



**Cálculo de propriedades de transporte de
misturas de hidrocarbonetos e CO₂ via
Simulação Molecular**

Thiago José Pinheiro dos Santos

Monografia em Engenharia Química

ORIENTADORES:

Prof. Frederico Wanderley Tavares, D.Sc.

Prof. Charles Rubber de Almeida Abreu, D.Sc.

Julho/2018

CÁLCULO DE PROPRIEDADES DE TRANSPORTE DE MISTURAS DE HIDROCARBONETOS E CO₂ VIA SIMULAÇÃO MOLECULAR

Thiago José Pinheiro dos Santos

Monografia em Engenharia Química submetida ao Corpo Docente da Escola de Química como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Prof. Amaro Gomes Barreto Jr., D.Sc.

Prof. Bruno Araujo Cautiero Horta, D.Sc.

Prof^a. Carla Luciane Manske Camargo, D.Sc.

Orientado por:

Prof. Frederico Wanderley Tavares, D.Sc.

Prof. Charles Rubber de Almeida Abreu, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Julho/2018

Ficha Catalográfica

Santos, Thiago José Pinheiro dos.

Cálculo de propriedades de transporte de misturas de hidrocarbonetos e CO₂ via simulação molecular / Thiago José Pinheiro dos Santos. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2018.

xi, 80 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2018.

Orientadores: Charlles Rubber de Almeida Abreu e Frederico Wanderley Tavares.

1. Coeficientes de Transporte. 2. Auto-difusão. 3. Simulação Molecular. 4. Monografia (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Charlles Rubber de Almeida Abreu e Frederico Wanderley Tavares.

I. Cálculo de propriedades de transporte de misturas de hidrocarbonetos e CO₂ via simulação molecular.

“If you are out to describe the truth, leave elegance to the tailor.”

Ludwig Boltzmann (1844-1906)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus e à minha família, por todo o amor, todo o apoio e toda a confiança em mim depositada ao longo da minha jornada de estudos.

Aos meus orientadores Frederico Tavares e Charles Abreu – pelos quais tenho profunda admiração –, que estiveram ao meu lado durante quase toda a minha trajetória na graduação, sempre me ensinando e me incentivando a buscar novos horizontes, para desenvolver meu potencial mesmo que o caminho não fosse fácil.

Agradeço também a todos os meus professores, sem nenhuma exceção, que em muito contribuíram para a minha formação acadêmica e pessoal. Sem eles eu jamais seria capaz de chegar onde cheguei. Espero muito um dia poder retribuir uma pequena parcela disso tudo.

Aos meus queridos amigos do laboratório: Marlon, Yamara, Vítor, Felipe Carvalho, Filipe Furtado, Ana, Iuri, Fernando, Rafael, Gabriel, Isabela, Ingrid, Leonardo, Vinícius e toda a equipe do ATOMS. Sou muito grato pelos excelentes momentos de convívio e por toda ajuda a mim concedida. Obrigado também pelos grandes ensinamentos e pela amizade de todos.

Aos meus amigos da graduação e do mestrado integrado, que sempre compartilharam comigo as angústias das provas, dos trabalhos e os desesperos típicos dos finais de período: Yasmin Carvalho, Michele Caldeira, Rodrigo Geisel, João Pedro, Roberto Jimbo, Thayane Picorelli, Mateus Ramos, Morgana Soares e Marcos Gusmão. Muito obrigado por tudo!

Aos meus amigos de longa data desde a época do IFRJ, que sempre me acompanharam e que me apoiaram nos momentos mais difíceis, com destaque para a Iara Santos e o Gabriel Morgado. A amizade deles é fundamental para mim.

Aos meus amigos de mais longa data ainda, que estão ao meu lado desde a época de escola: minha grande amiga Mariana Cassiano, Andrew Baldam, e Lucas Rocha.

Por fim, gostaria de agradecer à Escola de Química e à Universidade Federal do Rio de Janeiro pelo apoio e suporte, à CAPES e ao CNPq pela concessão de bolsas de iniciação científica e à toda a equipe do Supercomputador Lobo Carneiro da COPPE/UFRJ, que disponibilizaram seus recursos para permitir que este trabalho pudesse ser realizado.

Resumo da Monografia apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

CÁLCULO DE PROPRIEDADES DE TRANSPORTE DE MISTURAS DE HIDROCARBONETOS E CO₂ VIA SIMULAÇÃO MOLECULAR

Thiago José Pinheiro dos Santos

Orientadores: Prof. Frederico Wanderley Tavares, D.Sc.

Prof. Charles Rubber de Almeida Abreu, D.Sc.

Nas indústrias química, petroquímica e de exploração de petróleo, as operações de transferência de massa são bastante recorrentes e desempenham um papel fundamental no projeto de processos. Em muitos dos casos de interesse, os fenômenos de auto-difusão, difusão e termodifusão se fazem presentes e precisam ser devidamente modelados, seja em operações de separação, seja no estudo de gradação composicional em reservatórios de petróleo. Nesse amplo contexto, a simulação molecular representa uma importante ferramenta para determinação de propriedades de transporte de diferentes sistemas.

No presente trabalho, a dinâmica molecular foi empregada para a determinação do coeficiente de auto-difusão de componentes de misturas de hidrocarbonetos e de dióxido de carbono em altas pressões e temperaturas, cujo principal interesse advém dos campos de petróleo do pré-sal. Um dos focos do trabalho é a avaliação da metodologia empregada em dinâmica molecular para o cálculo desses coeficientes.

Nesse sentido, investigou-se o efeito do fator de correção de YEH e HUMMER, que visa mitigar os efeitos de tamanho finito dos sistemas simulados para o cômputo da auto-difusividade. Além disso, verificou-se também a influência de campos de força *all atoms* e *coarse-grained* usados para a parametrização das interações entre as partículas que constituem as moléculas.

Os resultados mostram que a correção de YEH e HUMMER produz uma melhora consistente no cálculo dos coeficientes de auto-difusão, desde que sejam empregados campos de força apropriados. No geral, foi possível notar que as diferentes condições de composição, pressão e temperatura testadas (próximas às condições de reservatório) são fatores que influenciam consideravelmente o processo auto-difusivo e, por conseguinte, o próprio valor dos coeficientes de auto-difusão das espécies químicas do sistema.

Abstract of the Monograph presented to the School of Chemistry as part of the necessary requirements to obtain the degree of Chemical Engineer.

CALCULATION OF TRANSPORT PROPERTIES OF MIXTURES OF HYDROCARBONS AND CO₂ VIA MOLECULAR SIMULATION

Thiago José Pinheiro dos Santos

Advisors: Prof. Frederico Wanderley Tavares, D.Sc.

Prof. Charles Rubber de Almeida Abreu, D.Sc.

In the chemical, petrochemical and oil exploration industries, mass transfer operations are quite recurrent and play a key role for each process design. In many cases of interest, the phenomena of self-diffusion, diffusion and thermodiffusion are present and must be properly modeled, either in separation operations or in the study of compositional grading in oil reservoirs. In this broad context, molecular simulation represents an important tool for determining transport properties of diverse systems.

In the present work, molecular dynamics was used to determine self-diffusion coefficients of hydrocarbon mixture components and carbon dioxide at high pressures and temperatures, whose main interest comes from their presence in the pre-salt oil fields. One of the goals of this work is to evaluate the methodology used in molecular dynamics for the calculation of these coefficients.

In this context, we investigated the effect of Yeh and Hummer's correction factor, which aims to mitigate the finite-size effects of the simulated systems for the computation of self-diffusivity. In addition, was also verified the influence of all atoms and coarse-grained force fields, used for the parameterization of the interactions between the particles, that constitute the molecules.

The results show that the Yeh and Hummer's correction yields a consistent improvement to the calculation of self-diffusion coefficients, provided that appropriate force fields are used for this purpose. In general, it was possible to notice that the different conditions of composition, pressure, and temperature that were tested (close to oil reservoir conditions) are factors that considerably influence the self-diffusive process and, therefore, the very value of the self-diffusion coefficients of the system's chemical species.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
1.1. OBJETIVOS.....	2
1.1.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	2
CAPÍTULO 2 - A DINÂMICA MOLECULAR.....	3
2.1. O HISTÓRICO DA SIMULAÇÃO MOLECULAR.....	3
2.2. OS FUNDAMENTOS DA DINÂMICA MOLECULAR	5
2.3. CARACTERIZAÇÃO DOS PRINCIPAIS ENSEMBLES ESTATÍSTICOS.....	7
2.3.1. O ENSEMBLE E, V, N (MICROCANÔNICO).....	7
2.3.2. O ENSEMBLE T, V, N (CANÔNICO).....	8
2.3.3. O ENSEMBLE T, P, N (ISOTÉRMICO-ISOBÁRICO).....	10
2.3.4. PROPRIEDADES DOS ENSEMBLES.....	11
2.4. DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL.....	11
2.4.1. O POTENCIAL DE LENNARD-JONES.....	13
2.4.2. O POTENCIAL ELETROSTÁTICO DE COULOMB.....	15
2.4.3. O POTENCIAL DE ESTIRAMENTO DE LIGAÇÃO	15
2.4.4. O POTENCIAL DE DEFORMAÇÃO ANGULAR.....	16
2.4.5. O POTENCIAL DE TORÇÃO DE DIEDROS	16
2.5. CONDIÇÕES DE CONTORNO PERIÓDICA	18
2.6. A ESTRATÉGIA DE LISTA DE VIZINHOS	20
2.7. MÉTODOS DE CÁLCULO DE LONGO ALCANCE.....	20
2.8. DISCRETIZAÇÃO DO TEMPO E MÉTODO NUMÉRICO.....	22
2.8.1. O MÉTODO DE VERLET	23
2.9. PÓS-SIMULAÇÃO E PROCESSAMENTO DE DADOS.....	25
2.9.1. O ALGORITMO DE ORDEM-N.....	25
CAPÍTULO 3 – AUTO-DIFUSÃO.....	27
3.1. INTRODUÇÃO TEÓRICA.....	27
3.1.1. A AUTO-DIFUSÃO E O MOVIMENTO BROWNIANO	27
3.1.2. OS TRABALHOS DE EINSTEIN, SMOLUCHOWSKI E LANGEVIN	28
3.1.3. A AUTO-DIFUSÃO E A DIFUSIVIDADE MÚTUA.....	31
3.1.4. A AUTO-DIFUSÃO VIA DINÂMICA MOLECULAR.....	32
3.1.5. O FATOR DE CORREÇÃO DE YEH-HUMMER.....	33
3.2. METODOLOGIA DE SIMULAÇÃO	35
3.2.1. SISTEMAS ESTUDADOS E CAMPOS DE FORÇA.....	35
3.2.2. DETALHES DAS SIMULAÇÕES.....	35

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
3.3.1. SISTEMAS DE DIÓXIDO DE CARBONO	37
3.3.2. SISTEMAS DE METANO/n-HEXANO	42
3.3.3. A INFLUÊNCIA DOS CAMPOS DE FORÇA E O EFEITO GAIOLA.....	60
CAPÍTULO 4 - CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS.....	62
4.1. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	63
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	64
ANEXO I – PARÂMETROS DOS CAMPOS DE FORÇA.....	69
ANEXO II – ROTINAS EM FORTRAN	72

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I. Potenciais considerados pelos campos de força.....	13
Figura II. Representação do potencial de interação de Lennard-Jones em função da distância entre as partículas	14
Figura III. Representação de um diedro próprio.....	17
Figura IV. Representação de um diedro impróprio	18
Figura V. Caixa de simulação com condições de contorno periódicas	19
Figura VI. Representação bidimensional da região de raio r_v , que contempla as partículas presentes na lista de vizinhos de Verlet.....	20
Figura VII. Representação da estratégia de múltiplas origens para o cálculo de funções de correlação	26
Figura VIII. Coeficientes de auto-difusão do dióxido de carbono, empregando o campo de força United Atoms de HIGASHI <i>et al.</i> (1998)	39
Figura XIX. Coeficientes de auto-difusão do dióxido de carbono, empregando o campo de força All Atoms de ZHANG <i>et al.</i> (2005).....	40
Figura X. Coeficientes de auto-difusão do dióxido de carbono em função do tamanho do sistema, a $T = 333,0$ K e $P = 30$ MPa.....	41
Figura XI. Coeficientes de auto-difusão do dióxido de carbono em função do tamanho do sistema, a $T = 333,0$ K e $P = 50$ MPa	41
Figura XII. Coeficientes de auto-difusão do metano na mistura metano/n-hexano a $T = 303,1$ K, obtidos com o campo de força NERD United Atoms.	48
Figura XIII. Coeficientes de auto-difusão do metano na mistura metano/n-hexano a $T = 333,1$ K, obtidos com o campo de força NERD United Atoms.....	48
Figura XIV. Coeficientes de auto-difusão do n-hexano na mistura metano/n-hexano a $T = 303,2$ K, obtidos com o campo de força NERD United Atoms.....	50
Figura XV. Coeficientes de auto-difusão do n-hexano na mistura metano/n-hexano a $T = 333,1$ K, obtidos com o campo de força NERD United Atoms.....	50
Figura XVI. Coeficientes de auto-difusão do metano na mistura metano/n-hexano a $T = 303,2$ K, obtidos com o campo de força OPLS United Atoms.	52
Figura XVII. Coeficientes de auto-difusão do metano na mistura metano/n-hexano a $T = 333,1$ K, obtidos com o campo de força OPLS United Atoms.	52

Figura XVIII. Coeficientes de auto-difusão do n-hexano na mistura metano/n-hexano a $T = 303,2$ K, obtidos com o campo de força OPLS United Atoms.....	54
Figura XIX. Coeficientes de auto-difusão do n-hexano na mistura metano/n-hexano a $T = 333,1$ K, obtidos com o campo de força OPLS United Atoms.....	54
Figura XX. Coeficientes de auto-difusão do metano na mistura metano/n-hexano a $T = 303,2$ K, obtidos com o campo de força OPLS All Atoms.....	56
Figura XXI. Coeficientes de auto-difusão do metano na mistura metano/n-hexano a $T = 333,1$ K, obtidos com o campo de força OPLS All Atoms.....	56
Figura XXII. Coeficientes de auto-difusão do n-hexano na mistura metano/n-hexano a $T = 303,2$ K, obtidos com o campo de força OPLS All Atoms.....	58
Figura XXIII. Coeficientes de auto-difusão do n-hexano na mistura metano/n-hexano a $T = 333,1$ K, obtidos com o campo de força OPLS All Atoms.....	58
Figura XXIV. Coeficiente de auto-difusão do metano em função do tamanho do sistema, com $x_1 = 0,52$, $T = 303,2$ K e $P = 50$ MPa.....	59
Figura XXV. Coeficiente de auto-difusão do n-hexano em função do tamanho do sistema, com $x_1 = 0,52$, $T = 303,2$ K e $P = 50$ MPa.....	59
Figura XXVI. Função de distribuição radial do dióxido de carbono a $T = 333$ K e $P = 30$ MPa.	61

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I. Densidades e viscosidades do dióxido de carbono, empregando o campo de força United Atoms de HIGASHI <i>et al.</i> (1998)	37
Tabela II. Densidades e viscosidades do dióxido de carbono, empregando o campo de força All Atoms de ZHANG <i>et al.</i> (2005)	38
Tabela III. Coeficientes de auto-difusão do dióxido de carbono, empregando o campo de força United Atoms de HIGASHI <i>et al.</i> (2000)	38
Tabela IV. Coeficientes de auto-difusão do dióxido de carbono, empregando o campo de força All Atoms de ZHANG <i>et al.</i> (2005)	39
Tabela V. Densidades e viscosidades da mistura metano/n-hexano, empregando o campo de força NERD United Atoms	43
Tabela VI. Densidades e viscosidades da mistura metano/n-hexano, empregando o campo de força OPLS United Atoms	44
Tabela VII. Densidades e viscosidades da mistura metano/n-hexano, empregando o campo de força OPLS All Atoms	45
Tabela VIII. Somatório dos resíduos quadráticos (SQR) obtidos com cada campo de força	46
Tabela IX. Coeficiente de auto-difusão do metano (1) em diferentes misturas de metano/n-hexano, empregando o campo de força NERD United Atoms	47
Tabela X. Coeficiente de auto-difusão do n-hexano (2) em diferentes misturas de metano/n-hexano, empregando o campo de força NERD United Atoms	49
Tabela XI. Coeficiente de auto-difusão do metano (1) em diferentes misturas de metano/n-hexano, empregando o campo de força OPLS United Atoms	51
Tabela XII. Coeficiente de auto-difusão do n-hexano (2) em diferentes misturas de metano/n-hexano, empregando o campo de força OPLS United Atoms	53
Tabela XIII. Coeficiente de auto-difusão do metano (1) em diferentes misturas de metano/n-hexano, empregando o campo de força OPLS All Atoms	55
Tabela XIV. Coeficiente de auto-difusão do n-hexano (2) em diferentes misturas de metano/n-hexano, empregando o campo de força OPLS All Atoms	57

Tabela XV. Parâmetros dos campos de força empregados para o dióxido de carbono	69
Tabela XVI. Parâmetros dos campos de força do tipo coarse-grained empregados para o metano e para o n-hexano	69
Tabela XVII. Parâmetros do campo de força All Atoms empregados para o metano e n-hexano.....	70

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A determinação de propriedades de transporte, tais como coeficientes de difusão, viscosidade e condutividade térmica, sempre foi alvo de grande interesse no contexto da engenharia química. No que tange ao transporte mássico, em particular, o chamado coeficiente de auto-difusão é fundamental não só para o entendimento da estrutura e do comportamento termofísico dos fluidos, mas também para o projeto e a avaliação de diversos processos químicos. Além disso, a obtenção de coeficientes difusivos é crucial no estudo de reservatórios de petróleo, já que a injeção de gás em reservatórios fraturados ou heterogêneos é um processo no qual a difusão desempenha um papel significativo (MOULTOS *et al.*, 2016).

Sabe-se, no entanto, que a difusão em reservatórios ocorre na escala dos poros das rochas sedimentares, que geralmente são tortuosos e apresentam tamanhos variados. Ainda assim, conforme destacam MATTHEWS *et al.* (1987), a determinação das difusividades em fase volumar é importante, já que existem bons modelos capazes de incluir os efeitos de resistividade à difusão causados pela tortuosidade dos poros, bem como há também a possibilidade de incluir, para um modelo mais sofisticado de difusão em nível molecular, os efeitos da interação rocha-fluido.

Há, contudo, uma grande deficiência de dados de propriedades de transporte de hidrocarbonetos em condições de reservatório, isto é, em altas pressões para diferentes temperaturas. Segundo HELBAEK *et al.* (1996), a problemática é ainda mais séria, já que a maior parte dos dados experimentais de difusividade existentes apresentam grandes incertezas, pois as determinações experimentais em elevadas pressões e temperaturas são bastante complexas e precisam de diversas aproximações. Mesmo as correlações empíricas e semi-empíricas existentes para o cálculo do coeficiente de difusão costumam falhar em altas pressões, apresentando erros de mais de 100% quando aplicadas às condições de reservatório.

Ainda de acordo com HELBAEK *et al.* (1996), uma forma de contornar esse problema da difusão é pela determinação experimental de coeficientes de auto-difusão de hidrocarbonetos em condições de reservatório (no lugar dos coeficientes de difusão mútua), o que pode ser feito com uma exatidão bastante alta por meio de técnicas de ressonância magnética nuclear (RMN). A relação entre o coeficiente de auto-difusão e a difusividade mútua de Fick, contudo, não é trivial, ainda que existam relações formais envolvendo essas duas propriedades, permitindo a interconversão.

Diante do exposto, nota-se que a determinação de propriedades de transporte em misturas de hidrocarbonetos a altas pressões ainda representa uma lacuna para a compreensão adequada dos diversos fenômenos que ocorrem nos reservatórios de petróleo. E, no contexto brasileiro, frente à descoberta e à exploração dos reservatórios do pré-sal (que

apresentam grandes quantidades de dióxido de carbono), tornou-se igualmente importante a determinação de propriedades termodinâmicas e de transporte do dióxido de carbono em meio a misturas de hidrocarbonetos nas condições de reservatório.

De acordo com CADOGAN *et al.* (2016), a medição dos coeficientes de transporte mássico em sistemas com CO₂ e hidrocarbonetos líquidos é importante para uma gama de processos industriais, englobando desde a recuperação avançada de óleo até a injeção de dióxido de carbono nos poços de petróleo, visando aumentar a produtividade. No entanto, conforme destacam ZABALA *et al.* (2008), a determinação experimental de propriedades de transporte de sistemas alcano/CO₂ em condições de reservatório é extremamente onerosa e traz inerentemente os erros associados aos sistemas pressurizados, o que costuma implicar em medições com incertezas da ordem de 30%.

1.1. OBJETIVOS

O principal objetivo do presente trabalho é empregar a dinâmica molecular como uma ferramenta para o cálculo de propriedades de transporte do dióxido de carbono e de misturas de hidrocarbonetos em condições de reservatório, com especial enfoque na determinação de coeficientes de auto-difusão.

Um segundo objetivo deste trabalho consiste em avaliar o efeito da composição, temperatura e pressão nos coeficientes de auto-difusão, visando discutir o impacto das condições de reservatório sobre as propriedades de transporte do fluido.

1.1.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Dentre os objetivos específicos do trabalho está a avaliação crítica da metodologia empregada em dinâmica molecular para o cálculo do coeficiente de auto-difusão, em razão do efeito de tamanho finito dos sistemas. Nesse sentido, será avaliada a eficácia do fator de correção de YEH e HUMMER (2004) para a auto-difusão, cujo intuito é mitigar os efeitos de tamanho finito dos sistemas e conduzir o cálculo para a situação de limite termodinâmico.

Um outro objetivo específico consiste em avaliar o efeito dos campos de força nos cálculos da auto-difusividade por dinâmica molecular, visando determinar se há alguma diferença significativa entre as abordagens *all atoms* ou *united atoms (coarse-grained)* no que diz respeito ao cômputo de propriedades de transporte.

CAPÍTULO 2 - A DINÂMICA MOLECULAR

O presente capítulo consiste em uma breve revisão bibliográfica sobre a Dinâmica Molecular, uma forma de simulação computacional que permite o estudo dos mais variados sistemas (e dos mais variados fenômenos) em uma escala microscópica, muitas vezes inviável do ponto de vista experimental. Os fundamentos apresentados neste capítulo formam a base para o desenvolvimento deste trabalho.

2.1. O HISTÓRICO DA SIMULAÇÃO MOLECULAR

As verdadeiras raízes da simulação molecular remontam da antiguidade, através do nascimento da teoria atômica. Com o avanço do conhecimento ao longo dos séculos, tornou-se claro que a descrição exata dos sistemas em nível microscópico possibilitaria uma compreensão dos fenômenos de interesse e das propriedades da matéria. Porém, devido à escala de tempo/tamanho dos processos observáveis, esse feito seria inviável, dado que o problema dinâmico de N -partículas não apresenta solução analítica para casos com mais de dois corpos (RAPAPORT, 2004).

Quando a natureza atomística da matéria se consolidou definitivamente no meio científico, a mecânica quântica se encarregou de compreender o mundo microscópico. Os avanços na área, porém, tornaram a problemática ainda maior: descobriu-se que as partículas pareciam dotadas de características ainda mal compreendidas, que implicava em fenômenos quânticos estranhos ao conhecimento da época e completamente inesperados do ponto de vista da mecânica clássica (RAPAPORT, 2004).

Apesar das complicações inerentes à mecânica quântica, tornou-se claro no contexto científico que os sistemas em temperaturas não muito baixas e com partículas de massa não muito pequena (massa molecular superior ao Hélio) apresentam um número absurdamente grande de microestados quânticos possíveis, de modo que a probabilidade de duas ou mais partículas amostrarem juntas o mesmo microestado é ínfima. Essa constatação aponta para o fato de que, na maioria dos casos de interesse, os efeitos quânticos são pouco pronunciados, e que uma grande parcela do comportamento da matéria pode ser explicada pelo simples tratamento clássico (ou não-quântico) das moléculas. Assim, o problema de N -partículas não deixou de ter papel de destaque na descrição do mundo molecular (RAPAPORT, 2004).

No início do século XX, alguns esforços foram feitos para construir modelos físicos análogos a sistemas microscópicos, através da manipulação e da análise do empacotamento de um enorme número de esferas poliméricas em uma caixa com agitação, representando as moléculas dentro de um sistema. Outros modelos empregavam esferas metálicas, mantidas em movimento através de vibração mecânica. Apesar de bastante didáticos, esses modelos

apresentavam graves problemas: o uso de um enorme número de objetos para representar as moléculas é custoso e trabalhoso; há limitações óbvias quanto aos tipos de interação entre as moléculas; e os efeitos gravitacionais não podem ser eliminados (ALLEN; TILDESLEY, 1991).

A extensão natural dos modelos moleculares físicos eram os modelos matemáticos, muito mais flexíveis, versáteis e cuja análise poderia ser facilitada pelo uso de computadores. A primeira simulação molecular computacional de um líquido foi feita no início da década de 1950, no Laboratório Nacional de Los Alamos (Novo México, EUA), que na época detinha uma das máquinas mais potentes do mundo, a MANIAC (ALLEN; TILDESLEY, 1991).

Ainda no começo da década de 1950, METROPOLIS *et al.* (1953) estabeleceram os princípios para o que hoje é conhecido como método Monte Carlo, cuja natureza estocástica associada à distribuição de Boltzmann gera massivamente amostras de configurações moleculares do sistema, percorrendo o espaço de configurações possíveis e obtendo propriedades médias. Os modelos originalmente usados, contudo, eram bastante idealizados e consideravam as moléculas como discos ou com potencial de esferas rígidas. Alguns anos mais tarde, foram realizadas as primeiras simulações em Monte Carlo empregando o potencial de Lennard-Jones, tornando possível a comparação de resultados de simulação com dados experimentais para o argônio.

No final da década de 1950, surgia uma nova técnica de simulação molecular cuja finalidade era o cômputo de propriedades dinâmicas, e que emprega as clássicas equações do movimento de Newton para descrever a trajetória de um conjunto de átomos. A essa nova técnica deu-se o nome de Dinâmica Molecular. A primeira simulação empregando o método foi feita por Alder e Wainwright, em 1957, que simularam esferas rígidas se movendo com velocidade constante e se chocando por meio de colisões perfeitamente elásticas, cuja solução dinâmica é exata, exceto por limitações da precisão computacional (ALLEN; TILDESLEY, 1991).

Somente em meados da década de 1960, RAHMAN (1964) foi capaz de resolver as equações de movimento Newtonianas para um conjunto de partículas com interação par a par dada pelo potencial de Lennard-Jones, tendo sido necessário fazer algumas aproximações a cada passo de integração, já que as forças mudam continuamente em função do movimento das partículas. Alguns anos depois, VERLET (1967) desenvolveu um método numérico para a resolução das equações de Newton, que oferece maior conservação do Hamiltoniano do sistema e melhores propriedades físicas que os algoritmos predecessores.

Após os primeiros grandes avanços que embasaram a Dinâmica Molecular nos anos de 1960, muito progresso foi feito na área. Já no início da década de 1970, deu-se início às primeiras tentativas de modelar sistemas diatômicos e, logo em seguida, de modelar a água. Antes do final da década de 1970, pequenas moléculas rígidas, hidrocarbonetos flexíveis e até

mesmo algumas proteínas com certo grau de complexidade já haviam sido objeto de estudo da dinâmica molecular (ALLEN; TILDESLEY, 1991).

Nos anos seguintes, os rápidos avanços na área da computação e o aumento da capacidade de processamento das máquinas possibilitaram um crescimento abrupto da Dinâmica Molecular. Com isso, essa ferramenta difundiu-se amplamente e possibilitou diversos avanços científicos, como um maior entendimento sobre transição de fases, estudos de fenômenos interfaciais, estruturas moleculares e, inclusive, fenômenos fora do equilíbrio termodinâmico (ALLEN, 2004).

Atualmente, conforme destaca RAPAPORT (2004), muitas perguntas cujas bases residem na escala microscópica podem ser respondidas através da Dinâmica Molecular, bastando que o fenômeno de interesse ocorra dentro da escala de tempo e de tamanho da simulação, e que seja contemplado pelos detalhes do modelo utilizado. Algumas das limitações atuais dessa técnica, no entanto, são as dificuldades associadas à parametrização de campos de força, as flutuações que podem ser bastante expressivas em determinados casos (principalmente em razão do tamanho finito do sistema) e os problemas de observação de eventos raros, como a nucleação, por exemplo.

2.2. OS FUNDAMENTOS DA DINÂMICA MOLECULAR

A Dinâmica molecular consiste de uma técnica computacional desenvolvida com a finalidade de resolver as equações de movimento para todas as partículas de um conjunto de átomos, visando, em última instância, a determinação de propriedades termodinâmicas e propriedades dinâmicas do sistema, tendo como escopo teórico fundamental a mecânica estatística clássica (TUCKERMAN *et al.*, 2010).

A iniciação do método se dá a partir de uma configuração aleatória de posições e velocidades para todas as partículas, respeitando as restrições de distância oriundas da geometria molecular. A configuração de posições deve ser feita de modo a evitar *overlaps* entre as partículas (o que é altamente energético), e a configuração de velocidades costuma respeitar a distribuição de Maxwell-Boltzmann para a temperatura do sistema. Vale pontuar que, mesmo que as velocidades iniciais sejam geradas de forma completamente aleatória, a distribuição de velocidades convergirá para a distribuição de Maxwell-Boltzmann ao longo da simulação, exigindo apenas um maior tempo computacional (FRENKEL; SMIT, 2002a).

A evolução dinâmica das moléculas é feita através da resolução das equações de movimento de cada átomo, dadas pela mecânica Newtoniana (se não houve a ação de termostatos e barostatos). De acordo com a segunda lei de Newton, que relaciona a força resultante \vec{F} sobre cada partícula com o seu vetor momento linear \vec{p} , nota-se que a força é igual à taxa de variação do momento linear

$$\vec{F} = m\vec{a} = m \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} \right) = \left(\frac{\partial \vec{p}}{\partial t} \right) = \dot{\vec{p}} \quad (2.1)$$

em que m é a massa da partícula, \vec{a} é o seu vetor aceleração, \vec{v} é o vetor velocidade e t é o tempo. O vetor momento linear \vec{p} , por sua vez, é definido como o produto entre a massa da partícula e a taxa de variação da sua posição

$$\vec{p} = m\vec{v} = m \left(\frac{\partial \vec{r}}{\partial t} \right) = m\dot{\vec{r}} \quad (2.2)$$

sendo \vec{r} o vetor de coordenadas de posição da partícula (TUCKERMAN *et al.*, 2010). Portanto, a sequência lógica do método é: inicialmente, calculam-se as forças para todos os átomos; em seguida, os átomos são deslocados por conta da ação dessa força calculada, considerando um curto espaço de tempo; em seguida, já em suas novas posições, deve-se recalculas as forças sobre cada átomo. Posteriormente, no Item 2.8, serão dados maiores detalhes sobre o método numérico de integração empregado nessa etapa.

Do ponto de vista da mecânica estatística, cada configuração de posição do sistema e seus momentos lineares associados pode ser entendida como uma “fotografia microscópica”, que corresponde a um dado estado macroscópico desse sistema. Ocorre, porém, que um mesmo estado macroscópico apresenta uma infinidade de “fotográficas microscópicas” distintas, cada uma delas representando um dos muitos microestados fisicamente viáveis do sistema. Ao conjunto estatístico que abrange todos os microestados viáveis de um sistema dá-se o nome de *ensemble*, e ao espaço matemático formado pelas posições generalizadas e seus momentos conjugados dá-se o nome de espaço de fases (SOBOUTI; NASIRI, 1993).

No contexto da dinâmica molecular, faz-se necessário uma abordagem matemática das equações do movimento que esteja mais associada à descrição da trajetória no espaço de fases. Por esta razão, é muito comum que as equações do movimento sejam escritas de acordo com a abordagem Hamiltoniana, em que, para um sistema conservativo¹, define-se o chamado Hamiltoniano do sistema como

$$H(\vec{q}, \vec{P}) = K(\vec{P}) + U(\vec{q}) \quad (2.3)$$

em que \vec{q} é o vetor de posições generalizadas das partículas do sistema, \vec{P} é o vetor dos momentos conjugados, $K(\vec{P})$ é o termo que contempla a energia cinética total do sistema (que é apenas função do momento linear) e $U(\vec{q})$ representa a energia potencial total do sistema (que é apenas função das posições generalizadas). De modo mais amplo, o Hamiltoniano do sistema pode ser entendido como uma medida da energia total (RAPAPORT, 2004).

¹ Um sistema conservativo é aquele em somente forças conservativas (ou não dissipativas) realizam trabalho, mantendo a energia total do sistema constante.

É possível mostrar que, na abordagem Hamiltoniana, a evolução do sistema em termos das coordenadas do espaço de fase (posições generalizadas e momentos conjugado) é dada pelas seguintes equações,

$$\frac{\partial \vec{q}}{\partial t} = \frac{\partial H(\vec{q}, \vec{P})}{\partial \vec{P}} \quad (2.4)$$

$$\frac{\partial \vec{P}}{\partial t} = - \frac{\partial H(\vec{q}, \vec{P})}{\partial \vec{q}} \quad (2.5)$$

em que t é o tempo (TUCKERMAN *et al.*, 2010). No caso de sistemas conservativos e com um número N de partículas fixo, o Hamiltoniano pode ser escrito na forma

$$H(\vec{q}, \vec{P}) = \sum_{i=1}^N \frac{m_i \vec{v}_i^2}{2} + U(\vec{q}) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} + U(\vec{q}) \quad (2.6)$$

sendo m_i a massa de cada partícula i do sistema (TUCKERMAN *et al.*, 2010). Aplicando as Equações 2.4 e 2.5 no Hamiltoniano da Equação 2.6, tem-se que

$$\frac{\partial \vec{q}_i}{\partial t} = \frac{\vec{p}_i}{m_i} = \vec{v}_i \quad (2.7)$$

$$\frac{\partial \vec{P}_i}{\partial t} = - \frac{\partial V(\vec{q})}{\partial \vec{q}_i} = \vec{F}_i \quad (2.8)$$

em que se torna evidente que a abordagem Hamiltoniana é equivalente à abordagem Newtoniana, já que a variação das posições generalizadas no tempo é a própria velocidade, e a variação dos momentos conjugados no tempo está ligada à força resultante sobre cada partícula, que é a derivada negativa da energia potencial no espaço (TUCKERMAN *et al.*, 2010).

2.3. CARACTERIZAÇÃO DOS PRINCIPAIS ENSEMBLES ESTATÍSTICOS

2.3.1. O ENSEMBLE E, V, N (MICROCANÔNICO)

A construção do Hamiltoniano para um sistema conservativo, conforme descrito no Item 2.2, conduz naturalmente a um conjunto estatístico em que são preservadas a energia total do sistema (o Hamiltoniano total do sistema), o seu volume e o número de partículas. A esse conjunto estatístico dá-se o nome de ensemble microcanônico, e sua correspondência no âmbito macroscópico é a de um sistema termodinamicamente isolado (BEN-NAIM, 2006).

Dado que $\Omega(E, V, N)$ é uma função de partição que descreve o número de microestados de um sistema caracterizado pelas variáveis E, V, N (ou seja, Ω é a degenerescência do

sistema), é possível demonstrar que existe um potencial termodinâmico S que deve ser maximizado no sistema, dado pela equação

$$S = k_b \ln \Omega(E, V, N) \quad (2.9)$$

em que k_b é a constante de Boltzmann e o potencial termodinâmico S é a entropia (BEN-NAIM, 2006). É fácil perceber que a probabilidade de que um dado microestado j seja amostrado é dentro de todos os microestados possíveis do ensemble é dada por

$$P_j = \frac{1}{\Omega(E, V, N)}. \quad (2.10)$$

No contexto do ensemble microcanônico, a relação termodinâmica fundamental que faz a ponte entre o potencial do ensemble (entropia) e as demais propriedades de interesse do sistema é dada por

$$TdS = dE + PdV - \mu dN \quad (2.11)$$

a partir da qual pode-se determinar a temperatura T do sistema, a pressão P e o potencial químico μ , bem como diversas outras propriedades de interesse (BEN-NAIM, 2006).

2.3.2. O ENSEMBLE T, V, N (CANÔNICO)

Ao conjunto estatístico em que são preservadas a temperatura do sistema, o volume e o número de partículas dá-se o nome de ensemble canônico, e sua correspondência no âmbito macroscópico é a de um sistema termodinâmico fechado e isotérmico. Evidentemente, nesse tipo de sistema a energia total não é conservada, mas flutua de forma a gerar a distribuição de Boltzmann $\exp[-\beta H(\vec{q}, \vec{P})]$, sendo $\beta = k_b^{-1}T^{-1}$, em razão das trocas de energia entre o sistema e os reservatórios térmicos a ele acoplados (TUCKERMAN *et al.*, 2010).

No caso do ensemble canônico, em razão do fato da energia total do sistema não ser conservada, deve-se adotar uma estratégia um pouco mais sofisticada para a construção do Hamiltoniano. A ideia central da nova abordagem é mimetizar um reservatório térmico, o que pode ser conseguido empregando-se o conceito de espaço de fases expandido, em que a inclusão de dimensões extras no espaço de fases é suficiente para dar conta dos termostatos do sistema, geralmente colocados em cadeia. Essa estratégia é conhecida como cadeia de termostatos de Nosé-Hoover, e o Hamiltoniano do sistema com a inclusão dos M termostatos passa a ser um Hamiltoniano estendido que por sua vez é conservado, e é dado pela expressão

$$H(\vec{q}, \vec{P}, \vec{\eta}, \vec{P}_\eta) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} + U(\vec{q}) + \sum_{i=1}^M \frac{\vec{p}_{\eta_i}^2}{2C_i} + Nk_bT\eta_1 + \sum_{i=2}^M k_bT\eta_i \quad (2.12)$$

em que $\vec{\eta}$ é uma dimensão extra do espaço de fases, $\vec{p}_{\eta i}$ é o vetor de momentos associados ao termostato i e C_i é um parâmetro que determina a escala de tempo em o termostato atua sobre o sistema (TUCKERMAN *et al.*, 2010). A partir do Hamiltoniano estendido, pode-se determinar a evolução do sistema no espaço de fases estendido pelas equações

$$\frac{\partial \vec{q}}{\partial t} = \frac{\partial H(\vec{q}, \vec{P}, \vec{\eta}, \vec{P}_{\eta})}{\partial \vec{P}} \quad (2.13)$$

$$\frac{\partial \vec{P}}{\partial t} = -\frac{\partial H(\vec{q}, \vec{P}, \vec{\eta}, \vec{P}_{\eta})}{\partial \vec{q}} - \vec{P} \frac{\partial H(\vec{q}, \vec{P}, \vec{\eta}, \vec{P}_{\eta})}{\partial \vec{P}_{\eta}} \quad (2.14)$$

$$\frac{\partial \vec{\eta}}{\partial t} = \frac{\partial H(\vec{q}, \vec{P}, \vec{\eta}, \vec{P}_{\eta})}{\partial \vec{P}_{\eta}} \quad (2.15)$$

$$\frac{\partial \vec{P}_{\eta}}{\partial t} = \vec{P}^T \frac{\partial H(\vec{q}, \vec{P}, \vec{\eta}, \vec{P}_{\eta})}{\partial \vec{P}} - \frac{\partial H(\vec{q}, \vec{P}, \vec{\eta}, \vec{P}_{\eta})}{\partial \vec{\eta}} \quad (2.16)$$

em que \vec{P}^T é o vetor de momentos conjugados transposto (TUCKERMAN *et al.*, 2010).

No contexto da mecânica estatística, a probabilidade de se encontrar um microestado com energia total E no ensemble canônico é dada por

$$P_E(E) = \frac{\Omega(E, V, N) \exp(-\beta E)}{Q} \quad (2.17)$$

em que Q é uma variável de normalização, de modo que $\sum_E P_E = 1$ (BEN-NAIM, 2006). É fácil perceber que a variável de normalização é dada por

$$Q(T, V, N) = \sum_E \Omega(E, V, N) \exp(-\beta E) \quad (2.18)$$

sendo $Q(T, V, N)$ a função de partição do ensemble canônico. Bem como no caso do ensemble microcanônico, a existência de uma função de partição canônica que descreva sistemas a T, V, N constantes implica na existência de um potencial termodinâmico associado a essa função, dado pela relação

$$A(T, V, N) = -k_b T \ln Q(T, V, N) \quad (2.19)$$

em que o potencial $A(T, V, N)$ é a energia livre de Helmholtz (BEN-NAIM, 2006). Assim, a relação termodinâmica fundamental que faz a ponte entre o potencial do ensemble canônico e as demais propriedades de interesse do sistema é dada por

$$dA = -SdT - PdV + \mu dN \quad (2.19)$$

a partir da qual pode-se determinar a entropia S do sistema, a pressão P e o potencial químico μ , bem como outras propriedades de interesse (BEN-NAIM, 2006).

2.3.3. O ENSEMBLE T, P, N (ISOTÉRMICO-ISOBÁRICO)

Em mecânica estatística, o conjunto estatístico em que são preservadas a temperatura do sistema, a pressão e o número de partículas é conhecido como ensemble isotérmico-isobárico, e sua correspondência macroscópica é a de um sistema fechado, isotérmico e com fronteiras móveis (TUCKERMAN *et al.*, 2010).

Assim como na passagem do ensemble E, V, N para o T, V, N, a passagem do ensemble T, V, N para o T, P, N leva em consideração o fato de que, nesse segundo, o volume do sistema pode variar livremente à pressão constante, e portanto o Hamiltoniano estendido deve, além da cadeia de termostatos, incluir uma cadeia de barostatos (BEN-NAIM, 2006). O formalismo matemático do Hamiltoniano estendido isotérmico-isobárico pode ser encontrado em TUCKERMAN *et al.* (2010).

Do ponto de vista da mecânica estatística, sabe-se que a probabilidade que um dado microestado com volume V seja amostrado é dada por

$$P_V(V) = \frac{Q(T, V, N) \exp(-\beta PV)}{\Delta} \quad (2.20)$$

em que P é a pressão de equilíbrio e Δ é uma variável de normalização (BEN-NAIM, 2006). É fácil perceber que a variável de normalização é dada por

$$\begin{aligned} \Delta(T, P, N) &= \sum_V Q(T, V, N) \exp(-\beta PV) \\ &= \sum_V \sum_E W(E, V, N) \exp[-\beta(E + PV)] \end{aligned} \quad (2.21)$$

sendo $\Delta(T, P, N)$ a função de partição do ensemble isotérmico-isobárico. Portanto, a existência de uma função de partição isotérmica-isobárica que descreva sistemas a T, P, N implica, novamente, na existência de um potencial termodinâmico associado a essa função, dado por

$$G(T, P, N) = -k_b T \ln \Delta(T, P, N) \quad (2.22)$$

em que o potencial $G(T, P, N)$ é a energia livre de Gibbs (BEN-NAIM, 2006). Assim, a relação termodinâmica fundamental que faz a ponte entre o potencial do ensemble isotérmico-isobárico e as demais propriedades de interesse do sistema é dada por

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN \quad (2.23)$$

a partir da qual pode-se determinar as demais propriedades termodinâmicas de interesse, incluindo a entropia S do sistema, o volume V e o potencial químico μ (BEN-NAIM, 2006).

2.3.4. PROPRIEDADES DOS ENSEMBLES

Duas importantes propriedades dos ensembles na mecânica estatística clássica são a equivalência dos ensembles no limite termodinâmico e a ergodicidade. É possível demonstrar que, no limite em que o número de partículas do sistema tende a infinito (limite termodinâmico), todos os ensembles são perfeitamente equivalentes e a escolha de qual ensemble empregar deve ser feita de acordo com a conveniência do problema. É importante pontuar, contudo, que uma atenção especial deve ser dada para o caso de sistemas finitos (como nos sistemas usados em dinâmica molecular), já que assim os ensembles não são perfeitamente equivalente (TUCKERMAN *et al.*, 2010).

Já o princípio a ergodicidade supõe que, em um tempo infinito, um dado sistema dinâmico conservativo é capaz de amostrar todo o espaço de fases do ensemble. Como consequência direta da aplicação do teorema de Liouville a esse caso, verifica-se que a distribuição do espaço de fases é constante ao longo de toda a trajetória do sistema. Sob essa constatação é que está fundamentada a dinâmica molecular, pois deste modo é possível imaginar que um sistema dinâmico em um tempo finito (porém suficientemente longo) é capaz de amostrar uma fração representativa do espaço de fases e fornecer uma distribuição semelhante à do respectivo ensemble, possibilitando o cálculo de propriedades médias sem que todo o espaço de fases precise ser percorrido (TUCKERMAN *et al.*, 2010).

2.4. DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL

No cálculo do Hamiltoniano do sistema, uma importante parcela a ser computada é a da energia potencial. Considerando um sistema simples com N átomos, a energia potencial total pode ser escrita como uma soma de termos que dependem das coordenadas de partículas individuais, em pares, em tripletos, etc, conforme a equação

$$U(\vec{q}) = \sum_i u_1(\vec{q}_i) + \sum_i \sum_{j>i} u_2(\vec{q}_i, \vec{q}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} u_3(\vec{q}_i, \vec{q}_j, \vec{q}_k) + \dots \quad (2.24)$$

em que o duplo somatório $\sum_i \sum_{j>i}$ indica uma soma sobre todos os pares ij distintos sem contar duas vezes nenhum par (isto é ij e ji); o mesmo cuidado é tomado para o caso de tripletos, e assim por diante (ALLEN; TILDESLEY, 1991).

Na Equação 2.24, o termo $u_1(\vec{q}_i)$ representa o efeito de campos externos no sistema (presença de uma parede, campo elétrico, entre outros), que atuam sobre as partículas de

forma individual. O termo $u_2(\vec{q}_i, \vec{q}_j)$ trata das interações par a par entre os átomos, considerando tanto a contribuição de van der Waals como as contribuições eletrostáticas, sendo considerado o termo mais importante da série por contemplar a maior parte da energia potencial do sistema. No caso de interações par a par, a energia só é função do módulo da distância de separação dos átomos, $q_{ij} = |\vec{q}_i - \vec{q}_j|$, e por esta razão esse termo é comumente representado por $u_2(q_{ij})$ (ALLEN; TILDESLEY, 1991).

Já o termo $u_3(\vec{q}_i, \vec{q}_j, \vec{q}_k)$ da Equação 2.24 abrange todas as interações entre os átomos trio a trio, e, apesar de menos importante, sua significância não é desprezível, principalmente para o caso de fases condensadas. Ocorre, porém, que o cômputo de qualquer quantidade envolvendo três corpos apresenta um elevado custo computacional, e com isso esse termo geralmente não é considerado de forma explícita. Os termos de mais alta ordem de interação (u_4, u_5, \dots) são desprezíveis, já que a presença de quadrupolos, quintupolos, etc, é cada vez menos provável. Deste modo, pode-se reescrever a Equação 2.24 na forma

$$U(\vec{q}) \cong \sum_i u_1(\vec{q}_i) + \sum_i \sum_{j>i} u_2^{eff}(q_{ij}) \quad (2.25)$$

em que $u_2^{eff}(q_{ij})$ é um potencial par a par efetivo, ou seja, uma aproximação que visa contemplar também, do ponto de vista energético, o efeito das interações dos tripletos. Vale pontuar que essa aproximação faz com que o potencial efetivo necessário para reproduzir dados experimentais seja função da temperatura, da densidade, etc, o que evidentemente não ocorre para o verdadeiro potencial de interação par a par $u_2(q_{ij})$ (ALLEN; TILDESLEY, 1991).

No caso de sistemas ainda mais complexos do que um conjunto de átomos (como, por exemplo, os sistemas moleculares), é preciso que outros potenciais de interação sejam levados em consideração, tais como potenciais de ligação, de ângulo e de diedros próprio e impróprio. Assim, torna-se necessária uma modelagem que viabilize o cômputo de todas as parcelas da energia potencial do sistema (GONZÁLEZ, 2011).

De uma maneira geral, tanto para o caso do potencial efetivo par a par, quanto para o caso dos potenciais relacionados à estrutura das moléculas, emprega-se comumente uma modelagem matemática conhecida como campo de força. Basicamente, os campos de força consistem de um conjunto de modelos e parâmetros empregados para o cômputo das diferentes contribuições da energia potencial do sistema, tendo como informação as posições de todos os átomos em um dado passo da simulação (GONZÁLEZ, 2011).

Os parâmetros dos campos de força são específicos para cada tipo de átomo ou molécula, e geralmente são obtidos a partir de cálculos quântico *ab initio* e/ou semi-empíricos, ou mesmo através do ajuste de parâmetros à dados experimentais. Os modelos empregados

nesses campos de força tratam os átomos como esferas (ou, no caso dos modelos *coarse-grained*, um conjunto de átomos é tratado como uma única esfera), e as ligações químicas seguem o modelo do oscilador harmônico. Ao final, o potencial do sistema é tratado como uma série de contribuições isoladas, dadas por

$$U(\vec{q}) \cong U_{LJ} + U_{elet} + U_{lig} + U_{ang} + U_{tors} + U_{imp} \quad (2.26)$$

sendo U_{LJ} o termo que contabiliza as interações par a par repulsivas e de van der Waals através do modelo de Lennard-Jones, U_{elet} é o termo que contempla as interações eletrostáticas par a par, U_{lig} o termo que contabiliza o potencial de estiramento das ligações químicas, U_{ang} é o potencial de deformação angular das moléculas e os termos U_{tors} e U_{imp} dizem respeito à torção de diedros próprios e impróprios nas moléculas, respectivamente (GONZÁLEZ, 2011). A Figura I representa as principais parcelas do cálculo da energia potencial do sistema.

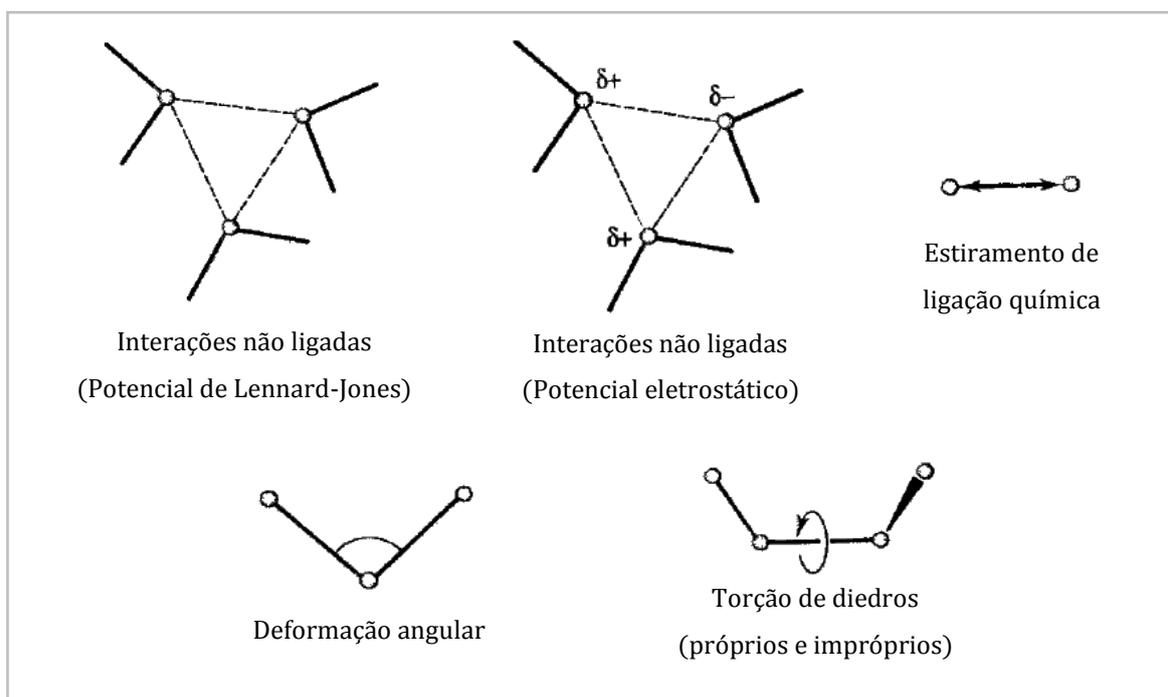


Figura I. Potenciais considerados pelos campos de força. Adaptado de LEACH (2001).

2.4.1. O POTENCIAL DE LENNARD-JONES

Quando dois átomos se encontram muito próximos, é comum que ocorra um *overlap* entre suas nuvens eletrônicas, causando uma repulsão entre eles. Por outro lado, quando esses dois átomos se encontram a distância razoável r , o surgimento de dipolos-induzidos ocasiona uma atração entre as partículas em razão do potencial atrativo de van der Waals, que decai com r^{-6} . Nesse contexto, o potencial de Lennard-Jones surge como resultado do balanço entre forças de natureza repulsiva e forças atrativas de van der Waals, e é dado por

$$U_{LJ,ij}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.27)$$

em que $r_{ij} = q_{ij}$, e ϵ_{ij} e σ_{ij} são parâmetros do modelo para descrever as interações entre átomos do tipo i e j . Geralmente, os campos de força costumam apresentar somente valores desses parâmetros para átomos individuais (isto é, ϵ_{ii} e σ_{ii}), a partir dos quais pode-se calcular os parâmetros binários através de regras de combinação (GONZÁLEZ, 2011). Uma das regras de combinação mais amplamente empregadas é a chamada regra de Lorentz-Berthelot, em que

$$\epsilon_{ij} = (\epsilon_{ii}\epsilon_{jj})^{0,5} \quad (2.28)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2}. \quad (2.29)$$

A Equação 2.27 representa a forma clássica do potencial 12-6 de Lennard-Jones, cujo termo repulsivo decai na potência r_{ij}^{-12} por uma simples conveniência matemática, uma vez que ele é o quadrado do termo atrativo de van der Waals, que decai com na potência r_{ij}^{-6} (ALLEN; TILDESLEY, 1991). Não é incomum, contudo, o uso de potenciais análogos, tais como o potencial 9-6 de Lennard-Jones ou mesmo potenciais com termos repulsivos mais “soft”, tais como o potencial de Buckingham, que emprega funções exponenciais (BUCKINGHAM, 1938).

A Figura II apresenta o perfil do potencial de Lennard-Jones clássico, que apresenta uma distância r_{min} na qual o balanço entre os potenciais atrativo e repulsivo torna a força resultante nula. É possível notar que os parâmetros ϵ e σ representam o tamanho do poço de energia e o diâmetro de colisão das partículas, respectivamente (LEACH, 2001).

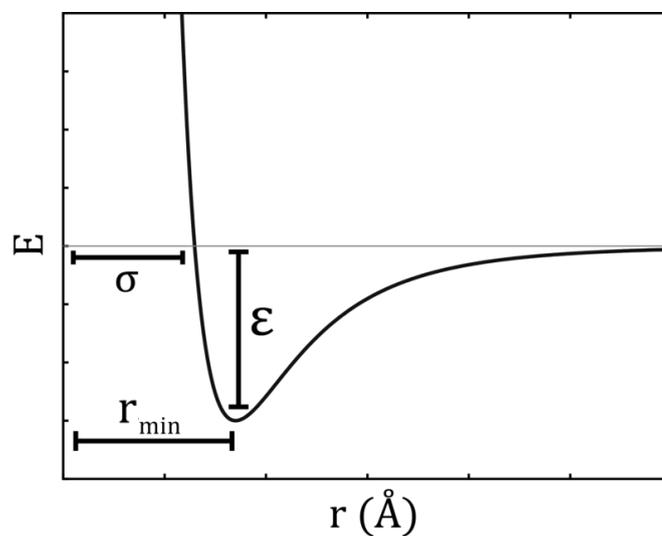


Figura II. Representação do potencial de interação de Lennard-Jones em função da distância entre as partículas. Adaptado de ROWLEY (2015).

Nota-se pela Figura II que o potencial de interação tende assintoticamente para zero no limite em que a distância $r \rightarrow \infty$, e por esse motivo os campos de força costumam truncar o cômputo dessas interações a partir de um dado raio de corte r_c , a partir do qual as interações são tão desprezíveis que se assume valor nulo de energia potencial, poupando esforço computacional (LEACH, 2001).

2.4.2. O POTENCIAL ELETROSTÁTICO DE COULOMB

A diferença de eletronegatividade entre os átomos costuma resultar em uma distribuição desigual de cargas nas moléculas, que podem apresentar cargas parciais positivas e negativas. Já as espécies iônicas, por sua vez, naturalmente apresentam uma carga elétrica formal positiva (cátion) ou negativa (ânion). Nesses casos, é preciso que as interações eletrostáticas atrativas e repulsivas sejam contabilizadas, o que pode ser feito empregando-se a lei de Coulomb, de acordo com a equação

$$U_{elet,ij} = \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.30)$$

em que N_A e N_B são os números de pontos de carga nas moléculas i e j , respectivamente, q é a carga elétrica e ϵ_0 é a constante de permissividade do vácuo (LEACH, 2001).

No caso dos campos de força que contemplam o cômputo dos potenciais eletrostáticos, os parâmetros a serem fornecidos na simulação são os valores das cargas dos átomos nas moléculas do sistema. Geralmente, essas cargas são estimadas a partir das densidades de carga obtidas com grande acurácia através de cálculos quanto-mecânicos, mas também é comum a estimativa das cargas buscando o ajuste à dados experimentais (GONZÁLEZ, 2011).

2.4.3. O POTENCIAL DE ESTIRAMENTO DE LIGAÇÃO

Do ponto de vista da mecânica quântica, a modelagem de uma ligação química é bastante complexa e ainda é alvo de discussões no ramo. Por outro lado, do ponto de vista da mecânica clássica, uma ligação química entre dois átomos pode ser matematicamente descrita por meio de um oscilador harmônico, como uma analogia à duas esferas ligadas por uma mola, cuja modelagem segue a lei de Hooke

$$U_{lig,ij}(r_{ij}) = \frac{k_r}{2} (r_{ij} - r_{ij,0})^2 \quad (2.31)$$

onde k_r é a constante da ligação (em analogia à constante de rigidez da mola) e $r_{ij,0}$ é a chamada “distância de equilíbrio” da ligação (GONZÁLEZ, 2011).

É importante pontuar que o termo $r_{ij,0}$ não é, de fato, a distância de equilíbrio da ligação, pois o comprimento $r_{ij,0}$ corresponde somente à distância na qual o potencial de ligação entre os dois átomos é nulo, sem considerar o efeito que os demais potenciais do campo de força fazem nessa ligação (LEACH, 2001).

Evidentemente, uma ligação química real não segue o modelo de um oscilador harmônico. Existem propostas de modelos muito mais acurados para a descrição do potencial de ligação (tais como o chamado potencial do Morse), no entanto o custo computacional para o cômputo desses modelos é bastante alto. É fundamental pontuar, porém, que a forma quadrática do potencial dada pelo modelo do oscilador é uma aproximação bastante razoável ao potencial de uma ligação química nas proximidades da distância de equilíbrio $r_{ij,0}$, o que torna essa aproximação viável para o contexto da dinâmica molecular (LEACH, 2001).

2.4.4. O POTENCIAL DE DEFORMAÇÃO ANGULAR

O modelo matemático comumente empregado para descrever o potencial de deformação angular entre três átomos numa molécula é dado por uma analogia à lei de Hooke, tal como ocorre para o caso do potencial de ligação, sendo dado por

$$U_{ang} = \frac{k_{\theta}}{2} (\theta - \theta_0)^2 \quad (2.32)$$

sendo k_{θ} a constante de ângulo, θ é o ângulo formado pelos três átomos e θ_0 é o chamado ângulo de “equilíbrio”, no qual o potencial é nulo. Novamente, deve-se pontuar que o ângulo θ_0 não é necessariamente o ângulo de equilíbrio da molécula, que por sua vez é função dos demais termos do campo de força (GONZÁLEZ, 2011).

Uma abordagem alternativa que costuma ser empregada para melhorar a precisão do modelo de energia potencial pela deformação angular faz uso de uma expansão de termos em uma série de potências, de acordo com o modelo

$$U_{ang} = \frac{k_{\theta}}{2} (\theta - \theta_0)^2 [1 - k'_{\theta}(\theta - \theta_0) - k''_{\theta}(\theta - \theta_0)^2 \dots] \quad (2.33)$$

em que k'_{θ} , k''_{θ} , etc, são parâmetros do modelo. A adição desses novos termos visa, além de aumentar a acurácia do cálculo do potencial, tentar resolver o problema do modelo quadrático original com relação às moléculas altamente rígidas (LEACH, 2001).

2.4.5. O POTENCIAL DE TORÇÃO DE DIEDROS

No contexto da dinâmica molecular, denominam-se diedros próprios as estruturas formadas por quatro átomos ligados em série. Como alguns tipos de ligação química podem

apresentam giro, a presença dos diedros associada à rotação das ligações pode ocasionar torsões na estrutura molecular. Ocorre, porém, que essas torsões comumente apresentam certas configurações em que há superposição das nuvens eletrônicas dos grupos ligantes, o que é energeticamente desfavorável e cria uma barreira energética de torsão (GONZÁLEZ, 2011).

Uma das formas mais empregadas nos campos de força para o cômputo da energia potencial em diedros próprios é através de modelos que são função do ângulo ϕ formado entre os planos do diedro (Figura III). Dentre os vários modelos existentes, os mais comumente empregados fazem uso de séries de cossenos, dadas por

$$U_{tors} = \sum_{i=1}^N \frac{k_{died,i}}{2} [1 + \cos(i\phi - \gamma)] \quad (2.34)$$

$$U_{tors} = \sum_{i=1}^N C_{died,i} \cos(\phi)^i \quad (2.35)$$

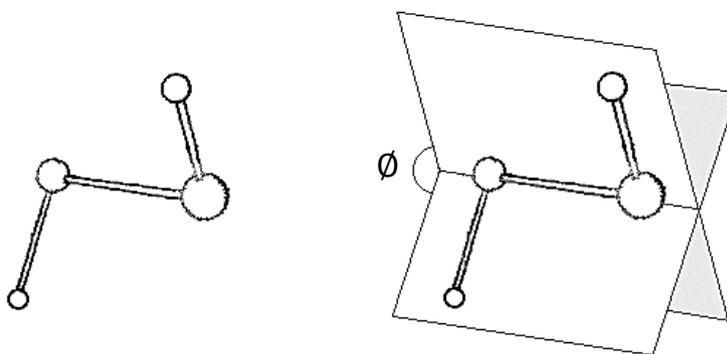


Figura III. Representação de um diedro próprio. Adaptado de LEACH (2001).

em que $k_{died,i}$ e $C_{died,i}$ são constantes associadas ao tamanho da barreira energética para a torsão, N é a multiplicidade (isto é, o número de pontos de mínimo de energia observados ao imaginar uma rotação de 360° na ligação) e γ é o fator de fase que determina o ângulo de torsão no qual a energia do diedro é mínima (LEACH, 2001).

Já os diedros impróprios são observados quando três átomos estão ligados a um quarto átomo central, e dois dos átomos ligados e o átomo central formam um plano com o qual o último átomo forma um ângulo ϕ , conforme mostra a Figura IV. A modelagem do potencial desse tipo de diedro comumente é dada por

$$U_{imp} = \frac{k_{imp}}{2} [1 - \cos(2\phi)] \quad (2.36)$$

em que k_{imp} é uma constante do diedro impróprio que mede a barreira energética associada à torção e o ângulo ϕ pode variar entre 0° e 180° (LEACH, 2001).

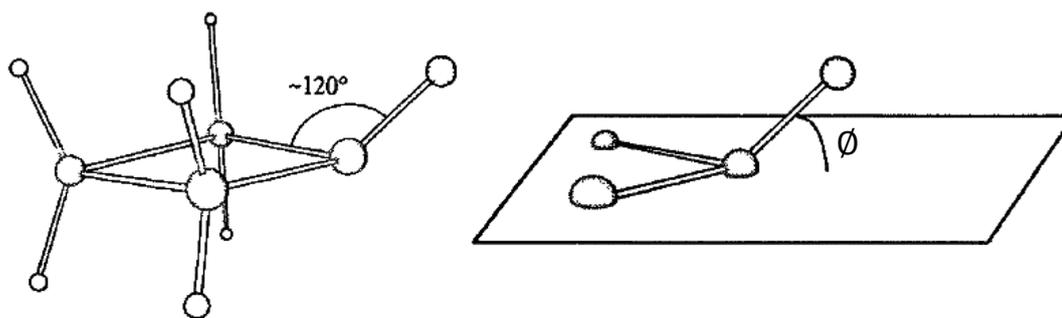


Figura IV. Representação de um diedro impróprio. Adaptado de LEACH (2001).

Alguns campos de força empregam ainda modelos quadráticos para o potencial de diedros impróprios, que consideram que a torsão segue aproximadamente um modelo de oscilador harmônico (LEACH, 2001).

2.5. CONDIÇÕES DE CONTORNO PERIÓDICA

Em dinâmica molecular, os sistemas de interesse são representados por um conjunto finito de moléculas, da ordem de alguns milhares, que são dispostas em uma caixa de simulação com fronteiras rígidas e bem definidas. Nessas condições, o número de moléculas em contato direto com as paredes da caixa é bastante alto, o que faz com que as propriedades calculadas na simulação tenham forte influência do confinamento do sistema. Sabe-se, porém, que na maioria dos casos o interesse é por propriedades do fluido em fase *bulk*, o que à princípio demandaria um número imenso de moléculas na caixa de simulação para mitigar os efeitos de parede, elevando exponencialmente o custo computacional (RAPAPORT, 2004).

Nesse contexto, uma alternativa viável para contornar os problemas de efeito de parede em dinâmica molecular é o uso de condições de contorno periódicas, o que basicamente consiste em preencher o espaço ao redor da caixa de simulação com cópias idênticas da caixa central (Figura V); assim, o esforço computacional fica restrito apenas à caixa central, já que as demais são meras réplicas. Em teoria, o efeito das condições de contorno periódicas na caixa de simulação seria aproximadamente equivalente a simular um sistema infinito, mimetizando a fase *bulk* do fluido, porém com um tempo de simulação bem mais curto (RAPAPORT, 2004).

Ao empregar condições de contorno periódicas na caixa de simulação, surgem naturalmente duas consequências: a primeira é que quando um átomo deixa a caixa de simulação por uma das paredes, este mesmo átomo entra imediatamente na caixa pela parede oposta; a segunda consequência é que quando o raio corte r_c de um dado átomo ultrapassa uma das faces do sistema, este átomo irá interagir com átomos replicados em uma cópia adjacente à caixa de simulação central, o que equivale a contabilizar as interações com átomos na face oposta e no interior da caixa (RAPAPORT, 2004).

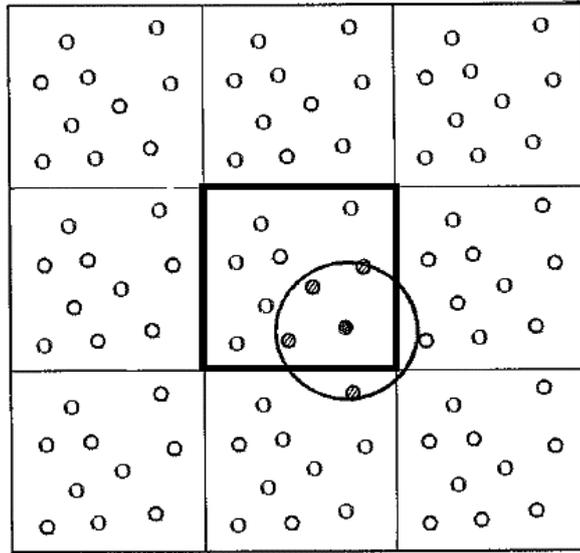


Figura V. Caixa de simulação com condições de contorno periódicas. Fonte: LEACH (2001).

É importante pontuar que as condições de contorno periódicas do sistema podem fazer que com um átomo interaja com sua própria cópia nas réplicas da caixa, ou mesmo interaja com uma dada partícula dentro da caixa e com uma réplica dessa mesma partícula fora da caixa. Para evitar a problemática de repetir o cálculo de interações, o que acrescentaria energia de forma espúria ao sistema, deve-se empregar uma estratégia conhecida como convenção de imagem mínima (LEACH, 2001).

A convenção de imagem mínima estabelece que cada átomo central só pode interagir com uma única imagem de cada partícula do sistema, que naturalmente é a imagem da partícula mais próxima ao átomo central (LEACH, 2001). Para assegurar a convenção de imagem mínima, pode-se empregar um raio de corte para as interações menor que a metade da menor dimensão da caixa. Uma alternativa para assegurar a convenção de imagem mínima é usar uma correção na distância entre o átomo central i e a partícula j , dada por

$$r_{ij} = r_i - r_j \quad (2.37)$$

$$r_{ij} = r_{ij} - L \operatorname{rint} \left(\frac{r_{ij}}{L} \right) \quad (2.38)$$

em que L é a dimensão da caixa cúbica. Caso $\frac{r_{ij}}{L} \geq 1$, pode-se afirmar que há uma imagem da partícula j mais próxima ao átomo central i , e por essa razão subtrai-se $\operatorname{rint} \left(\frac{r_{ij}}{L} \right)$ unidades de comprimento da caixa no termo r_{ij} , visando determinar a distância entre o átomo central e a imagem da partícula mais próxima a esse átomo. Uma vez que a distância mínima r_{ij} seja determinada, pode-se calcular a partir dela o potencial de interação entre o átomo central i e a partícula j (RAPAPORT, 2004).

2.6. A ESTRATÉGIA DE LISTA DE VIZINHOS

A avaliação das condições de contorno periódicas em todos os passos de simulação, visando determinar todas as partículas dentro de um dado raio de corte que devem interagir com um átomo central, pode apresentar alto custo computacional. Nesse contexto, uma alternativa viável para agilizar a simulação é através da construção das chamadas listas de vizinhos de Verlet (LEACH, 2001).

A estratégia de lista de vizinhos foi proposta pela primeira vez por Loup Verlet, e sua fundamentação é bastante simples: é estabelecido um raio segundo raio de corte r_v , maior que o raio de corte original r_c , e então é feita uma lista de todas as partículas interagentes com o átomo central que se encontram dentro desse segundo raio de corte (Figura VI). Enquanto o deslocamento máximo de todas as partículas da lista for inferior a $r_v - r_c$, avalia-se o potencial somente com as partículas da lista, ao invés de se avaliar com todas as partículas da caixa; caso o deslocamento de alguma das partículas ultrapasse $r_v - r_c$, a lista de vizinhos deve ser atualizada. Geralmente, as listas de vizinhos costumam ser atualizadas a cada 10-20 *timesteps*, o que evidentemente reduz de forma drástica o custo computacional (RAPAPORT, 2004).

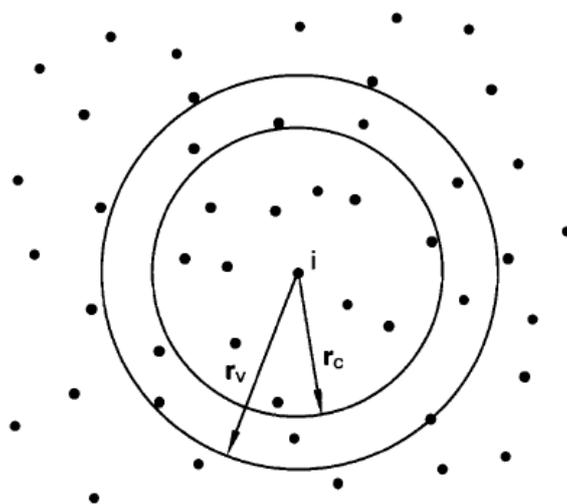


Figura VI. Representação bidimensional da região de raio r_v , que contempla as partículas presentes na lista de vizinhos de Verlet. Fonte: FRENKEL; SMIT (2002).

2.7. MÉTODOS DE CÁLCULO DE LONGO ALCANCE

O emprego de raios de corte para o truncamento das interações entre os átomos no sistema é uma estratégia que diminui consideravelmente o custo computacional sem comprometer, por exemplo, o potencial de Lennard-Jones par a par, cujo termo atrativo decai na potência r_{ij}^{-6} e é de curto/médio alcance. Por outro lado, sabe-se que interações de natureza eletrostática decaem na potência r_{ij}^{-1} e são de longo alcance, o que pode ser um

problema diante do uso de raios de corte, já que importantes interações podem ser desprezadas devido à truncamentos (ALLEN, 2004).

Existem diversas estratégias que visam contornar a problemática das interações de longo alcance associadas ao uso de raios de corte, sendo as principais delas o somatório de Ewald e o método Particle-Particle/Particle-Mesh (PPPM). O método do somatório de Ewald foi proposto por Paul Peter Ewald em 1921, e considera que uma dada partícula pode interagir com todas as outras da simulação, incluindo as suas imagens nas infinitas réplicas da caixa, em razão das condições de contorno periódicas. Nesse caso, o somatório é dado por

$$U_{Ewald} = \frac{1}{2} \sum_n \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_{ij} + n \vec{r}_{box}|} \quad (2.39)$$

em que n é o contador que mensura o número de réplicas imaginárias entre a caixa atual e a caixa central, e $\vec{r}_{box} = (L_x, L_y, L_z)$ representa a dimensão da caixa (LEACH, 2001). Ocorre, no entanto, que esse somatório apresenta termos positivos e negativos, o que pode levar a série à divergência; além disso, quando a série converge, a convergência se dá muito lentamente. Outra problemática é que o potencial de Coulomb costuma apresentar grandes variações para pequenas mudanças de r_{ij} , complicando ainda mais a avaliação do somatório (LEACH, 2001).

Nesse sentido, costuma-se empregar duas estratégias para mitigar os problemas observados no método de Ewald. A primeira estratégia consiste em dividir a série em duas outras de mais rápida convergência, empregando a relação

$$\frac{1}{r} = \frac{f(r)}{r} + \frac{1-f(r)}{r} \quad (2.40)$$

onde $f(r)$ é uma função matemática escolhida por conveniência para suavizar as rápidas variações do potencial eletrostático (LEACH, 2001). A segunda estratégia é imaginar que cada carga é rodeada por uma distribuição Gaussiana de cargas neutralizadoras, de modo que o somatório é agora dividido pelas interações com a carga e com a distribuição de cargas neutralizadoras. Ao final, o somatório de Ewald pode ser escrito como

$$U_{Ewald} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left[\sum_n \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \frac{\text{erfc}(\alpha |\vec{r}_{ij} + n \vec{r}_{box}|)}{|\vec{r}_{ij} + n \vec{r}_{box}|} + \sum_{k \neq 0} \frac{1}{\pi L^3} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \frac{4\pi^2}{k^2} \exp\left(-\frac{k^2}{4\alpha^2}\right) \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_{ij}) - \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_{k=1}^N \frac{q_k^2}{4\pi\epsilon_0} + \frac{2\pi}{3L^3} \left| \sum_{k=1}^N \frac{q_k}{4\pi\epsilon_0} \vec{r}_k \right|^2 \right] \quad (2.41)$$

onde L é a dimensão da caixa cúbica e α é um parâmetro da distribuição. Sob esta forma, uma parte do somatório deve ser avaliada no espaço real e outra no espaço recíproco, o que pode ser conseguido através do método FFT (*Fast Fourier Transform* ou transformada rápida de Fourier), visando tornar o custo computacional se torne menor. Mais detalhes sobre essa estratégia podem ser encontrados em LEACH (2001).

Já o método Particle-Particle/Particle-Mesh (PPPM) consiste, na verdade, da combinação dos métodos Particle-Particle (PP) e Particle-Mesh (PM), o que garante uma boa robustez. Dentro de um raio de corte definido, as interações eletrostáticas par a par são calculadas diretamente pelo potencial de Coulomb, de acordo com o método PP. Para o restante do domínio adota-se o método PM, que discretiza o espaço em uma malha e usa as cargas nesse domínio para gerar um campo potencial, que pode ser conseguido por meio da resolução da equação de Poisson ou mesmo do próprio somatório de Ewald com transformada de Fourier. Assim, o potencial em cada partícula é calculado por uma simples interpolação do campo potencial. Ao final, o potencial total é dado pela soma das contribuições em curto alcance (pelo método PP) e em longo alcance (pelo método PM) (ABOUD *et al.*, 2004).

2.8. DISCRETIZAÇÃO DO TEMPO E MÉTODO NUMÉRICO

Em dinâmica molecular, a discretização temporal implica na necessidade de se empregar um método numérico para a integração das equações do movimento das partículas. Evidentemente, a velocidade do método numérico é um fator relevante para a escolha da estratégia de integração, porém vários outros critérios ainda mais cruciais devem ser considerados, tais como a acurácia em longos passos de tempo, a capacidade de conservar a energia do sistema e de ser simplético e, por fim, a característica de reversibilidade no tempo (FRENKEL; SMIT, 2002a).

A acurácia do método está fundamentalmente associada à capacidade deste de não acumular erros numéricos ao longo da simulação, o que pode inviabilizar a simulação. É evidente que, inevitavelmente, erros numéricos sempre estarão presentes em todo e qualquer cálculo realizado por computadores, contudo é desejável que estes erros sejam minimizados e não se acumulem excessivamente ao longo da simulação, principalmente quando são empregados passos de tempo longos ou quando a simulação ocorre em uma longa janela de tempo (FRENKEL; SMIT, 2002a).

A conservação da energia é outra característica fundamental de um bom método de integração. Nesse sentido, é imprescindível que a variação da energia devido a erros numéricos não supere as variações estatísticas da energia no ensemble ou mesmo o próprio valor da energia total do sistema, pois deste modo a obtenção de resultados ficaria comprometida.

Certos algoritmos de integração de alta-ordem costumam preservar bem a energia do sistema em curtos intervalos de simulação (*short time algorithms*), enquanto outros algoritmos costumam ser melhores na conservação da energia em longos intervalos (*long time algorithms*). Por esse motivo, é importante que se tenha em mente o tipo de estudo que se deseja fazer em dinâmica molecular, de modo que a escolha do algoritmo seja compatível com a resolução esperada em cada caso (FRENKEL; SMIT, 2002b).

Já a característica do algoritmo de ser simplético diz respeito a sua capacidade de prever a trajetória do sistema no espaço de fases. Naturalmente, não há nenhum método perfeitamente simplético, já que a trajetória no espaço de fases depende muito sensivelmente das coordenadas do sistema, e o acúmulo de pequenos erros associados ao método de integração já são suficientes para desviar essa trajetória no espaço de fases ao longo da simulação, o que é conhecido como instabilidade de Lyapunov. Contudo, deve-se atentar ao fato de que o principal objetivo da dinâmica molecular não é prever exatamente a trajetória do sistema após cada passo de integração, mas sim obter previsões estatísticas, como comportamentos médios e propriedades termodinâmicas (FRENKEL; SMIT, 2002b).

Do ponto de vista da mecânica estatística, sabe-se que um sistema conservativo deve apresentar um espaço de fases incompressível, de acordo com o teorema de Liouville. Por esse motivo, é importante que o algoritmo numérico preserve ao máximo a trajetória do sistema sobre o hiperespaço de dimensão $6N$ (com os componentes de posição e momento de todas as N partículas), para que se assegure que o volume do espaço de fases seja constante, ainda que a sua forma se altere. De certo modo, pode-se associar o volume do hiperespaço de fases com a energia do sistema, e portanto a característica simplética do método também está intimamente ligada à conservação da energia total (FRENKEL; SMIT, 2002a).

Por fim, uma última característica essencial do método de integração deve ser a reversibilidade temporal. Sabe-se que as equações de Newton são reversíveis no tempo, isto é, mesmo após n passos de integração, deve ser possível determinar exatamente a trajetória anterior do sistema no espaço de fases a partir da configuração atual. Sabe-se, porém, que nenhum algoritmo conhecido é perfeitamente reversível no tempo, já que nenhum deles é perfeitamente simplético a ponto de determinar a trajetória pregressa das partículas, muito em razão também do caos determinístico inerente a esses sistemas (FRENKEL; SMIT, 2002a).

2.8.1. O MÉTODO DE VERLET

Um algoritmo bastante difundido e que atende com razoabilidade à maioria dos critérios desejados para um método de integração em dinâmica molecular é o chamado método de Verlet, proposto pela primeira vez por Loup Verlet em 1967. Apesar de ter baixo custo computacional, ser de fácil implementação, ser simplético e reversível no tempo, esse método

não é significativamente acurado em longos passos de tempo, o que faz com que seja necessário o emprego de *timesteps* pequenos (VERLET, 1967).

A forma clássica do método de Verlet foi desenvolvida a partir da expansão em série de Taylor das posições das partículas nos tempos $t + \Delta t$ e $t - \Delta t$, dadas por

$$\vec{q}(t + \Delta t) = \vec{q}(t) + \frac{\partial \vec{q}(t)}{\partial t} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \vec{q}(t)}{\partial t^2} \Delta t^2 + \dots \quad (2.42)$$

$$\vec{q}(t - \Delta t) = \vec{q}(t) - \frac{\partial \vec{q}(t)}{\partial t} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \vec{q}(t)}{\partial t^2} \Delta t^2 - \dots \quad (2.43)$$

em que a primeira e a segunda derivadas da posição no tempo são dadas por

$$\frac{\partial \vec{q}(t)}{\partial t} = \vec{v}(t) \quad (2.44)$$

$$\frac{\partial^2 \vec{q}(t)}{\partial t^2} = \frac{\partial \vec{v}(t)}{\partial t} = \frac{\vec{F}(t)}{m}. \quad (2.45)$$

Ao substituir as Equações 2.44 e 2.45 nas Equações 2.42 e 2.43, as expansões em série de Taylor podem ser reescritas na forma

$$\vec{q}(t + \Delta t) = \vec{q}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{\vec{F}(t)}{2m} \Delta t^2 + O(\Delta t^3) \quad (2.46)$$

$$\vec{q}(t - \Delta t) = \vec{q}(t) - \vec{v}(t)\Delta t + \frac{\vec{F}(t)}{2m} \Delta t^2 + O(\Delta t^3) \quad (2.47)$$

onde $O(\Delta t^3)$ representa o erro associado ao truncamento da série antes do termos de ordem superior a Δt^3 . A partir da soma das equações 2.46 e 2.47 e da subtração dessas mesmas duas equações, e desprezando-se os termos de ordem superior a $O(\Delta t^3)$, é possível demonstrar que

$$\vec{q}(t + \Delta t) \approx 2\vec{q}(t) - \vec{q}(t - \Delta t) + \frac{\vec{F}(t)}{m} \Delta t^2 \quad (2.48)$$

$$\vec{v}(t) \approx \frac{\vec{q}(t + \Delta t) - \vec{q}(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (2.49)$$

em que as Equações 2.48 e 2.49 formam a base do algoritmo de Verlet. Nota-se pela Equação 2.48 que a posição das partículas do sistema em um tempo $t + \Delta t$ é função da posição no tempo atual t , da posição em $t - \Delta t$ e da força resultante sobre cada partícula no tempo atual, dada pela derivada negativa da energia potencial total sobre cada átomo (TUCKERMAN *et al.*, 2010).

Uma variação bastante popular do método de Verlet clássico é o chamado Velocity Verlet, desenvolvido por William Swope e colaboradores em 1982. Tanto a versão clássica como o Velocity Verlet são simpléticos e reversíveis no tempo, e apresentam uma boa

conservação da energia em longos tempos de simulação. As equações que servem de base para o algoritmo Velocity Verlet são dadas por

$$\vec{q}(t + \Delta t) \approx \vec{q}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{\vec{F}(t)}{2m} \Delta t^2 \quad (2.50)$$

$$\vec{v}(t + \Delta t) \approx \vec{v}(t) + \frac{\Delta t}{2m} [\vec{F}(t) + \vec{F}(t + \Delta t)] \quad (2.51)$$

nas quais há uma dependência explícita em termos da posição e da velocidade (momento) das partículas no tempo atual, o que é mais compatível com a abordagem de trajetória no espaço de fases e torna o método Velocity Verlet mais adequado ao contexto da dinâmica molecular (TUCKERMAN *et al.*, 2010).

2.9. PÓS-SIMULAÇÃO E PROCESSAMENTO DE DADOS

A simulação em dinâmica molecular pode ser entendida como um experimento computacional, que visa determinar propriedades termodinâmicas e dinâmicas dos sistemas em estudo. Tendo em vista o princípio da ergodicidade (discutido no Item 2.3.4.), a estratégia correta para a obtenção de resultados é através de médias no equilíbrio ao longo da simulação, visando construir adequadamente a distribuição no espaço de fases (FRENKEL; SMIT, 2002a).

A obtenção de propriedades médias em dinâmica molecular pode ser feita in-line (durante a própria simulação) ou na etapa de pós-processamento (após a simulação). Nesse segundo caso, é preciso que certos resultados de cálculos ao longo simulação sejam armazenados em arquivos a parte, para serem manipulados empregando alguma estrutura de cálculo externa pré-definida.

Sabe-se, no entanto, que o cálculo de certas propriedades, como a difusividade, a viscosidade e a condutividade térmica, exige uma abordagem estatística diferenciada que envolve o cômputo de funções de correlação. O próprio formalismo de Green-Kubo e a relação de Einstein, amplamente empregados no contexto da dinâmica molecular, empregam funções de correlação para o cômputo de propriedades de transporte. Nesse sentido, é fundamental que se tenha uma abordagem eficiente em dinâmica molecular para o cálculo de funções de correlação e auto-correlação (DUBBELDAM *et al.*, 2009).

2.9.1. O ALGORITMO DE ORDEM-N

A ideia central dos algoritmos de ordem-n é aumentar a qualidade estatística das funções de correlação e auto-correlação sem precisar estender o tamanho da simulação. Para isso, duas estratégias podem ser empregadas: o aumento do intervalo de amostragem e o uso de n origens móveis (DUBBELDAM *et al.*, 2009).

A primeira estratégia consiste em avaliar a função de correlação em blocos de dados com diferentes tamanhos, de modo que a resolução da função em curtos espaços de tempo seja aumentada. Inicialmente, empregam-se blocos pequenos e numerosos, sendo obtidas diversas “amostras”; ao aumentar o tamanho dos blocos, o número de “amostras” tende a cair, até que se atinja o ponto em que o conjunto total de dados forma um único bloco. Ao final, a função de correlação é determinada pela média de todas as funções calculadas (FRENKEL; SMIT, 2002b).

Já a segunda estratégia consiste em, mantendo constante o tamanho dos blocos de dados, variar o ponto de origem tomado como referência para o cômputo das funções de correlação (Figura VII). Desde modo, para um conjunto com N dados totais e blocos com tamanho d , o número de funções de correlação calculadas será muito superior a N/d , o que aumenta consideravelmente a resolução estatística de toda a extensão da função de correlação com intervalo $d\Delta t$, em que Δt é o *timestep* (DUBBELDAM *et al.*, 2009).

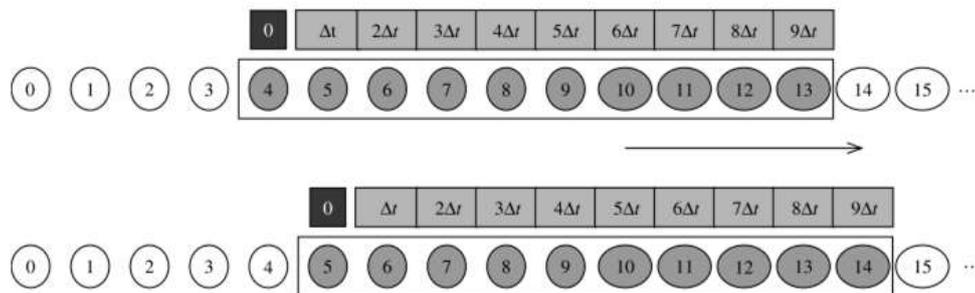


Figura VII. Representação da estratégia de múltiplas origens para o cálculo de funções de correlação. Adaptado de DUBBELDAM *et al.* (2009).

No entanto, conforme destaca DUBBELDAM *et al.* (2009), deve haver uma razoabilidade na escolha do intervalo de dados a ser adotado para que novas origens sejam consideradas. Caso sejam adotados intervalos muito curtos entre novas origens, o ganho estatístico pode não compensar o aumento do custo computacional; por outro lado, caso sejam adotados intervalos muito grandes entre as novas origens de cálculo, o ganho estatístico fica consideravelmente prejudicado.

CAPÍTULO 3 – AUTO-DIFUSÃO

O presente capítulo tem por objetivo abordar uma das propriedades de transporte de interesse neste trabalho, a auto-difusão. Inicialmente, será apresentada uma breve introdução teórica sobre o assunto, seguida da metodologia adotada em Dinâmica Molecular para o cálculo dos coeficientes de auto-difusão em misturas de hidrocarbonetos e em dióxido de carbono, em diferentes composições e em condições próximas às de reservatórios de petróleo. Ao final, será feita uma análise e discussão acerca dos resultados obtidos para os sistemas de interesse, considerando variações de temperatura, pressão e composição.

A metodologia será validada com base em comparações diretas entre resultados experimentais disponíveis na literatura e os resultados obtidos nas simulações. Nessa validação, serão testados alguns campos de força e será verificada a eficiência de um fator de correção para o cálculo do coeficiente de auto-difusão, que visa mitigar os efeitos do tamanho finito das caixas de simulação.

3.1. INTRODUÇÃO TEÓRICA

3.1.1. A AUTO-DIFUSÃO E O MOVIMENTO BROWNIANO

Entende-se por auto-difusão a permeação de uma dada espécie química no próprio meio em que se encontra sem que haja qualquer força motriz para o processo, isto é, sem que haja um gradiente de potencial químico. Na maioria das vezes, o fenômeno da auto-difusão é expresso em termos do coeficiente de auto-difusão ou coeficiente traçador difusivo², que, de modo geral, não é função apenas da natureza da espécie química a que se refere, mas também da natureza do meio, da temperatura e da pressão do sistema (IUPAC, 1971).

O primeiro cientista a observar o fenômeno da auto-difusão foi o botânico e físico escocês Robert Brown no ano de 1827, em seus estudos sobre as relações sexuais das plantas. Brown observou que grãos de pólen com aproximadamente 5 micra de diâmetro permaneciam incessantemente em movimento aleatório quando em solução. Décadas mais tarde, esse fenômeno seria conhecido como movimento Browniano. Inicialmente, porém, Brown satisfez-se com a hipótese de que o movimento era causado por pequenas correntes fluidas ou pela evaporação da água (BROWN, 1828).

Ao estudar grãos de pólen de tamanhos ainda menores, Brown notou que o movimento dessas partículas era mais vigoroso, o que o levou a concluir que se tratavam do equivalente ao “esperma” das plantas. Ele repetiu suas observações com grãos de pólen de plantas mortas

² O coeficiente traçador difusivo é fruto de medições que empregam marcadores isotópicos, o que, apesar da diferença de massa atômica, tende a ser aproximadamente igual ao coeficiente de auto-difusão da molécula em sua forma isotópica mais abundante.

visando confirmar sua conclusão, mas o movimento vigoroso e aleatório dos grãos permanecia inalterado. A surpresa maior, porém, veio quando ele decidiu observar ao microscópio materiais que nunca foram vivos, tais como pequenas partículas de vidro, e ainda assim o movimento constante dessas partículas se fazia presente. Na ocasião, o botânico escocês não conseguiu propor uma explicação para essa observação (BROWN, 1828).

Por muitos anos, acreditou-se que a auto-difusão estivesse associada à presença de muitos graus de liberdade. Na realidade, uma explicação consistente para as observações de Brown viria somente décadas depois, com os trabalhos de Einstein, Smoluchowski e Langevin, motivados pela teoria atômica da matéria e pela chamada teoria cinética dos gases. O escopo da teoria cinética é de natureza microscópica, e trata basicamente os sistemas como conjuntos de partículas (átomos ou moléculas) em movimento constante, resultante das colisões entre as partículas e o recipiente e entre as próprias partículas (CECCONI *et al.*, 2005).

3.1.2. OS TRABALHOS DE EINSTEIN, SMOLUCHOWSKI E LANGEVIN

Após a virada do século XX, a teoria cinética ainda não era completamente aceita pela comunidade científica e o movimento Browniano ainda carecia de explicações consistentes. Foi então que, no ano de 1905, Albert Einstein publicou um estudo teórico sobre o movimento Browniano, no qual fazia uso da teoria cinética para dar causalidade às observações de Brown. Segundo muitos cientistas, o trabalho de Einstein foi um teste crucial para a teoria cinética e até mesmo para a teoria atômica da matéria (HÄNGGI; MARCHESONI, 2005).

A assertiva de Einstein foi atribuir ao fenômeno uma analogia à pressão osmótica. O experimento mental envolvia um recipiente cilíndrico dividido em duas partes por uma membrana semipermeável móvel, sendo que a concentração de um soluto hipotético é maior no lado esquerdo. Deste modo, é evidente que o solvente fluirá para a esquerda, aumentando a pressão para que a membrana se mova à direita. Ao empregar o teorema da equipartição da energia, Einstein demonstrou que a pressão exercida pelo soluto em um dos lados da membrana é igual à pressão exercida pelas moléculas do soluto caso estivessem se movimentando livremente no vácuo. Assim, com base na equação dos gases ideais e em cálculos de energia livre, ele introduziu uma relação envolvendo o coeficiente de auto-difusão D_i^* , a viscosidade η do fluido, o raio a da molécula (assumindo que possuem formato esférico), a constante de Boltzmann k_b , e a temperatura T (EINSTEIN, 1905). Tal relação é dada por

$$D_i^* = \frac{k_b T}{6\pi\eta a}. \quad (3.1)$$

Também em seu célebre trabalho, Einstein demonstrou, por meio da equação de Fokker-Planck, que o coeficiente de auto-difusão D_i^* é igual à constante de proporcionalidade

entre o tempo t e a metade do desvio quadrático médio na direção x percorrido pela partícula/molécula no intervalo de tempo considerado (EINSTEIN, 1905). Essa conclusão possibilitou a determinação experimental do coeficiente de auto-difusão, por meio da relação

$$D_i^* t = \frac{1}{2} \langle (\Delta x)^2 \rangle. \quad (3.2)$$

Um ano após Einstein, e de forma independente, o físico e estatístico polonês Marian Smoluchowski realizou uma extensa descrição microscópica das partículas Brownianas e de suas colisões com as moléculas fluidas (PIASECKI, 2007). Com uma abordagem diferente daquela de Einstein, Smoluchowski tratou o movimento Browniano como um processo estocástico Markoviano (HÄNGGI; MARCHESONI, 2005).

A estratégia de Smoluchowski abrange o uso de uma função de densidade de probabilidade para encontrar uma molécula em um dado ponto do espaço após n colisões com as moléculas ao seu redor. Após assumir a distribuição de Poisson para distâncias que separam as partículas pós-colisões e realizar algumas considerações (incluindo o teorema da equipartição de energia de Maxwell-Boltzmann), Smoluchowski chegou à equação

$$D_i^* = \mu^* k_b T \quad (3.3)$$

na qual que μ^* é uma grandeza que mede a mobilidade molecular (SMOLUCHOWSKI, 1906).

A Equação 3.3 é conhecida como relação de Einstein–Smoluchowski, sendo a Equação 3.1 um caso particular em que a resistividade ao movimento molecular (inverso da mobilidade) é dado pela Lei de Stokes.

Dois anos após Smoluchowski, isto é, em 1908, o físico francês Paul Langevin desenvolveu uma teoria sobre o movimento Browniano com base em equações diferenciais estocásticas, a qual mostra que o coeficiente de auto-difusão de uma dada espécie química i somente é proporcional ao desvio quadrático médio dessa espécie (conforme a Equação 3.2) no limite em que o tempo tende a infinito (LANGEVIN, 1908).

O trabalho de Langevin pode ser entendido como uma confirmação dos trabalhos de Einstein e Smoluchowski, porém conduzido por um “método diferente e infinitamente mais simples”, segundo suas próprias palavras. Sua abordagem parte do pressuposto de que as colisões são completamente aleatórias e que os movimentos nas três direções são completamente descorrelacionados entre si. Em seu desenvolvimento, ele despreza a presença de campos externos e faz uso da lei de Stokes para descrever a força de atrito viscoso à qual as moléculas estão sujeitas (LANGEVIN, 1908).

A dedução de Langevin é, de fato, simples, porém bastante elucidativa acerca das peculiaridades do fenômeno auto-difusivo. A partir da segunda lei de Newton, Langevin propôs que a força resultante sobre uma molécula de massa m é dada por

$$m \frac{\partial^2 \mathbf{r}}{\partial t^2} = -6\pi\eta a \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} + \mathbf{X} \quad (3.4)$$

em que \mathbf{r} é o vetor posição da molécula e \mathbf{X} é uma força aleatória de colisão molecular, que evidentemente tem média nula e não realiza trabalho resultante. Multiplicando toda a Equação 3.4 pelo vetor posição e reescrevendo-a, Langevin obteve que

$$m \left(\mathbf{r} \cdot \frac{\partial^2 \mathbf{r}}{\partial t^2} \right) = -6\pi\eta a \left(\mathbf{r} \cdot \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} \right) + (\mathbf{X} \cdot \mathbf{r}) \quad e \quad (3.5)$$

$$m \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} \left(\mathbf{r} \cdot \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} \right) - m \left(\frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} \right)^2 = -3\pi\eta a \frac{\partial \mathbf{r}^2}{\partial t} + (\mathbf{X} \cdot \mathbf{r}). \quad (3.6)$$

A estratégia de Langevin para eliminar a força \mathbf{X} desconhecida foi aplicar o operador média em toda a Equação 3.6. Como já é sabido, a força de colisão molecular tem resultante média $\langle \mathbf{X} \rangle = \mathbf{0}$, e, portanto o trabalho por ela executado é $\langle \mathbf{X} \cdot \mathbf{r} \rangle = 0$, o que permite que a Equação 3.6 seja reescrita na forma

$$m \left\langle \left[\frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} \left(\mathbf{r} \cdot \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} \right) \right] \right\rangle - m \left\langle \left[\left(\frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} \right)^2 \right] \right\rangle = -3\pi\eta a \left\langle \left(\frac{\partial \mathbf{r}^2}{\partial t} \right) \right\rangle. \quad (3.7)$$

Nesse ponto, ao considerar que a energia cinética média de uma molécula é dada por $1,5 k_b T$, a Equação 3.7 pode ser reescrita na forma

$$m \left\langle \left(\frac{\partial^2 \mathbf{r}^2}{\partial t^2} \right) \right\rangle + 6\pi\eta a \left\langle \left(\frac{\partial \mathbf{r}^2}{\partial t} \right) \right\rangle = 6k_b T. \quad (3.8)$$

A Equação diferencial estocástica 3.8 apresenta solução analítica dada, que é dada por

$$\left\langle \left(\frac{\partial [\mathbf{r}(t)]^2}{\partial t} \right) \right\rangle = \frac{K_b T}{\pi\eta a} + C \exp \left(-\frac{6\pi\eta a}{m} t \right), \quad (3.9)$$

em que C é uma constante de integração. Ao substituir a Equação 3.1 na equação 3.9, a solução analítica pode ser reescrita na forma

$$\frac{\partial \langle [\mathbf{r}(t)]^2 \rangle}{\partial t} = 6D_i^* + C \exp \left(-\frac{6\pi\eta a}{m} t \right). \quad (3.10)$$

A Equação 3.10 ilustra bem a dependência temporal do deslocamento quadrático médio: em curtos intervalos de tempo, essa dependência é de natureza exponencial; já no limite em que o tempo tende a infinito, o termo exponencial tende a zero e a dependência temporal

do deslocamento quadrático médio tende a ser linear, cuja constante de proporcionalidade é a própria auto-difusividade D_i^* (LANGEVIN, 1908). Assim, no limite do tempo tendendo ao infinito, a Equação 3.10 pode ser reescrita eliminando-se o termo exponencial e adotando-se a hipótese linear (aproximação exata para a parte linear da curva), conforme a equação

$$D_i^* = \frac{1}{6} \lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \frac{\langle [r(t_0 + \Delta t) - r(t_0)]^2 \rangle}{\Delta t}. \quad (3.11)$$

A Equação 3.11 é conhecida como relação de Einstein da auto-difusão, e a ordem de grandeza do “infinito” para o limite temporal é função da natureza da molécula e da viscosidade do fluido. Sabe-se, porém, que essa ordem de grandeza é de apenas alguns picossegundos, o que pode ser praticamente irrelevante para determinações experimentais, mas deve ser levada em consideração para cálculos em dinâmica molecular (BEREZHKOVSII; SUTMANN, 2002).

3.1.3. A AUTO-DIFUSÃO E A DIFUSIVIDADE MÚTUA

Diferentemente da auto-difusão, o fenômeno da difusão mútua, conhecido como difusão ordinária ou difusão de Fick, ocorre quando uma dada espécie química i se difunde no meio em razão de um gradiente de potencial químico $\nabla\mu_i$ no sistema. Sendo um processo causado por uma força motriz (gradiente de potencial químico), a difusão ordinária é um fenômeno fundamentalmente de não equilíbrio, que vem acompanhado de um aumento da entropia do sistema (CUSSLER, 2009).

Sabe-se que, assim como na maioria dos casos de interesse, muitos sistemas naturais costumam apresentar-se fora do equilíbrio e com gradientes de concentração de espécies químicas. Deste modo, é natural que um maior interesse seja dado para a determinação de coeficientes de difusão mútua (em detrimento aos coeficientes de auto-difusão), visando o cálculo direto de fluxos mássicos pelas abordagens de Fick ou de Stefan-Maxwell (LIU, 2013).

Ocorre, no entanto, que a fenomenologia em nível molecular da auto-difusão não é tão distinta do processo de difusão ordinária, e deste modo deve haver uma conexão direta entre esses dois processos, ainda que um seja movido por um gradiente de potencial químico e o outro não. Nesse sentido, é possível demonstrar que

$$D_i^* = D_{ij} \frac{\partial \ln(c_i)}{\partial \ln(a_i)} \quad (3.12)$$

em que D_{ij} é a difusividade mútua ou coeficiente de Fick na mistura com i e j , c_i é a concentração molar da espécie i e a_i é a atividade da espécie i na solução (IUPAC, 1971). Assim como o coeficiente de auto-difusão, a difusividade mútua também é função da natureza do meio, da temperatura, da pressão e da composição do sistema (CUSSLER, 2009).

Existem, porém, outras formas de correlacionar propriedades auto-difusivas e difusivas. KRISHNA e VAN BATEN (2005) desenvolveram modelos inspirados em equações do tipo Darken para a predição das difusividades de Stefan-Maxwell a partir dos coeficientes de auto-difusão em sistemas líquidos, por meio da equação

$$\mathfrak{D}_{ij} = \frac{x_j}{x_i + x_j} D_i^* + \frac{x_i}{x_i + x_j} D_j^* \quad (3.13)$$

em que \mathfrak{D}_{ij} é a difusividade mútua de Stefan-Maxwell e x_i é a fração molar de i no sistema. Para o caso de uma mistura binária, a Equação 3.13 se reduz a

$$\mathfrak{D}_{ij} = (1 - x_i) D_i^* + x_i D_j^* \quad (3.14)$$

que é exata (converge para a própria auto-difusividade) no limite em que $x_i \rightarrow 1$ ou $x_i \rightarrow 0$. Além dessas equações, existem diversos modelos empíricos e semi-empíricos que fazem uso de coeficientes de auto-difusão para calcular difusividades mútuas de Fick e Stefan-Maxwell em sistema de diferentes naturezas (LIU, 2013).

3.1.4. A AUTO-DIFUSÃO VIA DINÂMICA MOLECULAR

Uma vez que a dinâmica molecular é capaz de determinar a trajetória de moléculas ao longo do tempo a partir de dadas posições e velocidades iniciais, esta torna-se uma ferramenta propícia para o cálculo do coeficiente de auto-difusão. Na literatura, são relatadas duas formas principais de se determinar a auto-difusividade por meio de simulações moleculares: a primeira delas é através da integração da função de auto-correlação da velocidade do conjunto de moléculas, de acordo com a chamada relação de Green-Kubo para a auto-difusão; e a segunda é através da variação de posição das moléculas ao longo do tempo, a partir da relação de Einstein (WEI-ZHONG; CONG; JIAN, 2008).

No que diz respeito às relações de Green-Kubo, sabe-se que estas fornecem expressões matemáticas exatas para o cálculo de diversas propriedades de transporte, por meio da integração no tempo de uma função de auto-correlação. No caso da auto-difusividade, a relação de Green-Kubo correspondente é dada por

$$D_i^* = \frac{1}{3} \int_0^\infty \langle v_i(t) \cdot v_i(0) \rangle dt \quad (3.15)$$

em que $\langle v_i(t) \cdot v_i(0) \rangle$ é a chamada função de auto-correlação da velocidade, obtida como uma média de velocidades moleculares em todo o ensemble (LEE, 2007).

Já a abordagem de Einstein faz uso de uma espécie de função de auto-correlação das posições das moléculas, conforme a já apresentada relação de Einstein, em que d é a dimensão

do sistema (entre 1 e 3) e o termo $\langle [\mathbf{r}(t_0 + \Delta t) - \mathbf{r}(t_0)]^2 \rangle$ é o chamado deslocamento quadrático médio ou MSD, da sigla em inglês “Mean Square Displacement”.

$$D_i^* = \frac{1}{2d} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle [\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)]^2 \rangle}{t}. \quad (3.16)$$

É importante pontuar que, tanto a função de auto-correlação da velocidade quanto o deslocamento quadrático médio podem ser computados com os dados da simulação através de uma estratégia de múltiplas origens temporais, de acordo com o chamado algoritmo de ordem- n , que visa melhorar a qualidade estatística do resultado a partir de uma dada trajetória obtida via dinâmica molecular (DUBBELDAM *et al.*, 2009).

Do ponto de vista teórico, as duas abordagens apresentadas para o cálculo da auto-difusão são equivalentes, o que significa dizer que elas deveriam fornecer exatamente o mesmo resultado para a propriedade calculada. Segundo KEFFER (2002), no entanto, a função de auto-correlação das velocidades na integral de Green-Kubo costuma apresentar uma “cauda de longo tempo” com flutuações, o que pode causar problemas numéricos que prejudicam a qualidade do resultado final, tornando necessárias simulações mais longas para mitigar o problema. Por esse motivo, KEFFER (2002) recomenda o uso da relação de Einstein para o cálculo da auto-difusividade através de dinâmica molecular, já que o resultado pode ser obtido por uma simples regressão linear de dados, que costuma apresentar um excelente ajuste do modelo aos dados.

No entanto, o trabalho de WEI-ZHONG *et al.* (2008) mostra que, para um fluido de Lennard-Jones, as abordagens de Green-Kubo e de Einstein fornecem resultados bastante próximos para o coeficiente de auto-difusão, evidenciando que as duas formas de cálculo são estatisticamente equivalentes, a depender do sistema e do tamanho da amostra.

3.1.5. O FATOR DE CORREÇÃO DE YEH-HUMMER

Na década de 1950, o trabalho pioneiro de KIRKWOOD e RISEMAN (1948) mostrou que o movimento Browniano de macromoléculas longas e flexíveis em soluções diluídas é influenciado pelas chamadas interações hidrodinâmicas. O processo de interação hidrodinâmica ocorre basicamente quando partículas imersas em um fluido excitam interações de longo alcance enquanto se movem, gerando uma velocidade local no sistema.

Anos mais tarde, já na década de 1990, DÜNWEG *et al.* (1991) comprovaram, por meio de dinâmica molecular, que o coeficiente de auto-difusão de polímeros é fortemente dependente dessas interações hidrodinâmicas, e que tais interações de longo alcance podem causar um desvio significativo no resultado da simulação, cuja caixa quase sempre tem tamanho limitado em razão do custo computacional.

Dois anos após a publicação do primeiro trabalho, DÜNWEG *et al.* (1993) propuseram uma correção analítica para o coeficiente de auto-difusão determinado via dinâmica molecular, visando atingir, com essa correção, o limite termodinâmico. A estratégia adotada parte de uma aproximação de Fourier do tensor de Oseen³ modificado para o caso de sistemas finitos com imagens periódicas, a partir da qual se chegou à expressão

$$D_{i,\infty}^* = D_i^* + 2,837 \frac{k_B T}{6\pi\eta L} \quad (3.17)$$

em que $D_{i,\infty}^*$ é o coeficiente de auto-difusão no limite termodinâmico, D_i^* é a auto-difusividade determinada via dinâmica molecular (sistema com tamanho finito), η é a viscosidade do fluido, L é a dimensão da caixa de simulação cúbica e o valor de 2,837 é uma constante análoga às constantes de Madelung (DÜNWEG *et al.*, 1993).

Mais de duas décadas depois, YEH e HUMMER (2004) mostraram que as interações hidrodinâmicas são relevantes até mesmo na auto-difusão de moléculas pequenas, tais como a água. Em seu trabalho, eles estimaram que um sistema com aproximadamente 2000 moléculas de água e com condições de contorno periódicas pode apresentar um coeficiente de auto-difusão subestimado por um erro sistemático de até 10%, em razão do tamanho finito da caixa de simulação que não contempla devidamente as interações hidrodinâmicas de longo alcance.

Por esse motivo, YEH e HUMMER derivaram uma correção analítica para a auto-difusão, de forma bastante análoga a de DÜNWEG *et al.* (1993). Para isso, foi empregado um modelo hidrodinâmico de uma partícula rodeada por um sistema viscoso e com réplicas periódicas, de modo que fosse contemplada não só a interação da partícula com o solvente ao seu redor, mas também da partícula com sua própria réplica e com as demais moléculas nas imagens periódicas. Por fim, por meio do tensor de Oseen modificado e da teoria de Kirkwood-Riseman, YEH e HUMMER obtiveram a correção

$$D_{i,\infty}^* = D_i^* + \frac{k_B T}{6\pi\eta} \left[-\frac{2\alpha}{\pi^{1/2}} + \sum_{n \neq 0} \frac{\text{erfc}(\alpha n)}{n} + \sum_{k \neq 0} \frac{4\pi e^{-k^2/4\alpha^2}}{k^2 V} - \frac{\pi}{V\alpha^2} \right] \quad (3.18)$$

em que o primeiro somatório é sobre todos os vetores de lattice n (exceto a origem), α é um fator de convergência aleatório ($\alpha > 0$), V é o volume da caixa de simulação e $k = 2\pi L^{-1}$. No caso particular da caixa de simulação cúbica, o vetor de lattice é dado por $n = L(l_x, l_y, l_z)$, sendo l_x, l_y e l_z inteiros, e, com isso, a Equação 3.18 pode ser reescrita na forma

³ O tensor de Oseen representa a solução fundamental da equação de Stokes, que descreve o escoamento de um fluido viscoso em baixos valores de Reynolds ($Re < 1$).

$$D_{i,\infty}^* = D_i^* + \frac{\zeta k_B T}{6\pi\eta L} \quad (3.19)$$

sendo $\zeta \approx 2,837297$ uma constante determinada pelo somatório semelhante ao somatório de Ewald na Equação 3.18, para o caso de uma caixa cúbica. É importante notar que a Equação 3.17 é idêntica à Equação 3.19, indicando que o fator de correção proposto por DÜNWEG *et al.* (1993) é, na realidade, um caso particular do fator de correção de YEH e HUMMER, especificamente para o caso de caixas cúbicas.

Recentemente, no trabalho de MOULTOS *et al.* (2016) destacou-se a exatidão do fator de correção de YEH e HUMMER para o cálculo do coeficiente de auto-difusão via dinâmica molecular no limite termodinâmico, para sistemas de CO₂ e *n*-alcanos em matrizes poliméricas.

3.2. METODOLOGIA DE SIMULAÇÃO

3.2.1. SISTEMAS ESTUDADOS E CAMPOS DE FORÇA

Os sistemas estudados nessa validação metodológica foram dióxido de carbono puro e misturas de metano/*n*-hexano. O coeficiente de auto-difusão do dióxido de carbono foi calculado a 30 e 50 MPa, nas temperaturas de 333, 373 e 424 K. Para esse tipo de sistema, foram testados dois campos de força distintos: o modelo United Atoms de HIGASHI *et al.* (1998) e o modelo All Atoms de ZHANG *et al.* (2005). Os resultados das simulações foram comparados com dados experimentais de GROSS *et al.* (1998).

Já os coeficientes de auto-difusão das misturas de metano/*n*-hexano foram calculados em quatro composições molares diferentes ($x_{\text{metano}} = 0,27; 0,52; 0,78; 0,88$), nas pressões de 30, 40 e 50 MPa e nas temperaturas de 333 e 371 K. A modelagem dos hidrocarbonetos foi testada por meio de três campos de força: NERD United Atoms (NATH *et al.*, 1998), OPLS United Atoms (JORGENSEN *et al.*, 1984) e o OPLS All Atoms (JORGENSEN *et al.*, 1996). Os resultados das simulações foram comparados com dados experimentais de HELBAEK *et al.* (1996). Os parâmetros de todos os campos de força empregados no presente trabalho podem ser encontrados no Anexo I.

3.2.2. DETALHES DAS SIMULAÇÕES

Cada simulação foi executada com 1000 moléculas em uma caixa de simulação cúbica. Inicialmente, as moléculas foram alocadas em posições aleatórias dentro da caixa empregando-se o software Playmol (ABREU, 2018), com seus respectivos parâmetros de campo de força e com uma densidade arbitrária (próxima da densidade esperada para cada caso).

Em seguida, os sistemas foram simulados empregando-se o software LAMMPS, versão de nov/2017 (PLIMPTON, 1995), considerando condições de contorno periódicas. No cômputo

das interações intermoleculares, foram empregados o potencial de Lennard-Jones clássico e o potencial Coulombico. Os potenciais de ligação, ângulos e diedros foram considerados como harmônicos, exceto para os casos em que o campo de força tratava explicitamente os ângulos, ligações e diedros das moléculas como rígidos. Os raios de corte usados para o truncamento das interações intermoleculares foram os recomendados para cada campo de força, e o método empregado para o cômputo das interações de longo alcance foi o Particle-Particle/Particle-Mesh (PPPM), com uma tolerância de 0,0001 para o erro relativo nas forças.

Inicialmente foi empregado o ensemble isotérmico-isobárico (NpT), com um passo de integração de 1 fs e um fator de amortecimento de 100 fs para o termostato e 1000 fs para o barostato. As simulações no ensemble NpT foram feitas por 7 ns, sendo 1 ns de equilíbrio e 6 ns de produção de dados, visando a determinação da densidade média ao longo da simulação.

Uma vez que a densidade de cada sistema tenha sido calculada no ensemble isotérmico-isobárico, novas caixas de simulação cúbicas com 1000 moléculas e com a densidade adequada foram simuladas em triplicata no ensemble canônico (NVT), novamente empregando um passo de tempo de 1 fs e um fator de amortecimento de 100 fs para o termostato (cadeia de Nosé-Hoover). As simulações no ensemble NVT foram feitas por 7 ns, sendo 1 ns de equilíbrio e 6 ns de produção. Ao longo da produção, foram registrados a posição do centro de massa de cada molécula e os componentes do tensor tensão a cada 200 fs de simulação, visando a determinação dos coeficientes de auto-difusão e da viscosidade do sistema, respectivamente.

O cálculo dos coeficientes de auto-difusão foi realizado no pós-processamento a partir das posições das moléculas ao longo do tempo, empregando uma rotina própria escrita em FORTRAN (Anexo II). A rotina utiliza a relação de Einstein (Equação 3.16) e um algoritmo de múltiplas origens para a referência do tempo $t = 0$, conforme descrito no Item 2.9.1. Foram consideradas janelas de 100 ps para o cômputo do deslocamento quadrático médio, tendo sido desprezados os primeiros 40% dos resultados do MSD para o ajuste linear.

Já o cálculo da viscosidade do sistema foi realizado durante a própria simulação também com o algoritmo de ordem n , através da integração da função de auto-correlação entre todos os componentes cruzados do tensor tensão viscosa, conforme a relação de Green-Kubo

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^{\infty} \langle \tau_{\alpha\beta}(t) \cdot \tau_{\alpha\alpha}(0) \rangle dt \quad (3.20)$$

em que V é o volume da caixa de simulação, $\alpha\beta = xy, xz, yx, yz, zx$ ou zy e $\tau_{\alpha\beta}$ é o componente do tensor tensão (LEE, 2007). Com o valor da viscosidade determinado na simulação, calcularam-se os fatores de correção de YEH e HUMMER e determinaram-se os coeficientes de auto-difusão corrigidos de acordo com a Equação 3.19.

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1. SISTEMAS DE DIÓXIDO DE CARBONO

Inicialmente, é importante mencionar que todas as condições de temperatura e pressão empregadas nas simulações do dióxido de carbono puro estão acima do seu ponto crítico ($T_c = 304,1 K$ e $P_c = 7,38 MPa$), o que significa dizer que nessas condições o dióxido de carbono encontra-se na fase supercrítica, com propriedades termodinâmicas e propriedades de transporte intermediárias entre os comportamentos em fase líquida e gasosa.

Os resultados de densidade e de viscosidade para os sistemas de dióxido de carbono puro em diferentes condições de temperatura e pressão encontram-se nas Tabelas I e II, para os dois campos de força testados. As densidades e viscosidades computadas via dinâmica molecular (MD) em cada caso foram comparadas diretamente com dados experimentais disponíveis no banco de dados do *National Institute of Standards and Technology* (NIST) (LEMMON; MCLINDEN; FRIEND, 2018).

Nota-se claramente que os resultados obtidos com os campos de força de HIGASHI *et al.* (1998) e de ZHANG *et al.* (2005) estão em excelente concordância com os dados experimentais, tendo sido observado um desvio percentual máximo de 6,25% para a densidade e de 16,31% para a viscosidade. É possível constatar também que, de uma maneira geral, o campo de força All Atoms de ZHANG *et al.* (2005) apresentou resultados de densidade e viscosidade mais satisfatórios.

Tabela I. Densidades e viscosidades do dióxido de carbono, empregando o campo de força United Atoms de HIGASHI *et al.* (1998)

Pressão (MPa)	Temp. (K)	Densidade (kg/m ³)			Viscosidade (10 ⁻⁴ Pa.s)		
		MD	NIST	Desv(%)	MD	NIST	Desv(%)
30,0	333,0	812,5 ± 16,3	830,3	-2,15%	0,812 ± 0,046	0,769	5,50%
	373,0	680,4 ± 18,7	662,5	2,70%	0,629 ± 0,036	0,541	16,31%
	424,0	520,3 ± 17,4	489,8	6,25%	0,464 ± 0,019	0,402	15,67%
50,0	333,0	904,8 ± 13,4	933,9	-3,12%	1,032 ± 0,021	1,001	3,09%
	373,0	815,2 ± 17,7	819,2	-0,49%	0,850 ± 0,040	0,761	11,67%
	424,0	702,7 ± 15,4	684,9	2,60%	0,668 ± 0,002	0,588	13,64%

Tabela II. Densidades e viscosidades do dióxido de carbono, empregando o campo de força All Atoms de ZHANG *et al.* (2005)

Pressão (MPa)	Temp. (K)	Densidade (kg/m ³)			Viscosidade (10 ⁻⁴ Pa.s)		
		MD	NIST	Desv(%)	MD	NIST	Desv(%)
30,0	333,0	815,3 ± 20,9	830,3	-1,81%	0,758 ± 0,020	0,769	-1,43%
	373,0	641,8 ± 25,3	662,5	-3,12%	0,511 ± 0,020	0,541	-5,41%
	424,0	472,5 ± 26,6	489,8	-3,53%	0,375 ± 0,009	0,402	-6,63%
50,0	333,0	923,2 ± 16,7	933,9	-1,15%	0,967 ± 0,061	1,001	-3,43%
	373,0	805,8 ± 20,2	819,2	-1,63%	0,751 ± 0,031	0,761	-1,41%
	424,0	670,6 ± 22,7	684,9	-2,09%	0,541 ± 0,021	0,588	-8,05%

Os resultados dos coeficientes de auto-difusão calculados nas simulações (MD) e os valores dos coeficientes corrigidos com o fator de YEH e HUMMER (MD+YH) encontram-se nas Tabelas III e IV, para os dois campos de força testados. Todos os resultados calculados foram comparados diretamente com dados experimentais de GROSS *et al.* (1998), por meio do cômputo do resíduo quadrático em cada ponto, dado por $RQ = (D_{i,Exp}^* - D_{i,MD}^*)^2$. Nota-se que os resultados das simulações apresentaram boa concordância com os dados experimentais, sendo os maiores resíduos quadráticos observados nas situações de mais alta temperatura.

Tabela III. Coeficientes de auto-difusão do dióxido de carbono, empregando o campo de força United Atoms de HIGASHI *et al.* (2000)

Pressão (MPa)	Temp. (K)	Coeficiente de auto-difusão (10 ⁻⁹ m ² /s)				
		Exp.	MD	RQ	MD+YH	RQ
30,0	333,0	20,80	19,55 ± 0,09	1,56	21,46 ± 0,16	0,43
	373,0	33,70	29,25 ± 0,13	19,82	31,85 ± 0,25	3,43
	424,0	56,40	47,24 ± 0,31	83,89	50,89 ± 0,26	30,31
50,0	333,0	16,00	15,41 ± 0,16	0,35	16,96 ± 0,20	0,92
	373,0	24,30	21,34 ± 0,05	8,74	23,38 ± 0,12	0,84
	424,0	36,60	30,80 ± 0,07	33,60	33,61 ± 0,06	8,96
			Somatório	147,97	Somatório	44,89

Tabela IV. Coeficientes de auto-difusão do dióxido de carbono, empregando o campo de força All Atoms de ZHANG *et al.* (2005)

Pressão (MPa)	Temp. (K)	Coeficiente de auto-difusão ($10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$)				
		Exp.	MD	RQ	MD+YH	RQ
30,0	333,0	20,80	$20,85 \pm 0,05$	0,00	$22,89 \pm 0,10$	4,36
	373,0	33,70	$33,73 \pm 0,23$	0,00	$36,86 \pm 0,23$	10,01
	424,0	56,40	$55,87 \pm 0,38$	0,28	$60,25 \pm 0,49$	14,82
50,0	333,0	16,00	$16,25 \pm 0,15$	0,06	$17,92 \pm 0,26$	3,70
	373,0	24,30	$23,35 \pm 0,13$	0,90	$25,65 \pm 0,22$	1,84
	424,0	36,60	$35,01 \pm 0,11$	2,53	$38,42 \pm 0,23$	3,33
			Somatório	3,78	Somatório	38,06

As Figuras VIII e XIX apresentam graficamente os resultados dos coeficientes de auto-difusão do dióxido de carbono nas diferentes temperaturas e pressões avaliadas. As linhas contínuas representam um ajuste polinomial aos dados experimentais de GROSS *et al.* (1998). As barras de erro dos resultados são tão pequenas que foram englobadas pelos próprios símbolos empregados para representar os resultados.

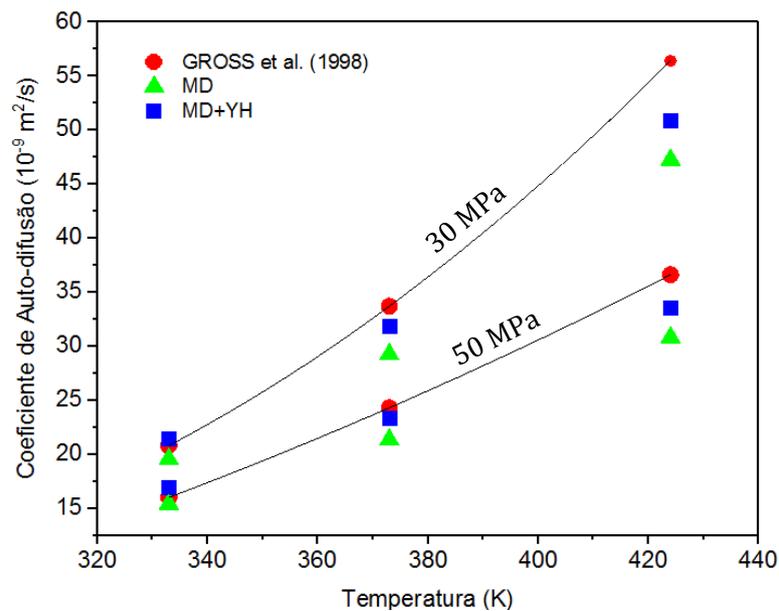


Figura VIII. Coeficientes de auto-difusão do dióxido de carbono, empregando o campo de força United Atoms de HIGASHI *et al.* (1998)

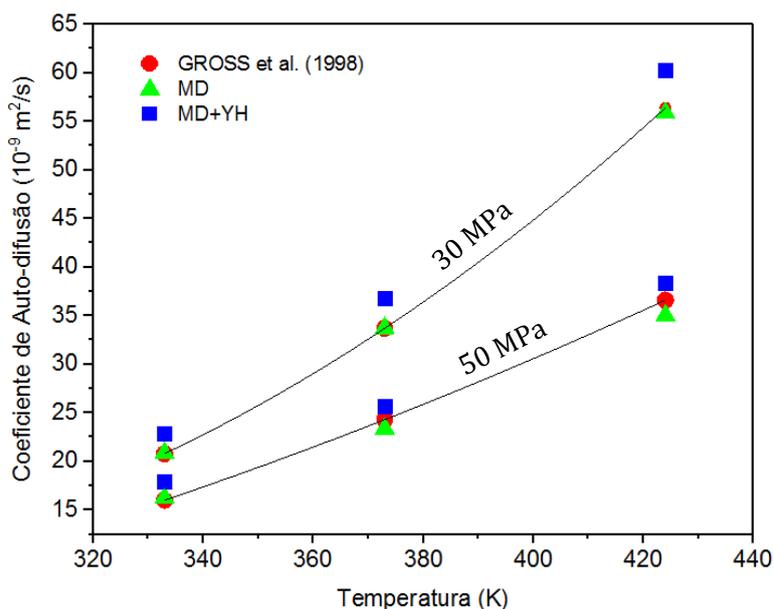


Figura XIX. Coeficientes de auto-difusão do dióxido de carbono, empregando o campo de força All Atoms de ZHANG *et al.* (2005)

No que diz respeito aos resultados obtidos com o campo de força United Atoms de HIGASHI *et al.* (1998), nota-se que o emprego do fator de correção de YEH e HUMMER tornou os resultados mais próximos aos dados experimentais, o que pode ser visto pelos somatórios dos resíduos quadráticos (SQR). Sabe-se que este campo de força foi parametrizado visando o ajuste de dados PVT experimentais para o dióxido de carbono supercrítico, sem qualquer compromisso de reproduzir com acurácia propriedades de transporte. Nesse caso, a correção de YEH e HUMMER pôde mitigar os efeitos de tamanho finito dos sistemas simulados com esse campo de força, cujos coeficientes de auto-difusão, de fato, estavam subestimados.

Já no que diz respeito aos resultados obtidos com o campo de força All Atoms de ZHANG *et al.* (2005), é possível notar que o emprego do fator de correção de YEH e HUMMER tornou os resultados piores. Ocorre que esse campo de força já foi otimizado, via dinâmica molecular, para reproduzir dados experimentais PVT, de propriedades estruturais e de propriedades de transporte do dióxido de carbono supercrítico em caixas de simulação com tamanhos médios. Por este motivo, os resultados obtidos diretamente com esse campo de força (sem o fator de correção) já são bastante próximos aos dados experimentais mesmo para um sistema com 1000 moléculas. Assim, o acréscimo do fator de correção de YEH e HUMMER acabou por superestimar os coeficientes, tornando-os mais afastados dos dados experimentais.

Apesar do fato da correção de YEH e HUMMER eventualmente superestimar os coeficientes de auto-difusão, é importante ressaltar que esse fator corretivo apresenta uma excelente consistência no cálculo da auto-difusividade de forma independente do tamanho do sistema. Nesse sentido, a aplicação desse fator apenas conduz a auto-difusividade prevista por

um dado campo de força ao valor verdadeiro no limite termodinâmico, o que possibilita uma comparação justa entre campos de força sem a interferência do tamanho do sistema.

A título de exemplificação, dois sistemas com dióxido de carbono puro foram simulados com diferentes números de moléculas, empregando-se o campo de força de HIGASHI *et al.* (1998). As Figuras X e XI mostram os resultados dos coeficientes de auto-difusão obtidos nos diferentes tamanhos do sistema, com e sem o fator de correção de YEH e HUMMER, e a linha tracejada faz a extrapolação para o limite termodinâmico, em que $(1/N)^{1/3} \rightarrow 0$.

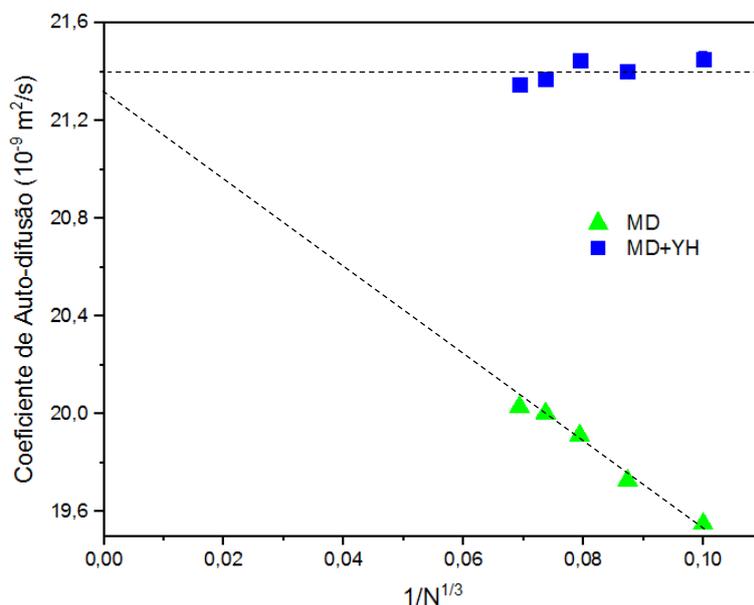


Figura X. Coeficientes de auto-difusão do dióxido de carbono em função do tamanho do sistema, a $T = 333,0 \text{ K}$ e $P = 30 \text{ MPa}$

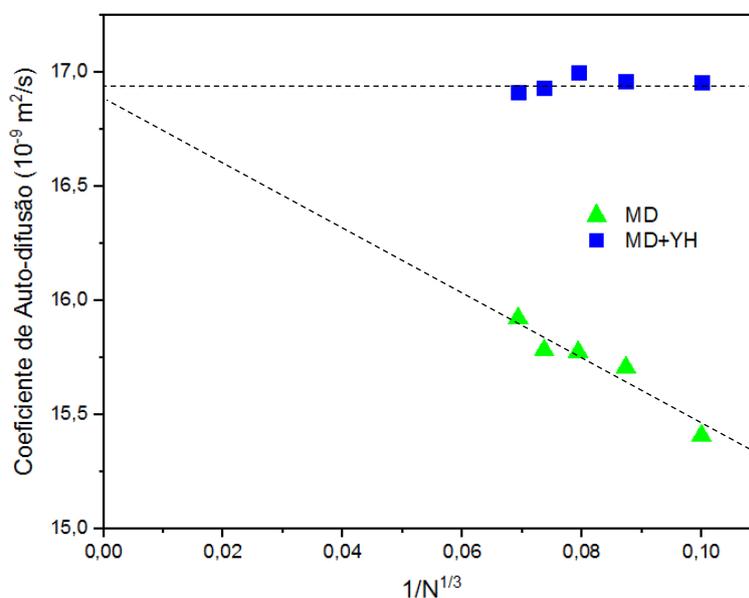


Figura XI. Coeficientes de auto-difusão do dióxido de carbono em função do tamanho do sistema, a $T = 333,0 \text{ K}$ e $P = 50 \text{ MPa}$

De uma maneira geral, é importante destacar a influência da pressão e da temperatura na auto-difusão do dióxido de carbono puro. Com base nos resultados, nota-se que o aumento da pressão em condições de reservatório reduz o valor do coeficiente de auto-difusão, já que a densidade e a viscosidade do sistema supercrítico aumentam, e com isso a auto-difusão naturalmente fica prejudicada. No que diz respeito ao efeito térmico, é possível observar que um aumento da temperatura próximo às condições de reservatório aumenta drasticamente o coeficiente de auto-difusão, na medida em que reduz a densidade e a viscosidade do fluido supercrítico; o efeito da temperatura, inclusive, é mais pronunciado que o efeito da pressão, para o caso do dióxido de carbono puro.

3.3.2. SISTEMAS DE METANO/n-HEXANO

Inicialmente, deve-se pontuar que os sistemas de metano/n-hexano foram simulados tanto em fase líquida quanto em fase supercrítica, a depender das condições de composição, temperatura e pressão empregadas em cada caso. Tendo em vista as coordenadas críticas do metano ($T_c = 190,6 K$ e $P_c = 4,61 MPa$) e do n-hexano ($T_c = 507,6 K$ e $P_c = 3,02 MPa$) puros, as coordenadas pseudo-críticas da mistura desses dois componentes podem ser calculadas pela regra de PRAUSNITZ e GUNN (1958) através do princípio dos estados correspondentes, o que não necessariamente corresponde às coordenadas críticas reais da mistura. Assim, considerando-se as estimativas pseudo-críticas e as condições empregadas nas simulação, acredita-se que todos os sistemas simulados com composição $x_{CH_4} \leq 0,52$ encontram-se na fase líquida, enquanto que os demais casos encontram-se na fase supercrítica.

Os resultados de densidade e de viscosidade para os sistemas de metano/n-hexano em diferentes composições, temperaturas e pressões encontram-se nas Tabelas V, VI e VII, para os três campos de força testados. As densidades computadas via dinâmica molecular (MD) foram comparadas com valores calculados pela equação de estado cúbica de Peng-Robinson (PR), e os resultados de viscosidade foram comparados com valores obtidos no software HYSYS® (v. 2.2), por meio de dados experimentais, interpolações e correlações empíricas. No entanto, é importante pontuar que tanto os valores obtidos pela equação de Peng-Robinson quanto os obtidos pelo HYSYS® não são, evidentemente, dados experimentais, e assim a comparação direta desses valores com os resultados das simulações deve ser feita com cautela.

Nota-se, pela análise geral dos resultados, que os campos de força do tipo *coarse-grained* (NERD e OPLS UA) foram ligeiramente melhores na predição das densidades e viscosidades das misturas estudadas, se comparados com o campo de força *All Atoms* (OPLS AA), principalmente no que diz respeito à viscosidade.

Tabela V. Densidades e viscosidades da mistura metano/n-hexano, empregando o campo de força NERD United Atoms

Temp. (K)	x ₁ [CH ₄]	Pressão (MPa)	Densidade (kg/m ³)			Viscosidade (10 ⁻⁴ Pa.s)		
			MD	PR	Desv(%)	MD	HYSYS	Desv(%)
303,2	0,27	30,0	619,8 ± 3,8	644,6	-3,85%	1,885 ± 0,042	2,246	-16,06%
		40,0	629,4 ± 3,6	657,9	-4,32%	1,945 ± 0,023	2,286	-14,89%
		50,0	637,9 ± 3,5	669,3	-4,69%	2,121 ± 0,106	2,318	-8,53%
	0,52	30,0	550,6 ± 4,6	563,9	-2,37%	1,232 ± 0,037	1,466	-15,97%
		40,0	563,0 ± 4,4	583,9	-3,57%	1,395 ± 0,038	1,513	-7,82%
		50,0	573,6 ± 4,1	599,5	-4,31%	1,489 ± 0,101	1,549	-3,87%
	0,72	30,0	456,8 ± 5,7	433,1	5,45%	0,812 ± 0,009	0,759	6,99%
		40,0	475,3 ± 5,2	453,9	4,72%	0,899 ± 0,032	0,794	13,17%
		50,0	490,2 ± 4,8	469,9	4,30%	0,934 ± 0,062	0,819	13,97%
0,88	30,0	334,0 ± 6,4	320,2	4,32%	0,430 ± 0,012	0,330	30,47%	
	40,0	362,7 ± 5,8	352,1	3,01%	0,526 ± 0,019	0,353	48,90%	
	50,0	383,7 ± 5,2	375,2	2,28%	0,573 ± 0,008	0,370	54,88%	
333,1	0,27	30,0	597,1 ± 4,2	620,5	-3,77%	1,609 ± 0,056	1,758	-8,45%
		40,0	607,9 ± 4,0	635,8	-4,39%	1,730 ± 0,069	1,793	-3,55%
		50,0	617,9 ± 3,8	648,7	-4,74%	1,816 ± 0,024	1,822	-0,33%
	0,52	30,0	523,5 ± 5,1	538,2	-2,73%	1,068 ± 0,038	1,144	-6,66%
		40,0	538,6 ± 4,7	561,9	-4,14%	1,182 ± 0,055	1,187	-0,40%
		50,0	551,2 ± 4,5	579,5	-4,88%	1,251 ± 0,030	1,218	2,71%
	0,72	30,0	424,1 ± 6,2	401,6	5,60%	0,643 ± 0,017	0,545	17,99%
		40,0	447,1 ± 5,5	427,4	4,62%	0,731 ± 0,021	0,576	26,75%
		50,0	465,2 ± 5,1	446,7	4,16%	0,815 ± 0,016	0,599	36,08%
0,88	30,0	297,8 ± 6,6	285,6	4,27%	0,354 ± 0,018	0,323	9,58%	
	40,0	332,7 ± 6,0	322,5	3,15%	0,426 ± 0,010	0,351	21,35%	
	50,0	357,2 ± 5,5	349,1	2,31%	0,510 ± 0,014	0,372	37,30%	

Tabela VI. Densidades e viscosidades da mistura metano/n-hexano, empregando o campo de força OPLS United Atoms

Temp. (K)	x ₁ [CH ₄]	Pressão (MPa)	Densidade (kg/m ³)			Viscosidade (10 ⁻⁴ Pa.s)		
			MD	PR	Desv(%)	MD	HYSYS	Desv(%)
303,2	0,27	30,0	650,4 ± 3,6	644,6	0,89%	2,237 ± 0,025	2,246	0,38%
		40,0	658,3 ± 3,5	657,9	0,07%	2,301 ± 0,094	2,286	-0,65%
		50,0	665,8 ± 3,4	669,3	-0,52%	2,468 ± 0,090	2,318	-6,07%
	0,52	30,0	575,9 ± 4,5	563,9	2,13%	1,463 ± 0,054	1,466	0,22%
		40,0	587,1 ± 4,2	583,9	0,56%	1,620 ± 0,051	1,513	-6,61%
		50,0	596,9 ± 4,1	599,5	-0,43%	1,734 ± 0,104	1,549	-10,65%
	0,72	30,0	475,2 ± 5,6	433,1	9,71%	0,881 ± 0,030	0,759	-13,87%
		40,0	492,6 ± 5,0	453,9	8,52%	0,974 ± 0,039	0,794	-18,42%
		50,0	506,2 ± 4,7	469,9	7,72%	1,091 ± 0,010	0,819	-24,90%
0,88	30,0	342,1 ± 6,5	320,2	6,85%	0,453 ± 0,012	0,330	-27,18%	
	40,0	370,8 ± 5,9	352,1	5,34%	0,525 ± 0,015	0,353	-32,71%	
	50,0	390,6 ± 5,2	375,2	4,11%	0,585 ± 0,014	0,370	-36,79%	
333,1	0,27	30,0	628,8 ± 4,0	620,5	1,35%	1,904 ± 0,030	1,758	-7,69%
		40,0	638,0 ± 3,9	635,8	0,33%	1,932 ± 0,054	1,793	-7,21%
		50,0	646,4 ± 3,7	648,7	-0,35%	2,200 ± 0,007	1,822	-17,19%
	0,52	30,0	550,7 ± 4,9	538,2	2,33%	1,272 ± 0,051	1,144	-10,08%
		40,0	563,5 ± 4,7	561,9	0,29%	1,357 ± 0,023	1,187	-12,58%
		50,0	574,9 ± 4,3	579,5	-0,80%	1,458 ± 0,104	1,218	-16,49%
	0,72	30,0	443,8 ± 6,3	401,6	10,50%	0,729 ± 0,024	0,545	-25,23%
		40,0	464,7 ± 5,5	427,4	8,73%	0,821 ± 0,043	0,576	-29,77%
		50,0	481,1 ± 5,1	446,7	7,70%	0,894 ± 0,054	0,599	-32,97%
0,88	30,0	306,1 ± 6,7	285,6	7,18%	0,379 ± 0,019	0,323	-14,82%	
	40,0	340,2 ± 6,0	322,5	5,50%	0,447 ± 0,013	0,351	-21,36%	
	50,0	364,7 ± 5,7	349,1	4,45%	0,521 ± 0,007	0,372	-28,64%	

Tabela VII. Densidades e viscosidades da mistura metano/n-hexano, empregando o campo de força OPLS All Atoms

Temp. (K)	x ₁ [CH ₄]	Pressão (MPa)	Densidade (kg/m ³)			Viscosidade (10 ⁻⁴ Pa.s)		
			MD	PR	Desv(%)	MD	HYSYS	Desv(%)
303,2	0,27	30,0	636,0 ± 3,6	644,6	-1,34%	2,659 ± 0,072	2,246	18,43%
		40,0	644,2 ± 3,5	657,9	-2,08%	2,749 ± 0,098	2,286	20,28%
		50,0	651,4 ± 3,4	669,3	-2,67%	3,056 ± 0,025	2,318	31,83%
	0,52	30,0	567,1 ± 4,5	563,9	0,56%	1,546 ± 0,020	1,466	5,49%
		40,0	578,1 ± 4,2	583,9	-0,98%	1,762 ± 0,046	1,513	16,41%
		50,0	587,6 ± 4,1	599,5	-1,98%	1,916 ± 0,045	1,549	23,69%
	0,72	30,0	472,1 ± 5,5	433,1	9,01%	0,868 ± 0,027	0,759	14,36%
		40,0	489,3 ± 5,2	453,9	7,78%	1,027 ± 0,022	0,794	29,22%
		50,0	503,2 ± 4,7	469,9	7,07%	1,120 ± 0,086	0,819	36,70%
	0,88	30,0	346,4 ± 6,5	320,2	8,18%	0,449 ± 0,020	0,330	36,04%
		40,0	374,0 ± 5,6	352,1	6,24%	0,524 ± 0,016	0,353	48,26%
		50,0	393,7 ± 5,4	375,2	4,95%	0,599 ± 0,005	0,370	61,90%
333,1	0,27	30,0	609,6 ± 4,0	620,5	-1,75%	2,122 ± 0,023	1,758	20,72%
		40,0	619,6 ± 3,9	635,8	-2,56%	2,244 ± 0,072	1,793	25,15%
		50,0	628,2 ± 3,7	648,7	-3,16%	2,451 ± 0,093	1,822	34,55%
	0,52	30,0	537,1 ± 5,0	538,2	-0,19%	1,281 ± 0,046	1,144	11,95%
		40,0	550,6 ± 4,6	561,9	-2,01%	1,406 ± 0,056	1,187	18,48%
		50,0	562,4 ± 4,3	579,5	-2,96%	1,603 ± 0,041	1,218	31,65%
	0,72	30,0	436,5 ± 6,2	401,6	8,70%	0,698 ± 0,019	0,545	28,02%
		40,0	457,9 ± 5,5	427,4	7,14%	0,840 ± 0,014	0,576	45,73%
		50,0	474,8 ± 5,3	446,7	6,30%	0,935 ± 0,013	0,599	56,02%
	0,88	30,0	307,4 ± 6,6	285,6	7,63%	0,373 ± 0,017	0,323	15,68%
		40,0	341,4 ± 5,9	322,5	5,86%	0,462 ± 0,019	0,351	31,49%
		50,0	364,7 ± 5,5	349,1	4,46%	0,511 ± 0,026	0,372	37,65%

Os resultados dos coeficientes de auto-difusão do metano e do n-hexano calculados nas simulações (MD) e os valores dos coeficientes corrigidos pelo fator de YEH e HUMMER (MD+YH) encontram-se nas Tabelas IX, X, XI, XII, XIII e XIV, para os três campos de força testados. Esses resultados foram diretamente comparados com dados experimentais de HELBAEK *et al.* (1996), por meio da determinação do resíduo quadrático ponto a ponto. Graficamente, os coeficientes de auto-difusão do metano e do n-hexano estão representados nas Figuras XII, XIII, XIV e XV para o campo de força NERD United Atoms, Figuras XVI, XVII, XVIII e XIX para o campo de força OPLS United Atoms e Figuras XX, XXI, XXII e XXIII para o campo de força OPLS All Atoms. As barras de erro são menores que o tamanho dos símbolos.

Por inspeção dos gráficos, nota-se que todos os campos de força testado apresentaram, no geral, bons ajustes aos dados experimentais, considerando que ora os desvios foram maiores, ora menores. A Tabela VIII reúne os somatórios dos resíduos quadráticos sobre todos os sistemas avaliados, considerando os três campos de força testados. Com base na análise desses somatórios para o metano, nota-se que os campos de força *coarse-grained* forneceram resultados de auto-difusão mais próximos aos dados experimentais que o campo de força All Atoms, com destaque especial para o NERD United Atoms acrescido da correção de YEH e HUMMER. Já no caso do n-hexano, nota-se que o desempenho do campo de força OPLS All Atoms é comparável ao do OPLS United Atoms, e que os resultados obtidos com o NERD United Atoms, em média, foram bons apenas sem a correção de YEH e HUMMER.

Tabela VIII. Somatório dos resíduos quadráticos (SQR) obtidos com cada campo de força

	Metano (m^4/s^2)		n-Hexano (m^4/s^2)	
	MD	MD+YH	MD	MD+YH
NERD United Atoms	80,32	50,51	17,87	94,23
OPLS United Atoms	219,57	76,22	44,22	31,68
OPLS All Atoms	252,41	111,32	122,61	42,24

Sabe-se que tanto o campo de força NERD United Atoms quanto os campos de força da família OPLS (United Atoms e All Atoms) foram parametrizados através do ajuste de dados experimentais de equilíbrio de fases, com especial destaque para o equilíbrio líquido-vapor. Nesse sentido, nenhum desses campos de força, à princípio, tem o compromisso de reproduzir com acurácia dados de propriedades de transporte em altas pressões e altas temperaturas. Deste modo, a adição do fator de correção de YEH e HUMMER, de uma maneira geral, tornou os resultados mais próximos aos dados experimentais de HELBAEK *et al.* (1996), exceto para o caso do campo de força NERD United Atoms na determinação do coeficiente de auto-difusão do n-hexano, em que a adição do fator superestimou os resultados.

Tabela IX. Coeficiente de auto-difusão do metano (1) em diferentes misturas de metano/n-hexano, empregando o campo de força NERD United Atoms

Temp. (K)	x ₁ [CH ₄]	Pressão (MPa)	Coeficiente de auto-difusão do metano (10 ⁻⁹ m ² /s)				
			Exp	MD	RQ	MD+YH	RQ
303,2	0,27	30,0	10,00	11,51 ± 0,05	2,28	12,10 ± 0,05	4,42
		40,0	9,10	10,84 ± 0,16	3,03	11,42 ± 0,17	5,37
		50,0	8,90	10,02 ± 0,10	1,25	10,55 ± 0,12	2,73
	0,52	30,0	16,50	15,90 ± 0,03	0,35	16,87 ± 0,05	0,14
		40,0	15,00	14,71 ± 0,17	0,08	15,57 ± 0,16	0,32
		50,0	14,00	13,62 ± 0,13	0,14	14,43 ± 0,11	0,19
	0,72	30,0	26,00	23,52 ± 0,13	6,16	25,05 ± 0,13	0,90
		40,0	23,00	21,06 ± 0,01	3,77	22,46 ± 0,05	0,29
		50,0	21,00	19,15 ± 0,22	3,43	20,52 ± 0,31	0,23
	0,88	30,0	41,00	37,44 ± 0,22	12,71	40,39 ± 0,14	0,37
		40,0	34,00	31,59 ± 0,10	5,82	34,08 ± 0,03	0,01
		50,0	30,00	28,00 ± 0,12	4,02	30,32 ± 0,15	0,10
333,1	0,27	30,0	13,60	14,95 ± 0,13	1,82	15,70 ± 0,10	4,42
		40,0	12,40	13,89 ± 0,02	2,23	14,60 ± 0,05	4,83
		50,0	11,00	12,84 ± 0,08	3,38	13,51 ± 0,07	6,31
	0,52	30,0	22,00	20,61 ± 0,17	1,94	21,81 ± 0,13	0,04
		40,0	19,50	18,76 ± 0,08	0,54	19,86 ± 0,09	0,13
		50,0	17,90	17,37 ± 0,06	0,28	18,41 ± 0,08	0,26
	0,72	30,0	34,00	30,76 ± 0,18	10,50	32,83 ± 0,15	1,36
		40,0	29,00	27,03 ± 0,08	3,90	28,89 ± 0,02	0,01
		50,0	26,00	24,27 ± 0,03	2,98	25,96 ± 0,06	0,00
	0,88	30,0	52,00	49,09 ± 0,40	8,47	52,90 ± 0,30	0,81
		40,0	40,00	40,47 ± 0,20	0,22	43,74 ± 0,21	14,02
		50,0	36,00	35,00 ± 0,15	1,00	37,80 ± 0,15	3,25
				Somatório	80,32	Somatório	50,51

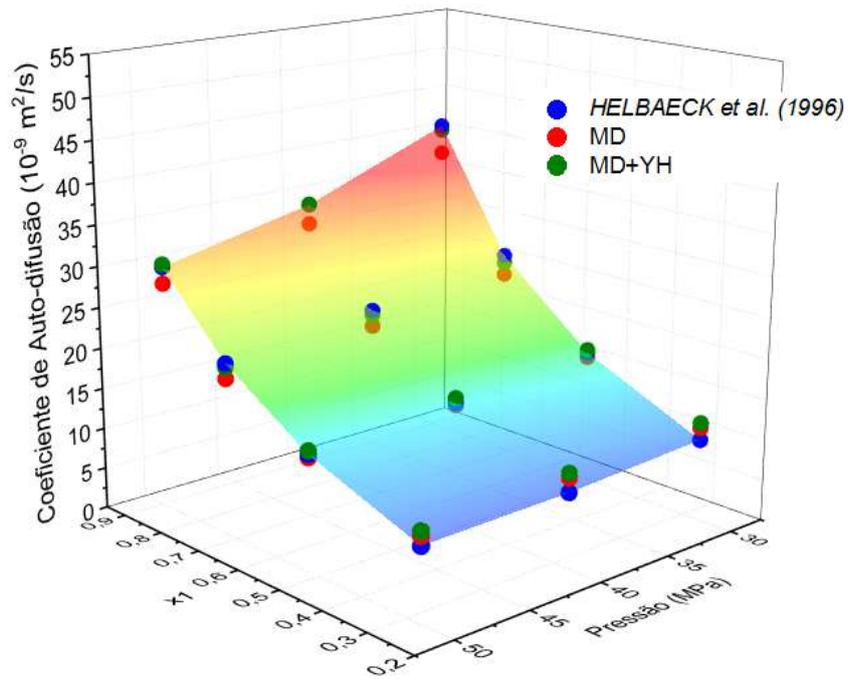


Figura XII. Coeficientes de auto-difusão do metano na mistura metano/n-hexano a $T = 303,1\text{ K}$, obtidos com o campo de força NERD United Atoms.

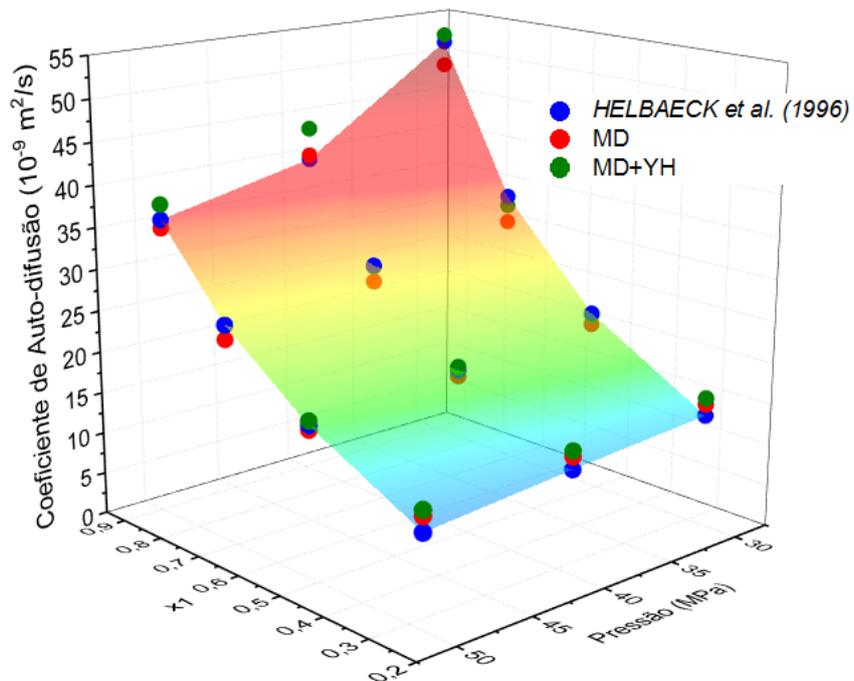


Figura XIII. Coeficientes de auto-difusão do metano na mistura metano/n-hexano a $T = 333,1\text{ K}$, obtidos com o campo de força NERD United Atoms.

Tabela X. Coeficiente de auto-difusão do n-hexano (2) em diferentes misturas de metano/n-hexano, empregando o campo de força NERD United Atoms

Temp. (K)	x ₁ [CH ₄]	Pressão (MPa)	Coeficiente de auto-difusão do n-hexano (10 ⁻⁹ m ² /s)				
			Exp	MD	RQ	MD+YH	RQ
303,2	0,27	30,0	4,70	5,75 ± 0,03	1,10	6,34 ± 0,03	2,69
		40,0	4,30	5,36 ± 0,02	1,11	5,93 ± 0,01	2,66
		50,0	4,10	4,98 ± 0,03	0,77	5,51 ± 0,05	1,99
	0,52	30,0	7,70	7,86 ± 0,08	0,02	8,82 ± 0,05	1,25
		40,0	7,30	7,28 ± 0,02	0,00	8,13 ± 0,01	0,70
		50,0	6,60	6,86 ± 0,08	0,07	7,67 ± 0,04	1,15
	0,72	30,0	12,20	11,54 ± 0,18	0,44	13,07 ± 0,18	0,76
		40,0	11,10	10,44 ± 0,15	0,44	11,84 ± 0,18	0,55
		50,0	9,90	9,46 ± 0,03	0,19	10,83 ± 0,12	0,87
	0,88	30,0	18,50	18,27 ± 0,15	0,05	21,23 ± 0,10	7,45
		40,0	16,60	15,77 ± 0,28	0,70	18,25 ± 0,35	2,73
		50,0	15,60	14,02 ± 0,05	2,49	16,35 ± 0,03	0,56
333,1	0,27	30,0	6,30	7,47 ± 0,02	1,36	8,22 ± 0,05	3,68
		40,0	5,70	6,94 ± 0,09	1,54	7,65 ± 0,07	3,79
		50,0	5,30	6,51 ± 0,04	1,47	7,19 ± 0,04	3,55
	0,52	30,0	10,30	10,26 ± 0,07	0,00	11,46 ± 0,03	1,36
		40,0	9,40	9,42 ± 0,09	0,00	10,52 ± 0,04	1,25
		50,0	8,40	8,67 ± 0,15	0,07	9,71 ± 0,17	1,72
	0,72	30,0	16,40	15,12 ± 0,32	1,64	17,19 ± 0,31	0,63
		40,0	14,20	13,41 ± 0,15	0,63	15,27 ± 0,10	1,14
		50,0	13,20	12,09 ± 0,07	1,24	13,78 ± 0,09	0,33
	0,88	30,0	23,00	23,84 ± 0,33	0,71	27,65 ± 0,27	21,66
		40,0	19,20	20,01 ± 0,36	0,65	23,28 ± 0,35	16,66
		50,0	16,40	17,48 ± 0,17	1,17	20,29 ± 0,10	15,09
				Somatório	17,87	Somatório	94,23

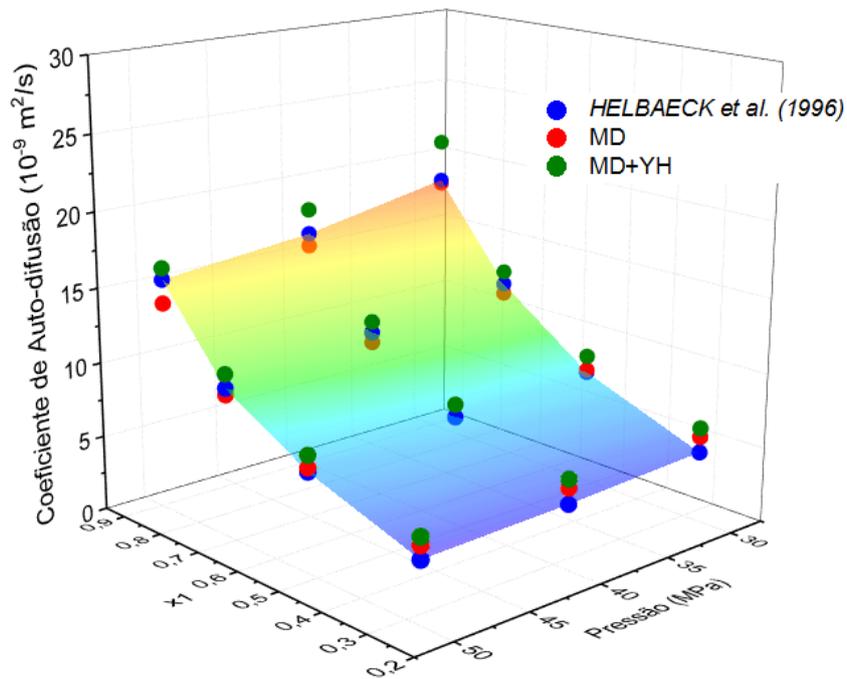


Figura XIV. Coeficientes de auto-difusão do n-hexano na mistura metano/n-hexano a $T = 303,2 \text{ K}$, obtidos com o campo de força NERD United Atoms.

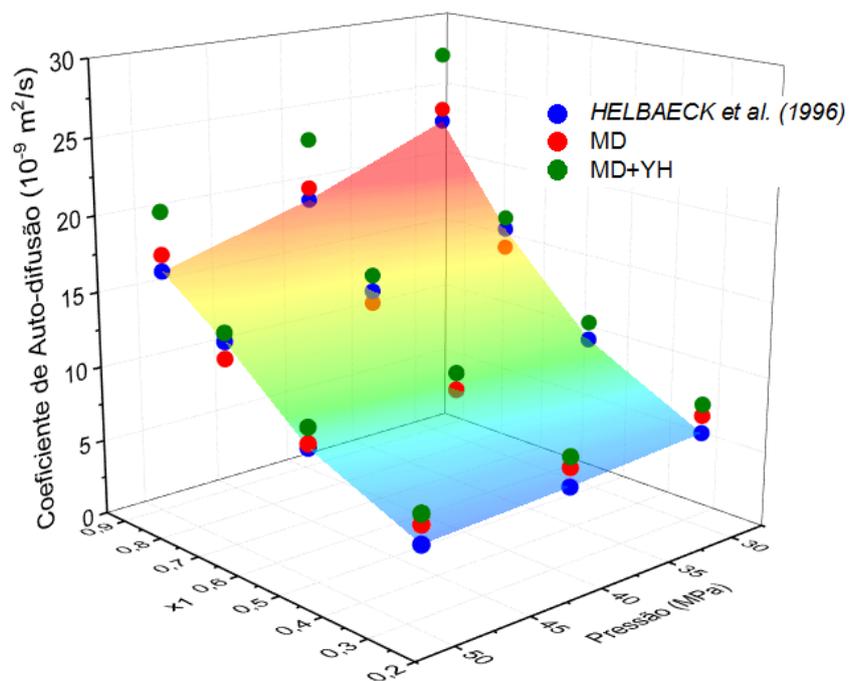


Figura XVI. Coeficientes de auto-difusão do n-hexano na mistura metano/n-hexano a $T = 333,1 \text{ K}$, obtidos com o campo de força NERD United Atoms.

Tabela XI. Coeficiente de auto-difusão do metano (1) em diferentes misturas de metano/n-hexano, empregando o campo de força OPLS United Atoms

Temp. (K)	x ₁ [CH ₄]	Pressão (MPa)	Coeficiente de auto-difusão do metano (10 ⁻⁹ m ² /s)				
			Exp	MD	RQ	MD+YH	RQ
303,2	0,27	30,0	10,00	9,78 ± 0,06	0,05	10,28 ± 0,06	0,08
		40,0	9,10	9,14 ± 0,10	0,00	9,64 ± 0,10	0,29
		50,0	8,90	8,56 ± 0,06	0,11	9,03 ± 0,07	0,02
	0,52	30,0	16,50	14,06 ± 0,14	5,95	14,89 ± 0,13	2,61
		40,0	15,00	12,90 ± 0,03	4,42	13,65 ± 0,04	1,83
		50,0	14,00	12,05 ± 0,05	3,82	12,75 ± 0,01	1,56
	0,72	30,0	26,00	21,51 ± 0,07	20,12	22,95 ± 0,06	9,32
		40,0	23,00	19,35 ± 0,03	13,30	20,67 ± 0,03	5,45
		50,0	21,00	17,69 ± 0,05	10,95	18,87 ± 0,04	4,53
	0,88	30,0	41,00	36,05 ± 0,09	24,49	38,88 ± 0,05	4,48
		40,0	34,00	30,42 ± 0,23	12,82	32,93 ± 0,20	1,15
		50,0	30,00	27,18 ± 0,05	7,93	29,48 ± 0,07	0,27
333,1	0,27	30,0	13,60	12,66 ± 0,19	0,89	13,30 ± 0,20	0,09
		40,0	12,40	11,81 ± 0,16	0,35	12,45 ± 0,18	0,00
		50,0	11,00	10,97 ± 0,08	0,00	11,54 ± 0,08	0,29
	0,52	30,0	22,00	18,15 ± 0,20	14,79	19,18 ± 0,24	7,96
		40,0	19,50	16,78 ± 0,10	7,38	17,75 ± 0,10	3,06
		50,0	17,90	15,47 ± 0,06	5,89	16,38 ± 0,03	2,30
	0,72	30,0	34,00	28,15 ± 0,05	34,19	30,01 ± 0,09	15,90
		40,0	29,00	25,11 ± 0,09	15,15	26,79 ± 0,13	4,90
		50,0	26,00	22,56 ± 0,11	11,82	24,12 ± 0,09	3,52
	0,88	30,0	52,00	47,48 ± 0,16	20,46	51,07 ± 0,30	0,87
		40,0	40,00	39,11 ± 0,01	0,79	42,26 ± 0,08	5,10
		50,0	36,00	34,03 ± 0,22	3,88	36,79 ± 0,25	0,63
				Somatório	219,57	Somatório	76,22

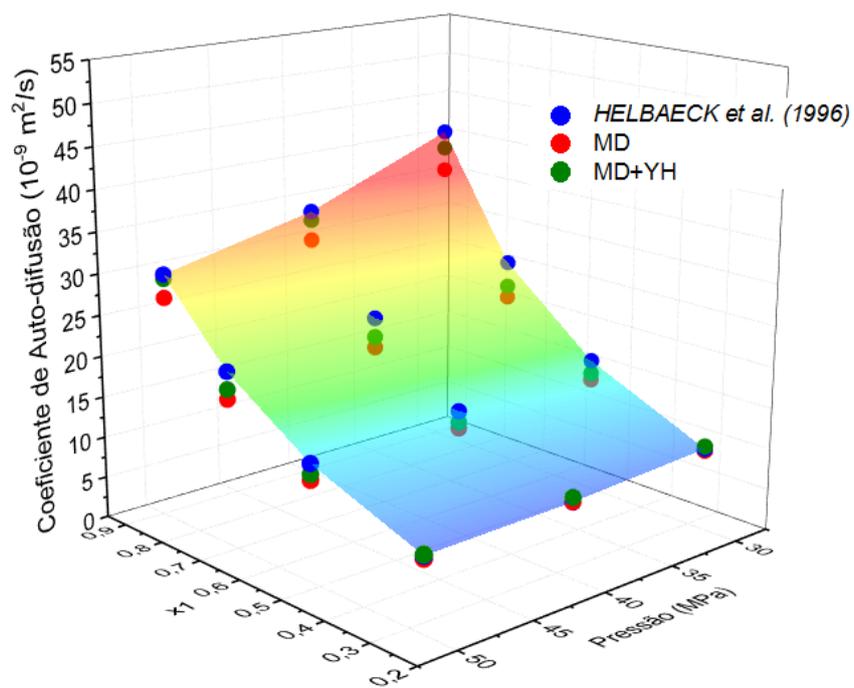


Figura XVI. Coeficientes de auto-difusão do metano na mistura metano/n-hexano a $T = 303,2\text{ K}$, obtidos com o campo de força OPLS United Atoms.

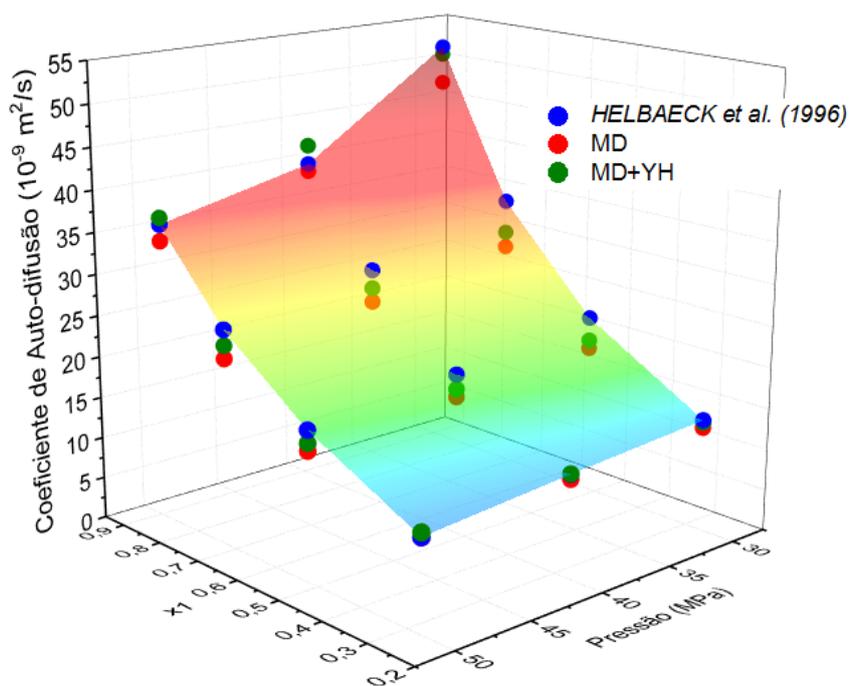


Figura XVII. Coeficientes de auto-difusão do metano na mistura metano/n-hexano a $T = 333,1\text{ K}$, obtidos com o campo de força OPLS United Atoms.

Tabela XII. Coeficiente de auto-difusão do n-hexano (2) em diferentes misturas de metano/n-hexano, empregando o campo de força OPLS United Atoms

Temp. (K)	x ₁ [CH ₄]	Pressão (MPa)	Coeficiente de auto-difusão do n-hexano (10 ⁻⁹ m ² /s)				
			Exp	MD	RQ	MD+YH	RQ
303,2	0,27	30,0	4,70	4,83 ± 0,07	0,02	5,33 ± 0,08	0,40
		40,0	4,30	4,54 ± 0,03	0,06	5,04 ± 0,03	0,54
		50,0	4,10	4,26 ± 0,03	0,03	4,72 ± 0,05	0,39
	0,52	30,0	7,70	6,93 ± 0,07	0,59	7,76 ± 0,06	0,00
		40,0	7,30	6,38 ± 0,07	0,84	7,13 ± 0,07	0,03
		50,0	6,60	5,95 ± 0,04	0,42	6,66 ± 0,08	0,00
	0,72	30,0	12,20	10,35 ± 0,05	3,42	11,78 ± 0,01	0,17
		40,0	11,10	9,42 ± 0,11	2,83	10,73 ± 0,15	0,14
		50,0	9,90	8,58 ± 0,03	1,75	9,76 ± 0,02	0,02
	0,88	30,0	18,50	16,65 ± 0,11	3,41	19,48 ± 0,08	0,97
		40,0	16,60	14,89 ± 0,11	2,93	17,40 ± 0,04	0,64
		50,0	15,60	13,12 ± 0,31	6,16	15,41 ± 0,26	0,04
333,1	0,27	30,0	6,30	6,35 ± 0,07	0,00	7,00 ± 0,08	0,49
		40,0	5,70	5,88 ± 0,03	0,03	6,52 ± 0,04	0,67
		50,0	5,30	5,54 ± 0,05	0,06	6,10 ± 0,05	0,65
	0,52	30,0	10,30	9,01 ± 0,06	1,68	10,03 ± 0,10	0,07
		40,0	9,40	8,33 ± 0,03	1,15	9,30 ± 0,01	0,01
		50,0	8,40	7,69 ± 0,13	0,50	8,60 ± 0,09	0,04
	0,72	30,0	16,40	13,56 ± 0,10	8,08	15,42 ± 0,15	0,97
		40,0	14,20	12,10 ± 0,07	4,40	13,78 ± 0,11	0,18
		50,0	13,20	11,18 ± 0,11	4,09	12,74 ± 0,02	0,21
	0,88	30,0	23,00	21,88 ± 0,14	1,26	25,47 ± 0,29	6,08
		40,0	19,20	18,81 ± 0,11	0,15	21,96 ± 0,04	7,62
		50,0	16,40	17,01 ± 0,43	0,37	19,77 ± 0,07	11,35
				Somatório	44,22	Somatório	31,68

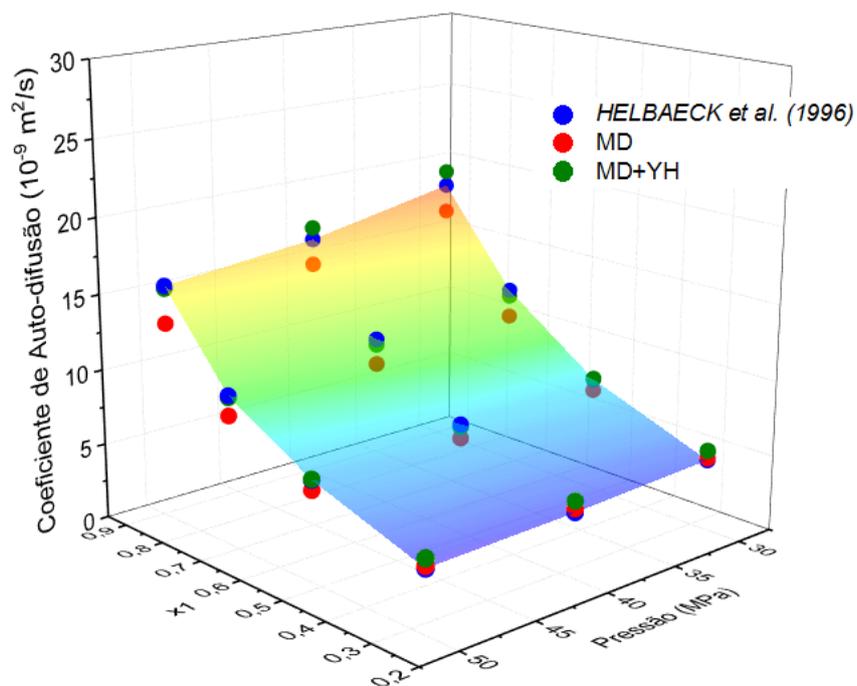


Figura XVIII. Coeficientes de auto-difusão do n-hexano na mistura metano/n-hexano a $T = 303,2\text{ K}$, obtidos com o campo de força OPLS United Atoms.

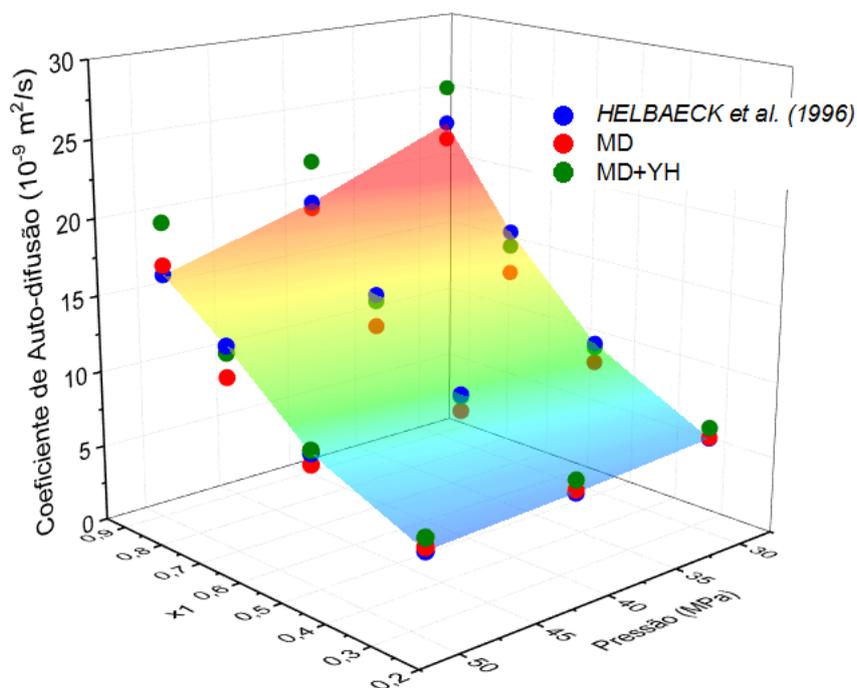


Figura XIX. Coeficientes de auto-difusão do n-hexano na mistura metano/n-hexano a $T = 333,1\text{ K}$, obtidos com o campo de força OPLS United Atoms.

Tabela XIII. Coeficiente de auto-difusão do metano (1) em diferentes misturas de metano/n-hexano, empregando o campo de força OPLS All Atoms

Temp. (K)	x ₁ [CH ₄]	Pressão (MPa)	Coeficiente de auto-difusão do metano (10 ⁻⁹ m ² /s)				
			Exp	MD	RQ	MD+YH	RQ
303,2	0,27	30,0	10,00	8,52 ± 0,18	2,20	8,94 ± 0,18	1,12
		40,0	9,10	7,94 ± 0,07	1,36	8,35 ± 0,07	0,57
		50,0	8,90	7,40 ± 0,06	2,25	7,77 ± 0,06	1,27
	0,52	30,0	16,50	13,18 ± 0,12	10,99	13,96 ± 0,12	6,45
		40,0	15,00	11,93 ± 0,06	9,41	12,62 ± 0,07	5,68
		50,0	14,00	11,19 ± 0,05	7,90	11,82 ± 0,05	4,74
	0,72	30,0	26,00	21,14 ± 0,18	23,60	22,59 ± 0,19	11,61
		40,0	23,00	18,94 ± 0,08	16,47	20,18 ± 0,05	7,93
		50,0	21,00	17,32 ± 0,17	13,51	18,48 ± 0,13	6,36
	0,88	30,0	41,00	36,20 ± 0,04	23,00	39,08 ± 0,17	3,70
		40,0	34,00	30,77 ± 0,07	10,42	33,30 ± 0,02	0,50
		50,0	30,00	27,64 ± 0,13	5,57	29,89 ± 0,11	0,01
333,1	0,27	30,0	13,60	11,80 ± 0,05	3,23	12,38 ± 0,05	1,49
		40,0	12,40	10,82 ± 0,09	2,50	11,37 ± 0,11	1,07
		50,0	11,00	9,92 ± 0,23	1,16	10,42 ± 0,22	0,33
	0,52	30,0	22,00	17,63 ± 0,03	19,07	18,64 ± 0,01	11,27
		40,0	19,50	16,07 ± 0,08	11,79	16,99 ± 0,08	6,28
		50,0	17,90	14,75 ± 0,03	9,93	15,57 ± 0,01	5,44
	0,72	30,0	34,00	28,37 ± 0,16	31,69	30,30 ± 0,21	13,67
		40,0	29,00	24,83 ± 0,14	17,38	26,46 ± 0,015	6,44
		50,0	26,00	22,45 ± 0,23	12,60	23,93 ± 0,23	4,27
	0,88	30,0	52,00	48,11 ± 0,20	15,11	51,76 ± 0,36	0,06
		40,0	40,00	39,92 ± 0,25	0,01	42,97 ± 0,38	8,82
		50,0	36,00	34,86 ± 0,11	1,29	37,68 ± 0,12	2,83
				Somatório	252,41	Somatório	111,32

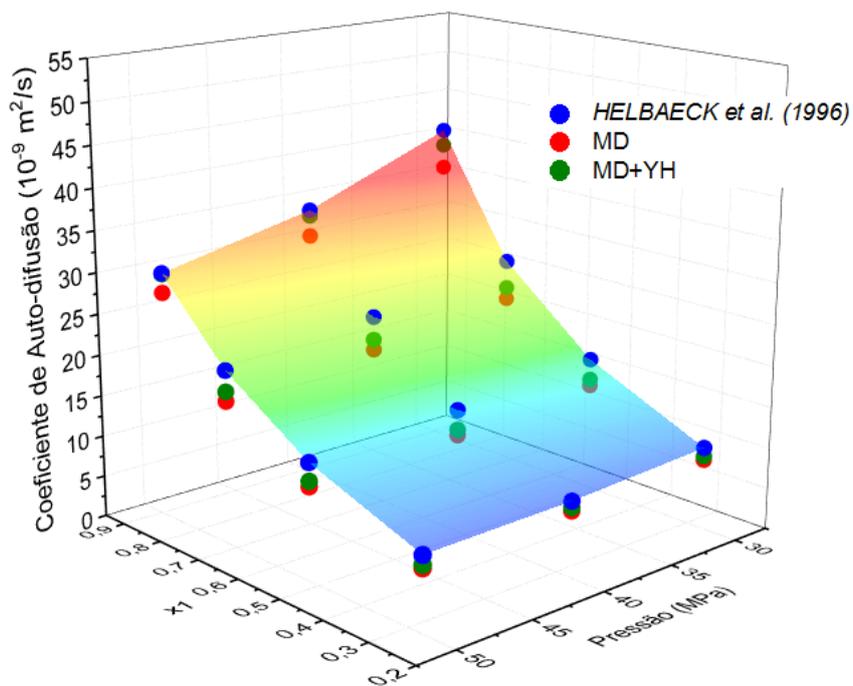


Figura XX. Coeficientes de auto-difusão do metano na mistura metano/n-hexano a $T = 303,2\text{ K}$, obtidos com o campo de força OPLS All Atoms.

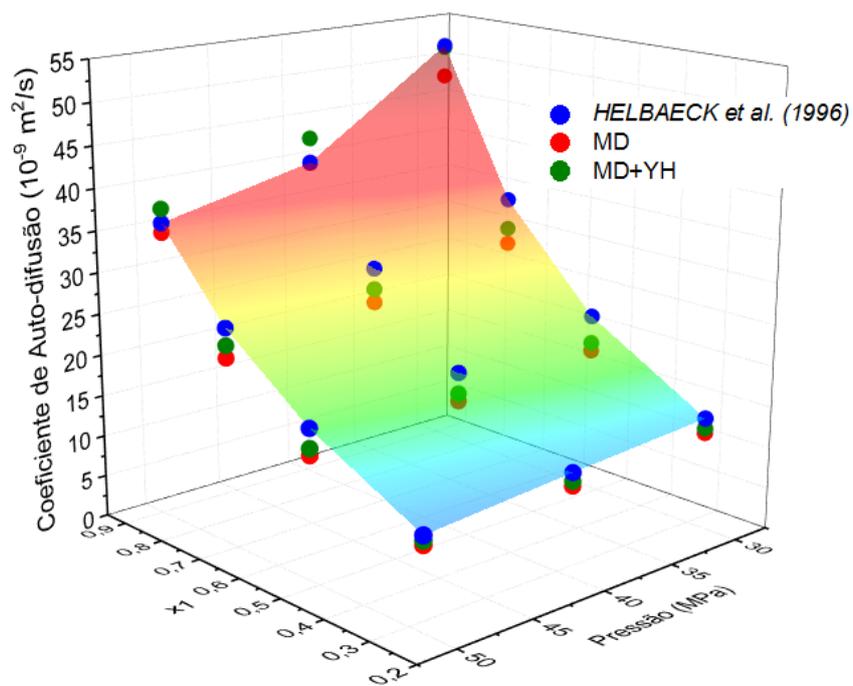


Figura XXI. Coeficientes de auto-difusão do metano na mistura metano/n-hexano a $T = 333,1\text{ K}$, obtidos com o campo de força OPLS All Atoms.

Tabela XIV. Coeficiente de auto-difusão do n-hexano (2) em diferentes misturas de metano/n-hexano, empregando o campo de força OPLS All Atoms

Temp. (K)	x ₁ [CH ₄]	Pressão (MPa)	Coeficiente de auto-difusão do n-hexano (10 ⁻⁹ m ² /s)				
			Exp	MD	RQ	MD+YH	RQ
303,2	0,27	30,0	4,70	3,64 ± 0,02	1,13	4,06 ± 0,02	0,41
		40,0	4,30	3,38 ± 0,03	0,85	3,79 ± 0,03	0,26
		50,0	4,10	3,15 ± 0,02	0,91	3,52 ± 0,02	0,34
	0,52	30,0	7,70	5,64 ± 0,03	4,22	6,42 ± 0,04	1,64
		40,0	7,30	5,17 ± 0,05	4,55	5,85 ± 0,06	2,10
		50,0	6,60	4,88 ± 0,03	2,96	5,51 ± 0,04	1,18
	0,72	30,0	12,20	9,16 ± 0,09	9,26	10,61 ± 0,12	2,53
		40,0	11,10	8,37 ± 0,02	7,43	9,62 ± 0,03	2,20
		50,0	9,90	7,65 ± 0,04	5,06	8,80 ± 0,05	1,20
	0,88	30,0	18,50	15,72 ± 0,10	7,74	18,59 ± 0,16	0,01
		40,0	16,60	13,94 ± 0,22	7,06	16,47 ± 0,21	0,02
		50,0	15,60	12,33 ± 0,04	10,72	14,57 ± 0,05	1,06
333,1	0,27	30,0	6,30	5,07 ± 0,04	1,51	5,64 ± 0,04	0,43
		40,0	5,70	4,67 ± 0,04	1,05	5,22 ± 0,02	0,23
		50,0	5,30	4,37 ± 0,03	0,87	4,87 ± 0,02	0,19
	0,52	30,0	10,30	7,64 ± 0,03	7,06	8,65 ± 0,06	2,71
		40,0	9,40	7,01 ± 0,03	5,69	7,94 ± 0,06	2,12
		50,0	8,40	6,45 ± 0,01	3,81	7,27 ± 0,03	1,28
	0,72	30,0	16,40	12,39 ± 0,08	16,06	14,32 ± 0,06	4,31
		40,0	14,20	11,02 ± 0,02	10,09	12,65 ± 0,04	2,39
		50,0	13,20	10,03 ± 0,12	10,05	11,51 ± 0,11	2,85
	0,88	30,0	23,00	21,41 ± 0,36	2,53	25,06 ± 0,46	4,23
		40,0	19,20	17,86 ± 0,32	1,80	20,91 ± 0,44	2,92
		50,0	16,40	15,95 ± 0,05	0,20	18,7 ± 0,19	5,61
				Somatório	122,61	Somatório	42,24

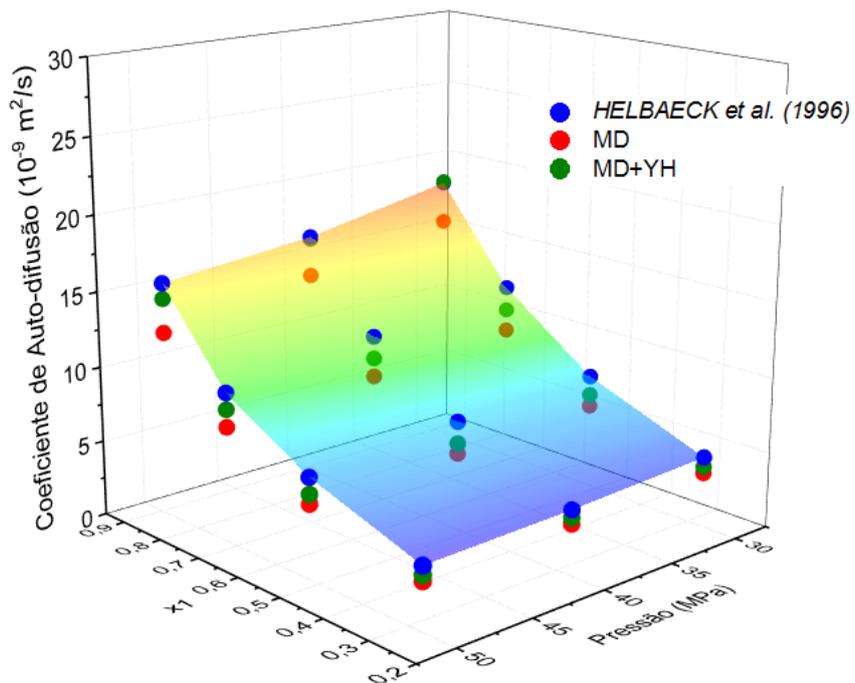


Figura XXII. Coeficientes de auto-difusão do n-hexano na mistura metano/n-hexano a $T = 303,2\text{ K}$, obtidos com o campo de força OPLS All Atoms.

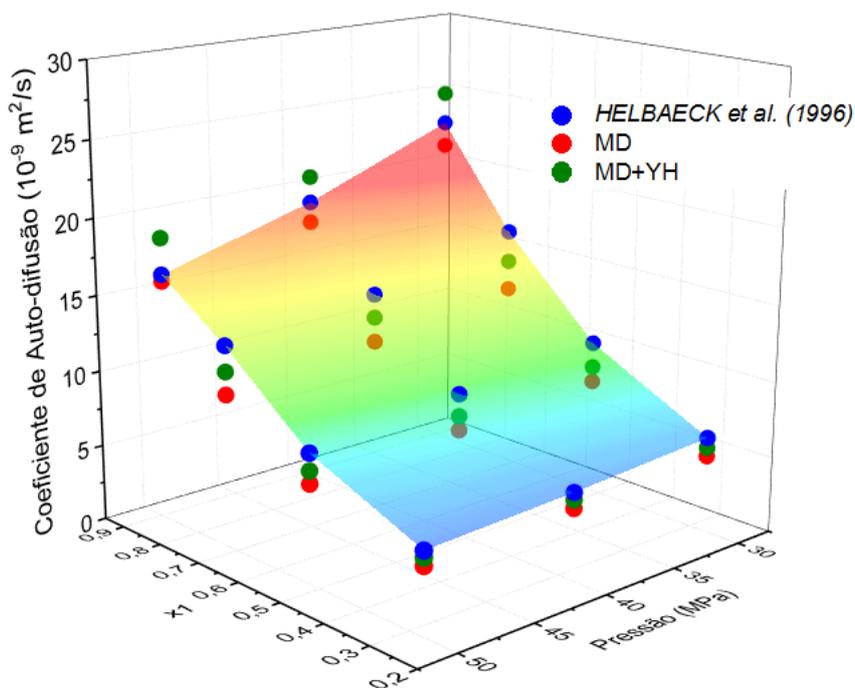


Figura XXIII. Coeficientes de auto-difusão do n-hexano na mistura metano/n-hexano a $T = 333,1\text{ K}$, obtidos com o campo de força OPLS All Atoms.

Assim como no Item 3.3.1., a análise da consistência do fator de YEH e HUMMER revelou que esta correção é bastante satisfatória. A título de exemplificação, o sistema de metano/n-hexano com $x_1 = 0,52$, $T = 303,2 K$ e $P = 50 MPa$ foi simulado com diferentes números de moléculas, empregando-se o campo de força OPLS United Atoms. As Figuras XIV e XV mostram os resultados dos coeficientes de auto-difusão obtidos para o metano e para o n-hexano, respectivamente, em diferentes tamanhos do sistema, com e sem o fator de YEH e HUMMER. A linha tracejada faz a extrapolação dos resultados para o limite termodinâmico.

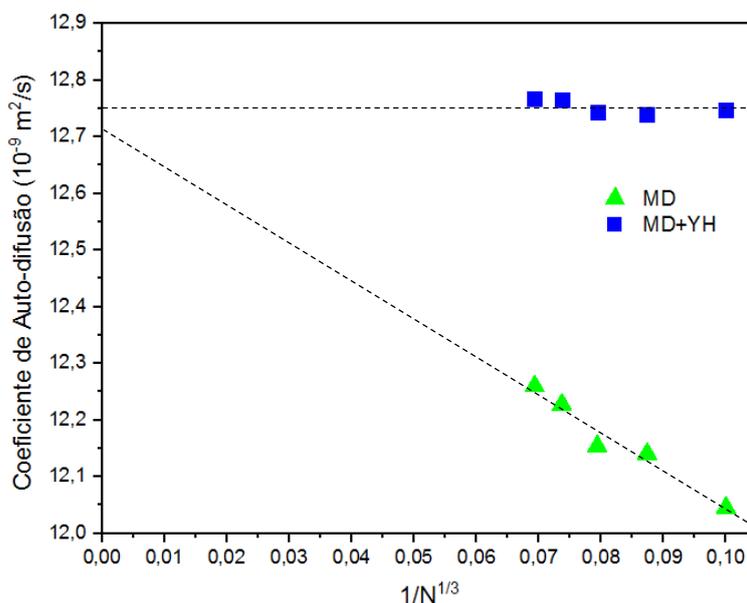


Figura XXIV. Coeficiente de auto-difusão do metano em função do tamanho do sistema, com $x_1 = 0,52$, $T = 303,2 K$ e $P = 50 MPa$.

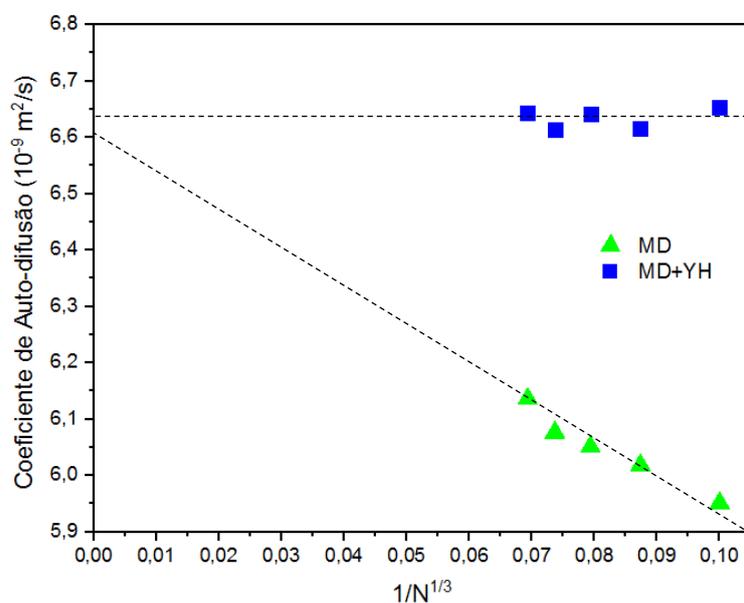


Figura XXV. Coeficiente de auto-difusão do n-hexano em função do tamanho do sistema, com $x_1 = 0,52$, $T = 303,2 K$ e $P = 50 MPa$.

Vale destacar que, novamente, o fator de correção de YEH e HUMMER mostrou-se bastante eficiente e consistente no que diz respeito à determinação de coeficientes de auto-difusão de forma independente do tamanho do sistema, contornando a dependência do tamanho finito da caixa de simulação.

Além disso, é importante pontuar também que o efeito da pressão no coeficiente de auto-difusão do metano e do n-hexano é mais acentuado nos sistemas com composição molar $x_1 > 0,52$, conforme pode ser visto em todos os gráficos de superfície. Essa constatação está de acordo com o esperado, já que acredita-se que todos os sistemas com $x_1 \leq 0,52$ estão na fase líquida, onde a pressão exerce pouca influência; já os demais sistemas, com $x_1 > 0,52$, estão na fase supercrítica, e deste modo a pressão tem grande influência sobre a densidade e, assim, sobre a auto-difusividade das espécies do sistema.

3.3.3. A INFLUÊNCIA DOS CAMPOS DE FORÇA E O EFEITO GAIOLA

Conforme verificado no Item 3.3.1., a determinação do coeficiente de auto-difusão do dióxido de carbono supercrítico por meio do campo de força United Atoms HIGASHI *et al.* (1998) fornece resultados subestimados, enquanto que o modelo All Atoms de ZHANG *et al.* (2005) fornece resultados muito próximos aos dados experimentais. Em princípio, esse fato não era esperado, já que os modelos All Atoms tendem a apresentar menor mobilidade devido à existência de modos adicionais de movimento além da translação, ao passo que os modelos *coarse-grained* tendem a apresentar maior mobilidade auto-difusiva.

Ocorre, porém, que os modelos United Atoms tendem a ter maior mobilidade que os modelos All Atoms apenas em sistemas com baixa densidade. No caso do dióxido de carbono supercrítico, em que a densidade do sistema é maior que na fase gás, ocorre o efeito contrário: na medida em que a densidade do sistema aumenta, as moléculas *coarse-grained* tendem a ficar mais “empacotadas” ou “engaioladas” pelas moléculas ao seu redor, enquanto que as moléculas do tipo All Atoms apresentam maior grau de mobilidade devido às assimetrias do sistema e à existência de volumes vazios, em decorrência da forma não esférica das moléculas. O efeito descrito é conhecido como “efeito gaiola” (AIMOLI; MAGINN; ABREU, 2014).

A Figura XXVI mostra a função de distribuição radial para o sistema de dióxido de carbono supercrítico a 333 K e 30 MPa, considerando os dois campos de força testados. Através da função de distribuição radial é possível ter uma noção sobre a estrutura do fluido, isto é, sobre como está distribuída a densidade do sistema em função da distância r a partir de uma molécula central; no limite em que $r \rightarrow \infty$, essa densidade tende à densidade do fluido na fase *bulk*, de modo que $g(r) \rightarrow 1$. A partir dessa Figura, nota-se que o modelo United Atoms de HIGASHI *et al.* (1998) apresenta um fluido com uma estrutura muito mais organizada (picos mais altos, indicando uma maior densidade local ao redor das moléculas) do que o modelo All

Atoms de ZHANG *et al.* (2005), e por esse motivo a mobilidade obtida com o primeiro campo de força é subestimada, já que há uma maior barreira física para a auto-difusão.

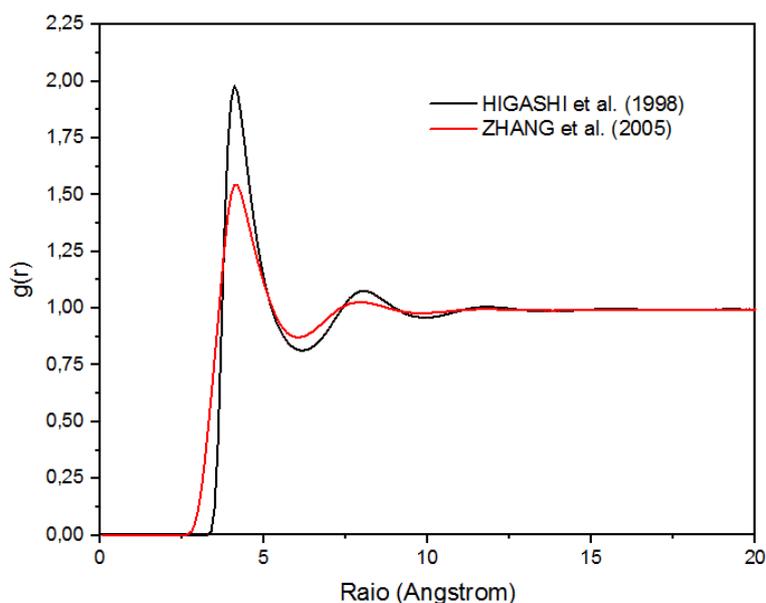


Figura XXVI. Função de distribuição radial do dióxido de carbono a $T = 333 K$ e $P = 30 MPa$.

Já no caso dos sistemas de metano/n-hexano, o efeito gaiola não foi observado, já que na maioria dos casos a densidade dos sistemas supercríticos e próximos do ponto crítico não era tão alta (se comparadas às densidades da mistura líquida). Na realidade, foi observado um processo inverso, em que os campos de força United Atoms, por apresentarem maior mobilidade, superestimaram os coeficientes de auto-difusão do n-hexano; o campo de força All Atoms, por apresentar menor mobilidade, subestimou os resultados para o n-hexano.

De uma maneira geral, os campos de força United Atoms apresentaram um melhor desempenho na predição dos coeficientes de auto-difusão na mistura metano/n-hexano. A avaliação da Tabela VIII mostra que, no caso do metano, o desempenho do NERD United Atoms é bastante próximo ao do OPLS United Atoms, ambos com o fator de correção de YEH e HUMMER. Por outro lado, no caso do n-hexano, o campo de força NERD tende a superestimar os resultados quando l_{he} é acrescido o fator de correção, enquanto que o OPLS United Atoms mantém um bom desempenho e torna os resultados ainda mais próximos aos dados experimentais após o acréscimo do fator de YEH e HUMMER.

CAPÍTULO 4 - CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

No presente trabalho foram determinados, por meio da dinâmica molecular, algumas propriedades termodinâmicas e de transporte do dióxido de carbono puro e de misturas de metano/n-hexano em condições de reservatório, com destaque para a auto-difusão.

Os resultados obtidos, de uma maneira geral, apresentaram uma boa concordância com dados experimentais. Verificou-se que, nas condições de reservatório, a composição do sistema, a temperatura e a pressão exercem grande influência nas propriedades de transporte, isso porque a maioria dos sistemas em altas temperaturas e pressões encontra-se próximos dos seus respectivos pontos críticos ou mesmo já na fase supercrítica.

A análise dos resultados mostra que o fator de correção de YEH e HUMMER (2004), cujo intuito é mitigar os efeitos de tamanho finito das caixas de simulação no cálculo do coeficiente de auto-difusão, apresenta uma excelente consistência no que tange à determinação das auto-difusividades de forma independente do tamanho do sistema, conduzindo o resultado para próximo da condição de limite termodinâmico.

No entanto, é importante destacar que, ao se empregar campos de força já otimizados para o cômputo da auto-difusão, o acréscimo do fator de YEH e HUMMER pode superestimar os coeficientes auto-difusivos, apesar de levá-los à condição de limite termodinâmico para aquele modelo de campo de força. Deste modo, deve-se ter cautela no uso do fator de correção, uma vez que a natureza do campo de força empregado deve ser levada em consideração.

Foi verificado que, para o dióxido de carbono supercrítico, a modelagem All Atoms do campo de força de ZHANG *et al.* (2005) é a que fornece resultados mais próximos aos dados experimentais mesmo sem a correção de YEH e HUMMER, isto porque este campo de força foi parametrizado para esta finalidade. Já a modelagem de United Atoms de HIGASHI *et al.* (1998) fornece resultados subestimados devido ao efeito gaiola, em que a estratégia *coarse-grained*, ao invés de apresentar elevada mobilidade molecular, apresenta uma mobilidade reduzida em função de uma estrutura fluida mais compacta e organizada.

Com relação aos sistemas de metano/n-hexano, verificou-se que os campos de força do tipo *coarse-grained* apresentaram maior mobilidade molecular e tenderam a superestimar um pouco os coeficientes de auto-difusão, já considerando o acréscimo do fator de YEH e HUMMER. O campo de força All Atoms, por outro lado, tendeu a subestimar um pouco os resultados, em razão da baixa mobilidade molecular. De uma maneira geral, nota-se que o OPLS United Atoms é um campo de força bastante promissor para o cômputo de propriedades de transporte em misturas envolvendo n-alcenos em condições de reservatório.

4.1. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Dentre as propostas de continuação do presente trabalho estão a avaliação de mais campos de força para o dióxido de carbono e para os hidrocarbonetos; o estudo de mais sistemas de interesse em condições de reservatório, principalmente para misturas binárias e ternárias de dióxido de carbono e n-alcânos; a estimação de parâmetros de modelos e correlações empíricas a partir de resultados de dinâmica molecular, visando a predição dos coeficientes de auto-difusão em condições de reservatório via equações; e, por fim, a avaliação de outras propriedades de transporte mássico de interesse, como o coeficiente de difusão mútua de Fick e o coeficiente de termodifusão (coeficiente de Soret).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOUD, S.; MARREIRO, D.; SARANITI, M.; EISENBERG, R. A Poisson P 3 M Force Field Scheme for Particle-Based Simulations. **Journal of Computational Electronics**, v. 3, p. 117–133, 2004.

ABREU, C. R. A. Software Playmol. Disponível em: < <https://github.com/atoms-ufrj/playmol>>. Acesso em: jan/2018.

AIMOLI, C. G.; MAGINN, E. J.; ABREU, C. R. A. Transport properties of carbon dioxide and methane from molecular dynamics simulations. **The Journal of Chemical Physics**, v. 141, n. 13, p. 134101, 2014.

ALLEN, M. P. Introduction to molecular dynamics simulation. **Computational Soft Matter: From Synthetic Polymers to Proteins**, v. 23, n. 2, p. 1–28, 2004.

ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. **Computer Simulation of Liquids**. Oxford: Oxford University Press, 1991.

BEN-NAIM, A. **Molecular Theory of Solutions**. [s.l.] Oxford University Press, 2006.

BEREZHKOVSII, A. M.; SUTMANN, G. Time and length scales for diffusion in liquids. **Physical Review E**, v. 65, p. 2–5, 2002.

BROWN, R. A brief account of microscopical observations made in the months of June, July and August 1827, on the particles contained in the pollen of plants; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies. **Philosophical Magazine Series 2**, v. 4, n. 21, p. 161–173, 1828.

BUCKINGHAM, R. A.; A, P. R. S. L. The Classical Equation of State of Gaseous Helium , Neon and Argon. p. 264–283, 1938.

CADOGAN, S. P.; MISTRY, B.; WONG, Y.; MAITLAND, G. C.; TRUSLER, J. P. M. Diffusion Coefficients of Carbon Dioxide in Eight Hydrocarbon Liquids at Temperatures between (298.15 and 423.15) K at Pressures up to 69 MPa. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 61, n. 11, p. 3922–3932, 2016.

CECCONI, F.; CENCINI, M.; FALCIONI, M.; VULPIANI, A. Brownian motion and diffusion: From stochastic processes to chaos and beyond. **Chaos**, v. 15, n. 2, 2005.

CUSSLER, E. L. **Diffusion Mass Transfer in Fluid Systems**. Third Edit ed. New York: Cambridge University Press, 2009.

DUBBELDAM, D.; FORD, D. C.; ELLIS, D. E.; SNURR, R. Q. A new perspective on the order-n algorithm for computing correlation functions. **Molecular Simulation**, v. 35, n. 12–13, p. 1084–1097, 2009.

DÜNWEG, B.; KREMER, K. Microscopic Verification of Dynamic Scaling in Dilute Polymer-Solutions - a Molecular-Dynamics Simulation. **Phys. Rev. Lett.**, v. 66, n. 3, p. 2996–2999, 1991.

DÜNWEG, B.; KREMER, K. Molecular dynamics simulation of a polymer chain in solution. **The Journal of Chemical Physics**, v. 99, n. 9, p. 6983–6997, 1993.

EINSTEIN, A. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. **Ann. d. Phys.**, v. 322, n. 8, p. 549–560, 1905.

FRENKEL, D.; SMIT, B. **Understanding Molecular Simulation** New York Academic Press, , 2002a.

FRENKEL, D.; SMIT, B. **Understanding molecular simulation: from algorithms to applications**. New York: Academic Press, 2002b. v. 50

GONZÁLEZ, M. A. Force fields and molecular dynamics simulations. **Collection SFN**, v. 12, p. 169–200, 2011.

GROSS, T.; BUCHHAUSER, J.; LÜDEMANN, H. D. Self-diffusion in fluid carbon dioxide at high pressures. **Journal of Chemical Physics**, v. 109, n. 11, p. 4518–4522, 1998.

HÄNGGI, P.; MARCHESONI, F. Introduction: 100 years of Brownian motion. **Chaos**, v. 15, n. 2, 2005.

HELBAEK, M.; HAFSKJOLD, B.; DYSTHE, D. K.; SØRLAND, G. H. Self-Diffusion Coefficients of Methane or Ethane Mixtures with Hydrocarbons at High Pressure by NMR. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 41, n. 3, p. 598–603, 1996.

HIGASHI, H.; IWAI, Y.; ARAI, Y. Calculation of Self-Diffusion and Tracer Diffusion Coefficients near the Critical Point of Carbon Dioxide Using Molecular Dynamics Simulation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 39, n. 12, p. 4567–4570, 2000.

HIGASHI, H.; IWAI, Y.; UCHIDA, H.; ARAI, Y. Diffusion coefficients of aromatic compounds in supercritical carbon dioxide using molecular dynamics simulation. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 13, p. 93–97, 1998.

IUPAC. Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units. **Butterworths**, p. 617, 1971.

JORGENSEN, W. L.; MADURA, J. D.; SWENSON, C. J. Optimized Intermolecular Potential Functions for Liquid Hydrocarbons. **Journal of the American Chemical Society**, v. 106, n. 22, p. 6638–6646, 1984.

JORGENSEN, W. L.; MAXWELL, D. S.; TIRADO-RIVES, J. Development and Testing of the OLPS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 118, n. 15, p. 11225–11236, 1996.

KEFFER, D. The Working Man's Guide to Obtaining Self Diffusion Coefficients from Molecular Dynamics Simulations. 2002.

KIRKWOOD, J. G.; RISEMAN, J. The intrinsic viscosities and diffusion constants of flexible macromolecules in solution. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, n. 6, p. 565–573, 1948.

KRISHNA, R.; VAN BATEN, J. M. The darken relation for multicomponent diffusion in liquid mixtures of linear alkanes: An investigation using Molecular Dynamics (MD) simulations. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 17, p. 6939–6947, 2005.

LANGEVIN, P. Sur la théorie du mouvement brownien. **C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.**, v. 146, p. 530–533, 1908.

LEACH, A. **Molecular modelling - Principles and applications**. Second edi ed. London: Prentice Hall, 2001.

LEE, S. H. Molecular Dynamics Simulation Study of the Transport Properties of Liquid Argon : The Green-Kubo Formula Revisited. **Bull. Korean Chem. Soc.**, v. 28, n. 8, p. 1371–1374, 2007.

LEMMON, E. W.; MCLINDEN, M. O.; FRIEND, D. G. **Thermophysical Properties of Fluid Systems - NIST Chemistry WebBook and Standard Reference Database Number 69**. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 2018.

LIU, X. **Diffusion in Liquids**. 2013. Delft University of Technology, 2013.

MATTHEWS, M. A.; RODDEN, J. B.; AKGERMAN, A. High-Temperature Diffusion of Hydrogen, Carbon Monoxide, and Carbon Dioxide in Liquid n-Heptane, n-Dodecane, and n-Hexadecane. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 32, n. 3, p. 319–322, 1987.

METROPOLIS, N.; ROSENBLUTH, A. W.; ROSENBLUTH, M. N.; TELLER, A. H.; TELLER, E. Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. **Journal of Chemical Physics**, v. 21, n. 1087, 1953.

MOULTOS, O. A.; ZHANG, Y.; TSIMPANOIANNIS, I. N.; ECONOMOU, I. G.; MAGINN, E. J. System-size corrections for self-diffusion coefficients calculated from molecular dynamics simulations: The case of CO₂, n -alkanes, and poly(ethylene glycol) dimethyl ethers. **Journal of Chemical Physics**, v. 145, n. 7, 2016.

NATH, S. K.; ESCOBEDO, F. A.; DE PABLO, J. J. On the simulation of vapor-liquid equilibria for alkanes. **Journal of Chemical Physics**, v. 108, n. 23, p. 9905–9911, 1998.

PIASECKI, J. Centenary of Marian Smoluchowski's Theory of Brownian Motion. **Acta Physica Polonica B**, v. 38, n. 5, p. 1623–1629, 2007.

PLIMPTON, S. Fast Parallel Algorithms for Short – Range Molecular Dynamics. **Journal of Computational Physics**, v. 117, n. June 1994, p. 1–19, 1995.

PRAUSNITZ, J. M.; GUNN, R. D. Volumetric properties of nonpolar gaseous mixtures. **AIChE Journal**, v. 4, n. 4, p. 430–435, 1958.

RAHMAN, A. Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon. 1964.

RAPAPORT, D. C. **The Art of Molecular Dynamics Simulation**. 2^a ed. ed. New York: Cambridge University Press, 2004.

SMOLUCHOWSKI, M. Sur le chemin moyen parcouru par les molécules d'un gaz et sur son rapport avec la théorie de la diffusion. **Bulletin International de l'Académie des Sciences de Cracovie**, p. 202–213, 1906.

SOBOUTI, Y.; NASIRI, S. A phase space formulation of quantum state functions. **International Journal of Modern Physics B**, v. 7, n. 18, 1993.

TUCKERMAN, M. E.; BREU, F.; GUGGENBICHLER, S.; WOLLMANN, J. **Statistical Mechanics: Theory and Molecular Simulation**. New York: Oxford Graduate Texts, 2010.

VERLET, L. Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. **Physical Review**, v. 159, n. 5, 1967.

WEI-ZHONG, L.; CONG, C.; JIAN, Y. Molecular Dynamics Simulation of Self-Diffusion Coefficient and Its Relation with Temperature Using Simple Lennard-Jones Potential. **Heat Transfer—Asian Research**, v. 37, n. 2, p. 86–93, 2008.

YEH, I. C.; HUMMER, G. System-size dependence of diffusion coefficients and viscosities from molecular dynamics simulations with periodic boundary conditions. **Journal of Physical**

Chemistry B, v. 108, n. 40, p. 15873–15879, 2004.

ZABALA, D.; NIETO-DRAGHI, C.; DE HEMPTINNE, J. C.; DE RAMOS, A. L. Diffusion Coefficients in CO₂/n-Alkane Binary Liquid Mixtures by Molecular Simulation. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, n. 51, p. 16610–16618, 2008.

ZHANG, Z.; DUAN, Z. An optimized molecular potential for carbon dioxide. **Journal of Chemical Physics**, v. 122, n. 21, 2005.

ANEXO I – PARÂMETROS DOS CAMPOS DE FORÇA

Tabela XV. Parâmetros dos campos de força empregados para o dióxido de carbono

		HIGASHI <i>et al.</i> (1998)	ZHANG <i>et al.</i> (2005)
$\frac{\varepsilon}{k_B}$ (K)	C	236,1	28,845
	O	...	82,656
σ_{ii} (Å)	C	3,72	2,7918
	O	...	3,0000
q (e)	C	...	+0,5888
	O	...	-0,2944
r_0 (Å)		...	1,163
k_r (kcal mol ⁻¹ Å ⁻²)	C-O
θ_0 (deg)		...	180
k_θ (kcal mol ⁻¹ rad ⁻²)	O-C-O
r_c (Å)		15,0	15,0

Tabela XVI. Parâmetros dos campos de força do tipo coarse-grained empregados para o metano e para o n-hexano

		NERD United Atoms (NATH <i>et al.</i> , 1998)	OPLS United Atoms (JORGENSEN <i>et al.</i> , 1984)
$\frac{\varepsilon}{k_B}$ (K)	CH ₄	147,9	147,9
	CH ₃	104,0	73,0
	CH ₂	45,8	59,4
σ_{ii} (Å)	CH ₄	3,73	3,730
	CH ₃	3,91	3,960
	CH ₂	3,93	3,905
r_0 (Å)		1,54	1,53
k_r (kcal mol ⁻¹ Å ⁻²)	CH _x -CH _x	191,8	160,0 (*)
θ_0 (deg)		114	112
k_θ (kcal mol ⁻¹ rad ⁻²)	O-C-O	124,2	80,0 (*)
V_0 (K)	CH _x -CH _x -	0,00	0,00
V_1 (K)	CH _x -CH _x	355,04	355,02

$V_2 (K)$	$CH_x-CH_x -$	- 68,19	-67,93
$V_3 (K)$	CH_x-CH_x	701,32	791,31
$r_c (\text{Å})$		13,8	15,0

(*) Dados complementares do campo de força AMBER.

Tabela XVII. Parâmetros do campo de força All Atoms empregados para o metano e n-hexano

OPLS All Atoms (JORGENSEN <i>et al.</i> , 1984)		
$\frac{\epsilon}{k_B} (K)$	C (CH ₄)	33,2
	C (R-CH ₃)	33,2
	C (R-CH ₂ -R)	33,2
	H	20,1
$\sigma_{ii} (\text{Å})$	C (CH ₄)	3,50
	C (R-CH ₃)	3,50
	C (R-CH ₂ -R)	3,50
	H	2,50
$q (e)$	C (CH ₄)	- 0,240
	C (R-CH ₃)	- 0,180
	C (R-CH ₂ -R)	- 0,120
	H	+ 0,060
$r_0 (\text{Å})$	C-H	1,5290
	H-H	1,090
$k_r (kcal mol^{-1}\text{Å}^{-2})$	C-H	268,0
	H-H	340,0
$\theta_0 (deg)$	C-C-C	112,70
	C-C-H	110,70
	H-C-H	107,80
$k_\theta (kcal mol^{-1}rad^{-2})$	C-C-C	58,35
	C-C-H	37,50
	H-C-H	33,00
$V_0 (K)$	C-C-C-C	0,000
	C-C-C-H	0,000
	H-C-C-H	1,740

$V_1 (K)$	C-C-C-C	0,000
	C-C-C-H	0,000
	H-C-C-H	- 0,157
$V_2 (K)$	C-C-C-C	0,318
	C-C-C-H	0,366
	H-C-C-H	0,279
$V_3 (K)$	C-C-C-C	0,000
	C-C-C-H	0,000
	H-C-C-H	0,000
$r_c (\text{Å})$		15,0

ANEXO II – ROTINAS EM FORTRAN

ROTINA PARA O CÁLCULO DO COEFICIENTE DE AUTO-DIFUSÃO

```
program diffusion

implicit none

integer(8) :: Nc,Norg,Npts,Ninit,Nfit,Nons,run,Lin,lix,id
integer(8) :: i,j,k,l,m,n,o,w,t,u
real(8) :: Ts,Ns,Freq,Nlen,dt,Nfun,F,Pdesc,rx,ry,rz,Somk,Somlx,Somly,Somlz,Somkx,Somky,Somkz,Som,Som2,SQM,SQR,Xm,Ym
real(8),dimension(:),allocatable :: Nm,X,SD,Lisd,Rsd,DPsd
real(8),dimension(:,:),allocatable :: B,Bsd,C,Csd,ONS,MS,Li,R,DP
real(8),dimension(:,:,:),allocatable :: A
character(1) :: nome
character(2) :: nome2

write(*,*) '-----'
write(*,*) '                        DIFFUSION CALCULATOR                        '
write(*,*) '-----'
write(*,*) '--- APPLIED THERMODYNAMICS AND MOLECULAR SIMULATION ---'
write(*,*) '-----'
write(*,*) '----- Desenvolvido por Thiago Pinheiro (EQ/UFRJ) -----'
write(*,*) '-----'

!=====
!                               INPUT DATA INFORMATION
!=====

open(unit=3, file="input_diff"//"".inp", status="old")

read(3,*) ; read(3,*)
! [Number of components]
read(3,*) Nc ; read(3,*)
allocate(Nm(Nc),X(Nc))

do i=1,Nc
    ! [Number of molecules of component i]
    read(3,*) Nm(i); read(3,*)
end do

! [Timestep: fs]
read(3,*) Ts; read(3,*)
! [Number of steps]
read(3,*) Ns; read(3,*)
! [Frequency of data output]
read(3,*) Freq; read(3,*)
! [Interval length: number of steps]
read(3,*) Nlen; read(3,*)
! [Interval of new origins: number of data]
read(3,*) Norg; read(3,*)
! [Initial percentage of points for disposal of fit]
read(3,*) Pdesc

close (unit=3)
```

```

!=====
!           PREPARATION OF VARIABLES AND ARRAYS
!=====

Ninit=floor((Ns-Nlen)/(Norg*Freq))+1 !Number of initial sequencies

Npts=floor(Nlen/Freq)                !Number of points of function

Nfit=floor((Npts-1)*(100-Pdesc)/100) !Number of points for the linear
fit

Nons=0                               !Number of Onsager coefficients
do i=1,Nc
    do j=i,Nc
        Nons=Nons+1
    end do
end do

dt=Freq*Ts                           !Interval between outputs

Lin=maxval(Nm(:))                    !Maximum number of molec. of a pure component

F=1d-5                               !Conversion factor: A2/fs to m2/s

allocate(A(Lin,3*Nc,Npts))           !Lines: All molecules
                                     !Collumns: Positions x,y,z for Nc
compounds
                                     !Array: Npts positions for the function

allocate(B(Npts-1,Nons+1))           !Lines: Npts-1 diferences for
correlation function
                                     !Collumns: Time + Nons correlations for MS

allocate(Bsd(Npts-1,Nc+1))           !Lines: Npts-1 diferences for
correlation function
                                     !Collumns: Time + Nc correlations for SD

allocate(C(Nfit,Nons+1))             !Lines: Number of points for the
linear fit
                                     !Collumns: Time2 + Nons*Time

allocate(Csd(Nfit,Nc+1))             !Lines: Number of points for the
linear fit
                                     !Collumns: Time2 + Nc*Time

allocate(ONS(Nc,Nc))                 !Lines: Number of components
(triangular array)
allocate(MS(Nc-1,Nc-1))             !Collumns: Number of components
allocate(Li(Nc-1,Nc-1))
allocate(R(Nc-1,Nc-1))
allocate(DP(Nc-1,Nc-1))

allocate(SD(Nc))                     !Lines: Number of components (diagonal array)
allocate(Lisd(Nc))
allocate(Rsd(Nc))
allocate(DPsd(Nc))

```

```

do i=1,Nc                                     !Molar factions of Nc components
  X(i)=Nm(i)/sum(Nm(1:Nc))
end do

do i=1,Npts-1
  B(i,:)=0
  B(i,1)=i*dt

  Bsd(i,:)=0
  Bsd(i,1)=i*dt
end do

!=====
!                                     CALCULATING MSD AND ONSAGER CORELATION
!=====

Nfun=0                                         !Total number of functions counter

do i=1,Ninit                                   !Number of initial sequencies

  run=floor((floor(Ns/Freq)+(1.-i)*Norg)/Npts)  !Number of
functions of sequence i

  do j=1,run

    Nfun=Nfun+1

    do k=1,Nc

      write(nome,"(I1)") k
      open(unit=100*k, file=nome//".pos", status="old")
      read(100*k,*) ; read(100*k,*) ; read(100*k,*)

      lix=((i*Norg-Norg)+(j*Npts-Npts))*(Nm(k)+1)

      do m=1,lix                               !read trash
        read(100*k,*)
      end do

      do n=1,Npts                               !read data
        read(100*k,*)
        do o=1,Nm(k)
          read(100*k,*) id, A(id,3*k-2,n),
A(id,3*k-1,n), A(id,3*k,n)
        end do
      end do

      close(unit=100*k)
    end do

    !Calculating Mean Square Displacement

    w=1
    do k=1,Nc
      do l=k,Nc
        w=w+1
        do m=1,Npts-1

```

```

Somk=0

!Self-diffusion

if (k==1) then
  do n=1,Nm(k)
    rx=A(n,3*k-2,m+1)-A(n,3*k-2,1)
    ry=A(n,3*k-1,m+1)-A(n,3*k-1,1)
    rz=A(n,3*k,m+1)-A(n,3*k,1)
    Somk=Somk+(rx**2+ry**2+rz**2)
  end do
  Bsd(m,k+1)=Bsd(m,k+1)+(Somk/Nm(k))

!Average over molecules

end if

!Maxwell-Stefan diffusion

Somkx=0; Somky=0; Somkz=0
Somlx=0; Somly=0; Somlz=0

do n=1,Nm(k)
  rx=A(n,3*k-2,m+1)-A(n,3*k-2,1)
  ry=A(n,3*k-1,m+1)-A(n,3*k-1,1)
  rz=A(n,3*k,m+1)-A(n,3*k,1)
  Somkx=Somkx+rx
  Somky=Somky+ry
  Somkz=Somkz+rz
end do

do n=1,Nm(1)
  rx=A(n,3*1-2,m+1)-A(n,3*1-2,1)
  ry=A(n,3*1-1,m+1)-A(n,3*1-1,1)
  rz=A(n,3*1,m+1)-A(n,3*1,1)
  Somlx=Somlx+rx
  Somly=Somly+ry
  Somlz=Somlz+rz
end do

  B(m,w)=B(m,w)+(Somkx*Somlx+Somky*Somly+Somkz*Somlz)/(Nm(k)+Nm(1))
) !Average over molecules

      end do
    end do
  end do
end do

!Print*, "Status:",real(i)*100/real(Ninit), " %"
end do

w=1
do i=1,Nc
  do j=i,Nc
    w=w+1
    do k=1,Npts-1
      if (i==j) then
        Bsd(k,i+1)=Bsd(k,i+1)/Nfun
      end if
    end do
  end do
end do

```

```

                B(k,w)=B(k,w)/Nfun      !Average over Nfun
            end do
        end do
    end do

!=====
!                               MSD AND CORRELATION OUTPUT
!=====

do i=1,Nc
    write(nome,"(I1)") i
    open(unit=100*i, file=name//"_SD.dat", status="replace")
    write(100*i,*) "      Time (fs)          MSD_ij/6
(i=1,Nc and j=i,Nc) "

        do k=1,Npts-1
            write(100*i,*) Bsd(k,1), (Bsd(k,i+1)/6.)
        end do

        close(unit=100*i)
    end do

w=1
do i=1,Nc
    do j=i,Nc
        w=w+1
        write(nome2,"(I1,I1)") i,j
        open(unit=100*j, file=name2//"_ONS.dat",
status="replace")
        write(100*j,*) "      Time (fs)
Average/6"

            do k=1,Npts-1
                write(100*j,*) B(k,1), (B(k,w)/6.)
            end do

            close(unit=100*j)
        end do
    end do

!=====
!                               DATA LINEAR FIT
!=====

lix=(Npts-1)-Nfit      !Points out of the fit

!Preparing data for regression

w=1
do i=1,Nc
    do j=i,Nc
        w=w+1

        !Self-diffusion diffusion

        if (i==j) then
            do k=1,Nfit

```

```

                                Csd(k,1)=Bsd(lix+k,1)**2
!Time2
                                Csd(k,i+1)=Bsd(lix+k,1)*(Bsd(lix+k,i+1)/6.)
!Time*(MSDi/6)
                                end do
                                end if

                                !Maxwell-Stefan diffusion

                                do k=1,Nfit
                                    C(k,1)=B(lix+k,1)**2                                !Time2
                                    C(k,w)=B(lix+k,1)*(B(lix+k,w)/6.)                !Time*(MSDi/6)
                                end do
                                end do
                                end do

!Calculating parameters

w=1
do i=1,Nc
    do j=i,Nc
        w=w+1

        !Self-diffusion diffusion

        if (i==j) then
            Xm=sum(Bsd((lix+1):(Npts-1),1))/Nfit                                !Time
average
            Ym=sum(Bsd((lix+1):(Npts-1),i+1))/(6*Nfit)
! (MSD/6) average

            SD(i)=(sum(Csd(1:Nfit,i+1))-
Nfit*Xm*Ym)/(sum(Csd(1:Nfit,1))-Nfit*(Xm**2)) !Angular
            Lisd(i)=Ym-SD(i)*Xm
!Linear

            SQR=0
            do k=1,Nfit
                SQR=SQR+((Bsd(lix+k,i+1)/6.)-
(SD(i)*Bsd(lix+k,1)+Lisd(i))**2
            end do

            SQM=(SD(i)*(sum(Csd(1:Nfit,i+1))-Nfit*Xm*Ym))

            Rsd(i)=SQM/(SQM+SQR)                                !R2 of the fit

            DPsd(i)=sqrt(SQR/(real(Nfit)-
2.))/sqrt(sum(Csd(1:Nfit,1))-Nfit*(Xm**2))                !Standart Deviation

        end if

        !Maxwell-Stefan diffusion

        Xm=sum(B((lix+1):(Npts-1),1))/Nfit                                !Time average
        Ym=sum(B((lix+1):(Npts-1),w))/(6*Nfit)                        ! (MSD/6) average

        ONS(i,j)=(sum(C(1:Nfit,w))-Nfit*Xm*Ym)/(sum(C(1:Nfit,1))-
Nfit*(Xm**2))                                !Angular

```

```

                Li(i,j)=Ym-ONS(i,j)*Xm
!Linear

                SQR=0
                do k=1,Nfit
                    SQR=SQR+((B(lix+k,w)/6.)-
(ONS(i,j)*B(lix+k,1)+Li(i,j))**2
                end do

                SQM=(ONS(i,j)*(sum(C(1:Nfit,w))-Nfit*Xm*Ym))

                R(i,j)=SQM/(SQM+SQR)          !R2 of the fit

                DP(i,j)=sqrt(SQR/(real(Nfit)-2))/sqrt(sum(C(1:Nfit,1))-
Nfit*(Xm**2))          !Standart Deviation

                ONS(j,i)=ONS(i,j)          !Onsager reciprocity relation
                Li(j,i)=Li(i,j)
                R(j,i)=R(i,j)
                DP(j,i)=DP(i,j)

            end do
end do

!=====
!                               FINALIZING CALCULATION FOR MS
!=====

do i=1,Nc          !Self-diffusion diffusion

                SD(i)=SD(i)*F
                DPsd(i)=DPsd(i)*F

end do

do i=1,Nc-1        !Maxwell-Stefan diffusion

                do j=1,Nc-1

                        Som=0
                        Som2=0
                        do k=1,Nc
                                Som=Som+((ONS(k,j)/X(j))-ONS(k,Nc)/X(Nc))

                                Som2=Som2+((X(i)/X(j))*DP(k,j))**2+((X(i)/X(Nc))*DP(k,Nc))**2
                        end do

                        Som=Som-((ONS(i,j)/X(j))-ONS(i,Nc)/X(Nc))
                        Som2=Som2-((X(i)/X(j))*DP(i,j))**2-
((X(i)/X(Nc))*DP(i,Nc))**2

                                MS(i,j)=((1.-X(i))*((ONS(i,j)/X(j))-ONS(i,Nc)/X(Nc)))-
X(i)*Som)*F
                                DP(i,j)=(sqrt(((1.-X(i))/X(j))*DP(i,j))**2+(((1.-
X(i))/X(Nc))*DP(i,Nc))**2+Som2))*F

                end do
end do

```

```

!=====
!                                     DIFFUSION OUTPUT
!=====

write(*,*) ''
write(*,*) '-----'
write(*,*) ''

do i=1,Nc          !Self-diffusion coefficient

    write(nome,"(I1)") i
    write(*,*) 'Self-diffusion coefficient of compound ',nome,'
(m2/s):',SD(i)
    write(*,*) 'Standart Deviation (m2/s):
',DPsd(i)
    write(*,*) 'R2 (Pearson coefficient of fit):
',Rsd(i)
    write(*,*) ''

end do

write(*,*) '-----'
write(*,*) ''

do t=1,Nc-1      !Maxwell-Stefan coefficient
    do u=1,Nc-1
        write(nome2,"(I1,I1)") t,u
        write(*,*) 'Maxwell-Stefan coefficient of ',nome2,' (m2/s):
',MS(t,u)
        write(*,*) 'Standart Deviation (m2/s):
',DP(t,u)
        write(*,*) ''
    end do
end do

do t=1,Nc
    do u=t,Nc
        if (t/=u) then
            write(nome2,"(I1,I1)") t,t
            write(*,*) 'R2 ',nome2,' (Pearson coefficient of
fit):
            ',R(t,t)
            write(nome2,"(I1,I1)") t,u
            write(*,*) 'R2 ',nome2,' (Pearson coefficient of
fit):
            ',R(t,u)
            write(nome2,"(I1,I1)") u,u
            write(*,*) 'R2 ',nome2,' (Pearson coefficient of
fit):
            ',R(u,u)
            write(*,*) ''
        end if
    end do
end do

write(*,*) '-----'
write(*,*) ''
write(*,*) '--> Done!'
write(*,*) ''

open(unit=100, file="diffusion.dat", status="replace")

```

```

write(100,*) ''
write(100,*) '-----'
write(100,*) ''

do i=1,Nc          !Self-diffusion coefficient

    write(nome,"(I1)") i
    write(100,*) 'Self-diffusion coefficient of compound ',nome,'
(m2/s):',SD(i)
    write(100,*) 'Standart Deviation (m2/s):
',DPsd(i)
    write(100,*) 'R2 (Pearson coefficient of fit):
',Rsd(i)
    write(100,*) ''

end do

write(100,*) '-----'
write(100,*) ''

do t=1,Nc-1      !Maxwell-Stefan coefficient
    do u=1,Nc-1
        write(nome2,"(I1,I1)") t,u
        write(100,*) 'Maxwell-Stefan coefficient of
',nome2,' (m2/s):          ',MS(t,u)
        write(100,*) 'Standart Deviation (m2/s):
',DP(t,u)
        write(100,*) ''
    end do
end do

do t=1,Nc
    do u=t,Nc
        if (t/=u) then
            write(nome2,"(I1,I1)") t,t
            write(100,*) 'R2 ',nome2,' (Pearson coefficient of
fit):          ',R(t,t)
            write(nome2,"(I1,I1)") t,u
            write(100,*) 'R2 ',nome2,' (Pearson coefficient of
fit):          ',R(t,u)
            write(nome2,"(I1,I1)") u,u
            write(100,*) 'R2 ',nome2,' (Pearson coefficient of
fit):          ',R(u,u)
            write(100,*) ''
        end if
    end do
end do

close(unit=100)

end program diffusion

```