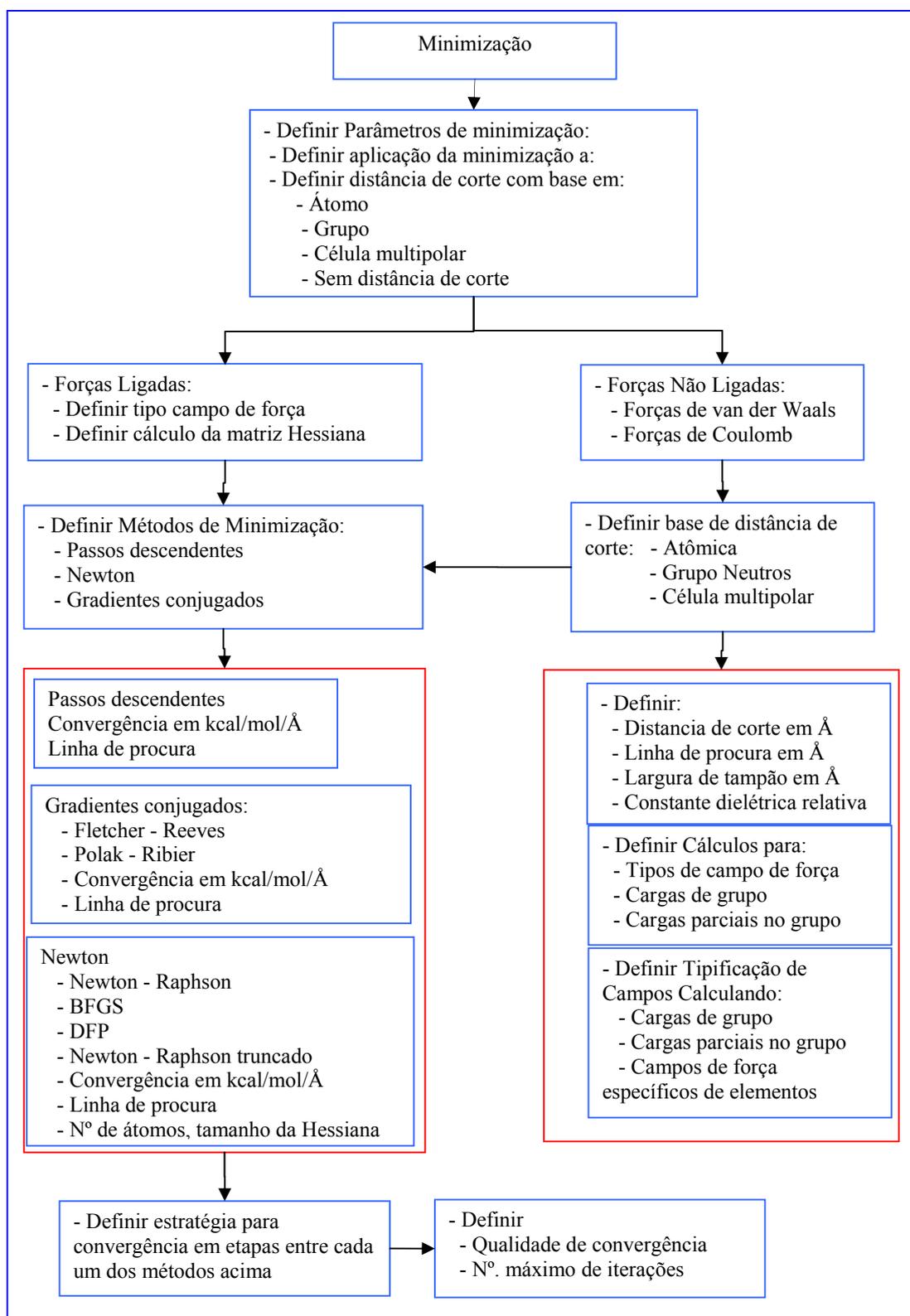
Após a convergência de cada uma das estruturas quanto ao mínimo local de energia potencial do campo de força, as estruturas foram submetidas a uma longa rotina de relaxamento, DM, utilizando a coleção estatística microcanônica NVE, para desvio máximo de energia de 5000 kcal/mol, à temperatura de 298K por um tempo de 50 ps e passos de 1fs. As estruturas poliméricas assim construídas foram utilizadas na preparação das células amorfas para a reprodução dos sistemas periódicos, de forma a refletir os efeitos de empacotamento das estruturas poliméricas reais.

3.1.1.1 Diagrama de blocos polimerização, minimização e dinâmica molecular

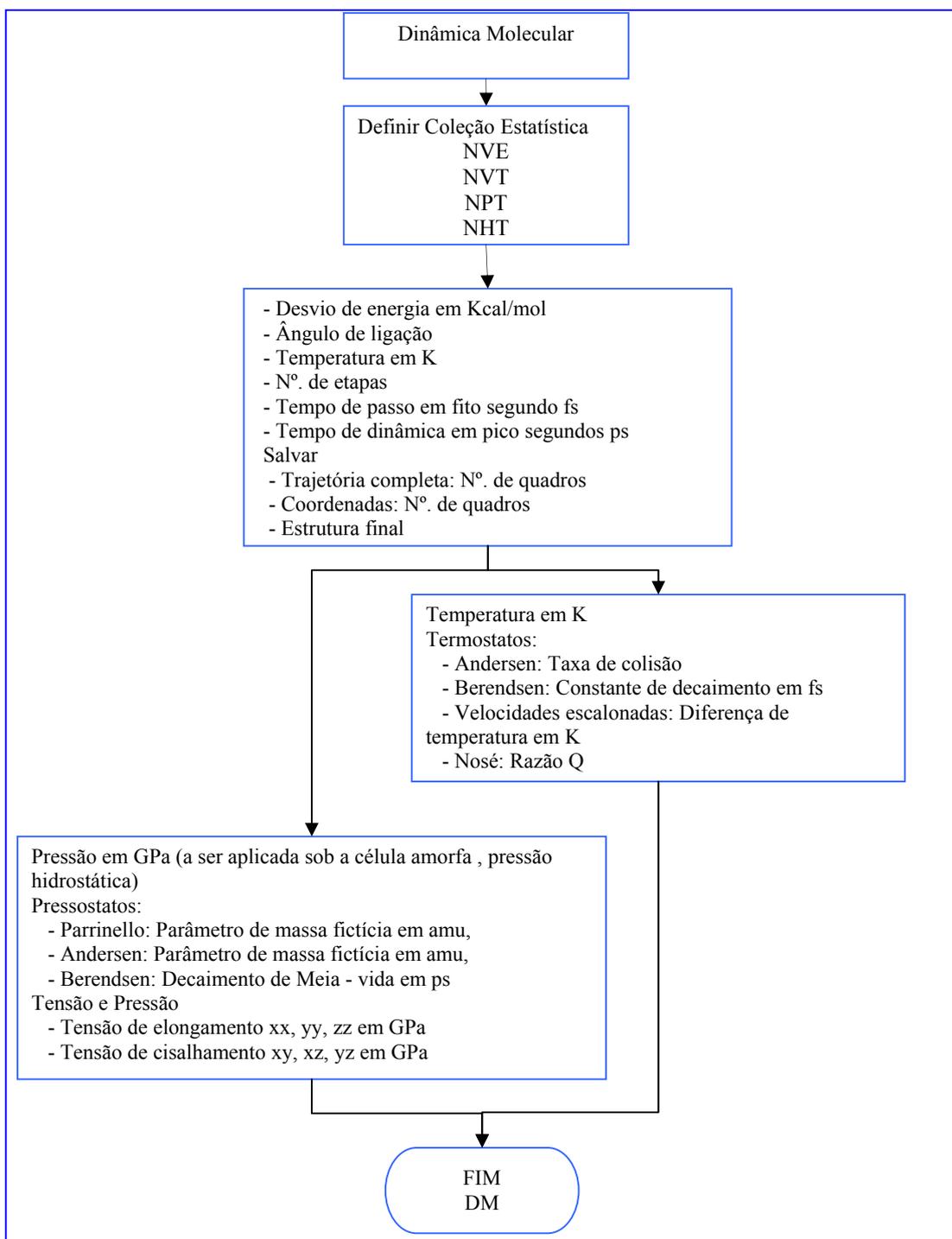
3.1.1.1-a Definição do polímero para estudo



3.1.1.1-b Minimização de estruturas moleculares e células amorfas



3.1.1.1-c Diagrama de blocos de dinâmica molecular.



3.1.2 Construção das estruturas de células amorfas.

Para cada uma das cadeias poliméricas construídas, conforme descrito na seção 3.1.1, foram preparadas de forma independente 5 células amorfas com o auxílio do módulo de construção de células amorfas do pacote **MS Modeling (2005)**. Cada célula contendo 50 moléculas à temperatura de 298K para uma massa específica final equivalente a 50% do valor experimental dos respectivos polímeros, o número de verificações de ligações foi ajustado para 2 “look ahead”, sendo adicionada uma única ligação química por etapa.

Devido à presença de anéis benzênicos nas estruturas poliméricas, foi utilizada a sub-rotina de verificação da não inserção de estruturas através dos anéis benzênicos, denominada catenação. A distância de corte com base em grupos de carga foi ajustada para 9,5 Å, linha de procura de 1,0 Å e largura de amortecimento de 0,5 Å.

Obtidas as células amorfas, cada uma delas foi submetida a uma rotina de minimização semelhante à descrita na seção 3.1.1, após o que, cada um dos arquivos de saída da rotina de minimização foi inspecionado de forma também semelhante à descrita na seção anterior.

Uma vez verificada a qualidade das células obtidas, estas foram submetidas a uma rotina de DM utilizando a coleção canônica NVT à temperatura de 298K com o termostato de Andersen com desvio de energia máximo de 5000 kcal/mol, até 75% da massa específica experimental, para um tempo de dinâmica de 50 ps e passo de iteração de 1 fs.

Ao término desta DM e verificado o atendimento da massa específica em torno de 75%, as células amorfas foram submetidas a nova rotina de DM, porém muito mais longa, 300 ps e passo de 1 fs, para se obter a equilibração das estruturas poliméricas dentro das células amorfas.

Cada uma das células assim obtida foi novamente inspecionada quanto à violação de catenação e, então, submetida a DM para atingir a massa específica experimental através da coleção isotérmica – isobárica NPT à temperatura de

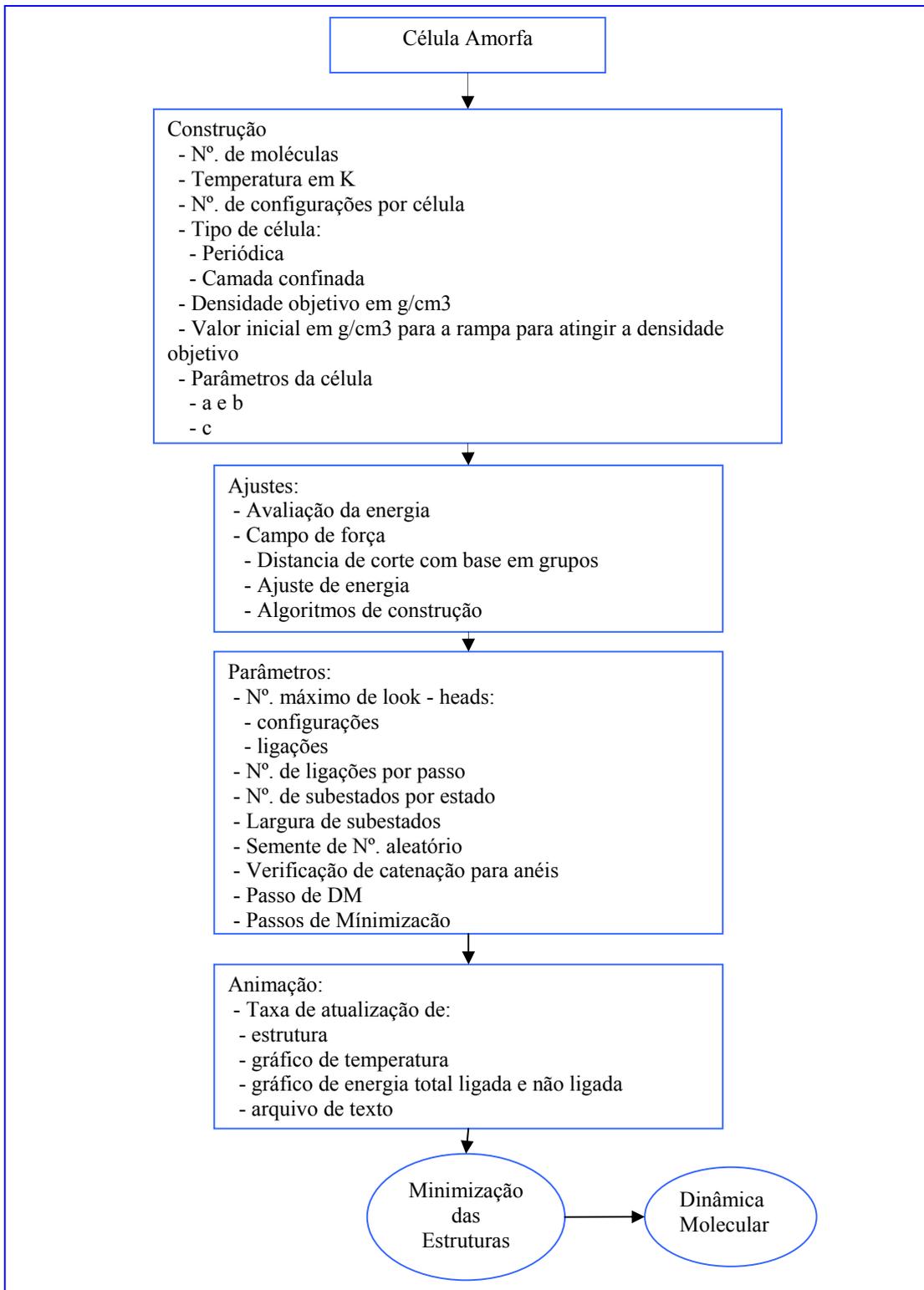
298K com o termostato de Andersen para taxa de colisão igual a 1 e pressão de 0,001 Mbar com o pressostato de Berendsen e taxa de decaimento igual a 0,1 ps.

Atingidas as respectivas massas específicas experimentais, cada célula foi submetida ao processo de têmpera à pressão constante com taxa de variação de temperatura de 10 K por 500 fs e patamares de temperatura constante de 5000 fs, desde a temperatura de 300 K até o máximo de 800 K e retornando a 300 K através da mesma taxa.

Após o tratamento térmico, as massas específicas foram novamente verificadas e sua estabilidade testada através de uma DM na coleção estatística NPT à pressão de 1 bar, não tendo havido variação de massa específica superior a 5,0% em relação as demais células amorfas para uma mesma poliimida.

As células amorfas foram finalmente submetidas a DM por um período de 300 ps e passo de 1 fs para relaxamento. As células assim obtidas foram novamente inspecionadas quanto à massa específica e catenação e utilizadas para a validação do modelo com relação à massa específica em função da temperatura e de sua capacidade de prever a temperatura de transição vítrea.

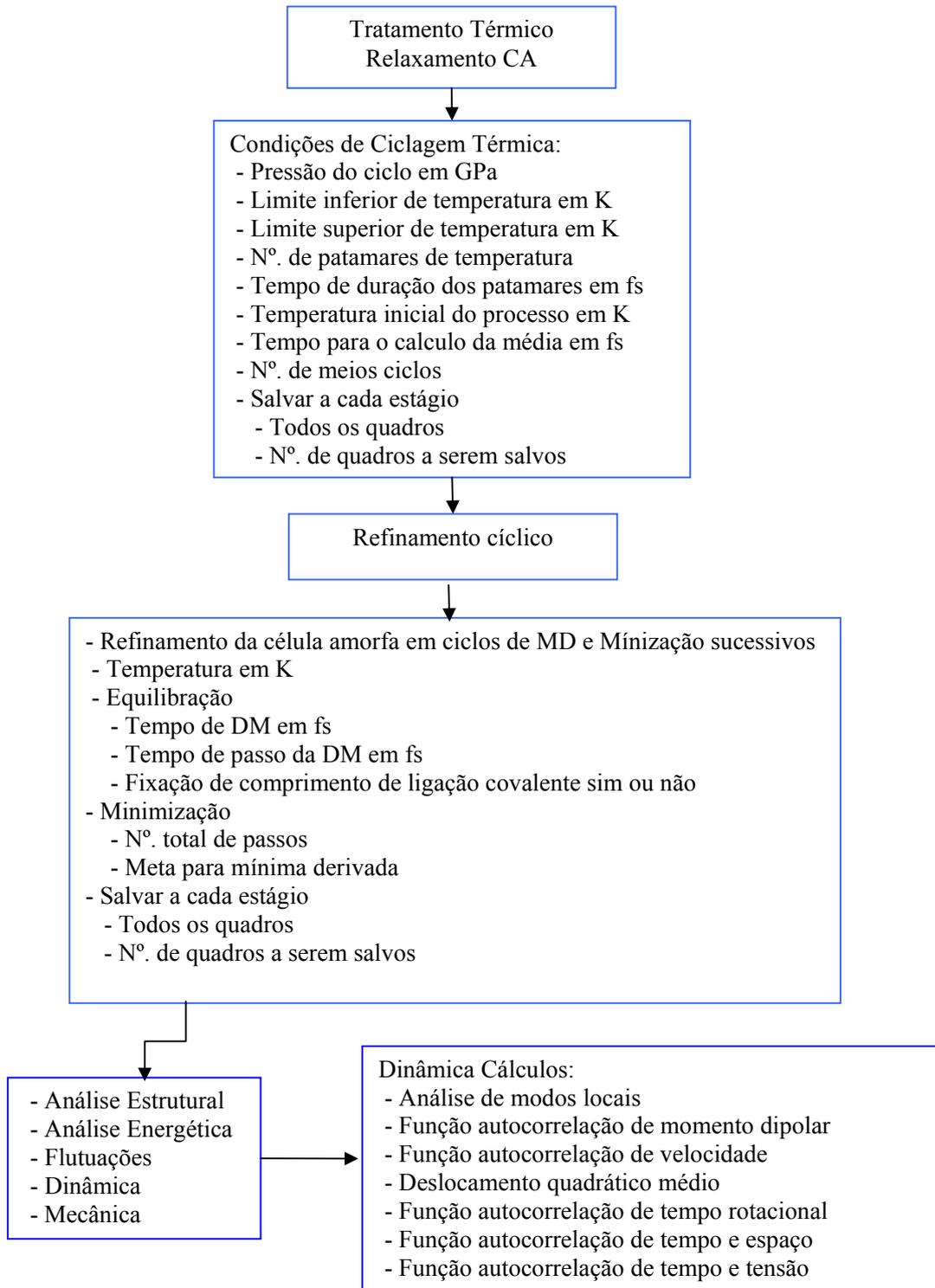
3.1.2.1 Diagrama de blocos de construção das células amorfas.



3.1.3 Validação dos modelos de células amorfas

Cada uma das 5 células de cada um dos polímeros foi submetida a um novo ciclo de tratamento térmico, agora na massa específica final, semelhante ao descrito na seção 3.1.2. Foi escrito um protocolo em Btcl para obter a massa específica em função da temperatura nas fases de aquecimento e arrefecimento, usadas para gerar as curvas de massa específica versus temperatura, e comparadas com as massas específicas experimentais, quando disponíveis, e com as previsões feitas através dos modelos de previsão de **van Krevelen (1990)** e **Bicerano (1996)**. As Figuras de 9 a 12 da seção 4.0, Resultados e Discussão, mostram as curvas de massa específica em função da temperatura para os polímeros BAAF, 6FDA-ODA, PDMA-ODA e BA-2ODA, respectivamente.

3.1.3.1 Diagrama de blocos tratamento térmico: Relaxamento da célula amorfa



3.1.4 Simulação DM para a obtenção dos coeficientes de autodifusão das moléculas penetrantes de O₂, N₂, e CO₂.

3.1.4.1 Método do acoplamento da simulação clássica DM com a teoria da transição de estados TST.

O método desenvolvido por **Gusev e Suter (1992, 1993)**, modificado com o desacoplamento dos movimentos das moléculas de penetrantes e os movimentos térmicos dos segmentos de cadeias, foi utilizado para a predição dos valores de coeficientes de autodifusão.

A estratégia do método consiste em utilizar o método de simulação MC para amostragem da hipersuperfície de energia livre de cada uma das células amorfas em torno de quadrantes predeterminados destas, quando pontos de sela de barreiras energéticas eram identificados. Uma rotina escrita em linguagem Btcl abria a rotina de simulação DM, que procurava dentre as possíveis trajetórias a mais próxima do ponto de sela, entre os estados, partindo de dois pontos de mínimos locais colocados entre o ponto de sela.

3.1.5 Simulação DM para obtenção dos coeficientes de autodifusão das moléculas penetrantes de H₂O e H₃CH₂COH

Os bons resultados obtidos com o método de TST modificado para a predição de coeficientes de autodifusão de gases, em especial de moléculas relativamente grandes como a de CO₂, levaram à tentativa de sua utilização com penetrantes maiores como a água e o etanol, sistema de grande interesse, na separação por membranas, nomeadamente no processo de pervaporação, no qual é pequena a disponibilidade de dados confiáveis de coeficientes de autodifusão para o sistema etanol – água.

3.1.5.1 Método do acoplamento da simulação clássica DM com a teoria da transição de estados TST.

A mesma metodologia descrita no item 3.1.4.1 foi utilizada.

Neste caso, entretanto, a dificuldade na obtenção de valores de coeficientes de autodifusão experimentais confiáveis para o vapor de água e etanol nas PI sob investigação para serem comparados com os resultados obtidos através da simulação DM e MC obrigou à utilização do método de predição desenvolvido por **Vrentas e Duda (1997, 1979)** e **Wang, (2001)** com base na teoria do volume livre apresentada na seção 2.1.2, cuja metodologia é apresentada a seguir, ao invés do uso de dados experimentais para verificação dos valores obtidos por simulação DM e MC.

3.1.5.2. Versão Preditiva do Coeficiente de Autodifusão de Vrentas e Duda baseada na Teoria do Volume Livre

Para se efetuar a predição do coeficiente de autodifusão por esta versão, é necessário o cálculo prévio dos parâmetros envolvidos no cálculo de volume livre como mostrado nos itens a seguir, em que aparecem as seguintes variáveis:

T_{gi} , T_{gj} - temperatura de transição vítrea dos componentes

γ , - parâmetro de compensação de contagem de volume livre por molécula

η_1 , η_2 - viscosidade do solvente e do polímero respectivamente

C_{12}^{WLF} , C_{22}^{WLF} - coeficientes da equação de WLF

K_{11} , K_{21} - parâmetros de volume-livre do solvente

K_{12} , K_{22} - parâmetros de volume-livre do polímero

V_1^* , V_2^* - volume livre molar crítico do solvente e do polímero respectivamente

A_1 - coeficiente de atividade química do solvente

ξ - fração de volume molar da unidade de salto do solvente com relação ao polímero

M_1, M_2 - massa molecular do solvente e do polímero respectivamente

\hat{V}_1, \hat{V}_2 - volume específico puro do solvente e do polímero respectivamente

\tilde{V}_c - volume molar crítico do penetrante

D_{o1} - fator pré-exponencial

3.1.5.2.1 Estimativa do Coeficiente de Interação de Flory - Huggings

A estimativa do coeficiente de interação de Flory – Huggings χ é feita através da Equação (174) que correlaciona o parâmetro de interação com os parâmetros de solubilidade, δ_z , tomando o volume da unidade repetitiva do polímero como o volume de referência.

$$\chi_{ij} = \left(\frac{V_{ref} (\delta_i - \delta_j)^2}{RT} \right) \quad (174)$$

Os parâmetros de solubilidade δ_z foram calculados através da simulação molecular, com o pacote MS Modeling v 3.200 (2005), através do módulo “Amorphous Cell \ Analysis \ Energetic \ Cohesive Energy Density”, uma vez que a célula amorfa do sistema, devidamente minimizada e relaxada, está disponível. Calcula-se, então, a energia potencial da hipersuperfície do sistema polímero–penetrante e compara-se com a energia potencial sem o penetrante. A energia resultante é a energia coercitiva do penetrante. Este procedimento permite calcular valores de parâmetro de solubilidade tão precisos quanto valores experimentais e melhores que os obtidos pelos métodos de van **Krevelen (1990)**, **Bicerano (1996)** e **MS Modeling v 3.200 (2005)**.

3.1.5.2.2 Estimativa do Volume Específico Molar do Polímero

O volume específico molar do polímero é calculado através do método de **van Krevelen, (1990)** ou, no caso de contribuição de grupos nos quais este método está baseado não esteja disponível, pelo método de **Bicerano (1996)**, uma vez que a estrutura química das unidades repetitivas é conhecida. O volume livre molar crítico \hat{V}_Z^* é o volume específico molar extrapolado para 0 K, ou obtido através do método de contribuição de grupos de **Sugden (1927)** ou **Biltz e Haward, (1970)**.

3.1.5.2.3 Cálculo dos parâmetros K_{ij}/γ ; K_{ji}/γ ; $K_{jj}-T_{gj}$ e $K_{ji}-T_{gi}$

O conjunto de parâmetros K_{ij}/γ ; K_{ji}/γ é calculado através da expressão de WLF, **Williams (1955)**, conhecendo-se a curva de viscosidade versus temperatura e usando-se a correlação de **Duda et al. (1982)** para o cálculo das constantes da equação de WLF.

$$\log \left(\frac{\eta_1(T)}{\eta_2(T_{g2})} \right) = \frac{-C_{12}^{WLF} (T - T_{g2})}{C_{22}^{WLF} - T_{g2} + T} \quad (175)$$

$$K_{22} = C_{22}^{WLF} \quad (176)$$

$$\frac{K_{12}}{\gamma} = \frac{\hat{V}_2^*}{2,303 \times C_{22}^{WLF} \times C_{12}^{WLF}} \quad (177)$$

O conjunto de parâmetros $K_{jj}-T_{gj}$; $K_{ji}-T_{gi}$ é obtido de forma semelhante, porém usando-se a equação de Doolittle (1951) para a viscosidade.

$$\ln \eta_1 = \ln A_1 + \frac{\left(\frac{\gamma \hat{V}_1^*}{K_{11}} \right)}{\left(K_{21} - T_{g1} \right) + T} \quad (178)$$

3.1.5.2.4 Cálculo do parâmetro ξ

O parâmetro ξ é dado pela Equação (179)

$$\xi = \frac{\hat{V}_1^* M_1}{\hat{V}_2^* M_2} \quad (179)$$

3.1.5.2.5 Cálculo do coeficiente D_{o1}

O fator pré-exponencial D_{o1} é dado pela Equação de Dullien, **Dullien, (1972)**:

$$\ln \left(\frac{0,124 \times 10^{-06} \tilde{V}_c^{2/3} / K_{11}}{\eta_1 M_1 \hat{V}_1} \right) = \ln D_{o1} - \frac{\gamma \hat{V}_1^* / K_{11}}{\left(K_{21} - T_{g1} \right) + T} \quad (180)$$

onde \tilde{V}_c é o volume molar crítico do penetrante, M_1 sua massa molecular, η_1 sua viscosidade e \hat{V}_1 seu volume específico puro.

Na Tabela 4, estão apresentados os parâmetros calculados associados à poli - imida BA-2ODA e, na Tabela 5, os parâmetros calculados associados aos penetrantes água e etanol.

Tabela 4 - Parâmetros de volume livre do polímero.

Polímero	$\frac{\Lambda^*}{V_2}$	$\frac{K_{12}}{\gamma}$	$K_{22} - T_{g,2}$
BA-2ODA	0,806	$6,9 \times 10^{-04}$	-510,2

Tabela 5 – Parâmetros de volume livre do penetrante.

Penetrantes	$\frac{\Lambda^*}{V_1}$	$\frac{K_{11}}{\gamma}$	$K_{21} - T_{g,1}$	D_{o1}	χ	ξ
Água	0,991	$0,32 \times 10^{03}$	112,2	$11,7 \times 10^{-04}$	0,043	0,125
Etanol	1,075	$2,21 \times 10^{03}$	-153,2	$8,6 \times 10^{-04}$	0,054	0,037

Reis et al. (2001) relatam que a versão preditiva do modelo de Vrentas e Duda é, ainda, um modelo qualitativo e sua maior qualidade no momento está na sua capacidade de permitir o ajuste dos parâmetros ξ e D_{o1} , obtidos experimentalmente em dispositivos tais como o desenvolvido por **Reis (2000)**.

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Validação dos modelos de células amorfas.

As células amorfas das PI, geradas conforme os procedimentos descritos no Capítulo 3.0 Materiais e Métodos, apresentaram uma correlação entre os dados experimentais e ou previstos, bem como os valores de massa específica obtidos através da simulação DM.

Além disto, a inflexão na curva de massa específica próxima à região de transição vítrea sugere uma possibilidade de transição de estados, como é possível verificar nas Figuras de 6 a 9, cujo resumo para a massa específica a 298 K e para a Tg está apresentado na Tabela 6.

Tabela 6 - Comparativo de Massa Específica à 298K e Temperatura de transição vítrea obtidas através de simulação DM e valores experimentais.

Poli-imida	Resultados	Massa específica, (g/cm ³) 298K	Tg, (K)
BAAF	Simulado	1,51±0,01	562±10
	Experimental	1,47±0,01	584±13
6FDA-ODA	Simulado	1,48±0,01	577±10
	Experimental	1,43±0,01	572±11
PMDA-ODA	Simulado	1,37±0,01	617±10
	Experimental	1,401±0,01	622±75
BA-2ODA	Simulado	1,43±0,01	567±10
	Experimental	1,41±0,01	580±20

As referências para os valores de massa específica e temperatura de transição vítrea experimentais são: BAAF **Coleman e Koros (1990)**, **Tanaka et al. (1992)**, **Zimmermann et al. (1998)**; 6FDA-ODA **Coleman e Koros (1990)**, **Tanaka et al. (1992)**, **Hirayama et al. (1996)**, **Yeom et al., (2000)**. **Matsumoto e Xu, (1993)**, **Mikawa, et al., (1999)**; PMDA-ODA **Tanaka et al. (1992)**, **Mi et al., (1993)**; BA-2ODA **Huang e Feng, (1992)**

Os valores da Tabela 6 foram extraídos das curvas de massa específica em função da temperatura, obtidas através de simulação DM das células amorfas para várias temperaturas para cada uma das 5 células independentemente preparadas para cada matriz polimérica de PI. Como a massa específica na literatura está restrita a uma dada faixa de temperatura, nem sempre coincidente com a gama de temperaturas e os intervalos adequados para a geração das Figuras 34 a 37, em alguns casos foram usados métodos de predição, **van Krevelen, (1990)** e **Bicerano, (1996)** e interpolação linear para os valores de massa específica.

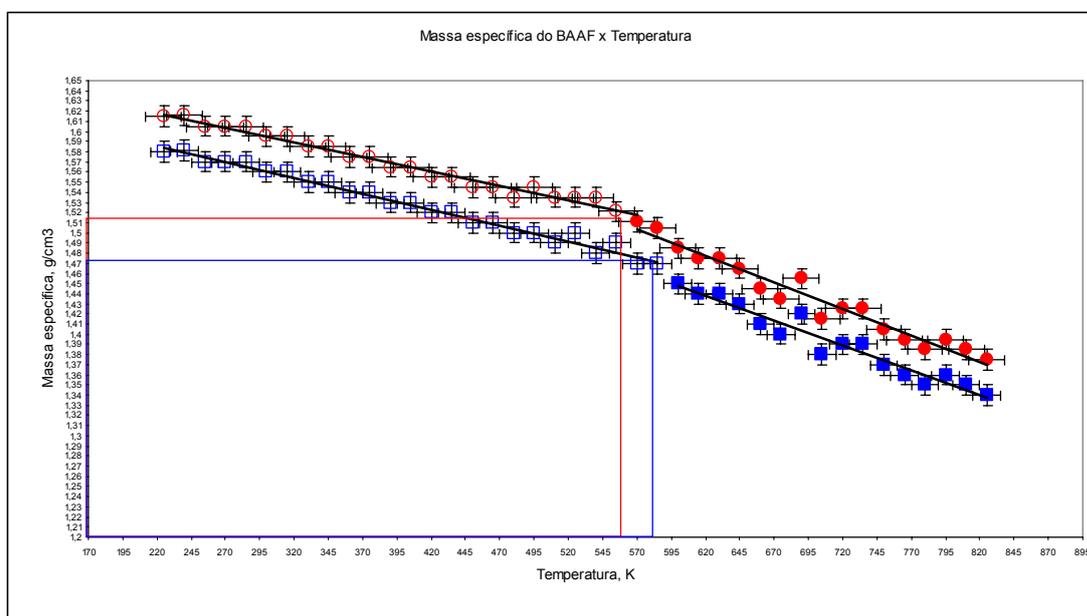


Figura 9– BAAF: curva de massa específica em função da temperatura, comparando os valores simulados com os valores experimentais.

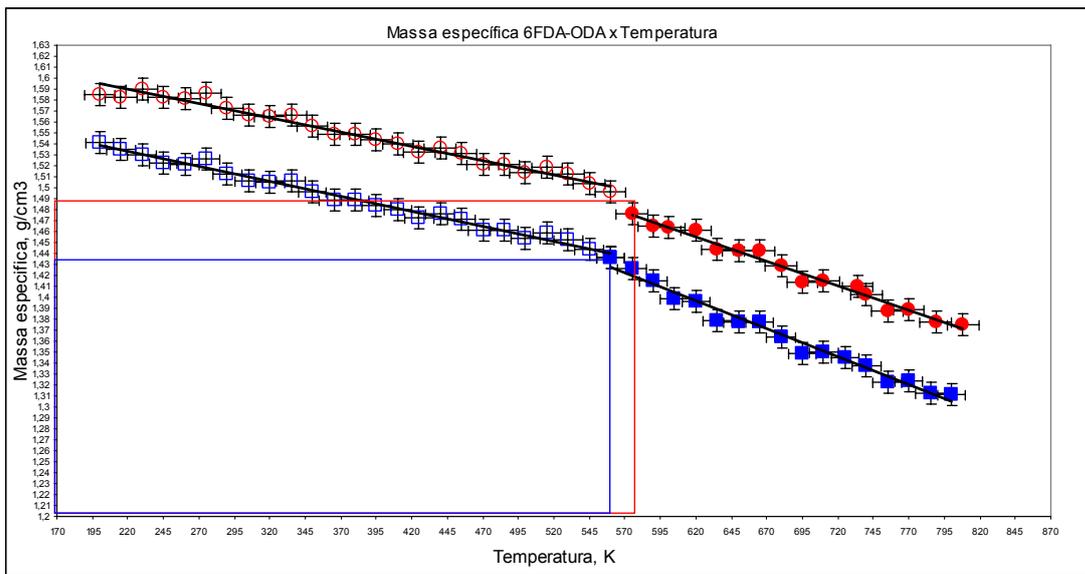


Figura 10 – 6FDA-ODA: curva de massa específica em função da temperatura, comparando os valores simulados com os valores experimentais.

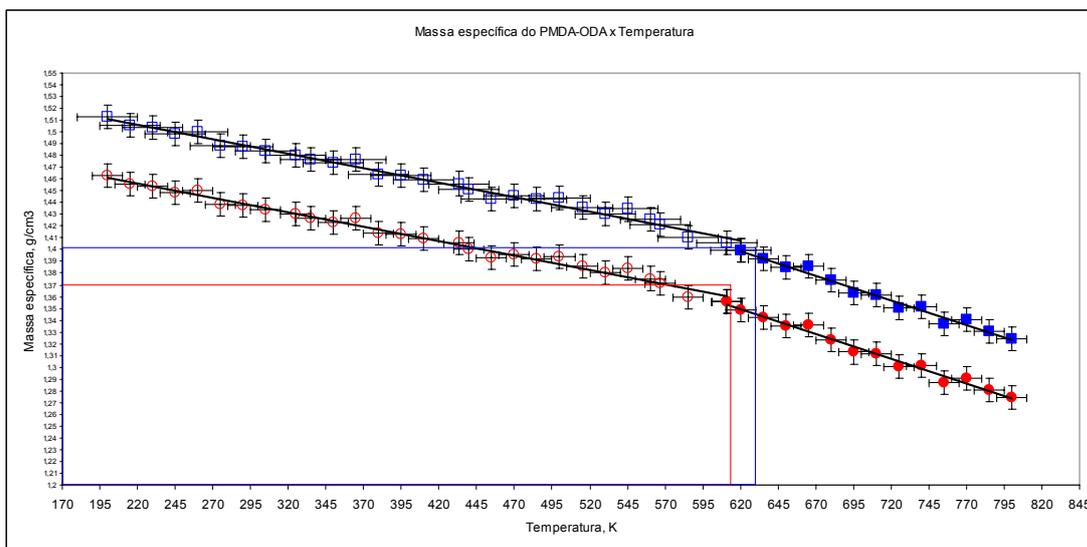


Figura 11– PMDA-ODA: curva de massa específica em função da temperatura, comparando os valores simulados com os valores experimentais.

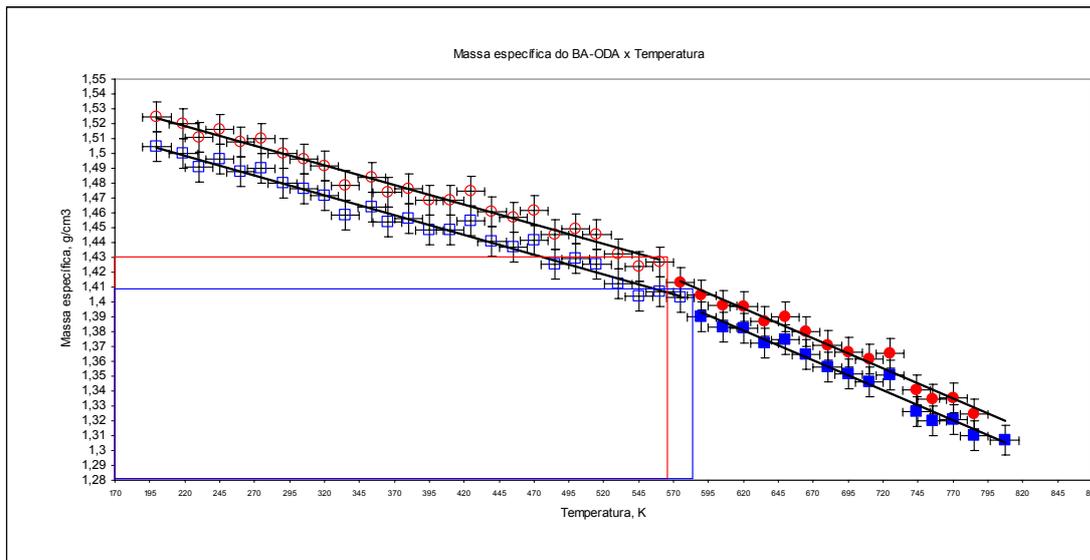


Figura 12 – BA-2ODA: curva de massa específica em função da temperatura, comparando os valores simulados \circ com os valores experimentais.

4.2 Simulação DM: Obtenção dos coeficientes de autodifusão das moléculas penetrantes de O_2 , N_2 , e CO_2 em matrizes poliméricas de PI

O método do acoplamento da simulação clássica DM com a teoria da transição de estados TST resultou na predição dos valores de coeficientes de difusão apresentados na Tabela 7, onde temos os valores de coeficientes de autodifusão em $(cm^2/s) \times 10^{-06}$ para cada uma das PI estudadas com os penetrantes oxigênio, nitrogênio e dióxido de carbono, na qual se observa os valores experimentais e os simulados através de DM, tomando em conta os erros associados aos métodos de obtenção dos valores.

Os valores simulados foram extraídos das curvas dqm da molécula penetrante de cada uma das matrizes poliméricas estudadas em função do tempo de simulação, t , conforme mostrado nas Figuras 13 a 24 para os penetrantes O_2 , N_2 e CO_2 , nas matrizes poliméricas de PI BAAF, 6FDA-ODA, PMDA-ODA e BA-2ODA, à temperatura de 298 K e pressão de 1 bar. Os pontos destas Figuras representam a média sobre 500 trajetórias de simulação independentes, 100 para cada uma das células amorfas independentemente geradas. Os dqm das

moléculas de cada um dos penetrantes estudados em (\AA^2) para cada uma das matrizes poliméricas das PI estudadas em função do tempo de simulação, em (ps) com escala log-log. A linha reta representa a Equação $dq_m = 6 D_o N a t$. para o regime de Einstein.

Tabela 7 – Comparativo entre os valores simulados e experimentais de coeficiente de autodifusão para O₂, N₂ e CO₂ em várias poli – imidas, PI

PI	Resultados	Coeficiente de Autodifusão, (cm ² /s) x 10 ⁻⁰⁶ .		
		O ₂	N ₂	CO ₂
BAAF	Simulado ⁽¹⁾	0,085±0,04	0,017±0,02	0,015±0,05
	Experimental ⁽²⁾	0,10±0,02	0,03±0,02	0,08±0,03
6FDA-ODA	Simulado	0,075±0,030	0,020±0,008	0,023±0,002
	Experimental	0,032±0,008	0,010±0,002	0,022±0,015
PMDA-ODA	Simulado	0,017±0,009	0,004±0,003	0,004±0,001
	Experimental	0,006±0,005	0,002±0,002	0,005±0,003
BA-2ODA	Simulado	0,021±0,005	0,015±0,005	0,005±0,005
	Experimental	0,025±0,002	0,010±0,002	0,008±0,002

(1) Os erros associados aos valores preditos são os valores da variância entre as 5 células amorfas independentes utilizadas nas simulações de DM.

(2) As referências para os valores de coeficientes de autodifusão experimentais são: BAAF **Coleman** e Koros (1990), **Tanaka** et al. (1992), **Zimmermann** et al. (1998); 6FDA-ODA **Coleman** e Koros (1990), **Tanaka** et al. (1992), **Hirayama** et al. (1996), **Yeom** et al., (2000). **Matsumoto** e Xu, (1993), **Mikawa**, et al., (1999); PMDA-ODA **Tanaka** et al. (1992), **Mi** et al., (1993); BA-2ODA **Huang** e **Feng**, (1992)

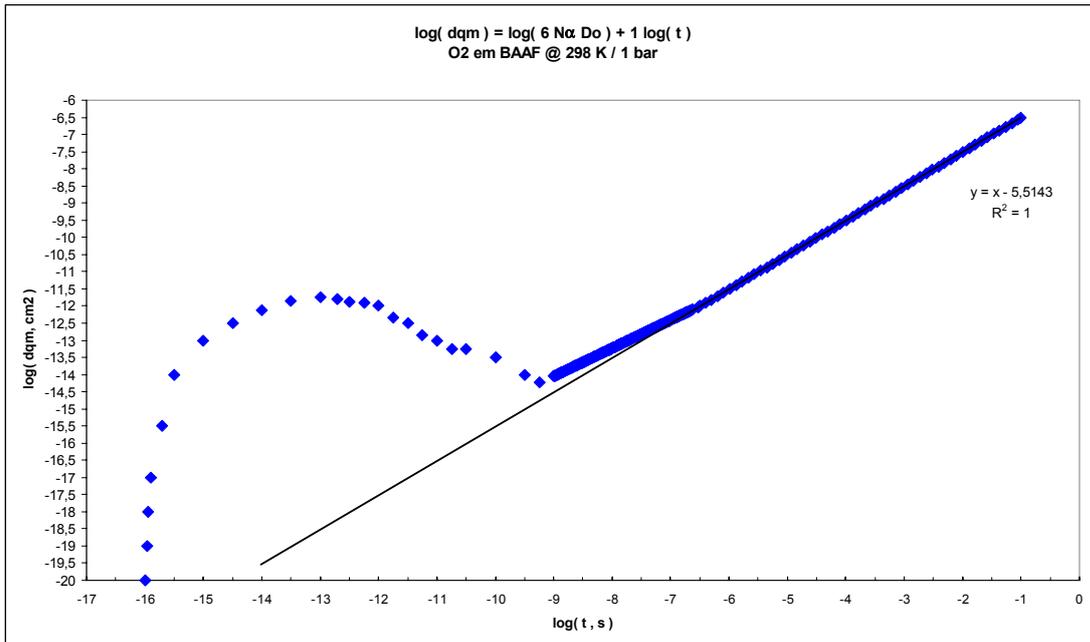


Figura 13 – Moléculas do penetrante O₂ na matriz polimérica de BAAF.

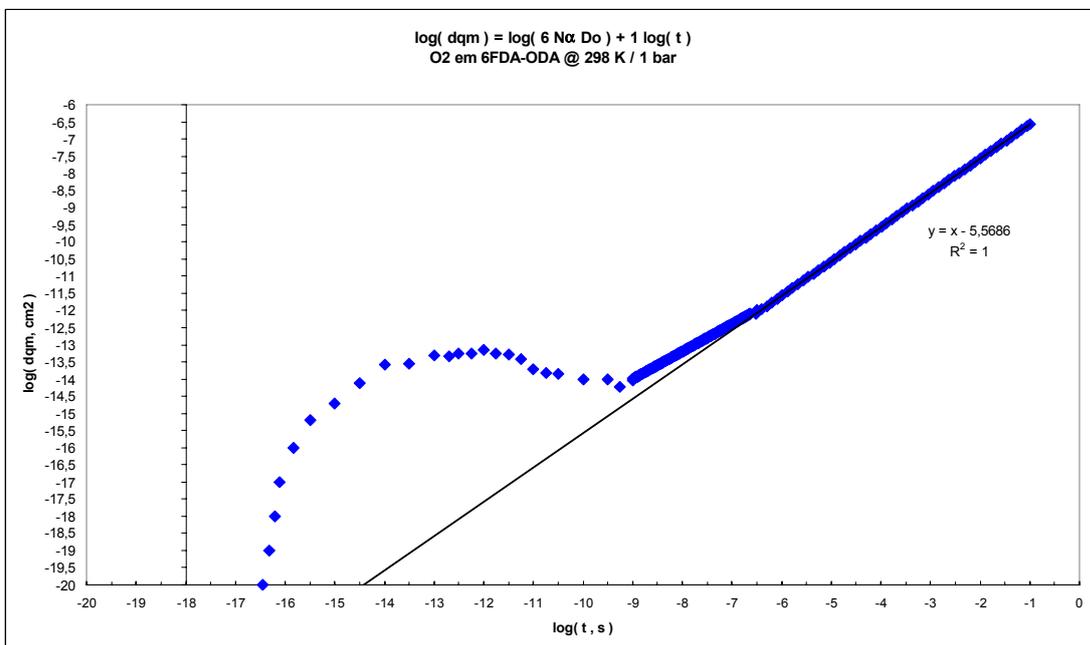


Figura 14 – Moléculas do penetrante O₂ na matriz polimérica de 6FDA-ODA.

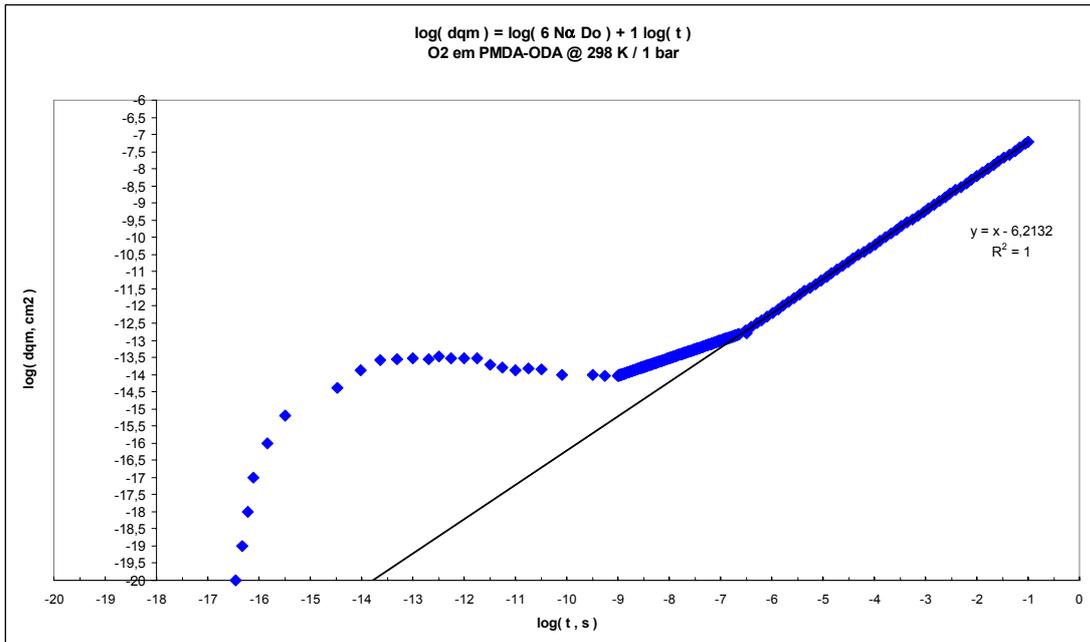


Figura 15 – Moléculas do penetrante O₂ na matriz polimérica de PMDA-ODA.

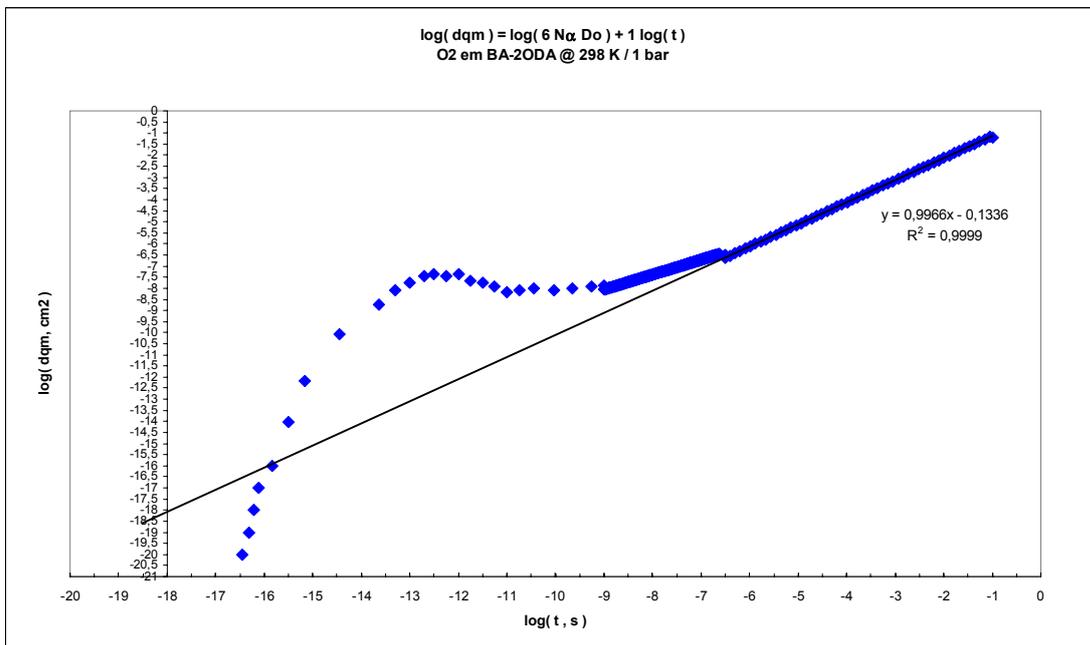


Figura 16 – Moléculas do penetrante O₂ na matriz polimérica de BA-2ODA.

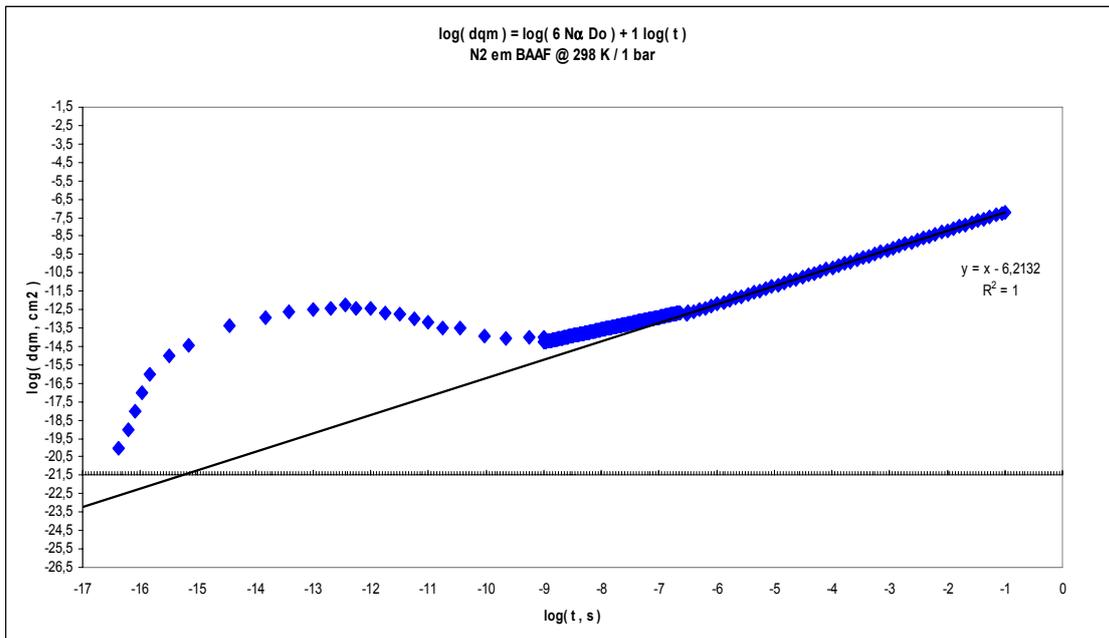


Figura 17 – Moléculas do penetrante N₂ na matriz polimérica de BAAF.

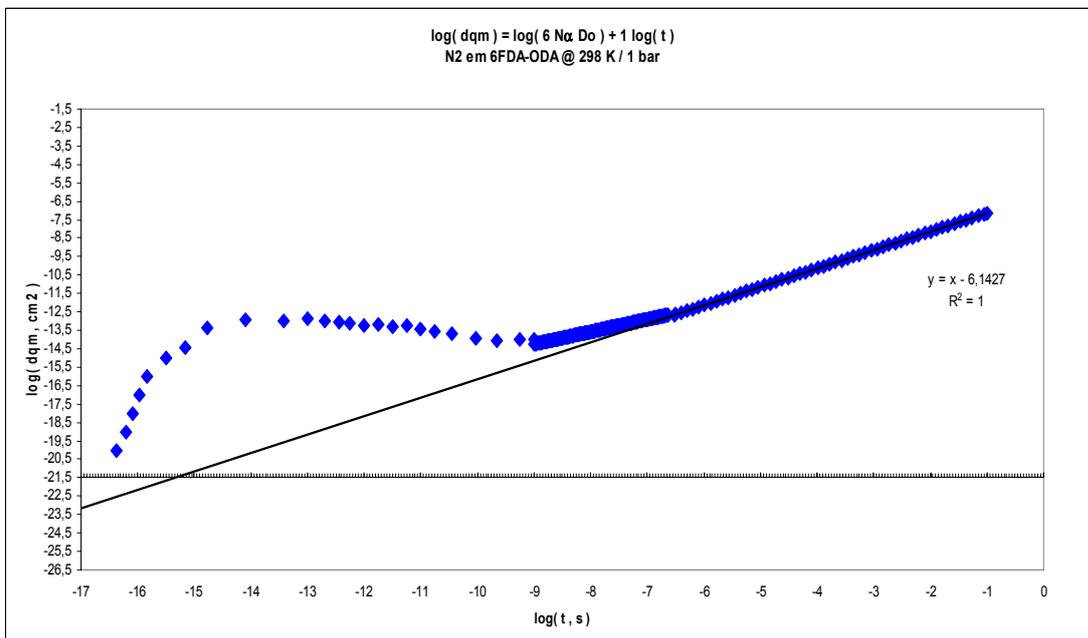


Figura 18 – Moléculas do penetrante N₂ na matriz polimérica de 6FDA-ODA.

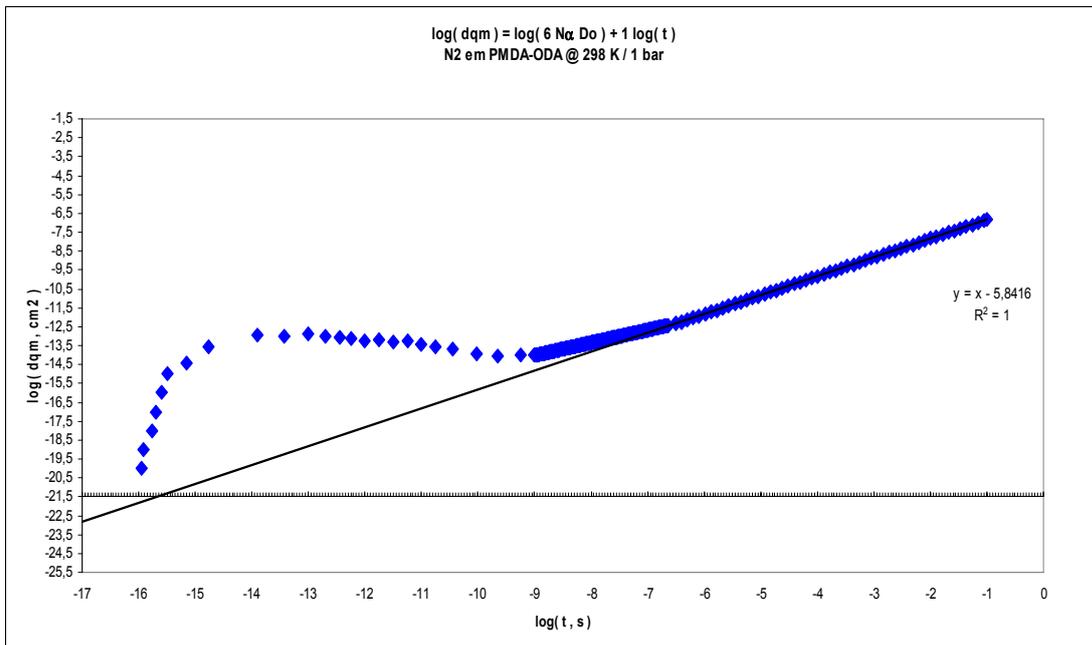


Figura 19 – Moléculas do penetrante N₂ na matriz polimérica de PMDA-ODA.

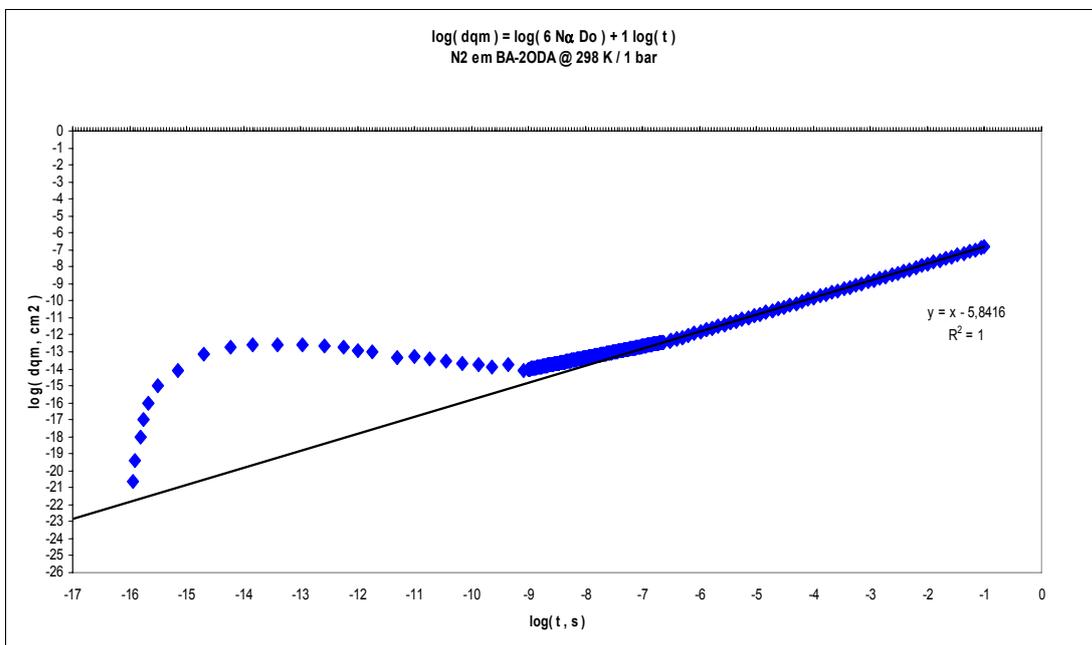


Figura 20 – Moléculas do penetrante N₂ na matriz polimérica de BA-2ODA

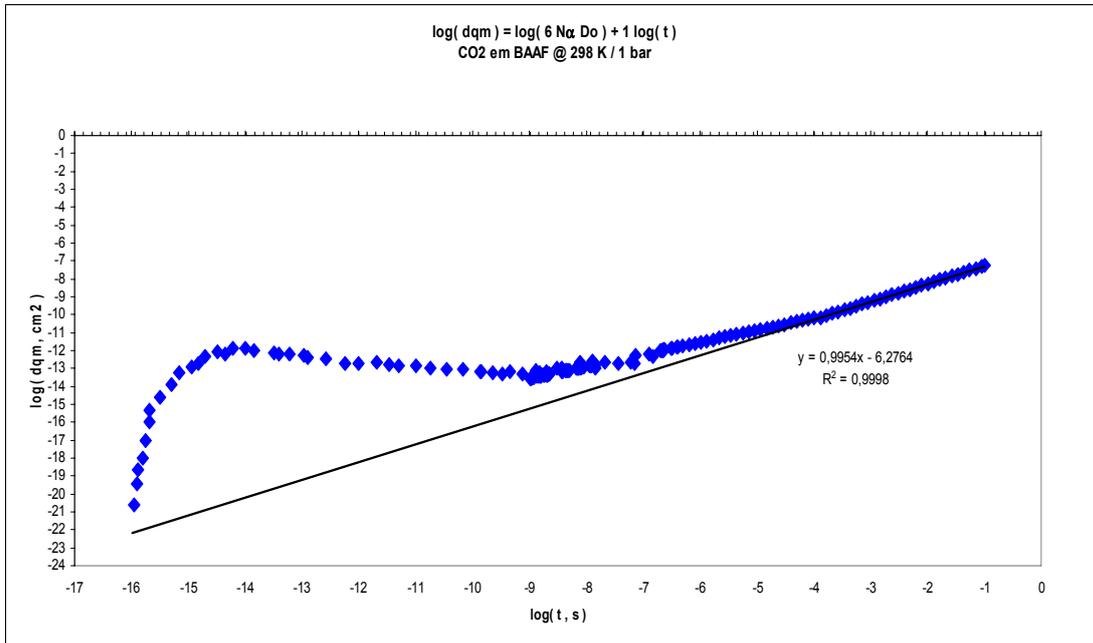


Figura 21 – Moléculas do penetrante CO₂ na matriz polimérica de BAAF.

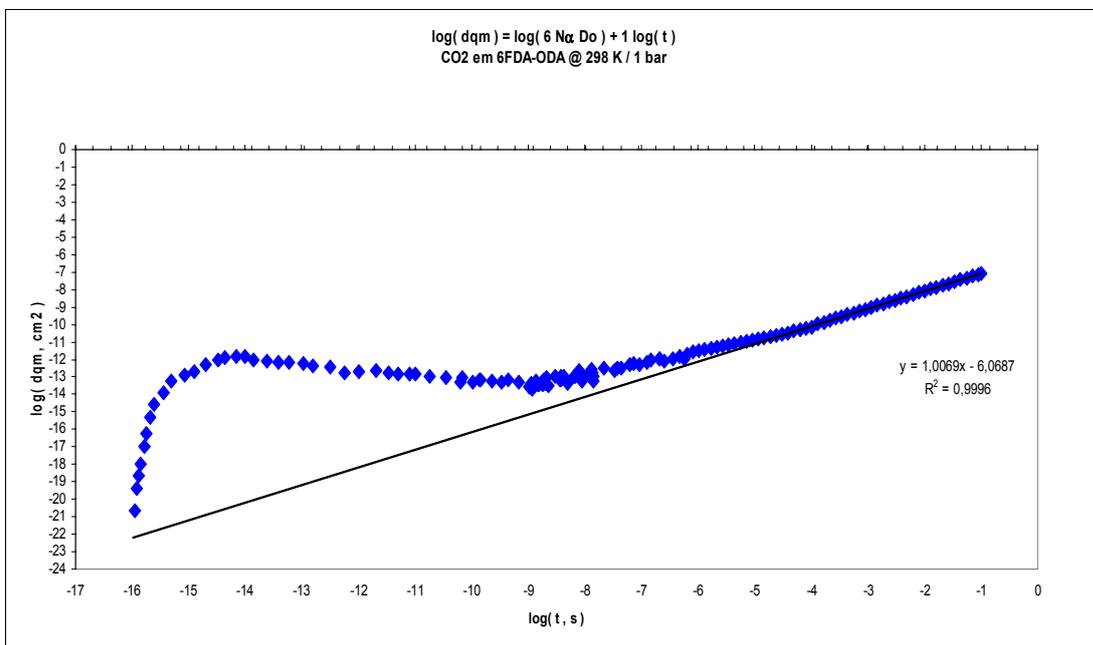


Figura 22 – Moléculas do penetrante CO₂ na matriz polimérica de 6FDA-ODA.

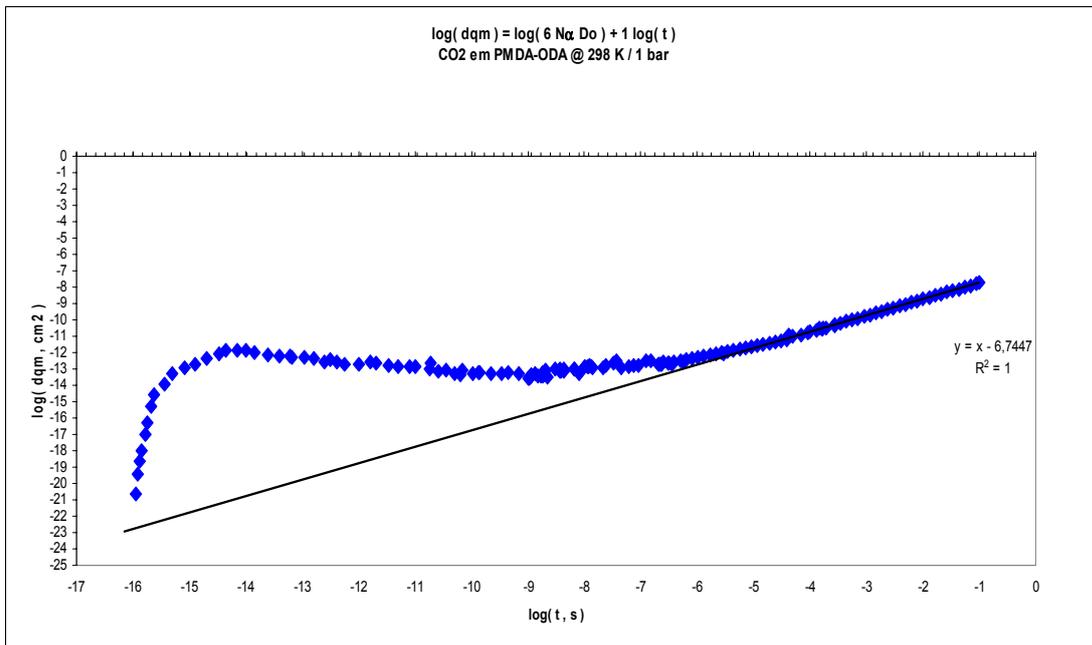


Figura 23– Moléculas do penetrante CO₂ na matriz polimérica de PMDA-ODA

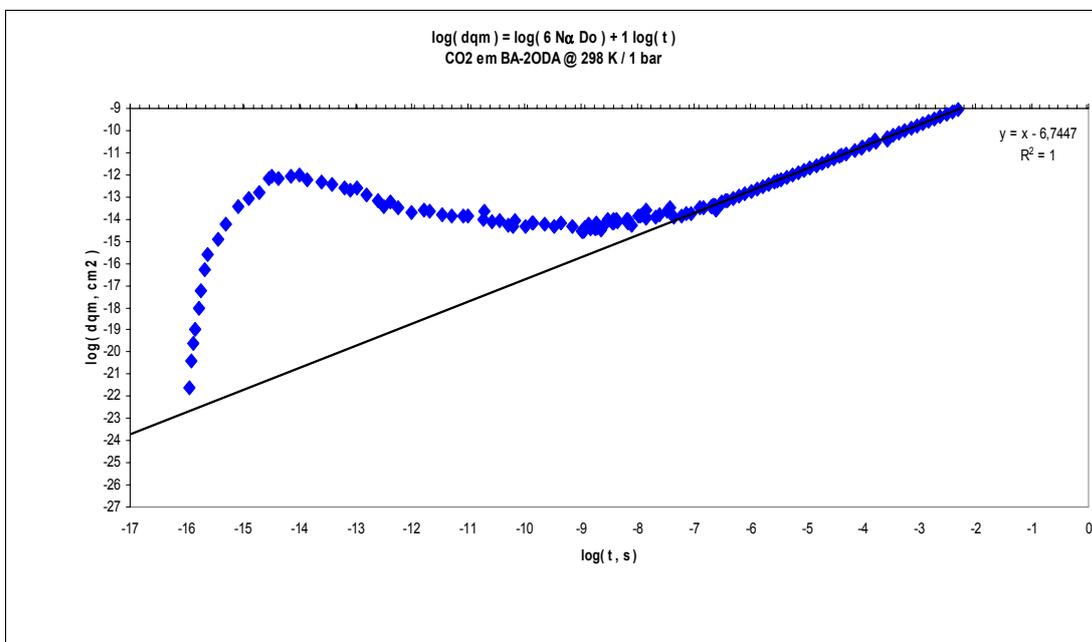


Figura 24 – Moléculas do penetrante CO₂ na matriz polimérica de BA-2ODA.

Em todas as Figuras, de 13 a 24, é possível apreciar a existência do regime anômalo e do regime quadrático antes que a curva convirja para uma reta no regime de Einstein; **Heuchel** e Hofmann (2002), utilizando o método da TST após Gusev e Suter, obtiveram valores de coeficientes de autodifusão cerca de duas ordens de grandeza maiores que os valores experimentais.

Os tempos de relaxamento das moléculas das PI são relativamente maiores que os tempos de relaxamento de outras matrizes, como as dos PDMS, PP – at, PE, PC e PIB, anteriormente estudadas com alguns destes penetrantes. Este fato leva a inferir-se que o método da TST de Gusev e Suter talvez não fosse adequado na predição de coeficientes de autodifusão de penetrantes grandes como o CO₂, quando comparados com os penetrantes usados por Gusev e Suter: He e O₂ em PIB e H₂, e N₂ em PC (Gusev e Suter, 1993 a, 1993b), conforme salientado por **Heuchel** e Hofmann, (2002)

Os resultados obtidos com a simulação clássica DM em acordo com a teoria da transição de estados TST na predição dos coeficientes de autodifusão de gases, em especial de moléculas relativamente grandes como a de CO₂, sugeriram que o método pudesse ser usado com penetrantes maiores como a água e o etanol no estado vapor, sistema de grande interesse na separação por membranas, nomeadamente no processo de pervaporação, no qual ainda é pequena a disponibilidade de dados confiáveis de coeficientes de autodifusão para o sistema etanol–água.

4.3 Simulação DM acoplada a simulação MC na obtenção dos coeficientes de autodifusão das moléculas penetrantes de etanol e água.

A Tabela 8 mostra os valores de coeficientes de autodifusão em (cm²/s) x 10⁻⁰³ para cada uma das PI para os penetrantes água e etanol, na qual se observam os valores preditos através da teoria do volume livre e os simulados através de DM, tomando em conta os erros associados aos métodos de obtenção dos valores.

Tabela 8 – Comparativo entre os valores simulados e calculados pela versão preditiva de Duda e Vrentas baseada na teoria do volume livre de coeficientes de autodifusão para a água e etanol à 1bar e 400K, em várias poli – imidas, PI.

PI	Resultados	Coeficiente de Difusão, (cm ² /s) x 10 ⁻⁰³	
		H ₂ O	CH ₃ CH ₂ OH
BAAF	Simulado	45±5	20±4
	Predição	50±5	25±5
6FDA-ODA	Simulado	10±3	4,0±0,5
	Predição	5±3	2,5±0,5
PMDA-ODA	Simulado	2±0,7	0,8±0,1
	Predição	1±0,5	0,6±0,05
BA-2ODA	Simulado	1,1±0,5	2,4±0,5
	Predição	0,8±0,2	2,0±0,2

Os valores da Tabela 8 foram extraídos das curvas de dqm , (Å²), das moléculas penetrantes em matriz de PI em função do tempo de simulação, t, (ps).

As Figuras de 25 até 32 são o resultado das simulações DM acoplada a MC para os penetrantes H₂O e Etanol (EtOH), nas matrizes de PI: BAAF, 6FDA-ODA, PMDA-ODA e BA-2ODA, corrigidos para a temperatura de 298K e 1 bar. Os pontos destas figuras representam a média sobre as 500 trajetórias distintas de simulação independentes, 100 para cada uma das células amorfas independentemente geradas.

Comportamentos semelhantes aos dos penetrantes O₂, N₂, e CO₂ podem ser apreciados também para o vapor de H₂O e de EtOH nas mesmas matrizes de PI. Devido ao tamanho relativo e à polaridade das moléculas de H₂O e de EtOH, seria de se esperar que ocorressem algumas complicações na simulação DM.

Porém, por outro lado, sua baixa concentração na matriz polimérica pode ter contribuído favoravelmente para a obtenção de curvas de difusão como as aqui obtidas.

Como uma primeira tentativa de utilização das moléculas de H₂O e de EtOH em simulação DM, já seria satisfatório se apenas as curvas de difusão fossem obtidas, porém os valores preditos através da teoria do volume livre de Vrentas e Duda são da mesma ordem de grandeza dos valores extraídos das curvas de uma simulação atomística.

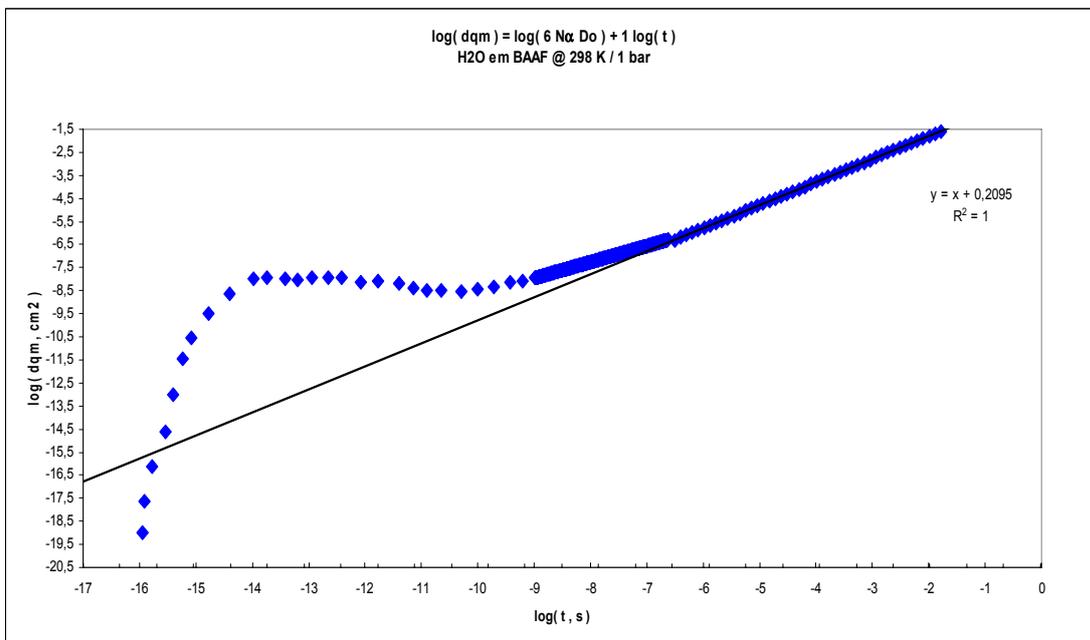


Figura 25 – Moléculas do penetrante H₂O na matriz polimérica de BAAF.

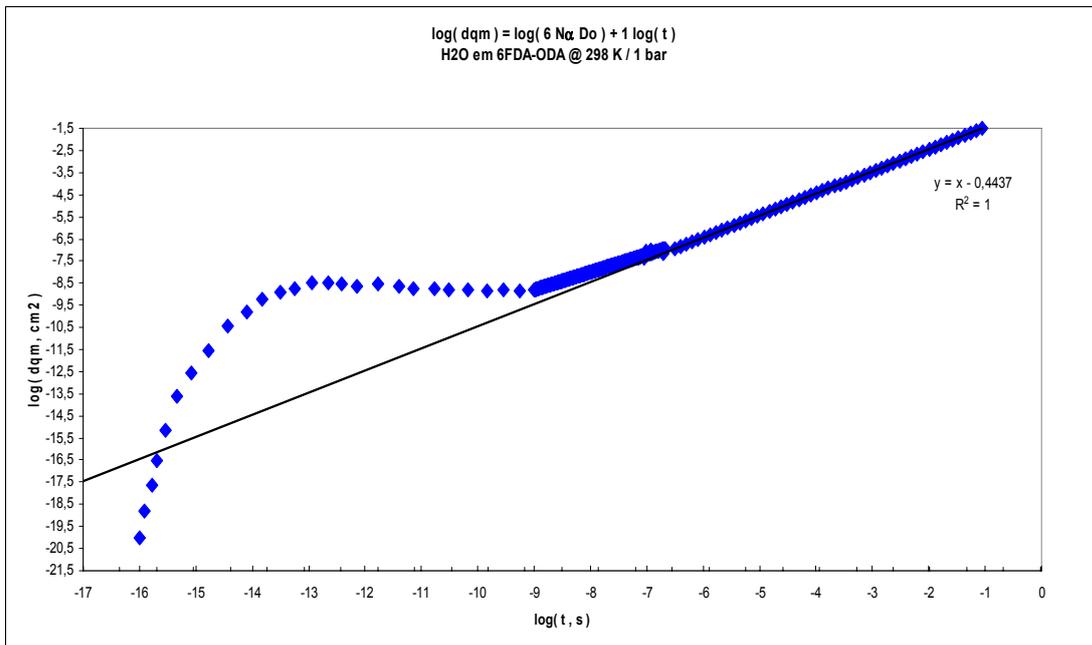


Figura 26 – Moléculas do penetrante H₂O na matriz polimérica de 6FDA-ODA.

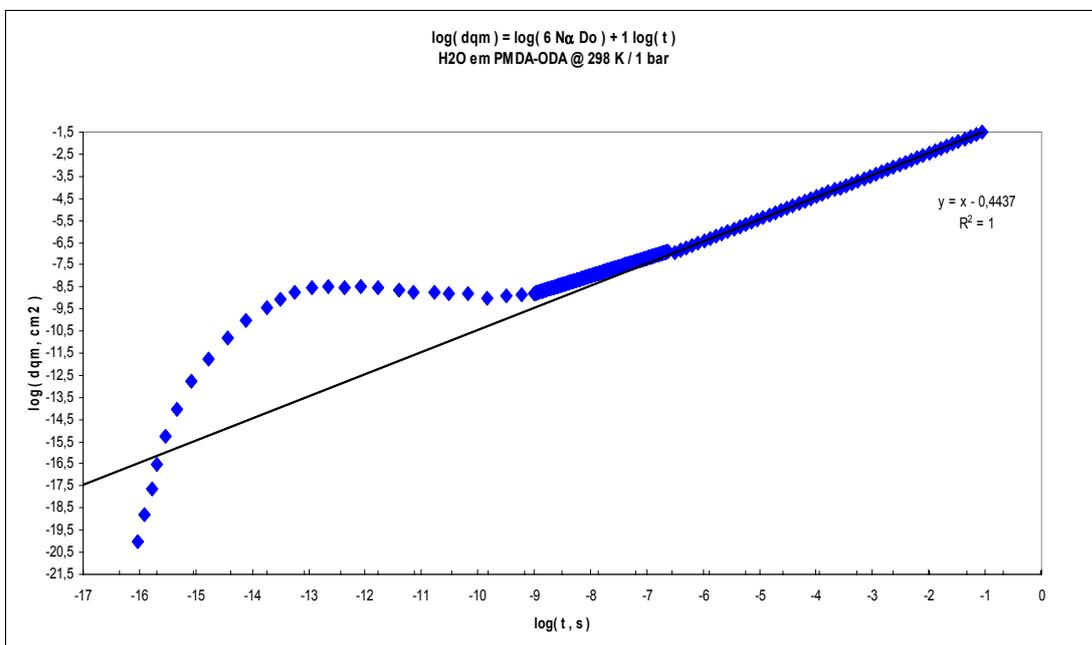


Figura 27 – Moléculas do penetrante H₂O na matriz polimérica de PMDA-ODA.

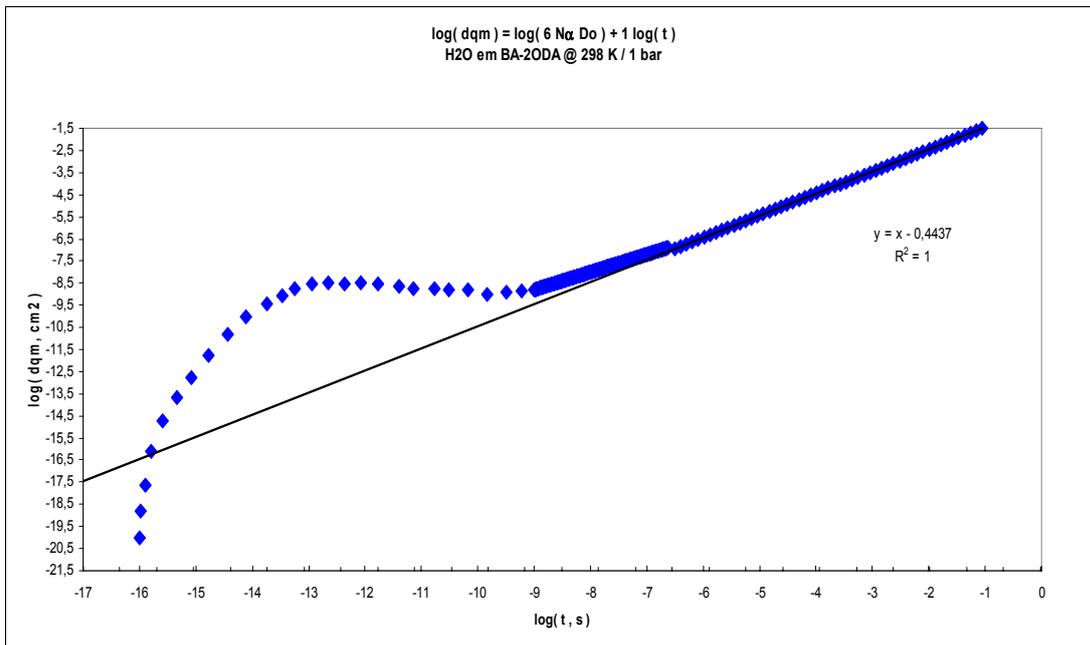


Figura 28– Moléculas do penetrante H₂O na matriz polimérica de BA-2ODA.

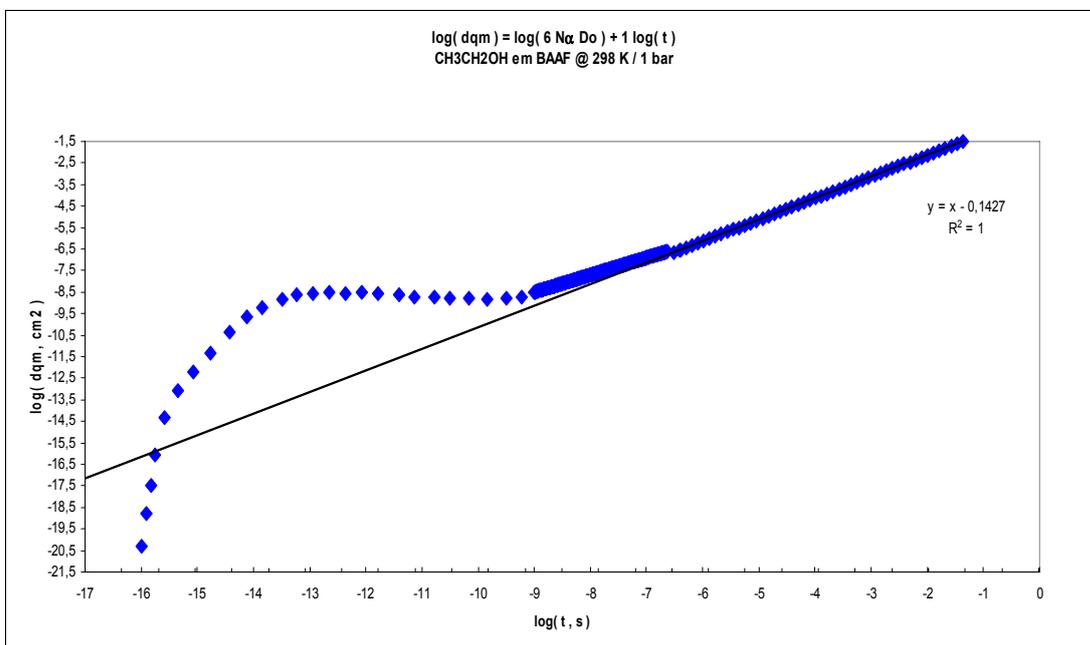


Figura 29 – Moléculas do penetrante EtOH na matriz polimérica de BAAF.

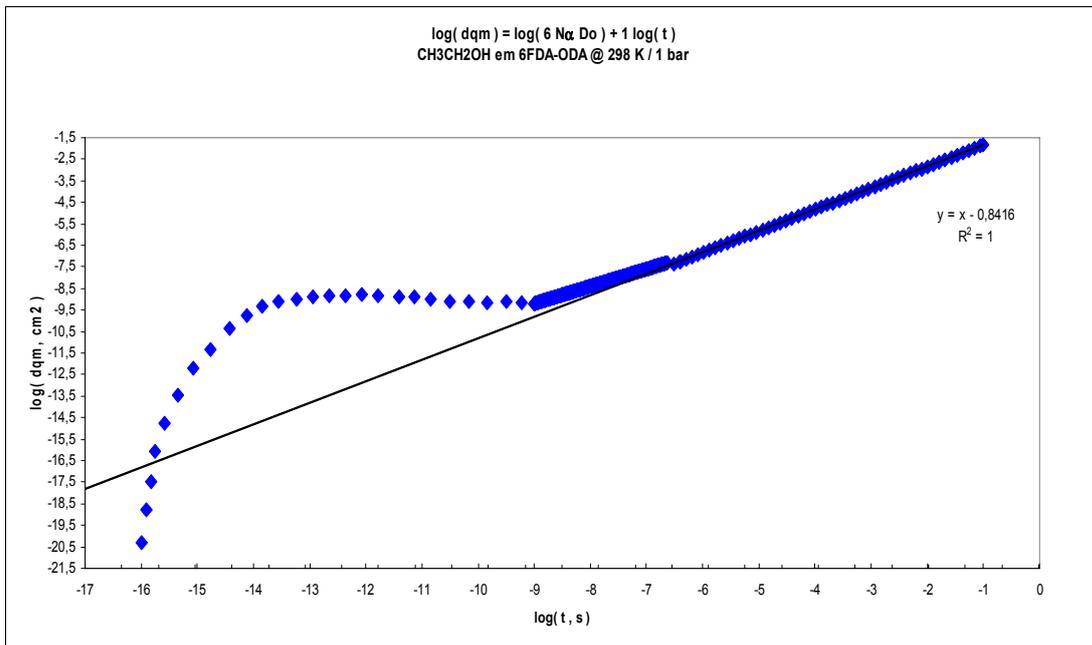


Figura 30 – Moléculas do penetrante EtOH na matriz polimérica de 6FDA-2ODA.

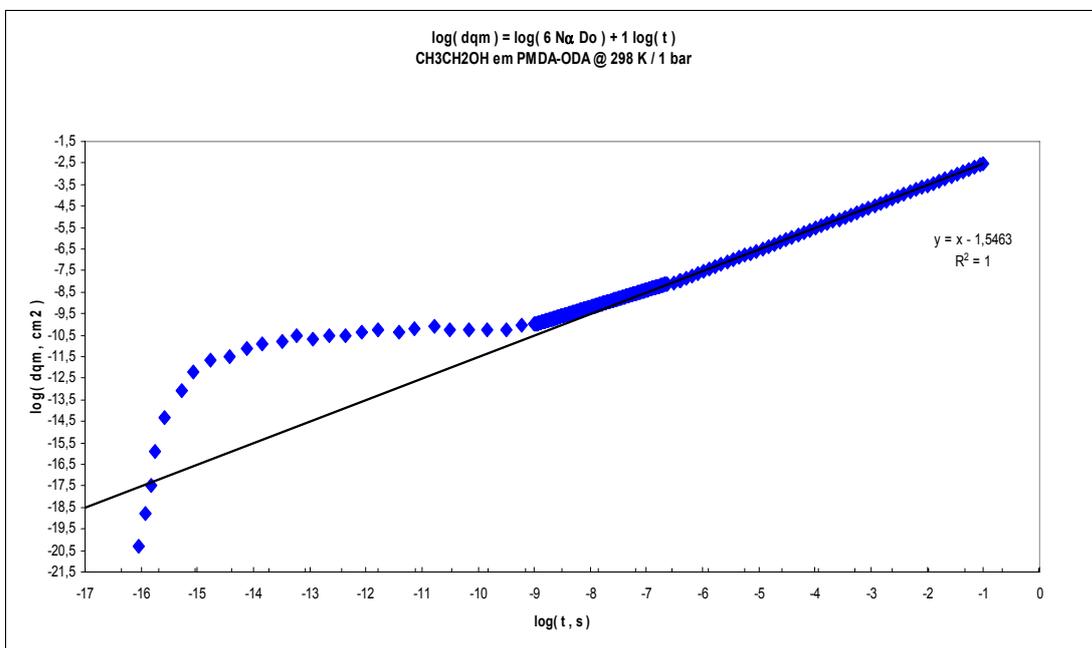


Figura 31– Moléculas do penetrante EtOH na matriz polimérica de PMDA-ODA.

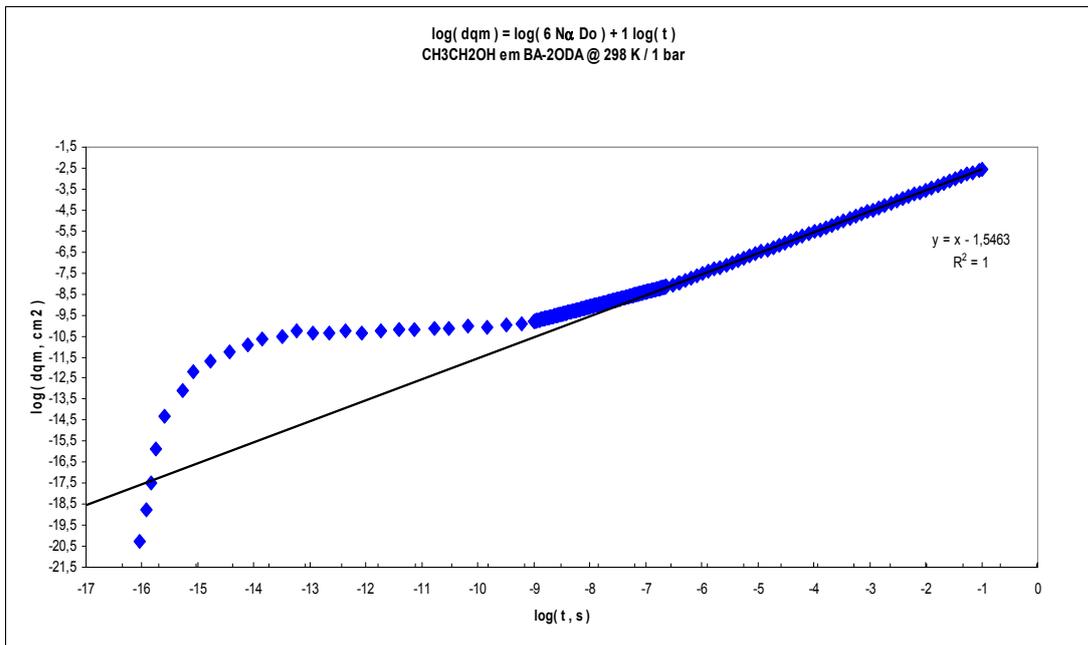


Figura 32 – Moléculas do penetrante EtOH na matriz polimérica de BA-2ODA.

4.4 Relação de Teplyakov, (1990)

Esta relação estabelece que o logaritmo do coeficiente de autodifusão seja linear com o quadrado do diâmetro efetivo da molécula penetrante. A Figura 33 mostra o $\text{Log } D_o$ em (cm^2/s) em função do quadrado do diâmetro efetivo em mm^2 , para os gases O_2 , N_2 e CO_2 , nas PI: BAAF, 6FDA-ODA, PMDA-ODA e BA-2ODA. A curva ajustada apresentou um valor do coeficiente de correlação $R^2 = 0,9894$ com coeficiente linear de 0,0038 e angular de -0,0643, o que resulta numa excelente correlação dentro dos erros experimentais para a predição do coeficiente de autodifusão de gases simples em PI.

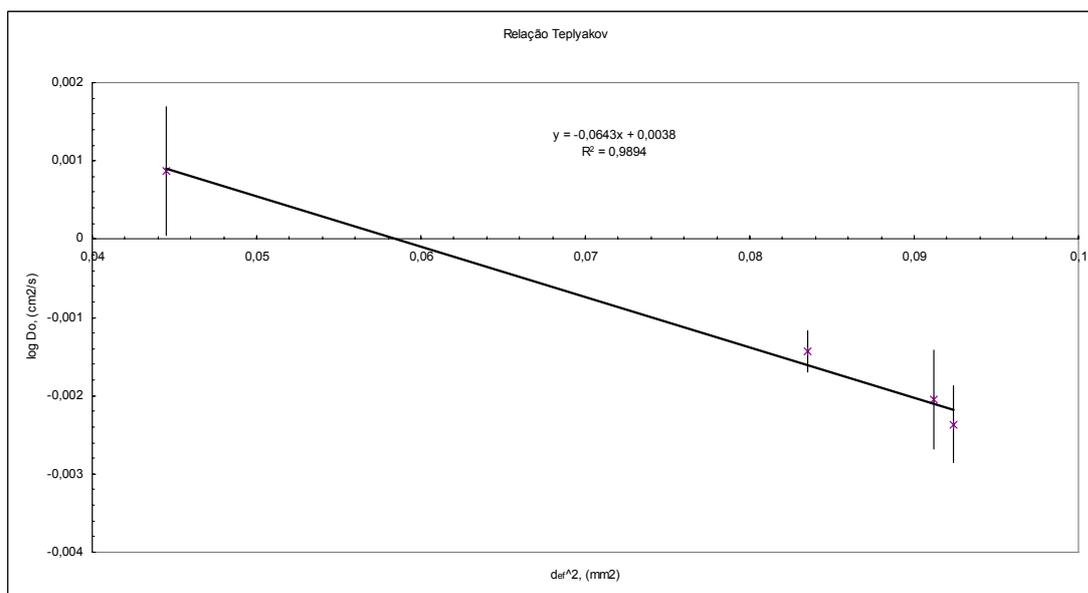


Figura 33 – Mostra a correlação de Teplyakov $\text{Log } D_0 = K_1 - K_2 d_{ef}^2$ para os gases H_2 , O_2 , N_2 e CO_2 respectivamente ao diâmetro efetivo para as PI BAAF , 6FDA-ODA , PMDA-ODA e BA-2ODA estudadas. $K_1=0,0038$, $K_2=-0,0643$ e coeficiente de correlação $R^2 = 0,9894$.

A correlação de Teplyakov para o diâmetro efetivo das moléculas de penetrantes com seu coeficiente de autodifusão demonstra que o método de simulação DM acoplada a TST é capaz de prever valores que atendem de forma relativamente adequada tal correlação empírica.

5. CONCLUSÕES

Nos últimos anos, a simulação e a modelagem molecular têm sido uma área de intensa atividade na autodifusão de penetrantes em matrizes poliméricas, porém restritas a penetrantes gasosos pequenos e polímeros amorfos. A caracterização geométrica dos volumes acessíveis à difusão é feita utilizando simulação DM em condições de equilíbrio e de não equilíbrio para a autodifusão de gases em polímeros no estado fundido e borrachoso. A simulação DM permite também a predição de coeficientes de autodifusão de penetrantes gasosos a baixas concentrações, em baixas temperaturas de polímeros borrachosos no estado vítreo. Grande parte dos trabalhos concentrou-se em penetrantes simples como He, H₂, O₂, N₂, CH₄ e CO₂, em matrizes poliméricas como: o polietileno, polipropileno, poli-isobutileno, policarbonato e polidimetilsiloxano.

Os trabalhos de simulações DM permitem entender o mecanismo de difusão em várias temperaturas e, portanto, verificar as teorias e as correlações fenomenológicas propostas no passado. Devido ao seu caráter mecanicista e aos domínios de tempo dos saltos difusivos, o uso da simulação DM na predição de coeficientes de autodifusão é diretamente dependente da velocidade dos processadores, desde que os modelos utilizados nas simulações sejam suficientemente realistas e as estruturas adequadamente minimizadas e inseridas em células amorfas com condições de contorno periódicas.

As formulações baseadas na TST são relativamente complexas para seu uso direto necessitando do auxílio da simulação de MC, aproximações como as de Gusev e Suter. Embora limitadas a penetrantes pequenos em matrizes poliméricas relativamente flexíveis, são capazes de reproduzir os mesmos regimes de difusão obtidos pela simulação DM direta, assim como a predição dos coeficiente de autodifusão.

Porém, para penetrantes maiores e matrizes mais rígidas e complexas, a formulação de Gusev e Suter com o acoplamento do movimento do penetrante em relação aos movimentos térmicos das cadeias poliméricas de forma a evitar o cálculo da matriz Hessiana, ao substituir a hipersuperfície de energia potencial

pela hipersuperfície de energia livre não se mostra útil como ferramenta de predição.

A utilização do enfoque mecanicista da simulação DM, aliada ao enfoque de barreiras energéticas da TST, se demonstrou viável em matrizes poliméricas rígidas como o PI para penetrantes pequenos como o N_2 e o O_2 , bem como o CO_2 , molécula relativamente grande quando comparada com as anteriores e revelou-se ainda apropriada na predição dos coeficientes de autodifusão da H_2O e CH_3CH_2OH nas PI estudadas. Apesar da falta de dados experimentais para este caso, os resultados obtidos estão em relativo acordo com os obtidos a partir do modelo preditivo da teoria do volume livre de Vrentas e Duda.

A modelagem atomística da difusão nas matrizes de PI: BAAF, 6FDA-ODA, PMDA-ODA e BA-2ODA demonstrou ter comportamento macroscópico Fickiano, apresentando a difusão anômala, a difusão quadrática e, para tempos de difusão suficientemente longos, a difusão Einsteiniana, permitindo a predição dos coeficientes de autodifusão de penetrantes. Para tanto, a geração de modelos moleculares realistas foi essencial.

A técnica para obtenção destes modelos estruturais na forma de células amorfas, estabelecida no presente trabalho, é capaz de reproduzir comportamentos volumétricos determinados diretamente pela movimentação térmica dos sistemas e também de reproduzir a transição vítrea com capacidade de precisão comparável aos métodos experimentais, para as mesmas taxas de variação de temperatura.

Este comportamento serviu como validação dos modelos de PI gerados, pela técnica proposta. Os modelos submetidos à simulação DM clássica permitiram a predição dos coeficientes de autodifusão de penetrantes, independentemente de seus tamanhos relativos, nas matrizes de PI estudadas.

Os modelos desenvolvidos para as moléculas mais complexas e polares, quimicamente compatíveis com as matrizes hidrofílicas das PI estudadas, a água e o etanol, mostraram o comportamento conhecido nas simulações atomísticas, os regimes de difusão.

Embora o modelo de predição de Vrentas e Duda em sua versão preditiva, não seja ainda o mais adequado para a predição de coeficientes de autodifusão, mas extremamente útil no ajuste dos dados experimentais, ainda assim os valores obtidos por esta técnica preditiva e o enfoque energético – mecanicista deste trabalho estão em excepcional acordo para ser somente uma mera coincidência de valores provenientes de duas teorias distintas.

No entanto, a conclusão de que a técnica de predição desenvolvida e exposta neste trabalho é adequada só poderá ser tomada a partir da comparação com dados obtidos experimentalmente e ajustados pela versão preditiva da Teoria do Volume Livre (FVT), quando estes estiverem disponíveis.

A larga gama de escala de tempo e de espaço presentes na dinâmica de difusão em matrizes poliméricas é evidentemente um desafio para se estabelecer o esquema hierarquizado de modelagem envolvendo módulos de simulação com base em diferentes teorias como a simulação clássica DM, a teoria da transição de estados TST, e a simulação estatística MC, além da teoria do volume livre FVT, de forma a ser capaz de capturar os fenômenos em domínios de tempo e espaço tão diferentes como os presentes nos polímeros. Portanto, é razoável se esperar que a obtenção de um esquema de predição de coeficientes de autodifusão em matrizes poliméricas deva reunir mais que uma teoria, assim como o acoplamento a técnicas de simulação em mesoescala.

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que o método acoplado da simulação DM em acordo com a TST produz valores de coeficientes de autodifusão da água e de etanol nas matrizes das PI, aqui estudadas, comparáveis aos valores obtidos pela versão preditiva da teoria do volume livre de Vrentas e Duda. A versão preditiva da teoria do volume livre de Vrentas e Duda não é afetada pelo fato de que esta teoria está em conflito com o princípio dos coeficientes cinéticos cruzados de Osanger, possivelmente devido às generalizações assumidas por esta teoria, ou, ainda, pela inexistência de acoplamento.

A metodologia desenvolvida para a obtenção dos modelos de células amorfas, deu origem a modelos suficientemente realistas para permitir a predição de propriedades de equilíbrio, a massa específica, propriedades de transição, a temperatura vítrea, assim como de propriedades de não equilíbrio, os coeficientes de autodifusão. As coleções estatísticas, embora introduzam artificialmente desvios nos sistemas simulados, o conhecimento e o entendimento da mecânica de controle das rotinas para pressão, temperatura, volume e entalpia possibilitaram encontrar as transformações termodinâmicas bem como a seqüência adequada destas para a minimização destes desvios.

A principal limitação do método de simulação DM na obtenção dos coeficientes de autodifusão encontra-se no número de iterações necessárias, não para a convergência das rotinas de minimização e de integração numéricas disponíveis, mas, sim, devido à ordem de grandeza dos tempos de relaxamento e às escalas de espaço envolvido na dinâmica das moléculas poliméricas.

O mecanismo de difusão de penetrantes como gases simples, O_2 , N_2 e CO_2 , em matrizes poliméricas estruturalmente complexas como as das poliimidas derivadas do bis fenol – a e 6FDA ODA, assim como de penetrantes mais complexos como H_2O e $EtOH$, mais solúveis nestas matrizes, é basicamente o mesmo, sendo que, quanto menor a solubilidade do penetrante na matriz menos dependente, a difusão é do penetrante e mais dependentes da matriz polimérica e, portanto, do tempo de relaxamento destas.

Tanto a TST como a FVT são teorias complementares e não excludentes, pois, pela visualização das trajetórias dos penetrantes na matriz polimérica, é possível se confirmar que os penetrantes executam saltos de pequena distância dentro do domínio de espaço dentro da cavidade de volume livre com alta frequência, e, portanto, tem energia suficiente para executar um salto difusivo, mas está enclausurado dentro da cavidade por falta de uma janela para a rota de fuga para outra cavidade com volume suficientemente grande para hospedar o viajante. Tal rota deve ter espaço suficiente para permitir a passagem do viajante além de ter um tempo de meia vida compatível com a velocidade de salto do

penetrante assim como de sua frequência de saltos não difusivos dentro da cavidade de volume livre. A difusão efetiva também depende de forma inversa do tempo de meia vida e da frequência de saltos não difusivos dentro da nova cavidade, uma vez que não existe uma força motriz efetiva em nível de macroestados de transição que determine o sentido da difusão, ou seja, o penetrante pode retornar à sua cavidade de origem se houver condições em função do excesso do tempo de meia vida do túnel de fuga e da frequência de saltos não difusivos.

A frequência de saltos difusivos entre cavidades é, portanto, baixa em relação à frequência dos saltos não difusivos dentro da cavidade, como seria de se esperar, pois os penetrantes menores, de menor massa específica e de baixa solubilidade, são dependentes dos movimentos das cadeias poliméricas que formam as paredes que determinam a cavidade de volume livre de tamanho suficiente para conter o penetrante.

Experimentalmente, sabe-se que, para um mesmo penetrante, os volumosos, como os anéis benzênicos presentes nas poliimidas estudadas, aumentam a difusividade devido à sua mobilidade na cadeia, e a presença de grupos densos, como o hexafluoropropano entre os grupos benzênicos, limita esses movimentos através de impedimento estérico. Este fato pode ser confirmado através dos valores de coeficientes de difusão obtidos por meio de simulação molecular.

6. SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

Um dos maiores desafios na simulação molecular é, sem sombra de dúvida, com uma das áreas menos enfatizadas e com menos recursos computacionais disponíveis, a obtenção das células amorfas com o empacotamento adequado, que represente uma amostra real a ser utilizada na simulação molecular. Esta é uma área aberta ao desenvolvimento e aprimoramento de rotinas que possam gerar curvas de massa específica e temperaturas para a validação do adequado empacotamento da amostra.

Assim como a função distribuição rotacional e outras que podem ser facilmente validadas através de técnicas de espalhamento de elétrons, nêutrons ou de raios-X de ângulo aberto e de ângulo fechado, o desenvolvimento de bibliotecas de células amorfas com empacotamento validado poderia ser uma das possíveis alternativas, no sentido de tornar o processo de dinâmica molecular mais expedito.

A estimativa da solubilidade de uma molécula no interior de uma matriz polimérica é uma tarefa computacional relativamente simples de ser obtida através do uso de rotinas de Monte Carlo, para uma amostragem do espaço da matriz polimérica e o cálculo da diferença de potencial químico com e sem a presença da molécula de penetrante. Este procedimento é conhecido e tem se mostrado adequado na avaliação da solubilidade de moléculas penetrantes em meios poliméricos

Se, por outro lado, a permeabilidade de uma molécula penetrante numa matriz polimérica pode ser simulada sem a necessidade da retenção da memória da trajetória dos penetrantes através do meio polimérico, mas apenas da determinação do tempo necessário à permeação através da amostra para uma dada quantidade de penetrantes submetidos à DM, então seria possível avaliar o valor de sua permeabilidade naquela matriz. Isto feito, então, seria teoricamente possível se avaliar o coeficiente de autodifusão do penetrante na matriz polimérica.

O uso de passos de integração maiores através de uma rotina hierarquizada supervisora, de saltos difusivos poderia ser aplicada no sentido de acelerar as etapas de simulação DM, nos regimes anômalo e quadrático, permitindo assim a viabilização do uso da simulação DM direta na predição de coeficientes de autodifusão.

O uso de tecnologias da informação através da execução simultânea de rotinas de DM em várias máquinas ao mesmo tempo utilizando tempos de processamento ociosos, permitiria a simulação de sistemas complexos a custo da força bruta da simulação DM, ou desta aliada a TST, a FVT e a simulação de MC. Um exemplo seria o uso da tecnologia de processamento em “clusters” através das redes da intranet e ou internet, sem barreiras de sistemas operacionais, com o uso de JAVA[®].

Uma rotina computacional que merece desenvolvimento para a avaliação do coeficiente de autodifusão através da simulação molecular de sistemas em estado de não equilíbrio é a que permite a avaliação do coeficiente de atrito utilizando-se da equação de Langenvin, o método do coeficiente de atrito, **McQuarrie, (2000)**.

Os métodos de predição por contribuição de grupos como o de **van Krevelen, (1990)** estão relativamente desatualizados e muitos grupos funcionais e grupos de contribuição não estão presentes nesta referência. Por outro lado, o método de **Bicerano, (1996)** envolve grande trabalho computacional, primeiramente no cálculo das medidas dos descritores de Bicerano, e depois nas correções aplicadas em seu método. Com a disponibilidade cada vez maior de rotinas de visualização tridimensionais para a representação de moléculas que guardam as relações atomísticas do modelo sendo gerado na rotina, fica mais fácil o cálculo dos descritores usados por **Bicerano, (1996)** e, portanto, a regressão a grupos de contribuição amplamente usada por van Krevelen, que são de aplicação mais simples e direta na predição de propriedades dos polímeros.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Allen, M. P.; Tildesley, D. J., "Computer Simulation of Liquids", Oxford University Press (1987).

Altenberger, A. R.; Dahler, J. S. e Tirell, M., J. Chem. Phys., 86, 2909, (1987). em MacElroy, J. M. D., "Diffusion in Homogeneous Media", in Neogi, P. Ed., "Diffusion in Polymers", Marcel Dekker, New York, (1996).

Andersen, H. C., "Rattle: A velocity version of the Shake algorithm for molecular dynamics calculations", J. Comp. Physics, 52, 24-34 (1983).

Arrizi, S.; Mott, P. H. e Suter, U. W., J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 30, 415, (1992).

Baker, J. "An algorithm for the location of transition states", *J. Comput. Chem.*, 7, 385 (1986).

Baker, J.; Hehre, W. J. "Geometry optimization in Cartesian coordinates: The end of the Z-matrix?", *J. Comput. Chem.*, 12, 606 (1991).

Baker, J. "Geometry optimization in Cartesian coordinates: Constrained optimization", *J. Comput. Chem.*, 13, 240 (1992).

Baker, J. "Techniques for geometry optimization: A comparison of Cartesian and natural internal coordinates", *J. Comput. Chem.*, 14, 1085 (1993).

Baker, J.; Bergeron, D. "Constrained optimization in Cartesian coordinates", *J. Comput. Chem.*, 14, 1339 (1993).

Belter, P. A.; Cussler, J. S. e Hu, W.-S.; "Bioseparations-Downstream Processing for Biotechnology", Wiley, New York, (1988)

Berendsen, H. J. C.; Postma, J. P. M.; van Gunsteren, W. F.; DiNola, A.; Haak, J. R. "Molecular dynamics with coupling to an external bath", J. Chem. Phys., 81, 3684-3690 (1984).

Berry, C. G. e Fox, T. G., Adv. Polym. Sci., 5, 261, (1968). em Duda, J. L. e Zielinski, J. M., in Neogi, P. Ed., "Diffusion in Polymers", Marcel Dekker, New York, (1996).

Bicerano, J.; "Prediction of Polymer Properties" Chapter 3 "Volumetric Properties" e Chapter 6 "Transition and Relaxation Temperatures"; 2nd Ed. Marcel Dekker; New York, (1996).

Biltz, J. L e Haward, R. N., "J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem., C4, 191. (1970) em Duda, J. L. e Zielinski, J. M., in Neogi, P. Ed., "Diffusion in Polymers", Marcel Dekker, New York, (1996).

Born, M. e Oppenheimer, J. R.; Ann. Physik, 84, 457 (1927) em McQuarrie, D. A. in "Statistical Mechanics", University Science Books, (1976) e (2000).

Boyd, R. H. "An Off-Lattice Constant-Pressure Simulation of Liquid Polymethylene", Macromolecules, 22, 2477 (1989).

Boyd, R. H. e Pant, K. V. , "In Computer Simulation of Polymers". Roe, R.J., Ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, p. 94, (1991 a).

Brooks, C. L., III; Montgomery; Pettitt, B.; Karplus, M. "Structural and energetic effects of truncating long range interactions in ionic and polar fluids", J. Chem. Phys., 83, 5897-5908 (1985).

Brown, P. R. e Hartwick, R. A., Eds., "High Performance Liquid Chromatography", Wiley, New York, (1989).

Bueche,F., "Physical Properties of Polymers", New York: Interscience, (1962).

Chandraseklar in McQuarrie, D. A., "Statistical Mechanics", University Science Books, (1976) e (2000).

Charati, S. G.;Strn, S. A. "Diffusion of Gases in Silicone Polymers: Molecular Dynamics Simulations", Macromolecules, 31, 5529-5538 (1998).

Chase, H. A.; Chem. Eng. Sci., 39, 1099, (1984a) em MacElroy, J. M. D., "Diffusion in Homogeneous Media", in Neogi, P. Ed., "Diffusion in Polymers", Marcel Dekker, New York, (1996).

Chase, H. A.; Chem. Eng. Sci., 297, 179, (198b) em MacElroy, J. M. D., "Diffusion in Homogeneous Media", in Neogi, P. Ed., "Diffusion in Polymers", Marcel Dekker, New York, (1996).

Chung, H. S., J. Chem. Phys., 44, 1362, (1966) em Duda, J. L. e Zielinski, J. M., in Neogi, P. Ed., "Diffusion in Polymers", Marcel Dekker, New York, (1996).

Cohen, M. H. e Turnbull, D., J., "Free-Volume Model of Amorphous Fase: Glass Transition", J. Chem. Phys., 31, 164, (1959).

Coleman, M. R. e Koros, W. J., "Isomeric polyimides base on fluorinated dianhydride sand diamines for gas separation applications", J. Membr. Sci., 50, 285-287, (1990)

Crank, J., "Mathematics of Diffusion", Oxford University Press, London, (1956).

Crank, J. e Park, G. S., Eds., "Diffusion in Polymers", Academic, New York, (1968).

Czerminsky, R. e Elber, R., J. Chem. Phys., 92, 5580, (1990) Theodorou, D. N., "Molecular Simulations of Sorption and Diffusion in Amorphous Polymers", em Neogi, P. Ed., "Diffusion in Polymers", Marcel Dekker, New York, (1996).

de Plabo, J. J.; Laso, M. e Suter, U. W., J. Chem. Phys., 96, 2395, (1992) Theodorou, D. N., "Molecular Simulations of Sorption and Diffusion in Amorphous Polymers", em Neogi, P. Ed., "Diffusion in Polymers", Marcel Dekker, New York, (1996).

Deng, Q. e Jean, Y., Macromolecules, 26, 30, (1993) em Theodorou, D. N., "Molecular Simulations of Sorption and Diffusion in Amorphous Polymers", em Neogi, P. Ed., "Diffusion in Polymers", Marcel Dekker, New York, (1996).

Dodd, L. R. e Theodorou, D. N., Mol. Phys., 72, 1313, (1991) em Theodorou, D. N., "Molecular Simulations of Sorption and Diffusion in Amorphous Polymers", em Neogi, P. Ed., "Diffusion in Polymers", Marcel Dekker, New York, (1996).

Dodd, L. R.; Boone, T. D. e Theodorou, D. N., Mol. Phys., 78, 961, (1993) em Theodorou, D. N., "Molecular Simulations of Sorption and Diffusion in Amorphous

Polymers”, em Neogi, P. Ed., “Diffusion in Polymers”, Marcel Dekker, New York, (1996).

Doolittle, A. K., “The dependence of viscosity of liquids on free-space”, J. Appl Phys, 22, 1475,(**1951**).

Drioli, E. e Nakagai, M., Eds., “Membranes and Membrane Process”, Plenum, New York, (**1986**).

Duda, J. L. e Zielinski, J. M., in Neogi, P. Ed., “Diffusion in Polymers”, Marcel Dekker, New York, (**1996**).

Duda, J. L.; Vrentas, J. S.; Ju, S. T. e Liu, H. T., “Prediction of diffusion Coefficients for Polymer-Solvente Systems”, J. AIChE. 28, 2, 3, (**1982**)

Duda, J. L e Zielinsky, J. M., in “Free-Volume Theory”, Neogi, P. Ed., “Diffusion in Polymers”, Marcel Dekker, New York, (**1996**).

Dullien, F. A. L., “Predictive Equations for Self-Diffusion in Liquids: A Different Approach”, AIChE J, 18, 62, (**1972**).

Elber, R., J. Chem. Phys., 93, 4312, (**1990**) em Theodorou, D. N., “Molecular Simulations of Sorption and Diffusion in Amorphous Polymers”, em Neogi, P. Ed., “Diffusion in Polymers”, Marcel Dekker, New York, (1996).

Ermer, O., "Calculation of molecular properties using force fields. Applications in organic chemistry, Structure and Bonding”, 27, 161-211 (**1976**).

Ewald, P. P., Ann. Physik, 64, 253 (**1921**) em Accelrys, MS Modeling Getting Started, Release 3.2, *March 2005, Accelrys Software Inc., San Diego.*

Ferry, J. D., J. Gen. Physiol, 20, 95, (**1936**) em MacElroy, J. M. D., “Diffusion in Homogeneous Media”, in Neogi, P. Ed., “Diffusion in Polymers”, Marcel Dekker, New York, (1996).

Ferry, J.D., “Viscoelastic Properties of Polymers”, John Wiley & Sons: New York (**1980**).

Fletcher, R. e Reeves, C. M.; *Comput. J.*, 7, 149 (1964). em *Accelrys, MS Modeling Getting Started, Release 3.2, March 2005, Accelrys Software Inc., San Diego*.

Flory, P. J., "Molecular Size Distribution in Three-Dimensional Polymers: I, Gelation", *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 3083 (1941).

Flory, P. J., "Thermodynamics of High Polymer Solutions", *J. Chem. Phys.*, **10**, 51 (1942).

Flory, P. J., "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press: Ithaca, NY (1953).

Flory, P. J.; Orwoll, R. A.; Vrij, A., "Statistical Thermodynamics of Chain Molecule Liquids. II. Liquid Mixtures of Normal Paraffin Hydrocarbons", *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3515 (1964).

Flory, P. J., "Statistical Mechanics of Chain Molecules", Interscience: New York (1969).

Flory, P. J., "Foundations of Rotational Isomeric State Theory and General Methods for Generating Configurational Averages", *Macromolecules*, 7, 381 (1974a).

Flory, P. J.; Sundararajan, P. R.; DeBolt, L. C. "Configurational Statistics of Vinyl Polymer Chains", *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 5015 (1974b).

Flory, P. J. "Statistical Thermodynamics of Random Networks", *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 351, 351 (1976).

Flory, P. J. "Statistical Mechanics of Chain Molecules", Hanser: Munich (1989).

Fried, J. R. e Ren, P., "The atomistic simulation of gas permeability of poly (organophosphazenes. Part1 Poly (dibutoxyphosphazenes)", *Comp. The Polym. Dci* 10, 447-463 (2000).

Glasstone, S.; Laidler, K. J. e Eyring, H. "The Theory of Rate Process", (McGraw-Hill, New York) (1941).

Green, M. S., "Markoff Random Processes and the Statistical Mechanics of Time-Dependent Phenomena", *J. Chem. Phys.*, 20, 1281 (1952).

Green, M. S., "Markoff Random Processes and the Statistical Mechanics of Time-Dependent Phenomena. II. Irreversible Processes in Fluids", *J. Chem. Phys.*, 22, 398 (1954).

Greenfield, M. L. e Theodorou, D. N., *Macromolecules*, 26, 5461, (1993) em Neogi, P. Ed., "Diffusion in Polymers", Marcel Dekker, New York, (1996).

Greenfield, M. L., Ph.D. Thesis, Univ. California Berkley, (1995) em in Neogi, P. Ed., "Diffusion in Polymers", Marcel Dekker, New York, (1996).

Gusev, A. A.; Suter, U. W., "Dynamics of Small Molecules in Dense Polymers Subject to Thermal Motion", *J. Chem. Phys.*, 99, 2228 (1993).

Gusev A. A.; Müller-Plathe, F.; van Gunsteren W. F. e Suter, U.W., "Dynamics of small molecules in bulk polymers", *Adv. Polym. Sci.*, 16 207–247, (1994).

Halgren, T. A.; Nachbar, R. B. "The Merck molecular forcefield: IV. Conformational energies and geometries for MMFF94," *J. Comp. Chem.*, 114, 7827-7843 (1992).

Haward, R. N., *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.*, C4, 191, (1970) Duda, J. L. e Zielinski, J. M., em Neogi, P. Ed., "Diffusion in Polymers", Marcel Dekker, New York, (1996).

Heuchel, M. e Hofmann, D.; "Molecular modeling of polyimide membranes for gas separation", *Elsevier Desalination* 144, 67-72, (2002).

Hirayama, Y.; Yoshinaga, T.; Kusuki, Y.; Ninomiya, K.; Sakakibara, T. e Tamari, T.; "Relation of Gas Permeability with Structure of Aromatic Polyimides, I", *J. Membr. Sci.*, 111, 169-182, (1996).

Hofmann D.; Fritz, L.; Ulbrich, J.; Schepers, C. e Paul, D., "Molecular modelling of gas transport in amorphous polyimide and poly(amide imide) membrane materials", *Polymer*, 37,4773–4785, (1996).

Hofmann, D.; Fritz, L.; Ulbrich, J.; Schepers, C; Boehning, M., "Detailed-atomistic molecular modeling of small molecule diffusion and solution processes in polymeric membrane materials", *Macromol. Theory Simul.*, 9, 293-327 (**2000**).

Hofmann D.; Fritz, L.; Ulbrich, J.; Schepers, C. e Böhning, M., "Detailed-atomistic molecular modelling of small molecule diffusion and solution processes in polymeric membrane materials", *Macromol. Theor. Simul.*, 9, 293–327, (**2000**)

Hofmann D.; Fritz, L.; Ulbrich, J.; Schepers, C. e Paul, D., "Molecular simulation of small molecule diffusion and solution in dense amorphous polysiloxane and polyimides", *Comput. Theor. Polym. Sci.*, 10 419–436, (**2000**).

Huang, R. Y. M. e Feng, X., "Pervaporation of water ethanol mixture by an aromatic polyetherimide membrane", *Separation Sci. and tech.*, v.27, n12, 1583-1597, (**1992**)

June, R. J.; Bell, T. A. e Theodorou, D. N., *J. Phys. Chem.*, 97, 2817, (**1991**) em Theodorou, D. N., "Molecular Simulations of Sorption and Diffusion in Amorphous Polymers", em Neogi, P. Ed., "Diffusion in Polymers", Marcel Dekker, New York, (1996).

Juntgen, H.; Knoblauch, K. e Harder, K. *Fuel*, 60, 817, (**1981**) em MacElroy, J. M. D., "Diffusion in Homogeneous Media", in Neogi, P. Ed., "Diffusion in Polymers", Marcel Dekker, New York, (1996).

Kaelble, D. H., in "Rheology", Vol. 5, Eirich, F.R., Ed. Academic, New York, p.223, (**1969**).

Kim, E.-T.; Altenberger, A. R. e Dahler, J.J. S., *J. Chem. Phys.*, 97, 8653, (**1992**) em **MacElroy**, J. M. D., "Diffusion in Homogeneous Media", in Neogi, P. Ed., "Diffusion in Polymers", Marcel Dekker, New York, (**1996**).

Kitson, D. H.; Hagler, A. T., "Theoretical studies of the structure and molecular dynamics of a peptide crystal", *Biochemistry*, 27, 5246-5257 (**1988**).

Kohlrausch-Williams-Watts, (**1955**) em McQuarrie, D. A. in "Statistical Mechanics", University Science Books, (1976) e (2000).

Kubo, R., "Statistical Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems", J. Phys. Soc. Jpn., 12, 570 (**1957a**).

Kubo, R.; Yokota, M.; Nakajima, S., "Statistical Mechanical Theory of Irreversible Processes. II. Response to Thermal Disturbance", J. Phys. Soc. Jpn., 12, 1203 (**1957b**).

Kubo, R. .; Toda, M. e Hashitsume, N., "Statistical Physics II. Nonequilibrium Statistical Mechanics", Springer-Verlag, Berlin, (**1985**).

Langsam, M., "Polyimides for Gas Separation", in Ghosh, M. K.; Mittal, K. L., Eds. "Polyimides: fundamentals and Applications", Marcel Dekker, New York, (**1996**).

Li, Y.; Xang, X.; Ding, M. e Xu, J., "Effect of molecular structure at the permeability and perselectivity of aromatic polyimides", J. Appl. Polym. Sci., 61, 741-748, (**1996**).

Lin, W.-H.; Vora, R.H. e Chung, T.-S., "Gas transport properties of 6FDA-durene/1,4-phenylenediamine (pPDA) copolyimides", J. Polym. Sci. B Polym. Phys., 38, 2703–2713, (**2000**).

Ludovice, P. J. e Suter, W. W., in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd ed., Kroschwitz, J. I., ed., Wiley, New York, Suppl. Vol. p. 11., (**1989**).

Macedo, P. B. e Litovitz, T. A., J. Chem. Phys., 42, 245, (**1965**) em **Duda**, J. L. e Zielinski, J. M., em Neogi, P. Ed., "Diffusion in Polymers", Marcel Dekker, New York, (**1996**).

MacElroy, J. M. D., "Diffusion in Homogeneous Media", in Neogi, P. Ed., "Diffusion in Polymers", Marcel Dekker, New York, (**1996**).

Manson, E. A. e Malinaukas, A. P., "Gas Transport in Porous Media: The dusty Gas Model", Elsevier, Amsterdam, (**1983**).

Matsumoto, K. e Xu, P., "Gas permeation properties of hexafluoro aromatic polyimides", J. Appl. Polym. Sci., 47, 1961-1972, (**1993**).

McQuarrie, D. A. in "Statistical Mechanics", University Science Books, (1976) e (2000).

Meirovitch, H. J. "Computer Simulation of Self-Avoiding Walks: Testing the Scanning Method" J. Chem. Phys., 79, 502 (1994).

Mi, Y; Stern, S. A. e Trohalaki, S., "Dependence of gas permeability of some polyimides isomers on their intra-segmental mobility", J. Membr. Sci., 77, 41, (1993).

Mori, H., Prog. Theor. Phys., 33, 423, (1965) em MacElroy, J. M. D., "Diffusion in Homogeneous Media", in Neogi, P. Ed., "Diffusion in Polymers", Marcel Dekker, New York, (1996).

MS Modeling v 3.200 Accelrys® (2005)

Muller-Plathe, F., J., Chem. Phys., 96, 3200, (1992a) em MacElroy, J. M. D., "Diffusion in Homogeneous Media", in Neogi, P. Ed., "Diffusion in Polymers", Marcel Dekker, New York, (1996).

Muller-Plathe, F.; Rogers, S. C. e van Gunsteren, W. F., "Dynamics of small molecules in bulk polymers", Chem. Phys. Lett., 199, 237, (1992b).

Muller-Plathe, F., "Permeation of polymers—a computational approach", Acta Polym., 45 259–293, (1994).

Nicholson, D. e Parsonage, N. G., "Computer simulation and Statistical Mechanics of Adsorption", Academic, New York, (1982).

Neogi, P., "Diffusion in Polymers" Ed. Marcel Dekker, (1996)

Norde, W., Adv. Colloid Interface Sci., (1986) em MacElroy, J. M. D., "Diffusion in Homogeneous Media", in Neogi, P. Ed., "Diffusion in Polymers", Marcel Dekker, New York, (1996).

Nosé, S., "A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble", Molec. Phys., 52, 255-268 (1984a).

Nosé, S., "A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods", J. Chem. Phys., 81, 511-519 (1984b).

Nosé, S., "Constant temperature molecular dynamics methods", Prog. Theor. Phys. Supplement, 103, 1-46 (**1991**).

Pace, R. J. e Datyner, A., J. Polym. Sci., Polym. Phys., 17, 437, (**1979a**) em MacElroy, J. M. D., "Diffusion in Homogeneous Media", in Neogi, P. Ed., "Diffusion in Polymers", Marcel Dekker, New York, (1996).

Pace, R. J. e Datyner, A., J. Polym. Sci., Polym. Phys., 17, 453, (**1979b**) em MacElroy, J. M. D., "Diffusion in Homogeneous Media", in Neogi, P. Ed., "Diffusion in Polymers", Marcel Dekker, New York, (1996).

Pace, R. J. e Datyner, A., J. Polym. Sci., Polym. Phys., 17, 465, (**1979c**) em MacElroy, J. M. D., "Diffusion in Homogeneous Media", in Neogi, P. Ed., "Diffusion in Polymers", Marcel Dekker, New York, (1996).

Park, I. A. e MacElroy, J. M. D., Mol. Simul., 2, 105, (**1989**) em MacElroy, J. M. D., "Diffusion in Homogeneous Media", in Neogi, P. Ed., "Diffusion in Polymers", Marcel Dekker, New York, (1996).

Parrinello, M.; Rahman, A., "Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method", J. Appl. Phys., 52, 7182-7190 (**1981a**).

Parrinello, M; Rahman, A., J. Phys. (Paris), C6, 511 (**1981b**) em Accelrys, MS Modeling Getting Started, Release 3.2, March 2005, Accelrys Software Inc., San Diego.

Parrinello, M; Rahman, A., "Strain Fluctuations and Elastic Constants," J. Chem. Phys., 76, 2662 (**1982**).

Paul, D. R. e Yampolskii, Yu. P., Eds.; "Polymeric Gas Separation Membranes", CRC Press, Boca Raton, FL, (**1994**).

Plazek, D. J. e Ngai, K. L., Macromolecules, 24, 1222, (**1991**) Theodorou, D. N., "Molecular Simulations of Sorption and Diffusion in Amorphous Polymers", em Neogi, P. Ed., "Diffusion in Polymers", Marcel Dekker, New York, (1996).

Polak-Ribiere em Press, W. H.: Flannery, B. P.; Teukolsky, S. A.; Vetterling, W. T. In , “Numerical Recipes, The Art of Scientific Computing”; Cambridge University Press, Cambridge (1986).

Reis, R. A., “Obtenção de coeficientes de Difusão em sistemas Polímero-solvente na Região de Baixa Concentração de Solvente no Polímero”, M.Sc. Thesis, COPPEFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, (2000).

Reis, R. A.; Oliveira, J. V. e Nóbrega, R., “Diffusion Coefficients in Polymer-Solvent Systems for Highly Concentrated Polymer Solutions”, Brazilian J. Chem. Eng., vol. 8 No. 4, São Paulo, Dec., (2001).

Rigby, D.; Roe, R. J., "Molecular Dynamics Simulation of Polymer Liquid and Glass. II. Short Range Order and Orientation Correlation", J. Chem. Phys., 89, 5280-5290 (1988a).

Roe, R. J., "Glass Transition", Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John Wiley and Sons, Inc.: New York (1988b).

Roe, J. R. Ed., “Computer Simulation of Polymers”, Prentice Halls, Englewood Cliffs, NJ., (1991).

Rigby, D.; Sun, H. e Eichinger, B. E.; "Computer simulations of poly (ethylene oxides): Force field, PVT diagram and cyclization behavior", Polymer International, 44, 311-330 (1997).

Ruthven, M. D., “Principles of Adsorption and Adsorption Process”, Wiley Interscience, New York, (1984).

Ryckaert, J. P.; Ciccotti, G. e Berendsen, H. J. C., J. Chem. Phys., 23, 327, (1977) em MacElroy, J. M. D., “Diffusion in Homogeneous Media”, in Neogi, P. Ed., “Diffusion in Polymers”, Marcel Dekker, New York, (1996).

Shah, V. M.; Stern, S. A. e Ludovice, P. J., Macromolecules, 22, 4660, (1989) em Theodorou, D. N., “Molecular Simulations of Sorption and Diffusion in Amorphous Polymers”, em Neogi, P. Ed., “Diffusion in Polymers”, Marcel Dekker, New York, (1996).

Sattzerfield, N. C., "Heterogeneous Catalysis in Practice", McGraw-Hill, New York, (1980).

Sevick, E. M.; Bell, T. A. e Theodorou, D. N., J. Chem. Phys., 98, 3196, (1993) em Theodorou, D. N., "Molecular Simulations of Sorption and Diffusion in Amorphous Polymers", em Neogi, P. Ed., "Diffusion in Polymers", Marcel Dekker, New York, (1996).

Sirkar, K. K. e Lloyd, D. R., Eds., "New Membranes Materials and Process for Separation", AIChE Symp. Ser., No. 261, 84, (1988).

Sok, K. K. e Lloyd, D. R., Eds. "New Membranes and Process for Separation", AIChE. Symp., 261, 84(1992)

Sonnenburg, J.; Gao, J. e Weiner, J. H., Macromolecules, 23, 4653, (1990) em MacElroy, J. M. D., "Diffusion in Homogeneous Media", in Neogi, P. Ed., "Diffusion in Polymers", Marcel Dekker, New York, (1996).

Spyriouni, T. e Vergelati, C., "A Molecular Modeling Study of Binary Blend Compatibility of Polyamide 6 and Poly (vinyl acetate) with Different Degrees of Hydrolysis: An Atomistic and Mesoscopic Approach", Macromolecules, 34, 5306-5316 (2001).

Stern, S. A. e Frisch, H. L., Annu. Rev. Mater. Sci., 11, 523, (1981) em MacElroy, J. M. D., "Diffusion in Homogeneous Media", in Neogi, P. Ed., "Diffusion in Polymers", Marcel Dekker, New York, (1996).

Stern, S. A.; Mi, Y.; Yamamoto, H. e St. Clair, A. K., "Structure-permeability relationship of polyimide membranes. Application to the separation of gas mixtures", J. Polym. Sci. B. Polym. Phys., 27, 1887-1909, (1989).

Sugden, S. J., J. Chem. Soc., 1786, (1927) em Fried, J. R. e Ren, P., "The atomistic simulation of gas permeability of poly (organophosphazenes. Part1 Poly (dibutoxyphosphazenes)", Comp. The Polym. Dci 10, 447-463 (2000).

Sun, H. Watts, R.O.; Buck, U., "The Infrared Spectrum and Structure of Hydrogen Fluoride Clusters and the Liquid: Semiclassical and Classical Studies", J. Chem. Phys., 96, 1810 (1992).

Sun, H.; Mumby, S. J.; Maple, J. R.; Hagler, A. T., "An ab initio CFF93 all-atom forcefield for polycarbonates", *J. Amer. Chem. Soc.*, 116, 2978-2987 (**1994**).

Sun, H., "Ab Initio Calculations and Force Field Development for Computer Simulation of Polysilanes", *Macromolecules*, 28, 701, (**1995**).

Sun, H.; Rigby, D., "Polysiloxanes: ab initio Forcefield and Structural, Conformational and Thermophysical Properties", *Spectrochimica Acta A53*, 1301-1323 (**1997**).

Sun, H., "COMPASS: An ab Initio Force field Optimized for Condensed-Phase Applications - Overview with Details on Alkenes and Benzene Compounds", *J. Phys. Chem. B.*, 102, 7338 (**1998a**).

Sun, H.; Ren, P.; Fried, J. R., "The COMPASS ForceField: Parameterization and Validation for Polyphosphazenes", *Computational and Theoretical Polymer Science*, 8 (1/2), 229 (**1998b**).

Takeuchi, H e Okazaki, K., in "Glass Transition obtained from molecular dynamics simulation of polymers: low energy excitation in glass polymers", (**1993**).

Tanaka, K.; Kita, H.; Okano, M. e Okamoto, K., "Permeability and perselectivity of gases in fluorinated and non-fluorinated polyimides", *Polymer*, 33, 585-592, (**1992**).

Teplyakov, V.V. e Dugar'yan, S. G., *Polym. Sci. URSS*, 26, 1678, (**1990**) em Fried, J. R. e Ren, P., "The atomistic simulation of gas permeability of poly (organophosphazenes. Part1 Poly (dibutoxyphosphazenes)", *Comp. The Polym. Dci* 10, 447-463 (2000).

Theodorou, D. N., "Molecular Simulations of Sorption and Diffusion in Amorphous Polymers", em Neogi, P. Ed., "Diffusion in Polymers", Marcel Dekker, New York, (**1996**).

Theodorou, D. N. PhD Thesis, Massachusetts Institute of Technology: Cambridge, MA, USA (**1985a**) em Theodorou, D. N., "Molecular Simulations of Sorption and Diffusion in Amorphous Polymers", em Neogi, P. Ed., "Diffusion in Polymers", Marcel Dekker, New York, (1996).

Theodorou, D. N.; Suter, U. W., "Detailed Molecular Structure of a Vinyl Polymer Glass", *Macromolecules*, 18, 1467 (**1985b**).

Theodorou, D. N.; Suter, U. W., "Atomistic Modeling of Mechanical Properties of Polymeric Glasses", *Macromolecules*, 19, 139 (**1986**).

Tosi, M. P., *Solid State Physics*, 16, 107 (**1964**) em *Accelrys, MS Modeling Getting Started, Release 3.2, March 2005, Accelrys Software Inc., San Diego*.

Trohalaki, S.; Kloczkowski, J.; Marks, J. E.; Rigby, D. e Roe, R. J., in "Computer Simulations of Polymers", Roe, R.J. Ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, Chap.17, (**1991**).

Tubak, A.F., Ed., "Synthetic Membranes", Vols. I e II, American Chemical Society, Washington, DC, (**1981**).

van Krevelen, D.W; Will, D. "Properties of Polymers" Chapter 4 "Volumetric properties" e Chapter 6 "Transition temperatures", 3rd Ed. Elsevier, Amsterdam, (**1990**)

Verlet, L., "Computer experiments on classical fluids. I. Thermo dynamical properties of Lennard-Jones molecules", *Phys. Rev.*, 159, 98-103 (**1967**).

Vieth, W. R., "Diffusion In and Through Polymers", Hanser, Munich, (**1991**).

Vineyard, G. H., *J. Phys. Chem. Solids*, 3, 121, (**1957**) em Theodorou, D. N., "Molecular Simulations of Sorption and Diffusion in Amorphous Polymers", em Neogi, P. Ed., "Diffusion in Polymers", Marcel Dekker, New York, (1996).

Voter, A e Doll, J., *J. Chem. Phys.*, 82, 80, (**1985**) em Theodorou, D. N., "Molecular Simulations of Sorption and Diffusion in Amorphous Polymers", em Neogi, P. Ed., "Diffusion in Polymers", Marcel Dekker, New York, (1996).

Vrentas, J. S. e Duda, J. L., "Diffusion in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Vol. 5, Marks H.F.; Bikales, N. M.; Overberger, C. G. e Menges, G. G. G., Eds., Wiley, New York, (1986).

Waldman, M. e Hagler, A. T., "New combining rules for rare gas van der Waals parameters", *J. Comput. Chem.*, 14, 1077-1084 (**1993**).

Wang, B. G.; Yamaguchi, T. e Nakao, S., " Prediction of solvent solubility, diffusivity and permeability in glassy polymeric membranes", *Polymers*, v.42, 5225-5232; (2001)

Weiz, P. B., *Chem. Tech.*, 489, (1973) em MacElroy, J. M. D., "Diffusion in Homogeneous Media", in Neogi, P. Ed., "Diffusion in Polymers", Marcel Dekker, New York, (1996).

White, R. E. e Pintauro, P. N., Eds., "Industrial Membranes Process", *AIChE Symp. Ser.*, 248, 82, (1986).

Williams, G. H.; Landel, R. F. e Ferry, L. D.; *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 3701, (1955) em Duda, J. L. e Zielinski, J. M., in Neogi, P. Ed., "Diffusion in Polymers", Marcel Dekker, New York, (1996).

Wilson, E. B.; Decius, J. C.; Cross, P. C., "Molecular Vibrations", Dover, New York, (1980).

Yang, R. T. "Gas Separation by Adsorption Process", Butterworks, Boston, (1987)

Yau, Y. Y.; Kirkland, J. J. e Bly, D. D. "Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography", Wiley, New York, (1979).

Yeom, C. K.; Lee, J. M.; Hong, Y. T.; Choi, K. Y. e Kim, S. C., "Analysis of permeation transients of pure gases through dense polymeric membranes measured by a new permeation apparatus", *J. Membr. Sci.*, 166, 71-83, (2000).

Zimmermann, C. M.; Singh, A. e Koros, W. J., "Diffusion in gas separation membrane materials: a comparison and analysis of experimental characterization techniques", *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 36, 1747-1755, (1998).