

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE PROPRIEDADES DE  
POLÍMEROS: uma perspectiva crítica**

**MATEUS GARCIA RODOLFO**

**SÃO CARLOS - SP**  
**2021**

# **MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE PROPRIEDADES DE POLÍMEROS: uma perspectiva crítica**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, como requisito para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Juliano Marini

São Carlos-SP  
2021



## ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO (TCC)

**NOME:** Mateus Garcia Rodolfo

**RA:** 727406

**TÍTULO:** Modelagem e simulação de propriedades de polímeros: uma perspectiva crítica

**ORIENTADOR(A):** Prof. Dr. Juliano Marini

**CO-ORIENTADOR(A):**

**DATA/HORÁRIO:** 19/11/2021, 15h

### BANCA – NOTAS:

	Monografia	Defesa
Prof. Dr. Juliano Marini	10,0	10,0
Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio	10,0	10,0
<b>Média</b>	10,0	10,0

Certifico que a defesa de monografia de TCC realizou-se com a participação a distância dos membros Prof. Dr. Juliano Marini e Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio e depois das arguições e deliberações realizadas, os participantes à distância estão de acordo com as informações redigidas nesta ata de defesa.

Prof. Dr. Juliano Marini

*À minha família, que sempre me apoiou  
e a quem eu amo incondicionalmente.*

## AGRADECIMENTO

Este trabalho simboliza o fim de um grande capítulo, aquele da graduação, e pelo qual eu tenho muito a agradecer.

Gostaria de agradecer à minha família, pelo apoio, incentivo e sacrifícios que tornaram esses anos de estudos, mudanças e amadurecimento possíveis, agradáveis e motivantes.

Aos meus amigos Lucas, Leonardo e Vinícius por terem me acompanhado não só na UFSCar mas também na Polytech Grenoble durante o programa de intercâmbio.

Também aos meus colegas e amigos Lucas, Augusto, Lia, Nicoli, Guilherme e tantos outros pela amizade, companheirismo e pelos maravilhosos momentos vividos juntos durante a graduação, sem os quais essa experiência não teria sido a mesma.

À minha namorada, Pétronille, e sua família pelo apoio e acolhimento durante minha estadia na França.

Aos meus amigos Lucas, Francisco, Wagner e Enzo pelos momentos de descontração que fizeram a redação deste trabalho mais agradável e motivante.

Ao meu amigo Pietro Zanin, pelas discussões e sugestões que ajudaram na elaboração deste trabalho.

A todos os meus professores, brasileiros e franceses, pelo conhecimento passado em experiências dentro e fora da sala de aula, assim como pelo incentivo para que eu sempre pudesse dar o melhor de mim.

Dentre os professores, um agradecimento especial ao Prof. Dr. Juliano Marini, que depositou uma enorme confiança em mim desde o começo do curso, e com quem eu pude desenvolver trabalhos e aprender muito sobre diferentes aspectos da Engenharia.

Muito obrigado a todos os aqui citados como a todos os outros envolvidos direta ou indiretamente na minha passagem pela graduação e na elaboração desse trabalho.

*« Je suis de ceux qui pensent que la Science a une grande beauté. »<sup>1</sup>*

**Marie Curie**

<sup>1</sup> “Estou entre aqueles que acham que a ciência tem uma grande beleza.”

## RESUMO

A modelagem e a simulação de polímeros são cada vez mais usadas como ferramentas que auxiliam a condução de estudos experimentais. Com a evolução dos computadores, tais ferramentas podem ser implementadas facilmente por grupos de pesquisa em materiais sem uma barreira de equipamento a ser cruzada. A modelagem de sistemas poliméricos, entretanto, não é trivial e existe uma gama de diferentes abordagens possíveis. Essa perspectiva traz uma apresentação dessas diferentes abordagens e suas aplicações no campo da Ciência e Engenharia de Materiais Poliméricos, além de uma análise crítica em relação às suas capacidades. Em conclusão, o melhor modelo de uma macromolécula não existe de forma absoluta, sendo ele situacional. Variáveis como o detalhe atômico requerido e o fenômeno abordado pelo estudo influenciam na escolha do tipo de modelo e de como ele é implementado em uma simulação. Modelos atômicos são mais raramente escolhidos para sistemas poliméricos devido ao seu alto custo computacional, mas ocasionalmente têm seu uso em estudos de reações químicas e miscibilidade de blendas. Modelos ditos *coarse-grained* são mais polivalentes e, por serem mais grosseiros, demandam menos capacidade computacional. Por isso, são os modelos mais utilizados no campo de materiais poliméricos, permitindo estudos em maiores escalas de tamanho e tempo, como a conformação de macromoléculas e previsões de propriedades como densidade e módulo de Young de polímeros. Modelos de campo médio tratam as cadeias poliméricas como curvas contínuas no espaço e tem suas aplicações centradas no estudo termodinâmicos das fases de sistemas de blendas e copolímeros. Por fim, modelos ditos multi-escala podem ser alcançados por exemplo via um uso misto de diferentes modelos, e são normalmente implementados em estudos mais completos de um polímero específico.

**Palavras-chave:** Polímeros. Simulação. Modelagem. Macromoléculas. *Coarse-grained*. Monte Carlo. Dinâmica molecular.

## ABSTRACT

Polymer modeling and simulation are increasingly used as tools to help conduct experimental studies. With the evolution of computers, such tools can be easily implemented by materials research groups without an equipment barrier to cross. However, modeling polymer systems is not trivial and there is a range of different possible approaches. This perspective brings a presentation of these different approaches and their applications in the field of Science and Engineering of Polymeric Materials, as well as a review in relation to their capabilities. In conclusion, the best model of a macromolecule does not exist in an absolute way, it is situational. Variables, such as the atomistic detail required and the phenomenon addressed by the study, influence the choice of the type of model and how it is implemented in a simulation. Atomistic models are rarely preferred for polymeric systems due to their high computational cost, but occasionally find their use in studies of chemical reactions and blend miscibility. Coarse-grained models are more versatile and, as they are coarser, they demand less computational capacity. Therefore, they are the most used models in the field of polymeric materials, allowing studies on larger scales of size and time, such as the conformation of macromolecules and the forecast of properties such as density and Young's modulus of polymers. Mean field models treat polymeric chains as continuous curves in space and have their applications centered on the thermodynamic study of phases in blends and copolymers systems. Finally, so-called multi-scale models can be achieved, for example, via a mixed use of different models, and are usually implemented in more complete studies of a specific polymer.

**Keywords:** Polymers. Simulation. Modeling. Macromolecules. Coarse-grained. Monte Carlo. Molecular dynamics.



## RESUMÉ

La modélisation et la simulation des polymères sont de plus en plus utilisées comme outils d'aide à la conduite d'études expérimentales. Avec l'évolution des ordinateurs, de tels outils peuvent être facilement mis en œuvre par des groupes de recherche sur les matériaux sans barrière matérielle à franchir. La modélisation des systèmes polymères, cependant, n'est pas triviale et il existe une gamme d'approches possibles. Cette revue apporte une présentation de ces différentes approches et de leurs applications dans le domaine de la Science et de l'Ingénierie des Matériaux Polymères, ainsi qu'une revue de leurs capacités. En conclusion, le meilleur modèle d'une macromolécule n'existe pas de manière absolue, il est contextuel. Des variables telles que le détail atomistique requis et le phénomène abordé par l'étude influencent le choix du type de modèle et la manière dont il est mis en œuvre dans une simulation. Les modèles atomistiques sont rarement préférés pour les systèmes polymères en raison de leur coût de calcul élevé, mais trouvent parfois leur utilité dans les études de réactions chimiques et de miscibilité des mélanges. Les modèles *coarse-grained* sont plus polyvalents et, comme ils sont plus grossiers, ils nécessitent moins de capacité de calcul. Ce sont donc les modèles les plus utilisés dans le domaine des matériaux polymères, permettant des études à plus grande échelle de taille et de temps, telles que la conformation des macromolécules et la prévision des propriétés telles que la densité et le module de Young des polymères. Les modèles de champ moyen traitent les chaînes polymères comme des courbes continues dans l'espace et servent principalement à l'étude thermodynamique des phases dans les mélanges et les systèmes de copolymères. Enfin, des modèles dits multi-échelles peuvent être réalisés, par exemple, via une utilisation mixte de différents modèles, et sont généralement mis en œuvre dans des études plus complètes d'un polymère spécifique.

**Mots-clés :** Polymères. Simulation. La modélisation. Macromolécules. Gros grain. Monte Carlo. Dynamique moléculaire.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2 DIFERENTES ABORDAGENS À MODELAGEM DE POLÍMEROS E SUAS APLICAÇÕES</b> .....	<b>3</b>
2.1 MODELOS ATOMÍSTICOS, CAMPOS DE FORÇAS E SUAS APLICAÇÕES .....	6
<b>2.1.1 Os Modelos Atomísticos</b> .....	<b>6</b>
<b>2.1.2 Os Campos De Forças</b> .....	<b>8</b>
<b>2.1.3 Implementando Modelos Atomísticos Em Simulações</b> .....	<b>11</b>
2.1.3.1 Método De Monte Carlo.....	12
2.1.3.2 Dinâmica Molecular .....	13
<b>2.1.4 Aplicações De Modelos Atomísticos</b> .....	<b>14</b>
2.2 MODELOS <i>COARSE-GRAINED</i> E SUAS APLICAÇÕES.....	16
<b>2.2.1 Modelos <i>Coarse-Grained</i> Genéricos</b> .....	<b>18</b>
<b>2.2.2 Modelagem <i>Coarse-Grained</i> Sistemática</b> .....	<b>21</b>
<b>2.2.3 Aplicações De Modelos <i>Coarse-Grained</i></b> .....	<b>23</b>
2.3 ABORDAGENS MULTI-ESCALA E SUAS APLICAÇÕES .....	25
<b>2.3.1 Definição De Multi-Escala</b> .....	<b>25</b>
<b>2.3.2 Aplicações De Modelos Multi-Escala</b> .....	<b>27</b>
2.4 MODELOS DE CAMPO TEÓRICO E SUAS APLICAÇÕES .....	28
<b>3 ANÁLISE CRÍTICA</b> .....	<b>32</b>
<b>4 CONCLUSÕES</b> .....	<b>34</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A aplicação de modelos em simulações é capaz de poupar os dois recursos mais importantes em estudos: tempo e dinheiro. Cada vez mais, simulações são usadas como ferramentas para guiar pesquisas de *design* molecular no caminho certo. Fazendo uma análise de possíveis candidatos, por exemplo, simulações fazem uma seleção prévia de moléculas e materiais antes que o estudo seja seguido experimentalmente. Além disso, simulações podem ajudar pesquisadores a fazer um estudo prévio de sistemas sob condições difíceis de serem obtidas em seus laboratórios, antes por exemplo que se faça a decisão de investir em novos equipamentos que tornem essas condições possíveis de se obter laboratorialmente (FRENKEL, 2013).

A evolução dos computadores é uma das responsáveis pela evolução e popularização das simulações. Nos últimos 60 anos, a velocidade com a qual computadores desempenham seus cálculos aumentou de um fator de  $10^{15}$ , com suas capacidades de armazenamento tendo um aumento similar (FRENKEL, 2013).

Para executar uma simulação, é necessário antes que se possua um modelo do sistema em estudo. Um modelo é uma versão simplificada do sistema real, e deve ter suas propriedades conhecidas e descritas matematicamente. No caso de moléculas, essas propriedades são regidas por interações físico-químicas, modeladas por potenciais de interação, ou campos de força. Pode-se dizer que a modelagem é o processo de transformar observações em equações, e a simulação usa essas equações para a obtenção de previsões. No campo de materiais poliméricos, existem diversas abordagens à modelagem de macromoléculas, que serão discutidas nessa perspectiva.

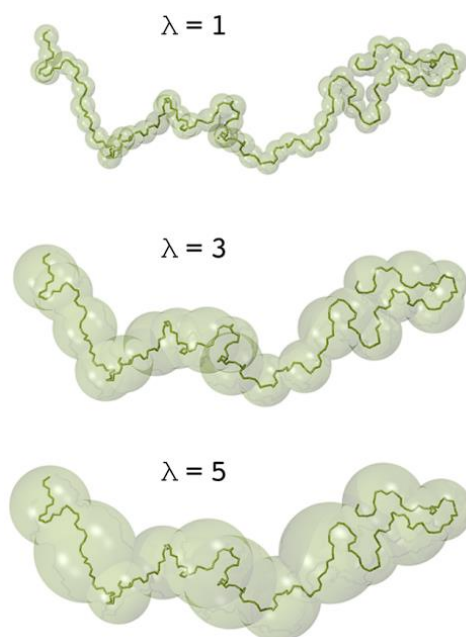
Polímeros são uma classe de materiais cujas propriedades e fenômenos compreendem espectros largos de escalas de tempo e comprimento, de vibrações de ligações e seus ângulos na escala dos monômeros, para relaxações e difusões na escala das cadeias, para a organização de cadeias em domínios (GARTNER; JAYARAMAN, 2019; KAPOOR; KULSHRESHTHA; JAYARAMAN, 2020). Esse aspecto multi-escala das macromoléculas se prova um desafio no campo da modelagem e simulação de polímeros, uma vez que um equilíbrio entre detalhe do

modelo e tempo de simulação deve ser encontrado. Felizmente, frequentemente modelos simples, mas inteligentes, são desenvolvidos e capazes de modelar sistemas reais com a precisão necessária para que estudos possam ser conduzidos (MATSEN, 2020).

Nessa perspectiva serão abordados diferentes métodos para a condução da modelagem de polímeros, assim como métodos para utilizar esses modelos em simulações para o estudo das propriedades de materiais e suas aplicações no campo da Ciência e Engenharia de Materiais Poliméricos.

## 2 DIFERENTES ABORDAGENS À MODELAGEM DE POLÍMEROS E SUAS APLICAÇÕES

Uma vez que se decide abordar um problema via modelagem e simulação, uma visão clara dos objetivos da modelagem deve ser estabelecida, para que as decisões a serem tomadas a partir daí possam ser corretas. Uma dessas primeiras decisões se refere ao tipo e à resolução do modelo a ser adotado. Para simulações no campo de polímeros, esses modelos pertencem, em sua maioria, a uma das seguintes classes: modelos atomísticos e modelos de granulometria grossa (GARTNER; JAYARAMAN, 2019). Vale ressaltar que o termo “granulometria grossa” é uma tradução com significado aproximado da expressão original em inglês “*coarse-grained*” (CG), que, como será discutido mais à frente, descreve um modelo cujas contas (ou miçangas, a menor unidade discreta do modelo) contém mais de um átomo da molécula original, sendo assim um modelo mais “grosso”, “granulométrico”.



**Figura 2.1:** ilustração do procedimento de modelagem CG de uma cadeia de cPB. De cima para baixo, uma conta do modelo CG equivale a 1, 3 e 5 monômeros butadieno, correspondendo assim a um  $\lambda$  (grau de CG) de 1, 3 e 5, respectivamente (KEMPFER et al., 2019a). Os aglomerados de átomos são chamados de “contas” devido à semelhança visual desses sistemas com artefatos estéticos, como colares ou pulseiras de contas ou miçangas.

Apesar desta perspectiva ser escrita no idioma português, pela inexistência de uma tradução exata, o termo em inglês *coarse-grained* e sua sigla *CG* serão usados, como já foi optado por outros autores em seus trabalhos e revisões (VICTOR HOLANDA RUSU, 2014). A figura 2.1 ilustra exemplos de modelos *CG* de uma cadeia de cis-1,4-polibutadieno (cPB).

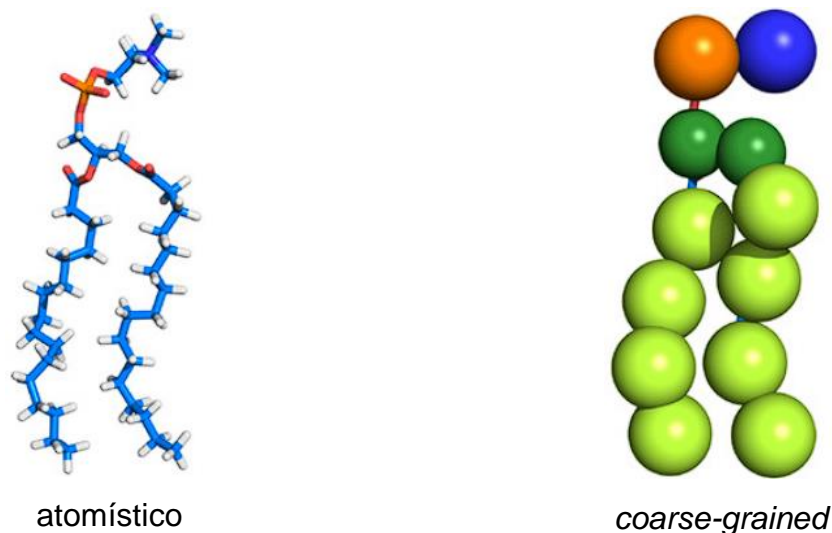
Além dessas duas classes principais de modelos, outras maneiras de se modelar diferentes sistemas poliméricos também existem. Entre elas se destacam os modelos de campo teórico, os modelos híbridos e os modelos multi-escala, que serão abordados futuramente nesta perspectiva.

De uma forma geral, problemas que envolvem flutuações e reações químicas na resolução dos monômeros das cadeias, como estudos da solvatação de solventes em polímeros e interações químicas do tipo monômero-monômero, requerem modelagens mais finas e exatas dos átomos das cadeias, sendo necessária assim a abordagem do problema via um modelo atomístico, mais detalhado (GARTNER; JAYARAMAN, 2019). No entanto, esses modelos normalmente demandam alto desempenho computacional para serem usados em simulações e, mesmo com os processadores atuais e os recursos de otimização como o paralelismo<sup>2</sup>, modelos atomísticos se restringem a estudar fenômenos limitados por tamanhos entre 1 e 100 Å, e tempos entre 1 fs e 100 ns. Tendo em vista essas janelas de trabalho, conclui-se que os modelos atomísticos não são adequados para estudos de longos tempos de relaxação, de reações de cinética lenta, de mudanças conformacionais que levam muito tempo, ou de cadeias poliméricas de alto grau de polimerização (GARTNER; JAYARAMAN, 2019; KEMPFER et al., 2019b).

Por outro lado, caso o objetivo de um problema seja estudar a morfologia ou configuração de sistemas poliméricos em regimes de tamanho e tempo mais abrangentes, modelos *coarse-grained* (*CG*) são mais adequados. Uma vez que conjuntos de átomos são aglomerados em contas e modelados como uma única unidade discreta, modelos *CG* reduzem o número de graus de liberdade do sistema,

<sup>2</sup> Tipo de computação paralela, uma otimização computacional onde um problema grande é dividido em problemas menores e mais simples, que são resolvidos ao mesmo tempo por um conjunto de processadores que trabalham em paralelo.

o que os torna mais eficientes em termos de demanda computacional para simulações, em troca de uma perda de resolução da simulação em escalas menores (GARTNER; JAYARAMAN, 2019; GOUJON et al., 2018; HUGOUVIEUX, 2011; KEMPFER et al., 2019a). A implementação de modelos CG é possível devido à natureza inerente dos sistemas poliméricos: em sua maioria, os fenômenos conformacionais observados na escala de tamanho da cadeia polimérica são independentes ou não afetados pelas estruturas monoméricas locais, cuja escala de tamanho é menor. Deste modo, os fenômenos de interesse podem ser estudados de forma significativa em tempos razoáveis de simulação (GARTNER; JAYARAMAN, 2019). Uma comparação visual de uma mesma molécula representada por um modelo atômico e por um modelo CG é apresentada na figura 2.2.



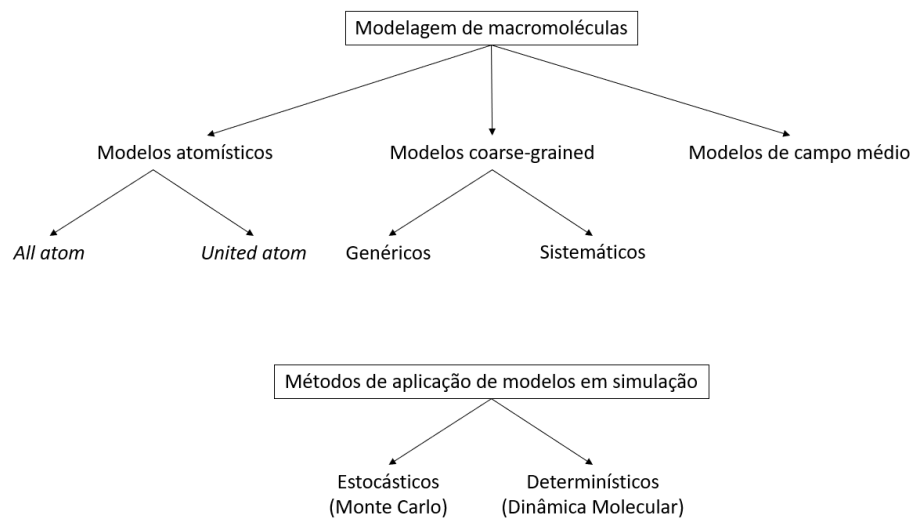
**Figura 2.2:** molécula de dipalmitoilfosfatidilcolina representada em um modelo atômico (à esquerda, com 130 átomos) e em um modelo CG (à direita, com 12 contas), sendo que no último uma conta equivale a uma sequência de 4 carbonos (PLUHACKOVA; BÖCKMANN, 2015).

Também serão abordados nesta perspectiva os chamados modelos de campo teórico, que descrevem as cadeias poliméricas não como átomos ou contas discretas, mas como uma cadeia contínua, descrita matematicamente como uma curva no espaço. A partir desse ponto, propriedades do sistema podem ser estudadas com integrais funcionais sobre um ou mais campos de potencial químico do sistema. Esse método se provou especialmente útil para estudos de separação e

estabilidade de fases em sistemas de copolímeros e elastômeros termoplásticos (FREDRICKSON; GANESAN; DROLET, 2002; JIANG; LI; CHEN, 2016; MATSEN, 2005, 2020).

Além desses modelos brevemente discutidos, existe uma tendência recente de se combinar mais de um tipo de modelo em uma única simulação, normalmente para se obter detalhes específicos de um determinado sistema sem que o tempo de simulação seja extrapolado a durações impraticáveis (KEMPFER et al., 2019b; MÜLLER-PLATHE, 2002).

A figura 2.3 ilustra a relação entre os modelos e métodos de simulação que serão abordados nessa perspectiva.



**Figura 2.3:** árvore esquematizando os modelos e métodos de simulação a serem abordados nessa perspectiva.

## 2.1 MODELOS ATOMÍSTICOS, CAMPOS DE FORÇAS E SUAS APLICAÇÕES

### 2.1.1 Os modelos atomísticos

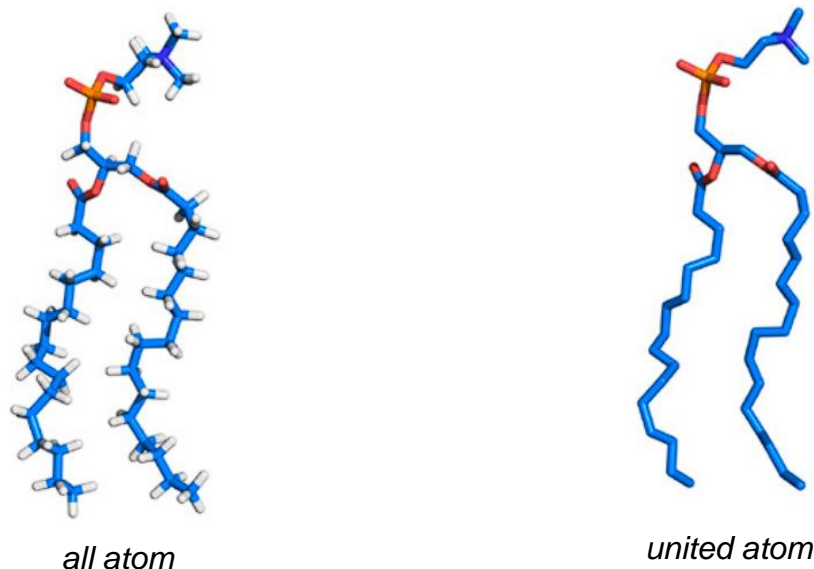
Sendo aqueles com maior definição nas menores escalas de tempo e tamanho, os modelos atomísticos, em sua maioria, levam em consideração todos os átomos do sistema de forma individual. Por isso, suas aplicações ficam restritas à simulação de poucas cadeias poliméricas, de baixo grau de polimerização, ou de uma parte de uma cadeia maior. Sendo assim, estudos de relaxação de grandes



moléculas poliméricas estão fora do escopo deste tipo de modelo (GARTNER; JAYARAMAN, 2019; KEMPFER et al., 2019a, 2019b).

Por esse motivo, é recomendado que a conformação de equilíbrio das moléculas do sistema nas condições de início da simulação em estudo seja conhecida, ao invés de se começar com uma conformação arbitrária e incluir na simulação a passagem da conformação arbitrária à estável, o que demoraria um tempo impraticável na maioria dos casos. No caso do estudo da fase cristalina de polímeros semicristalinos, bases de dados com detalhes de suas estruturas cristalográficas podem ser um ponto de partida para a busca de uma conformação inicial para a simulação. No entanto, para o estudo de fases amorfas, o recomendável é que se utilize *softwares* de minimização de energia de moléculas, para que em conjunto com um campo de forças escolhido, uma configuração de energia mínima seja encontrada para uma dada molécula (GARTNER; JAYARAMAN, 2019).

Vale mencionar que, em alguns casos, não é necessário que o modelo trate os átomos de hidrogênio de forma individual, uma vez que estes podem aumentar o custo computacional da simulação, devido à sua alta frequência de vibração, que demanda uma discretização computacional das integrais em intervalos menores. Ao mesmo tempo, os átomos de hidrogênio não necessariamente trazem informações relevantes ao estudo, ou não influenciam o fenômeno de interesse. Quando pertinente, uma possível simplificação dos átomos de hidrogênio do modelo atomístico se trata de combiná-los e modelá-los em conjunto com os átomos mais pesados aos quais eles estão ligados. Enquanto a abordagem que trata os hidrogênios de forma explícita é chamada de “*all atom*” (AA), aquela que simplifica os átomos de hidrogênio é chamada de “*united atom*” (UA). Um dos cuidados que se deve tomar ao escolher um modelo UA é a perda do detalhe de possíveis ligações de hidrogênio que possam se formar, além da possível aceleração na cinética da dinâmica das moléculas. Esses aspectos devem ser compensados matematicamente, se necessário (GARTNER; JAYARAMAN, 2019; GONZÁLEZ, 2011; PLUHACKOVA; BÖCKMANN, 2015; WU et al., 2021). Uma comparação visual entre um modelo atomístico e um modelo UA de uma mesma molécula se encontra na figura 2.4.



**Figura 2.4:** molécula de dipalmitoilfosfatidilcolina representada em um modelo atômico *all atom* (à esquerda, com 130 átomos) e em um modelo *united atom* (à direita, com 50 átomos) (PLUHACKOVA; BÖCKMANN, 2015).

### 2.1.2 Os campos de forças

Ao mesmo tempo que um modelo e uma configuração inicial são escolhidos para o sistema, é imprescindível para simulações baseadas em modelos atômicos que se escolha um campo de forças (CF) que represente bem as propriedades do sistema de interesse. A compatibilidade entre o sistema estudado e o campo de forças escolhido é um dos fatores mais importantes na precisão e confiabilidade dos resultados obtidos (GARTNER; JAYARAMAN, 2019; GONZÁLEZ, 2011).

Um campo de forças é uma expressão matemática que descreve a dependência entre a energia de um sistema e as coordenadas das partículas contidas nele. O campo de forças consiste em uma forma analítica do potencial de energia químico interatômico ( $U(R_i)$ ) do sistema, em conjunto com seus parâmetros (GONZÁLEZ, 2011). Uma maneira geral de representar um campo de forças pode ser dado pela equação 2.1:

$$U(R_i) = U_{\text{ligação}} + U_{\text{ângulo}} + U_{\text{torções}} + U_{\text{Coulomb}} + U_{\text{vdW}} \quad (\text{eq 2.1})$$

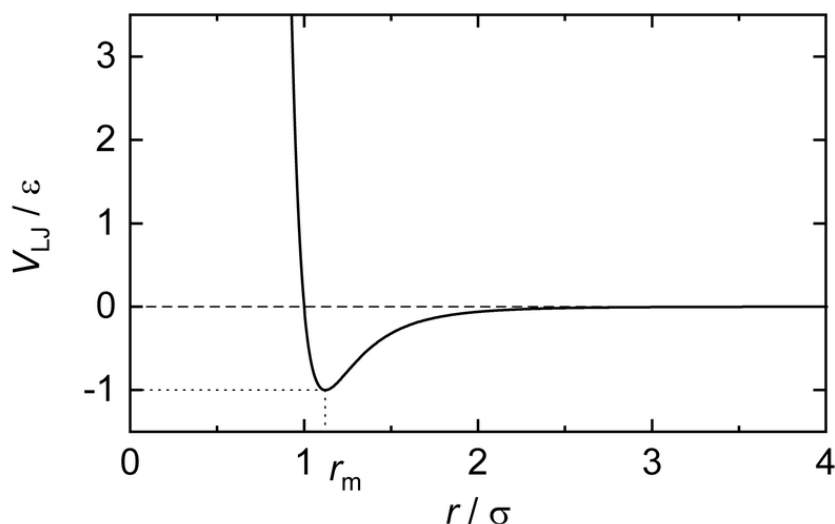
onde  $R_i$  são as coordenadas de todas as partículas do sistema,  $U_{\text{ligação}}$  é a energia

dos estiramentos das ligações químicas intramoleculares,  $U_{\text{ângulo}}$  é a energia das deformações angulares dessas ligações,  $U_{\text{torções}}$  é a energia das torções e rotações dessas ligações,  $U_{\text{Coulomb}}$  é a energia das interações elétricas intermoleculares, e  $U_{\text{vdW}}$  é a energia das interações de van der Waals e interações repulsivas intermoleculares (GONZÁLEZ, 2011).

Existem diversos campos de forças disponíveis na literatura, cada um tendo sido desenhado e otimizado para um sistema diferente. Cada campo de forças específico apresentará equações diferentes com parâmetros diferentes para cada elemento de  $U(R_i)$ . Quando se decide trabalhar um problema com a abordagem de modelos atomísticos, é necessário que se escolha o campo de forças já estabelecido para aquele sistema. Caso este não exista, é preciso partir de um campo de forças desenhado para um sistema parecido, e a partir daí que sejam feitos testes para otimizar os parâmetros das equações de cada termo. Muitas vezes, os parâmetros de um campo de forças não têm significado físico explícito, mas garantem a sobreposição dos valores teóricos gerados por ele com os experimentais, dentro de condições de contorno pré-estabelecidas. Genericamente, o campo de forças apresentado na equação 2.1 pode ser expandido na forma apresentado na equação 2.2 (GONZÁLEZ, 2011).

$$U(R_i) = \sum_{\text{ligações}} \frac{1}{2} k_b (r - r_0)^2 + \sum_{\text{ângulos}} \frac{1}{2} k_a (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{\text{torções}} \frac{1}{2} V_n [1 - \cos(\Phi)] \\ + \sum_{\text{Coulomb}} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \sum_{\text{vdW}} 4\varepsilon_{ij} \left( \frac{\sigma_{ij}^{12}}{r_{ij}^{12}} - \frac{\sigma_{ij}^6}{r_{ij}^6} \right) \quad (\text{eq 2.2})$$

onde o significado de cada variável é:  $k_b$  e  $r_0$  são a constante de comprimento de ligação e o comprimento de equilíbrio da ligação  $r$ ,  $k_a$  e  $\theta_0$  são a constante de ângulo de ligação e o ângulo de equilíbrio do ângulo de ligação  $\theta$ ,  $V_n$  é a constante de torção de ângulo do ângulo de torção  $\Phi$ ,  $q_i$  é a carga do átomo  $i$ ,  $r_{ij}$  é a distância entre os átomos  $i$  e  $j$ ,  $\varepsilon_{ij}$  é a intensidade das interações de van der Waals entre os átomos  $i$  e  $j$ ,  $\sigma_{ij}$  é a distância de contato entre os átomos  $i$  e  $j$  (GARTNER; JAYARAMAN, 2019; GONZÁLEZ, 2011).



**Figura 2.5:** curva do potencial Lennard-Jones (WIKIPEDIA CONTRIBUTORS, 2021).

Como pode-se notar também na equação 2.2, as ligações químicas primárias e as vibrações dos ângulos entre os átomos são normalmente modeladas como um sistema elástico harmônico, enquanto que o potencial de energia das interações de van der Waals é normalmente modelado como um potencial de Lennard-Jones (LJ), que é o potencial mais comumente empregado para sistemas diatômicos, onde forças repulsivas são muito intensas quando a distância entre as entidades é pequena, e cuja curva de energia possui um poço de estabilização da distância de ligação (figura 2.5) (GARTNER; JAYARAMAN, 2019; GONZÁLEZ, 2011; LENNARD-JONES, 1931).

Porém, esta não é a única maneira de se representar o potencial  $U(R_i)$ . Diferentes proposições de campos de força trazem diferentes componentes e modificações às fórmulas contidas na equação 2.2. Uma dessas modificações, por exemplo, é a inserção de um termo que garante a não-rotação de certas ligações, como as hibridizações  $sp^2$  em carbonos. Outro exemplo de variante possível é a substituição do potencial de torção de ligação apresentado na equação 2.2 pela fórmula proposta pelo campo de forças *OPLS*, que contém mais parâmetros e pode detalhar melhor certos sistemas (GARTNER; JAYARAMAN, 2019; GONZÁLEZ, 2011; JORGENSEN; MAXWELL; TIRADO-RIVES, 1996). Ela é apresentada na equação 2.3:

$$U_{torção} = \sum_{torções} k_0 + \frac{k_1}{2}(1 + \cos \Phi) + \frac{k_2}{2}(1 - \cos 2\Phi) + \frac{k_3}{2}(1 + \cos 3\Phi) \quad (eq 2.3)$$

O estudo desses diversos campos de forças começou na década de 1960, com o desenvolvimento da mecânica molecular, e tinham como objetivo o estudo cinético e termodinâmico de pequenas moléculas orgânicas isoladas. Com o passar do tempo, outros campos de forças e seus derivados foram sendo criados, modificados e expandidos. Hoje em dia, os campos de força mais abrangentes são o Campo de Forças Universal e o Campo de Forças Dreiding, ambos possuindo parâmetros para modelar todos os elementos da tabela periódica. Outros campos de forças populares são: *CHARMM*, *AMBER*, *GROMOS*, *OPLS*, *COMPASS* e suas variações (GONZÁLEZ, 2011).

Ao se tomar um campo de forças para uma simulação, é importante portanto se familiarizar com a capacidade dele de se transferir para outros sistemas diferentes daquele usado para parametrizá-lo, isto é, verificar se as condições e a natureza do sistema em estudo estão dentro da janela de trabalho daquele campo de forças.

Também é possível o estudo de comparação entre implementações de diferentes campos de força em um mesmo sistema e modelo. Por vezes, os resultados e conclusões da simulação podem ser similares, independente do campo de forças escolhido. Caso haja divergência entre resultados, cabe um estudo sobre qual campo de forças seria o mais adequado, voltando na questão do domínio da capacidade de um campo de forças a ser aplicado em um sistema diferente daquele usado para criá-lo (GARTNER; JAYARAMAN, 2019).

### 2.1.3 Implementando modelos atômicos em simulações

Uma vez que um sistema é devidamente representado por um modelo, simulações podem ser feitas para prever propriedades desconhecidas desse sistema. Nesse quesito, existem duas grandes classes abordagens às simulações: as estocásticas (que contém, por definição, uma metodologia que envolve aleatoriedade) e as determinísticas (nas quais uma entrada igual sempre retornará

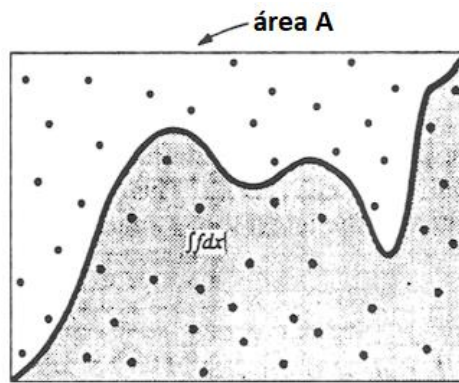
um resultado igual).

Por sua simplicidade e eficiência, a abordagem estocástica mais usada é o método de Monte Carlo (MC), que retira amostras aleatórias de um espaço configuracional e, probabilisticamente, gera conclusões a respeito das propriedades estáticas do sistema, como por exemplo a conformação de menor energia de uma cadeia polimérica, ou a configuração mais estável de um líquido. Por outro lado, a abordagem determinística mais usada é a chamada dinâmica molecular (*MD*, do inglês), que se baseia na determinação e acompanhamento das trajetórias que cada componente do sistema traça, sendo assim possível estudar tanto variáveis dinâmicas quanto estáticas de um determinado sistema, como a flexibilidade de uma cadeia polimérica e seus estados de menor energia (DOUCET; WEBER, 1996).

### **2.1.3.1 Método de Monte Carlo**

Um exemplo numérico clássico que usa a metodologia MC é a avaliação da integral de uma função em um intervalo, feita a partir da escolha aleatória de um conjunto de pontos nesse intervalo e da análise de quais pontos estão acima ou abaixo da curva da dada função. O valor da integral da função naquele intervalo é então estimado pelo valor da área na qual os pontos foram aleatoriamente gerados, multiplicada pela fração de pontos que se encontra abaixo da curva, como ilustrado na figura 2.6. Uma vez que esse processo de tiragem aleatória de pontos para avaliação da integral pode ser repetido várias vezes, a tendência é que a média dos resultados de cada iteração da aproximação da integral convirja para o valor real dela (DOUCET; WEBER, 1996; GARTNER; JAYARAMAN, 2019).

O mesmo princípio pode ser usado para o estudo de macromoléculas. Configurações possíveis da molécula podem ser aleatoriamente geradas, e propriedades termodinâmicas como a energia de solvatação da molécula em um solvente podem ser estudadas a partir da convergência da média dessa propriedade avaliada para cada iteração de configurações geradas aleatoriamente (DOUCET; WEBER, 1996).



**Figura 2.6:** tiragem aleatória de pontos em uma determinada área para avaliação da integral da função em um intervalo via método de Monte Carlo. Neste exemplo, dado que um total de 52 pontos foram avaliados, dos quais 29 ficaram abaixo da curva da função, o valor da integral, nessa iteração, é estimado como  $A \frac{29}{52}$  (DOUCET; WEBER, 1996).

As principais desvantagens do método MC são duas: os resultados demoram para convergir, especialmente em condições próximas a mudanças de fase, ao mesmo tempo que eles têm uma imprecisão relativamente alta para tempos de simulação aceitáveis (DOUCET; WEBER, 1996). Por isso, a implementação do método MC é mais usada para o estudo de propriedades menos complexas de sistemas poliméricos, como por exemplo via a modelagem de cadeias poliméricas como caminhos autoevitantes (SOKAL, 1996).

### 2.1.3.2 Dinâmica molecular

A abordagem MD para simulações é completamente diferente do método MC, e baseia-se na análise das propriedades de um sistema via a integração simultânea das leis de Newton no tempo para todos os átomos do sistema, o que pode ser formalizado na equação 2.4,

$$m_i \frac{d^2 r_i(t)}{dt^2} = F_i(t), i = 1, \dots, N \quad (\text{eq 2.4})$$

onde  $m_i$  é a massa do átomo  $i$ ,  $r_i(t)$  é a posição do átomo  $i$  no tempo  $t$  e  $F_i(t)$  é a força exercida no átomo  $i$  por todos os outros  $N-1$  átomos do sistema. Ao mesmo tempo, para cada átomo  $i$ , a força  $F_i$  pode ser calculada a partir do campo de forças

previamente determinado para aquele sistema, seguindo a equação 2.5, onde  $U$  é a função de potencial intermolecular (como na equação 2.2).

$$F_i = -\frac{dU(r_1, \dots, r_N)}{dr_i} \quad (\text{eq 2.5})$$

A partir daí, uma propriedade do sistema pode ser avaliada a partir de uma média, assim como na abordagem MC. A diferença está no fato de que na abordagem MC, essa é uma média de diferentes estados gerados aleatoriamente, enquanto no método *MD* se faz uma avaliação da evolução do sistema no tempo de forma discreta em intervalos  $\Delta t$ , e é feita uma média do valor de tal propriedade nos diversos tempos nos quais o sistema foi avaliado. Esse procedimento é formalizado pela equação 2.6:

$$\bar{A} = \frac{1}{\tau} \int_0^t A(t) dt \cong \frac{1}{\tau} \sum_{i=1}^n A(t_i) \Delta t \quad (\text{eq 2.6})$$

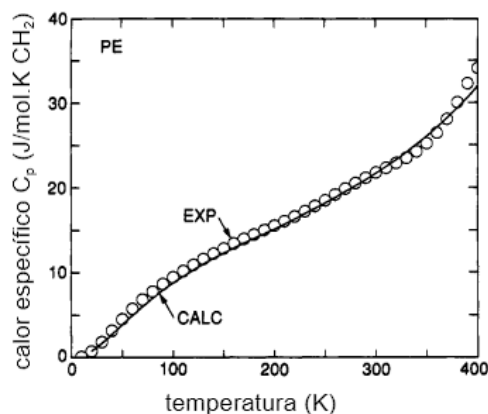
onde  $A$  é a propriedade do sistema em estudo,  $n$  é a quantidade de discretizações feitas no tempo e  $\tau$  é o tempo total de simulação  $\tau = n \cdot \Delta t$  (DOUCET; WEBER, 1996; GARTNER; JAYARAMAN, 2019).

Dentre os softwares mais usados para simulações de dinâmica molecular, pode-se destacar o *LAMMPS*, que possui o código aberto. Outros exemplos são: *GROMACS*, *CHARMM*, *AMBER* e *NAMD*.

#### 2.1.4 Aplicações de modelos atomísticos

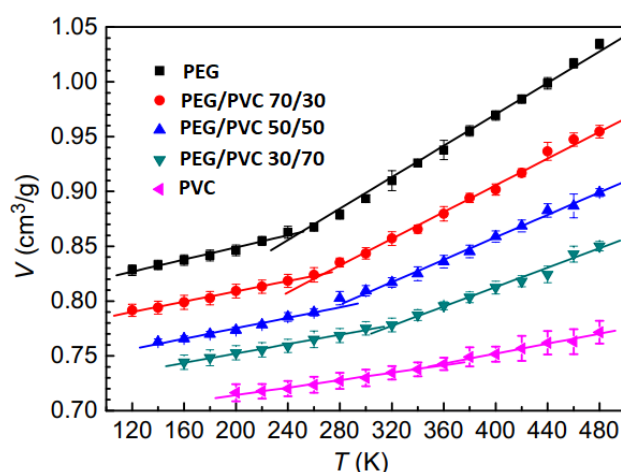
Na área de Engenharia de Polímeros, modelos atomísticos já foram utilizados para modelar a fase cristalina do polietileno (KARASAWA; DASGUPTA; GODDARD, 1991) e simular suas propriedades mecânicas, usando campos de força adaptados de sistemas de *n*-butano, como o *MCXX*. Os autores tiveram sucesso em obter valores, via simulação, extremamente próximos dos valores reais para propriedades como calor específico (figura 2.7), constantes elásticas e módulo de Young.





**Figura 2.7:** valores experimentais (EXP) e calculados teoricamente (CALC) do calor específico do polietileno em função da temperatura (KARASAWA; DASGUPTA; GODDARD, 1991).

Outro exemplo de aplicações de modelos atomísticos em simulações de dinâmica molecular é o estudo da miscibilidade de blendas de polietilenoglicol/policloreto de vinila (PEG/PVC) (LUO; JIANG, 2010). Os autores analisaram via simulação do volume específico das blendas em função da temperatura (figura 2.8) que as blendas PEG/PVC 70/30, 50/50 e 30/70 seriam miscíveis, uma vez que todas as curvas apresentaram apenas uma transição vítrea. Os valores de Tg dos materiais puros obtidos a partir dessa simulação foram condizentes com valores experimentais.



**Figura 2.8:** simulação do volume específico ( $V$ ) em função da temperatura ( $T$ ) dos polímeros PEG e PVC puros, além de suas blendas 70/30, 50/50 e 30/70. A presença de apenas uma mudança de inclinação nas curvas indica que as blendas apresentam apenas uma Tg, intermediária à Tg dos polímeros puros, o que é típico de blendas miscíveis (LUO; JIANG, 2010).

Ainda, a simulação do parâmetro de Flory-Huggins das blendas apontou que a blenda 50/50 seria menos compatível que as outras, ricas em PEG ou em PVC. O valor da constante para a blenda 50/50 ultrapassa o valor crítico para aquele sistema, sugerindo que sobre certas condições uma separação de fases é possível, o que entrou de acordo com dados experimentais.

Modelos atomísticos são, no entanto, usados principalmente nos campos da química e da biologia, onde o detalhe e a resolução no nível atômico são fundamentais para compreender e prever fenômenos como reações químicas, comportamento em solução, conformação de proteínas, aminoácidos, funções químicas etc. (GARTNER; JAYARAMAN, 2019; HUGOUVIEUX, 2011). No campo da Engenharia de Materiais Poliméricos, apesar de presentes, simulações com modelos atomísticos são mais raras, uma vez que na maioria das vezes os fenômenos estudados pertencem aos campos do processamento de materiais, reologia, aplicações em ambientes que requerem alto desempenho etc. Esses problemas requerem estudos em escalas maiores de tamanho e tempo do que as requeridas pelos estudos químicos, e o foco deve estar nos fenômenos que acontecem nas escalas moleculares, e não atômicas. Dessa forma, muitas vezes é mais pertinente abordar esses desafios da Engenharia de Materiais Poliméricos com modelos *coarse-grained* (GARTNER; JAYARAMAN, 2019; HUGOUVIEUX, 2011; KEMPFER et al., 2019a, 2019b; MÜLLER-PLATHE, 2002).

## 2.2 MODELOS COARSE-GRAINED E SUAS APLICAÇÕES

Para sistemas mais clássicos de matéria condensada, como líquidos simples, simulações atomísticas com uma ordem de grandeza de  $10^3$  átomos costumam ser suficientes para se extrair as informações desejadas, uma vez que esses sistemas são geralmente homogêneos na ordem de  $10 \text{ \AA}$ . Porém, sistemas poliméricos costumam tratar ligações químicas da ordem de  $1 \text{ \AA}$ , comprimentos de persistência<sup>3</sup> da ordem de  $10 \text{ \AA}$  e de cadeias da ordem de  $100 \text{ \AA}$ . Para sistemas que estudam

<sup>3</sup> Comprimento abaixo do qual uma cadeia polimérica se comporta como um bastão rígido. Usado para determinar qualitativamente e comparativamente a rigidez de uma cadeia polimérica.

fenômenos entre cadeias, como sistemas de elastômeros reticulados, a ordem de grandeza do estudo pode chegar a  $10^3$  Å, com  $10^6$  átomos sendo simulados simultaneamente. Com relação às escalas de tempo, enquanto as durações de vibrações e reorientações locais de uma ligação C-C são da ordem de  $10^{-13}$  s, a relaxação de uma cadeia polimérica se encontra no regime de  $10^{-8}$  a  $10^{-5}$  s. Essa diferença entre as escalas de sistemas clássicos e de sistemas poliméricos reduz a praticidade de estudá-los via modelos atomísticos, requerendo tratá-los normalmente via modelos *coarse-grained* (CG) (HUGOUIEUX, 2011).

Modelos CG são aqueles que simplificam e diminuem graus de liberdade de modelos atomísticos ao aglomerar partes de moléculas em contas, ou miçangas, que são as unidades discretas de modelos CG. A quantidade de átomos a serem aglomerados nessas contas rege o quão grosso é o modelo e, quanto mais grosso ele é, diz-se que maior é seu grau de CG e mais computacionalmente eficiente ele se torna, ao preço de perder a capacidade de fornecer detalhes de fenômenos que se passam nas escalas atômicas (GARTNER; JAYARAMAN, 2019).

A escolha do grau de CG de um modelo não é trivial, e faz parte das decisões mais importantes ao se tomar quando se desenvolve um modelo CG. Escolhas comuns no campo da Engenharia de Polímeros são: aglomerar em uma conta um conjunto específico de átomos dos monômeros de uma cadeia (abordagem chamada de “resolução intermediária”), tratar cada monômero inteiro como uma conta (“monômero CG”), ou um conjunto de monômeros equivalente a um segmento Kuhn<sup>4</sup>, ou um conjunto de segmentos Kuhn, ou ainda, em casos raros, tratar cada cadeia polimérica do sistema como uma única conta (GARTNER; JAYARAMAN, 2019).

Uma vez que uma abordagem de grau de CG é escolhida, deve-se trabalhar na modelagem das interações entre as contas, para que propriedades como volume livre, rigidez de cadeia e interações eletroestáticas possam ser conferidas ao modelo. Por diversas vezes, essas escolhas são feitas através de estudos iterativos, combinando vários candidatos de grau de CG com modelos de interações entre

<sup>4</sup> Variável do modelo teórico desenvolvido por Hans Kuhn para representar cadeias poliméricas como um passeio aleatório. Considera-se que uma cadeia é o conjunto de N segmentos Kuhn em uma cadeia livremente articulada.

contas. Os cálculos dos potenciais do sistema são frequentemente simplificados quando comparados aos campos de forças complexos dos modelos atomísticos, geralmente se omitindo as contribuições de torção e de interações eletrostáticas (HUGOUVIEUX, 2011).

Em casos de modelagens de moléculas em solução, algumas abordagens para modelar o solvente são possíveis. Em termos de modelos CG, pode-se aglomerar um conjunto de moléculas de solvente em uma conta, ou pode-se tratar o solvente de forma implícita nas contas das moléculas, através de modificações na modelagem das interações entre as contas, para que essas interações levem em conta os efeitos do solvente. Essa última opção chama-se abordagem do solvente implícito e é vantajosa em termos de velocidade de simulações, mas não é recomendada caso o solvente tenha um papel ativo no sistema (GARTNER; JAYARAMAN, 2019; HUGOUVIEUX, 2011).

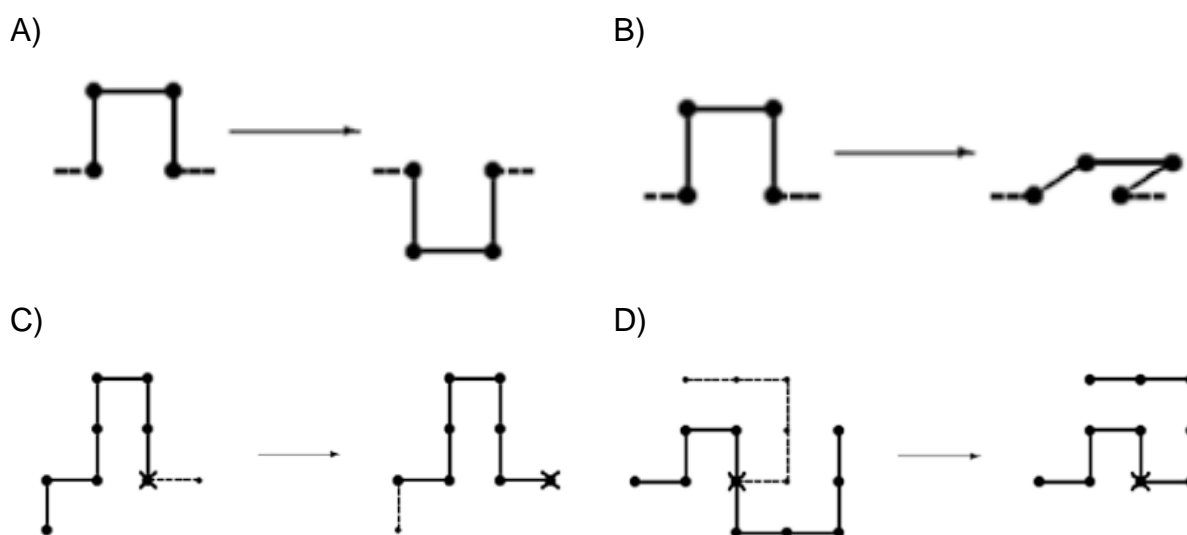
### **2.2.1 Modelos *coarse-grained* genéricos**

Com relação à modelagem das cadeias poliméricas, são duas as abordagens principais. A primeira delas é fazendo uso de modelos ditos genéricos, que levam em consideração nos cálculos das interações apenas as contribuintes mais importantes do sistema, além de outras contribuintes fundamentais a todos os sistemas, como o volume excluído<sup>5</sup> das cadeias e restrições de movimento das ligações químicas primárias. Esses modelos são ditos genéricos porque muitas vezes procuram modelar o comportamento de cadeias poliméricas em geral, do ponto de vista macromolecular, e não obrigatoriamente abordar a química de pequenas escalas desses sistemas (HUGOUVIEUX, 2011). Modelos genéricos são muito usados no campo da Engenharia de Polímeros para simulações de sistemas de copolímeros anfífilicos automontáveis, como o (polietilenoglicol)<sub>21</sub>-b-(poliácido láctico)<sub>40</sub> (ANTHONY PHIMPHACHANH, 2018; JASON RICHARD, 2019).

Modelos genéricos podem tratar as coordenadas das partículas nele

<sup>5</sup> Volume no espaço inacessível à uma molécula devido à existência de uma outra molécula. Resultado de fortes forças repulsivas entre átomos muito próximos, como descrito pelo potencial Lennard-Jones.

inseridas a partir de abordagens em redes discretas. A ideia por trás de modelos que trabalham com posições discretas em redes é de tratar a cadeia polimérica como um caminho autoevitante, e cada ponto da rede na qual ela está inserida é uma posição potencial para as contas do modelo. Nesse tipo de modelo, ligações entre contas são possíveis entre os vizinhos mais próximos de um determinado ponto, e dessa maneira o volume excluído é automaticamente modelado com a condição de que duas contas distintas não possam ocupar um mesmo ponto da rede. Os cruzamentos e sobreposições de ligações químicas, no entanto, devem ser verificados e evitados matematicamente pelo modelo. Em modelos de redes discretas, o movimento das contas também deve ocorrer respeitando as posições possíveis da rede (HUGOUIEUX, 2011). A figura 2.9 contém 4 exemplos de movimentos que uma cadeia pode executar em uma rede cúbica, que é uma das redes mais simples para modelar.

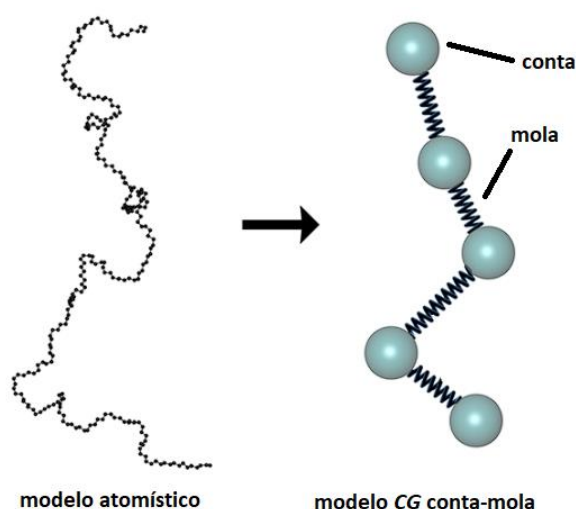


**Figura 2.9:** exemplos de movimentos possíveis de contas em uma rede discreta cúbica. A: virabrequim de  $180^\circ$  em torno do eixo horizontal. B: virabrequim de  $90^\circ$  em torno do eixo horizontal (as duas contas saem, portanto, do plano da figura). C: cobra rastejante (com o átomo da cabeça da cadeia representado por um x). D: movimento pivô (com o pivô representado por um x, e seu eixo sendo aquele perpendicular ao plano da figura). (HUGOUIEUX, 2011; SOKAL, 1996)

A rede cúbica, no entanto, é muitas vezes simples demais e não consegue modelar de forma realista sistemas de interesse, uma vez que cada ponto possui apenas 4 vizinhos em 2d e 6 vizinhos em 3d, o que restringe muito as conformações

possíveis de se obter. É por isso que a rede mais usada em modelos com algoritmos de rede é a chama de Modelo de Flutuação de Ligação (CARMESIN; KREMER, 1988), na qual um ponto possui 36 vizinhos em 2d e 108 vizinhos em 3d. Nesse modelo, uma conta equivale a um cubo em uma rede cúbica, sendo que esse cubo ocupa 8 vértices da rede. A propriedade de volume excluído é garantida pela restrição de que cada ponto da rede só pode ser ocupado por uma conta por vez, e essas contas são conectadas por ligações representadas por vetores nessa rede, sendo quem em 3d existem 108 vetores possíveis, originados a partir das permutações e mudanças de sinal das coordenadas de 6 vetores base, sendo eles: (2,0,0), (2,1,0), (2,1,1), (2,2,1), (3,0,0) e (3,1,0). Com essas condições, é geometricamente impossível que duas ligações se cruzem, o que remove a necessidade de implementar a verificação dessa condição no algoritmo que modela o movimento da cadeia. Sendo o Modelo de Flutuação de Ligação capaz de descrever e modelar conformações de cadeias muito mais complexas do que o modelo de rede cúbica, mas ainda assim sendo extremamente eficiente matematicamente e computacionalmente, ele é o modelo normalmente escolhido para simular um sistema polimérico em uma rede discreta (CARMESIN; KREMER, 1988; GARTNER; JAYARAMAN, 2019; HUGOUIEUX, 2011).

Além dessas duas escolhas comuns entre os modelos de redes discretas, existe também a possibilidade de não restringir as posições das contas de um modelo a posições discretas numa rede, mas de trabalhar com posições em um espaço contínuo. O modelo mais simples seria aquele que trabalha com contas conectadas por ligações de comprimento fixo e átomos que podem ocupar qualquer ponto num espaço contínuo, porém o mais usado é o modelo de conta-mola (figura 2.10), no qual ligações químicas são representadas por um modelo elástico não linear finitamente extensível (ou *FENE*, do inglês), e a interação entre as contas é tratada pelo potencial de Lennard-Jones (LJ). Dessa forma, a atração entre duas as contas é majoritariamente modelada pelas molas, enquanto a repulsão é majoritariamente modelada pelo potencial LJ (HUGOUIEUX, 2011).



**Figura 2.10:** molécula polimérica genérica modelada atomisticamente (à esquerda) e segundo o modelo conta-mola (à direita) (SGOUROS; MEGARIOTIS; THEODOROU, 2017).

### 2.2.2 Modelagem *coarse-grained* sistemática

A segunda possível abordagem para modelos CG de moléculas poliméricas é usando os modelos ditos específicos, a partir da dita modelagem CG sistemática, que recebe esse nome por ser sistematicamente elaborada da mesma maneira para diferentes sistemas: esse tipo de modelo CG é desenvolvido a partir de um modelo atomístico *all atom* de um sistema, o qual vai sendo simplificado das menores escalas às maiores, aglomerando átomos em contas. Desse ponto, um conjunto de propriedades estruturais ou termodinâmicas do sistema atomístico deve ser escolhido para ser mantido no modelo CG, enquanto as interações entre as contas devem ser estudadas e ajustadas para que o modelo reproduza de forma fiel e eficiente as características do sistema original (HUGOUVIEUX, 2011).

Caso seja feita a escolha de basear o esqueleto do modelo CG nas propriedades estruturais do modelo atomístico, pode-se optar por ajustar os potenciais energéticos entre as contas usando como gabarito as distâncias entre duas contas, os ângulos entre três contas consecutivas de uma cadeia ou o raio de giro da cadeia (que são propriedades intramoleculares), ou a distância entre os centros de massa de diferentes cadeias (que é uma propriedade intermolecular) (HUGOUVIEUX, 2011).

Já os modelos CG baseados em propriedades termodinâmicas do seu

equivalente atomístico podem desenvolver seus potenciais usando como base, por exemplo, a energia livre de vaporização do sistema. Um dos modelos *CG* genéricos mais utilizados de forma geral, chamado de *MARTINI* (GARTNER; JAYARAMAN, 2019), já foi utilizado de base para um modelo específico que utilizou a energia livre de partição entre camadas polares e apolares de lipídios para parametrizar as interações entre as contas. De todas as formas, são propriedades termodinâmicas que são usadas para que os potenciais entre as contas sejam ajustados. Ainda está em estudo se a viabilidade de se desenvolver modelos específicos que sejam construídos simultaneamente a partir de características estruturais e termodinâmicas de um sistema atomístico *all atom* (HUGOUVIEUX, 2011).

Uma terceira via recente para construção sistemática de modelos *CG* não consiste em utilizar as características estruturais ou termodinâmicas de modelos detalhados, mas trabalhar com a correspondência entre as trajetórias das contas e dos átomos do modelo atomístico, a partir do alinhamento das forças experimentadas pelos dois modelos. Esse método recebe o nome de parametrização Bayesiana, e mostra resultados promissores no campo da simulação de elastômeros plastificados (DEQUIDT; SOLANO CANCHAYA, 2015; KEMPFER et al., 2019a, 2019b).

É importante mencionar que, na maioria dos casos, usuários de modelos *CG* não devem contar com resultados quantitativamente coerentes com valores experimentais, salvo para propriedades fundamentais da física de polímeros, como a relação entre grau de polimerização e massa molar. Um exemplo dessa característica qualitativa dos modelos *CG* é a determinação da  $T_g$  de polímeros amorfos via a intersecção das retas geradas pelos dados de densidade em função da temperatura dos corpos, antes e depois da  $T_g$ . Sistemáticamente, modelos *CG* simulam uma taxa de resfriamento muito mais elevada que a taxa real experimentada pelo polímero, mesmo nas simulações com as menores discretizações. O resultado é uma  $T_g$  mais elevada que a experimentalmente obtida, mas ainda assim útil qualitativamente, como quando usada para comparar dois sistemas diferentes modelados da mesma maneira (BARRAT; BASCHNAGEL; LYULIN, 2010; FREDRICKSON; GANESAN; DROLET, 2002; GARTNER; JAYARAMAN, 2019).

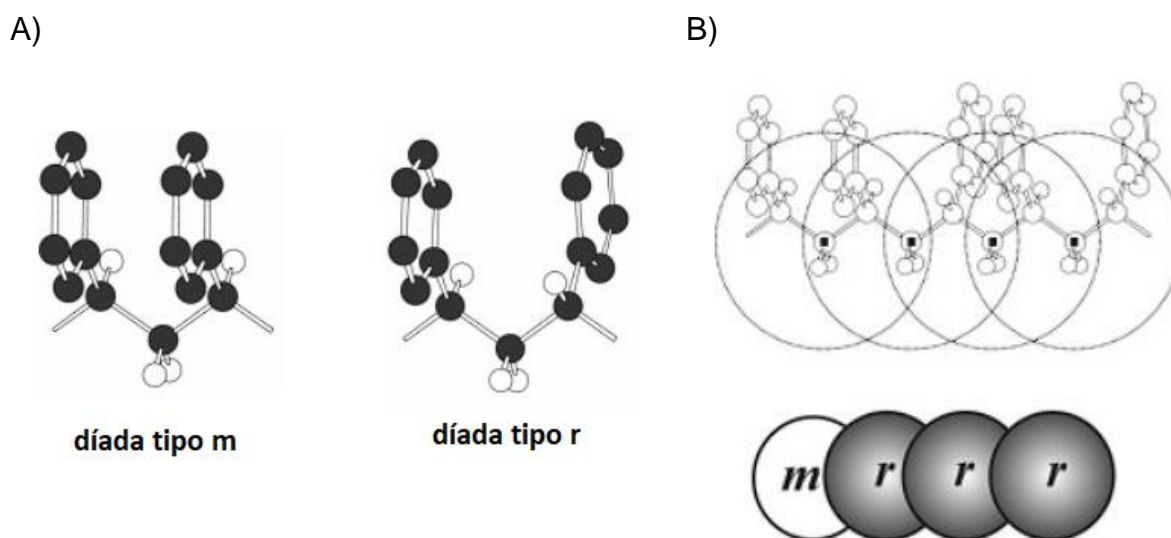


### 2.2.3 Aplicações de modelos *coarse-grained*

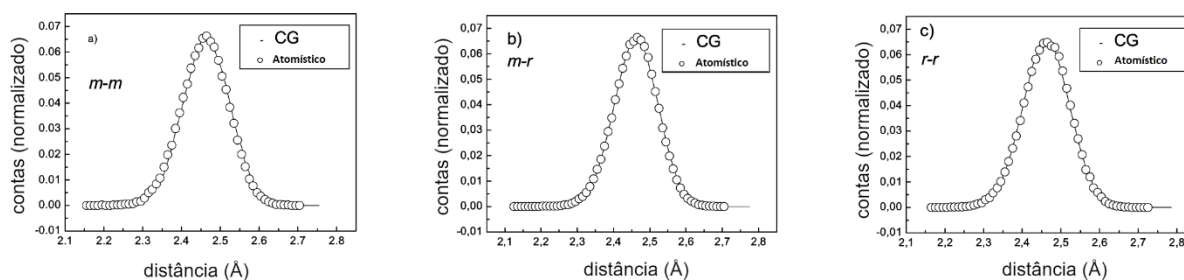
Devido a sua eficácia e conseqüente popularidade, existem inúmeras aplicações de modelos CG na área de polímeros, com alguns exemplos notáveis.

Já foram conduzidos, por exemplo, estudos a respeito da taticidade de cadeias de homopolímeros vinílicos e sua influência em propriedades como a relaxação da cadeia (MILANO; MÜLLER-PLATHE, 2005). Os autores propuseram um modelo CG que possui suas contas centradas nos átomos de carbono que não possuem grupos laterais e, dependendo da configuração dos grupos laterais dos átomos vizinhos, têm um tipo de conta atribuído a elas (m ou r). Essa modelagem para o poliestireno é mostrada na figura 2.11.

Os autores então estudaram a distribuição das distâncias de ligação entre contas m-m, r-r e m-r. Os resultados foram coincidentes entre as simulações via o modelo atômico e o modelo CG, como mostra a figura 2.12.

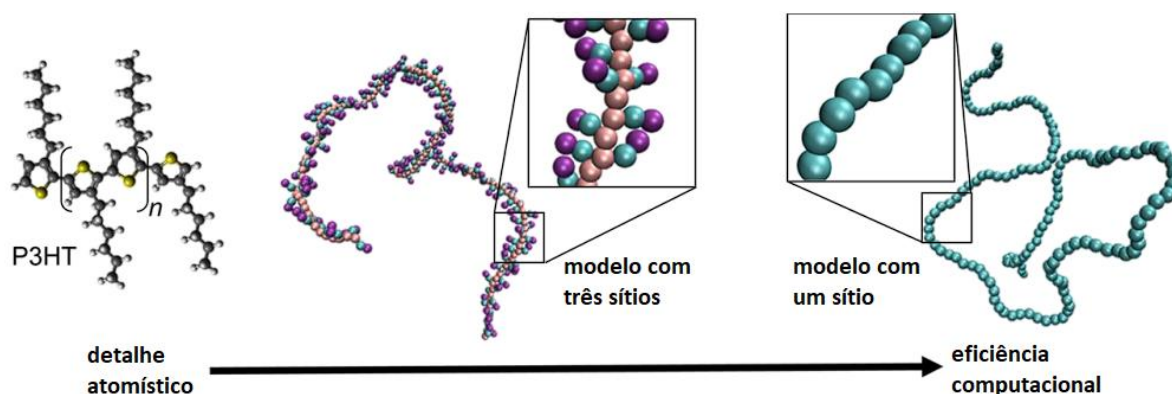


**Figura 2.11:** modelagem proposta para estudar a taticidade do poliestireno. À esquerda (A), os tipos de díadas possíveis: tipo m, cujos grupos laterais de dois monômeros consecutivos se encontram no mesmo lado do plano, e tipo r, no qual esses grupos laterais se encontram em lados opostos do plano da cadeia principal. À direita (B), uma seqüência de 4 díadas em sua representação atômica (acima) e CG equivalente (abaixo), onde uma conta equivale a uma díada (MILANO; MÜLLER-PLATHE, 2005).



**Figura 2.12:** resultados das simulações atomísticas (círculos) e CG (linhas contínuas) da distribuição do comprimento de ligação das díadas *m-m* (esquerda), *m-r* (centro) e *r-r* (direita) de poliestireno atático a 500 K. Observa-se que os resultados são coerentes entre as duas técnicas de modelagem (MILANO; MÜLLER-PLATHE, 2005).

Uma vez que os autores constataram essa equivalência entre os resultados dos modelos, o modelo CG foi usado em simulações de dinâmica molecular para elevar as dimensões das simulações antes feitas atomisticamente. Essa mudança de um modelo complexo para um modelo mais simples nas simulações permitiu os autores a acelerarem os estudos de relaxação de cadeia em até 2000 vezes, com moléculas de poliestireno atático de massa molar atingindo até 700000 g/mol, sendo que o teto de massa molar para esse tipo de polímero em extrusão é de 300000 g/mol, ou seja, o modelo é capaz de superar até mesmo os limites de aplicabilidade do material (MILANO; MÜLLER-PLATHE, 2005).



**Figura 2.13:** representação gráfica dos modelos CG com um ou três sítios para o poli 3-hexiltiofeno (ROOT et al., 2016).

Modelos CG já foram utilizados também, por exemplo, no estudo de propriedades como densidade, módulo de Young, coeficiente de Poisson e

temperatura de transição vítrea de semicondutores orgânicos, especial o poli 3-hexiltiofeno (P3HT) (ROOT et al., 2016). Os autores estudaram, além do modelo atomístico, dois modelos CG com resoluções diferentes (figura 2.13): o mais grosso deles, chamado de modelo com um sítio, tratava cada monômero como uma conta, enquanto o modelo com resolução intermediária modelava um monômero atomístico com 3 contas, chamado então de modelo com três sítios.

Foi determinado que, enquanto o modelo mais grosso não retornava resultados compatíveis com a realidade via simulação para alguns valores experimentais, o modelo CG de 3 sítios já retornava propriedades muito próximas aos valores experimentais em todas as ocasiões (tabela 2.1).

Uma vez que o modelo com três sítios para o poli 3-hexiltiofeno puro foi validado, os autores puderam usá-lo para estudar a influência da adição de fulereno como carga nas propriedades do polímero, e puderam prever propriedades como o aumento da Tg de 290 K no material puro para 310 K no compósito (ROOT et al., 2016).

**Tabela 2.1:** comparação entre valores experimentais e obtidos via diferentes modelos CG para propriedades do poli 3-hexiltiofeno (ROOT et al., 2016).

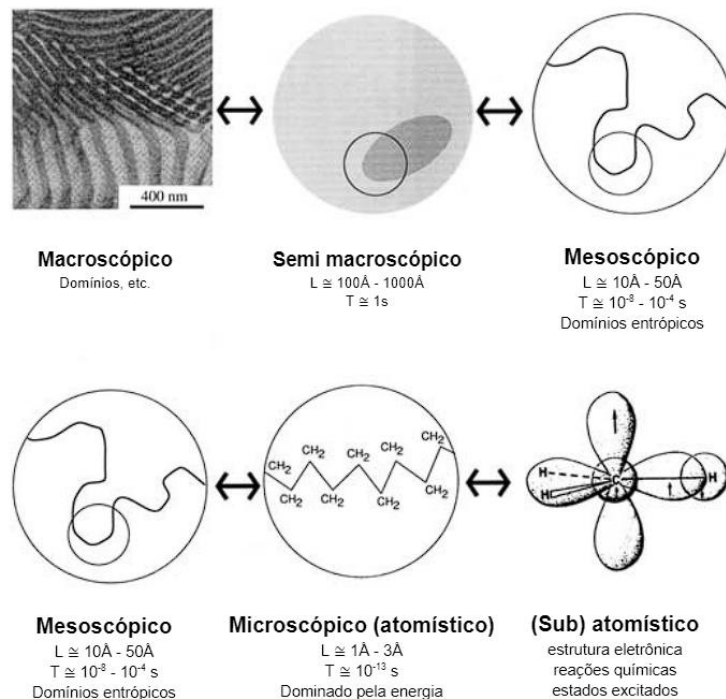
Propriedade	Modelo com um sítio	Modelo com três sítios	Valor experimental
Densidade [ $g/cm^{-1}$ ]	$2,10 \pm 0,07$	$0,955 \pm 0,001$	$1,094 \pm 0,002$
Módulo de Young [ $GPa$ ]	$0,22 \pm 0,02$	$1,23 \pm 0,01$	$1,09 \pm 0,15$
Coeficiente de Poisson	0,35	0,35	-
Tg [ $K$ ]	-	290	$286 \pm 1$

## 2.3 ABORDAGENS MULTI-ESCALA E SUAS APLICAÇÕES

### 2.3.1 Definição de multi-escala

Já foi abordada nessa perspectiva a natureza dos polímeros no que se diz respeito aos múltiplos fenômenos observáveis em diferentes escalas de espaço e de tempo, característica ilustrada na figura 2.14. Certos sistemas possuem

propriedades de interesse em escalas menores, e são modelados atomisticamente, enquanto outros voltam a atenção a escalas maiores e, portanto, são modelados de forma mais robusta. Por outro lado, existem sistemas que demandam o estudo de várias propriedades simultaneamente, e por vezes em escalas diferentes. Nesses casos, deve-se recorrer a uma abordagem multi-escala para que o problema possa ser tratado corretamente.



**Figura 2.14:** estruturas observáveis nas diferentes escalas de tamanho para polímeros, e suas respectivas escalas de tempo. Tais escalas variam espacialmente de dispositivos a elétrons, e temporalmente de anos a femtossegundos (KREMER; MÜLLER-PLATHE, 2002).

O termo “multi-escala” é extremamente abrangente e não possui uma definição estabelecida, portanto diferentes abordagens recebem de seus autores o nome de multi-escala. Tais abordagens pode tratar-se tanto do uso simultâneo de vários modelos para uma mesma molécula, quanto do uso de modelos híbridos, que modelam uma parte do sistema de forma atomística e detalhada, enquanto outra parte é tratada por modelos CG mais grosseiros. De qualquer maneira, o estabelecimento de uma ponte entre as diferentes escalas não é trivial, e por enquanto não existem proposições de metodologias sistemáticas para fazê-lo (KEMPFER et al., 2019b).

### 2.3.2 Aplicações de modelos multi-escala

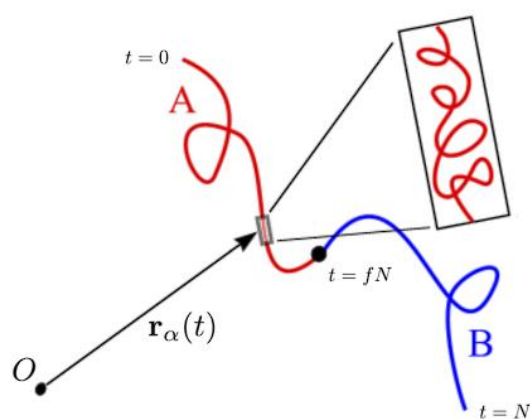
Uma abordagem comum para tratar moléculas em uma solução cujo solvente possui um papel ativo no sistema consiste em modelar atomisticamente a molécula, porém aglomerar conjuntos de moléculas de solvente em contas, para simplificar o número de graus de liberdade das normalmente muitas moléculas de solvente (GARTNER; JAYARAMAN, 2019). Este se trata de um modelo híbrido. Outra abordagem conhecida é aquela onde um modelo CG de uma molécula é cuidadosamente feito para que o modelo atomístico possa ser representado de forma fiel e que, ao fim da simulação que normalmente inclui fenômenos dinâmicos, o modelo CG possa ser novamente convertido a um modelo atomístico e, se necessário, simulações via *MD* possam continuar os estudos. Dessa forma, a passagem do modelo detalhado para uma versão simplificada acelera a simulação, ao mesmo tempo que os detalhes atomísticos são mantidos no fim. Essa última abordagem é normalmente empregada quando a validação do modelo depende obrigatoriamente dos detalhes atomísticos, como em estudos de espectroscopia ou ressonância magnética nuclear (KREMER; MÜLLER-PLATHE, 2002).

Outra situação que normalmente envolve o uso de modelos multi-escala é aquela onde se deseja construir um modelo completo de uma molécula, que poderá futuramente ser utilizado para múltiplas simulações diferentes, conforme necessidade. Recentemente, pesquisadores propuseram um modelo multi-escala para o *cis*-1,4-polibutadieno (cPB), um elastômero sintético (KEMPFER et al., 2019b). Usando a técnica de parametrização Bayesiana apresentada na seção 2.2.2 dessa perspectiva, os autores puderam desenvolver um campo de forças CG para o cPB que pode ser aplicado numa grande janela de temperatura (200 a 400 K) e tensão (-10 MPa em compressão a +10 MPa em tração). É importante ressaltar que essa janela de aplicabilidade do modelo é relativamente alta e, como discutido anteriormente, um dos critérios mais importantes para se escolher um modelo é a garantia de que ele funciona nas condições em que se quer aplicá-lo, o que faz com que esse modelo no cPB seja extremamente versátil.

## 2.4 MODELOS DE CAMPO TEÓRICO E SUAS APLICAÇÕES

Até o momento, nesta perspectiva, foram apresentados e discutidos modelos matemáticos para polímeros que tratam as cadeias como elementos discretos, seja de forma mais detalhada em modelos atomísticos, mais grosseira e aproximada em modelos CG, ou ainda possivelmente mista em modelos multi-escala. Uma outra abordagem, no entanto, é a modelagem matemática de uma cadeia gaussiana como fios contínuos descritos por curvas no espaço, como ilustrado na figura 2.15 (FREDRICKSON; GANESAN; DROLET, 2002; MATSEN, 2020; SCHMID, 1998).

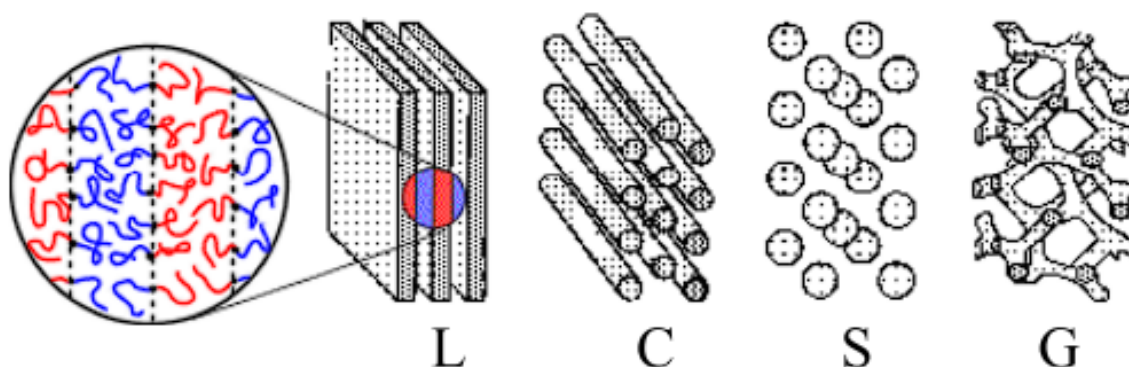
O modelo de cadeia gaussiana é um tipo de modelo conta-mola, onde a distância ponta a ponta das possíveis configurações de uma cadeia segue a distribuição normal. A formalização matemática desses modelos, da transformação deles de sistemas discretos em contínuos e a aplicação deles em campos de força envolve diversas técnicas de mecânica estatística e formalismos matemáticos, como o da mecânica hamiltoniana, da teoria de campos auto consistentes e de teorias de campo médio, cujas demonstrações e detalhamentos não são abordados pela engenharia de materiais e estão fora do escopo dessa perspectiva (ARORA et al., 2016; MATSEN, 2002, 2005, 2020; SCHMID, 1998).



**Figura 2.15:** ilustração do modelo de cadeia gaussiana  $\alpha$  de um copolímero dibloco composto por  $N$  contas, sendo  $f \cdot N$  contas do bloco A,  $(1-f) \cdot N$  contas do bloco B e a conta  $t = f \cdot N$  sendo a última conta do bloco A antes da passagem para o bloco B na cadeia principal. Cada conta é em si também uma cadeia polimérica e, portanto, pode se esticar, como mostra a seção ampliada da figura. A cadeia pode ser modelada de forma contínua pela curva  $r_\alpha(t)$ ,  $0 < t < N$  (MATSEN, 2020).

É possível, ainda assim, colocar em evidência a utilidade e aplicações de tais modelos, que são principalmente usados no estudo de copolímeros e de blendas poliméricas, no que diz respeito à termodinâmica e fases estáveis desses sistemas. Essa técnica, apesar de ter um campo de atuação relativamente restrito em comparação com o que se pode simular com técnicas como a mecânica molecular, é mais eficiente computacionalmente, o que a torna extremamente útil. No campo de blendas poliméricas, modelos de campo médio são usados principalmente para prever a compatibilidade e a miscibilidade entre os componentes (ARORA et al., 2016; GARTNER; JAYARAMAN, 2019; MATSEN, 2002, 2005, 2020; SCHMID, 1998).

Com relação ao uso desses modelos em copolímeros, pesquisadores tiveram sucesso, entre outros, no estudo da morfologia das fases de sistemas de copolímeros diblocos. A fase mais estável de um sistema copolimérico depende da composição do copolímero e da interação entre os diferentes tipos de monômero (quantificada pelo parâmetro de Flory-Huggins  $\chi$ ), e algumas das morfologias clássicas que um sistema como esse pode adotar (lamelar, cilíndrica e CCC esférica), que são estudadas desde o princípio da ciência de polímeros, estão ilustradas na figura 2.16 (MATSEN, 2020).

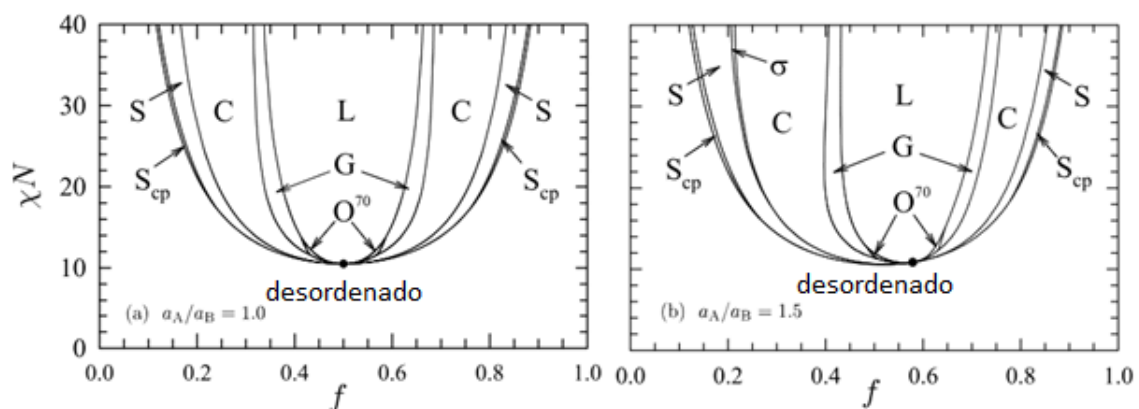


**Figura 2.16:** algumas possíveis morfologias que uma fase de um sistema de copolímero dibloco pode adotar. Da esquerda para a direita, a fase lamelar ordenada (L), cilíndrica (C), esférica tipo cubo de corpo centrado (S) e giroide (G). A fase giroide não faz parte das morfologias clássicas e foi descoberta posteriormente (MATSEN, 2020).

Após o domínio e compreensão dessas fases clássicas, pesquisadores determinaram experimentalmente a existência de outras fases estáveis que poderiam se formar e que se situariam entre as fases lamelar (L) e cilíndrica (C) no diagrama de fases. Dentre as descobertas está o diamante duplo (D), o giroide (G), a lamelar perfurada (PL) e a lamelar modular (ML).

Teorias de campo médio foram então utilizadas para entender o diagrama de fases de tais sistemas para além das fases clássicas, e tais estudos teóricos apontaram que G seria estável, enquanto PL seria metaestável, D longe de estável e ML instável, o que a priori se mostrou ir contra os dados experimentais. No entanto, estudos mais minuciosos demonstraram que G teria sido erroneamente identificada como D, e que PL se transformava em G se tempo e temperatura fossem suficientemente fornecidos. Por fim, mostrou-se também que a fase ML se trata apenas de flutuações na fase L.

Portanto, o estudo da estabilidade de fases via modelos de campo médio se mostrou precisa e de acordo com os dados experimentais corretos. Os diagramas de fase gerados por essa técnica para copolímeros dibloco com comprimentos de blocos simétricos e assimétricos se encontram na figura 2.17 (ARORA et al., 2016; GARTNER; JAYARAMAN, 2019; MATSEN, 2002, 2005, 2020; SCHMID, 1998).



**Figura 2.17:** diagramas de fase de sistemas de copolímeros diblocos com  $N_A$  monômeros A e  $N_B$  monômeros B, traçados em função do parâmetro de Flory-Huggins  $\chi$ , do grau de polimerização  $N$  e da composição  $f = N_A/(N_A+N_B)$ . A esquerda, o diagrama de um copolímero cujo comprimento estatístico de cada bloco  $a_A$  e  $a_B$  são iguais, e à direita o diagrama de um copolímero cujos blocos possuem comprimentos diferentes ( $a_A/a_B=1,5$ ). As siglas representam as fases estáveis lamelar ordenada (L), cilíndrica (C), CCC esférica (S), hexagonal esférica ( $S_{cp}$ ), giroide (G), ortorrômica ( $F_{dd}$ ) e sigma ( $\sigma$ ) (MATSEN, 2020).



Modelos de campo médio são também frequentemente utilizados de forma híbrida com outros modelos, como por exemplo para a validação de resultados obtidos via simulações de dinâmica molecular (GARTNER; JAYARAMAN, 2019).

Por fim, vale mencionar que, apesar da barreira de conhecimento imposta pelas teorias e formalismos matemáticos necessários para o entendimento e aplicação de modelos de campo teórico, ferramentas e *softwares*, inclusive de código aberto, estão disponíveis *online* para que essas técnicas possam ser difundidas e utilizadas por usuários que não pertencem aos grupos de pesquisa de referência no assunto (ARORA et al., 2016).

### 3 ANÁLISE CRÍTICA

Durante a elaboração dessa perspectiva, ficou evidente que a modelagem matemática de polímeros e a aplicação desses modelos em simulações computacionais é uma prática que já está amplamente difundida na comunidade acadêmica. Grupos polivalentes compostos por físicos, químicos, matemáticos e cientistas de materiais hoje fazem a cada dia um avanço diferente no que se diz a respeito da precisão de modelos, eficiência computacional de algoritmos, aplicabilidade de teorias envolvidas etc.

No entanto, percebe-se que tais práticas ainda não puderam se estabelecer com a mesma intensidade na indústria. Claro, *softwares* de elementos, diferenças e volumes finitos como *MoldFlow* ou *Ansys* são amplamente utilizados para elaboração de peças estudando seus comportamentos em injeção plástica e sob solicitações físicas, respectivamente, mas esses softwares dependem de bancos de dados precisos que contém os detalhes das propriedades dos polímeros a terem seu comportamento simulados.

O uso de simulações e modelos para prever propriedades de materiais existentes ou para o desenvolvimento e arquitetura de novas moléculas poliméricas é, por enquanto, muito menos trivial e ainda restrito ao mundo acadêmico. A falta de maturidade do campo da simulação, evidenciado por exemplo pela ausência de normas que ditariam a duração mínima de fenômenos a serem simulados, ou o número mínimo de moléculas a serem simuladas simultaneamente, faz com que seja mais difícil que uma empresa não inserida a fundo nesse ramo possa implementar tais práticas internamente.

É evidente que a elaboração de tal norma não seria trivial, uma vez que as simulações são pontuais para cada aplicação, mas engenheiros que sabem se utilizar de padronizações e meios de comparação apreciariam tal ferramenta.

A ausência de diretrizes concretas nos campos de modelagem e simulação não traz barreiras e dificuldades apenas para o meio industrial. Autores citados nessa perspectiva e que também fizeram revisões de assuntos que englobam a modelagem e simulação de polímeros se queixam em seus textos da presença de modelos imprecisos em revistas científicas (GARTNER; JAYARAMAN, 2019). Tal fato pode se dar não só por uma possível permissividade dos revisores desses

artigos, mas também pela falta de um “gabarito” para ter com o que comparar resultados de simulações, principalmente em casos de previsões de propriedades de materiais ainda inexistentes.

Enfim, a modelagem e simulação de propriedades de polímeros já está inserida em alguns contextos industriais e de engenharia, como por exemplo na fabricante de pneus *Michelin*, que trabalha em conjunto com grupos de pesquisa franceses no desenvolvimento de modelos e simulações de elastômeros (KEMPFER et al., 2019a, 2019b). Ainda assim, essas análises são de cunho fundamental e executadas externamente à empresa, ou seja, ainda existe um longo caminho a ser percorrido antes que a modelagem de polímeros e a simulação de suas propriedades sejam amplamente utilizadas.

## 4 CONCLUSÕES

Nesta perspectiva, foi apresentada uma lista não exaustiva de possíveis abordagens para a modelagem e simulação de sistemas poliméricos, cujos objetivos eram de estudar as propriedades desses sistemas. Foi abordado também múltiplas vezes o conceito de que a natureza dos polímeros abrange escalas de tempo e espaço extremamente largas, e que em cada escala, diferentes propriedades são regidas por diferentes princípios quânticos, químicos, termodinâmicos e estatísticos.

Tendo isso em mente, pôde-se concluir que não existe o melhor modelo para se aplicar a cadeias poliméricas. A natureza do problema, o nível de detalhe desejado, a tolerância aceita e a capacidade computacional do equipamento sendo utilizado influenciam todos na decisão de qual modelo se utiliza para um determinado problema. Outro cuidado que deve ser tomado quando se desenvolve ou se escolhe um modelo para ser usado, diz a respeito da aplicabilidade de tal modelo à um sistema. Diferentes modelos foram formulados tomando-se como base hipóteses e condições de contorno, e deve-se averiguar se o sistema no qual o modelo está sendo usado respeita essas janelas de trabalho.

Também foi abordado o fato de que, apesar de terem uma aplicação razoavelmente desenvolvida na área de ciência fundamental de materiais poliméricos, a modelagem detalhada e fiel de polímeros tem ainda uma longa caminhada a percorrer para se enraizar e ser fortemente utilizada na área de engenharia aplicada de materiais poliméricos. Apesar deste uso se encontrar em um estado relativamente novo, a cada dia novos avanços são feitos, e a modelagem e simulação caminham juntas para serem cada vez mais eficientes e mais utilizadas pelos mais variados cientistas e engenheiros.

## REFERÊNCIAS

ANTHONY PHIMPHACHANH. **Synthèse et assemblage électrostatique de copolymères à blocs double-hydrophiles**. Montpellier, France: [s.n.].

ARORA, A. et al. Broadly Accessible Self-Consistent Field Theory for Block Polymer Materials Discovery. **Macromolecules**, v. 49, n. 13, p. 4675–4690, 12 jul. 2016.

BARRAT, J.-L.; BASCHNAGEL, J.; LYULIN, A. Molecular dynamics simulations of glassy polymers. **Soft Matter**, v. 6, n. 15, 2010.

CARMESIN, I.; KREMER, K. The bond fluctuation method: a new effective algorithm for the dynamics of polymers in all spatial dimensions. **Macromolecules**, v. 21, n. 9, 1 set. 1988.

DEQUIDT, A.; SOLANO CANCHAYA, J. G. Bayesian parametrization of coarse-grain dissipative dynamics models. **The Journal of Chemical Physics**, v. 143, n. 8, 28 ago. 2015.

DOUCET, J.-P.; WEBER, J. Monte Carlo and molecular dynamics simulations. In: **Computer-Aided Molecular Design**. [s.l.] Elsevier, 1996.

FREDRICKSON, G. H.; GANESAN, V.; DROLET, F. Field-Theoretic Computer Simulation Methods for Polymers and Complex Fluids. **Macromolecules**, v. 35, n. 1, p. 16–39, 1 jan. 2002.

FRENKEL, D. Simulations: The dark side. **The European Physical Journal Plus**, v. 128, n. 1, 25 jan. 2013.

GARTNER, T. E.; JAYARAMAN, A. Modeling and Simulations of Polymers: A Roadmap. **Macromolecules**, v. 52, n. 3, p. 755–786, 12 fev. 2019.

GONZÁLEZ, M. A. Force fields and molecular dynamics simulations. **École thématique de la Société Française de la Neutronique**, v. 12, p. 169–200, 9 jun. 2011.

GOUJON, F. et al. How Does the Surface Tension Depend on the Surface Area with Coarse-Grained Models? **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 14, n. 5, p. 2644–2651, 8 maio 2018.

HUGOUVIEUX, V. Coarse-grained models for macromolecular systems. **École thématique de la Société Française de la Neutronique**, v. 12, p. 285–300, 9 jun. 2011.

JASON RICHARD. **Nanoparticules de silice mésoporeuses ordonnées fonctionnalisées par des polymères : de l'écoconception aux propriétés**. Montpellier, France: [s.n.].

JIANG, Y.; LI, S.; CHEN, J. Z. Y. Perspective: parameters in a self-consistent field theory of multicomponent wormlike-copolymer melts. **The European Physical Journal E**, v. 39, n. 10, p. 91, 4 out. 2016.

JORGENSEN, W. L.; MAXWELL, D. S.; TIRADO-RIVES, J. Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 118, n. 45, 13 nov. 1996.

KAPOOR, U.; KULSHRESHTHA, A.; JAYARAMAN, A. Development of Coarse-Grained Models for Poly(4-vinylphenol) and Poly(2-vinylpyridine): Polymer Chemistries with Hydrogen Bonding. **Polymers**, v. 12, n. 11, p. 2764, 23 nov. 2020.

KARASAWA, N.; DASGUPTA, S.; GODDARD, W. A. Mechanical properties and force field parameters for polyethylene crystal. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 95, n. 6, 1 mar. 1991.

KEMPFER, K. et al. Development of Coarse-Grained Models for Polymers by Trajectory Matching. **ACS Omega**, v. 4, n. 3, p. 5955–5967, 31 mar. 2019a.

KEMPFER, K. et al. Realistic Coarse-Grain Model of cis-1,4-Polybutadiene: From Chemistry to Rheology. **Macromolecules**, v. 52, n. 7, p. 2736–2747, 9 abr. 2019b.

KREMER, K.; MÜLLER-PLATHE, F. Multiscale simulation in polymer science. **Molecular Simulation**, v. 28, n. 8–9, ago. 2002.

LENNARD-JONES, J. E. Cohesion. **Proceedings of the Physical Society**, v. 43, n. 5, 1 set. 1931.

LUO, Z.; JIANG, J. Molecular dynamics and dissipative particle dynamics simulations for the miscibility of poly(ethylene oxide)/poly(vinyl chloride) blends. **Polymer**, v. 51, n. 1, jan. 2010.

MATSEN, M. W. The standard Gaussian model for block copolymer melts. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 14, n. 2, p. R21–R47, 21 jan. 2002.

MATSEN, M. W. Self-Consistent Field Theory and Its Applications. In: **Soft Matter Vol. 1**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. p. 87–178.

MATSEN, M. W. Field theoretic approach for block polymer melts: SCFT and FTS. **The Journal of Chemical Physics**, v. 152, n. 11, p. 110901, 21 mar. 2020.

MILANO, G.; MÜLLER-PLATHE, F. Mapping Atomistic Simulations to Mesoscopic Models: A Systematic Coarse-Graining Procedure for Vinyl Polymer Chains. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 39, 1 out. 2005.

MÜLLER-PLATHE, F. Coarse-Graining in Polymer Simulation: From the Atomistic to the Mesoscopic Scale and Back. **ChemPhysChem**, v. 3, n. 9, p. 754–769, 16 set. 2002.

PLUHACKOVA, K.; BÖCKMANN, R. A. Biomembranes in atomistic and coarse-grained simulations. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 27, n. 32, 19 ago. 2015.

ROOT, S. E. et al. Predicting the Mechanical Properties of Organic Semiconductors Using Coarse-Grained Molecular Dynamics Simulations. **Macromolecules**, v. 49, n. 7, 12 abr. 2016.

SCHMID, F. Self-consistent-field theories for complex fluids. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 10, n. 37, p. 8105–8138, 21 set. 1998.

SGOUROS, A. P.; MEGARIOTIS, G.; THEODOROU, D. N. Slip-Spring Model for the Linear and Nonlinear Viscoelastic Properties of Molten Polyethylene Derived from Atomistic Simulations. **Macromolecules**, v. 50, n. 11, 13 jun. 2017.

SOKAL, A. D. Monte Carlo methods for the self-avoiding walk. **Nuclear Physics B - Proceedings Supplements**, v. 47, n. 1–3, mar. 1996.

VICTOR HOLANDA RUSU. **Desenvolvimento de um campo de força “coarse-grain” para carboidratos**. Recife, Brasil: [s.n.].

WIKIPEDIA CONTRIBUTORS. **Lennard-Jones potential**. Disponível em: <[https://en.wikipedia.org/wiki/Lennard-Jones\\_potential](https://en.wikipedia.org/wiki/Lennard-Jones_potential)>. Acesso em: 5 nov. 2021.

WU, Z. et al. Atomistic hybrid particle-field molecular dynamics combined with slip-springs: Restoring entangled dynamics to simulations of polymer melts. **Journal of computational chemistry**, v. 42, n. 1, p. 6–18, 5 jan. 2021.