

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Instituto de Física e Matemática
Programa de Pós-Graduação em Física



Dissertação

Análise computacional de dímeros elásticos

Davi Felipe Kray Silva

Pelotas, 2025

Davi Felipe Kray Silva

Análise computacional de dímeros elásticos

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física e Matemática da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. José Rafael Bordin
Coorientador: Prof. Dr. Leandro Batirolla Krott

Pelotas, 2025

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação da Publicação

S586a Silva, Davi Felipe Kray

Análise computacional de dímeros elásticos [recurso eletrônico] / Davi Felipe Kray Silva ; José Rafael Bordin, orientador ; Leandro Batirolla Krott, coorientador. — Pelotas, 2025.
72 f.

Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, 2025.

1. Dinâmica molecular. 2. Dímeros elásticos. 3. Propriedades termodinâmicas. 4. Potencial de duas escalas. 5. Água. I. Bordin, José Rafael, orient. II. Krott, Leandro Batirolla, coorient. III. Título.

CDD 531.382

Davi Felipe Kray Silva

Análise computacional de dímeros elásticos

Dissertação aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Mestre em Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 27 de fevereiro de 2025

Banca Examinadora:

Documento assinado digitalmente
 JOSE RAFAEL BORDIN
Data: 28/02/2025 13:25:53-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. José Rafael Bordin (orientador)
Doutor em Ciências pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Documento assinado digitalmente
 CARLOS ALBERTO VAZ DE MORAIS JUNIOR
Data: 28/02/2025 18:33:26-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Carlos Alberto Vaz de Moraes Junior
Doutor em Física Universidade Federal de Santa Maria.

Documento assinado digitalmente
 ROGELMA MARIA DA SILVA FERREIRA
Data: 02/03/2025 07:50:42-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Rogelma Maria da Silva Ferreira
Doutora em Física pela Universidade Federal do Ceara e Universitat de Barcelona.

Documento assinado digitalmente
 MURILO SODRE MARQUES
Data: 01/03/2025 11:26:36-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Murilo Sodré Marques
Doutor em Física pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho não teria sido possível sem a paciência e a sabedoria dos meus queridos orientadores, José Rafael e Leandro, que tiveram a coragem de aceitar um novato na área e se fizeram sempre disponíveis a elucidar minhas infindáveis dúvidas. Agradeço a CAPES e as instituições de fomento a pesquisa, que tornam possível seguir o sonho de se tornar um cientista neste país. A todos os meus colegas e amigos do BordinLab, que criaram um ambiente acolhedor e dividiram comigo muitos momentos de alegria e aprendizado, entre as discussões sobre simulações, churrascos e carteados mágicos. Assim como a minha família, minha mãe Cristina, minha vó Anna, que sempre me apoiaram e incentivaram apesar de todas as dificuldades que passamos pelo caminho. A Anael e Diedja que me fazem valorizar as coisas boas e belas da vida, e me motivam a me tornar uma pessoa melhor a cada dia. A Fibe e Kali, as pequenas felinas que trouxeram com sua companhia minha alegria, que infelizmente já não estão mais aqui para ver eu passando por mais uma importante etapa da vida e vão deixar muitas saudades.

RESUMO

SILVA, Davi Felipe Kray. **Análise computacional de dímeros elásticos**. Orientador: José Rafael Bordin. 2025. 72 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2025.

Este trabalho investiga as propriedades termodinâmicas, dinâmicas e estruturais de dímeros elásticos em sistemas de caroço amolecido utilizando simulações de dinâmica molecular no ensemble canônico (NVT). Os dímeros são modelados como partículas conectadas por potenciais harmônicos com diferentes constantes elásticas, permitindo explorar como a rigidez ou flexibilidade da ligação influencia fenômenos como anomalias na densidade e transições de fase. Observa-se que, ao reduzir a constante elástica, a linha de Temperatura de Máxima Densidade (TMD) se desloca para temperaturas e pressões mais elevadas no diagrama pressão-temperatura. Este comportamento é atribuído ao aumento dos graus de liberdade vibracionais, que facilita a adaptação estrutural do sistema e redistribui a energia térmica entre modos vibracionais e translacionais. A flexibilidade também altera o balanço entre as interações atrativas e repulsivas, promovendo maior compactação em condições extremas. As simulações incluem a análise de propriedades como capacidade térmica, função de distribuição radial e entropia de excesso, evidenciando a influência dos parâmetros elásticos nos comportamentos emergentes. Os resultados destacam a relevância de sistemas diméricos flexíveis como modelos para líquidos complexos, biomateriais e interações anisotrópicas, ampliando as possibilidades de estudo de anomalias tipo-água em contextos simplificados (como modelos coarse-grained, ou também como no nosso caso um modelo que não considere a parte eletromagnética).

Palavras-chave: dinâmica molecular; dímeros elásticos; propriedades termodinâmicas; potencial de duas escalas.

ABSTRACT

SILVA, Davi Felipe Kray. **Computational Analysis of Elastic Dimers**. Advisor: José Rafael Bordin. 2025. 72 f. Thesis (Masters in) – , Federal University of Pelotas, Pelotas, 2025.

This study investigates the thermodynamic, dynamic, and structural properties of elastic dimers in core-softened systems using molecular dynamics simulations in the canonical ensemble (NVT). The dimers are modeled as particles connected by harmonic potentials with varying elastic constants, enabling the exploration of how the stiffness or flexibility of the bond influences phenomena such as density anomalies and phase transitions. It is observed that decreasing the elastic constant shifts the Temperature of Maximum Density (TMD) line to higher temperatures and pressures in the pressure-temperature diagram. This behavior is attributed to increased vibrational degrees of freedom, which facilitate the system's structural adaptation and redistribute thermal energy between vibrational and translational modes. Flexibility also alters the balance between attractive and repulsive interactions, promoting greater compaction under extreme conditions. The simulations include analyses of properties such as heat capacity, radial distribution function, and excess entropy, highlighting the impact of elastic parameters on emergent behaviors. The results underline the relevance of flexible dimeric systems as models for complex liquids, biomaterials, and anisotropic interactions, expanding the study of water-like anomalies in simplified contexts (such as coarse-grained models, and also models that does not consider the electromagnetic part).

Keywords: molecular dynamics; elastic dimers; thermodynamic properties; two-scales potentials.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Estrutura da água	14
Figura 2	Influência das formações de pontes de hidrogênio na estrutura . . .	14
Figura 3	Influência das formações de pontes de hidrogênio na estrutura . . .	15
Figura 4	Anomalia na TMD	16
Figura 5	Anomalia da difusão (dados experimentais)	17
Figura 6	Anomalia da difusão (dados computacionais)	17
Figura 7	Diagrama de fases da água	19
Figura 8	Mapeando o ponto crítico	21
Figura 9	Relação entre meta-estabilidade, instabilidade e estabilidade	23
Figura 10	Diagrama de fases e a terra de ninguém	24
Figura 11	Hierarquia de anomalias	25
Figura 12	Simulação com $k = 0, 1$	30
Figura 13	Simulação com $k = 1, 0$	31
Figura 14	Simulação com $k = 10, 0$	31
Figura 15	Sistema com $k = 100, 0$	31
Figura 16	Potencial Lennard-Jones	33
Figura 17	Força entre partículas	34
Figura 18	Potencial utilizado	35
Figura 19	Capacidade térmica para $k = 0, 1$ e $k = 1, 0$	48
Figura 20	Capacidade térmica para $k = 10, 0$ e $k = 100, 0$	49
Figura 21	Função de distribuição radial para $k = 0, 1$	51
Figura 22	Entropia de excesso (caso sólido) para $k = 0, 1$ e $k = 1, 0$	52
Figura 23	Entropia de excesso (caso sólido) para $k = 10, 0$ e $k = 100, 0$	52
Figura 24	Entropia de excesso (caso líquido)	53
Figura 25	Anomalia da difusão	55
Figura 26	Temperatura de máxima densidade	57
Figura 27	Diagramas de fase com anomalias	59

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
1.1	Objetivos Gerais	12
1.2	Objetivos Específicos	12
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1	Por que estudamos a água?	13
2.1.1	As anomalias	14
2.1.2	Fases da água	18
2.1.3	Estados Metaestáveis.	21
2.1.4	Terra de ninguém	23
2.1.5	Hipótese do segundo ponto crítico	25
2.1.6	Modelagem das anomalias por potenciais de duas escalas	26
2.1.7	Dímeros	27
2.2	Unidades Reduzidas	28
3	METODOLOGIA	30
3.1	Dinâmica Molecular	32
3.2	Potencial de interação interpartícula	35
3.3	Algoritmo de Verlet	36
3.4	Controle de temperatura em simulações	37
3.4.1	Métodos estocásticos	38
3.4.2	Métodos determinísticos	39
3.5	Grandezas termodinâmicas	40
3.5.1	Capacidade térmica	40
3.5.2	Coeficiente de difusão	41
3.5.3	Função de distribuição radial	42
3.5.4	A relação entre $g(r)$ e a entropia	45
4	RESULTADOS PARCIAIS E DISCUSSÃO	48
4.1	Capacidade Térmica	48
4.2	Função de distribuição radial	50
4.3	Descontinuidade e extremos na entropia de excesso	50
4.4	Anomalia na difusão	54
4.5	Temperatura de Máxima Densidade	56
4.6	Diagramas pressão versus temperatura	58
5	CONCLUSÃO	61
	REFERÊNCIAS	63

1 INTRODUÇÃO

A investigação de sistemas moleculares simples desempenha um papel fundamental no avanço da física da matéria condensada, permitindo a exploração de fenômenos físicos complexos a partir de modelos reduzidos (Allen; Tildesley, 2017). Dentre esses sistemas, os dímeros — frequentemente denominados "*dumbbell*" — emergem como objetos de estudo de destaque devido à sua simplicidade estrutural e à capacidade de simular propriedades anômalas de sistemas mais complexos. Tradicionalmente, dímeros são representados como duas partículas rigidamente conectadas, oferecendo uma perspectiva idealizada das interações moleculares em líquidos, gases e sólidos. Contudo, a introdução de um grau de liberdade adicional, por meio de uma ligação elástica que permite flutuações na distância entre as partículas, expande consideravelmente as possibilidades de estudo (Dudalov; Fomin; Tsiok; Ryzhov, 2014). Esse modelo oferece uma janela única para explorar propriedades termodinâmicas, transições de fase e anomalias estruturais, com implicações que se estendem desde a ciência dos materiais até a biologia molecular (Li; Dufresne; Kröger; Heyden, 2023; Basso, 2023).

A investigação de sistemas moleculares simples desempenha um papel fundamental no avanço da física da matéria condensada, permitindo a exploração de fenômenos físicos complexos a partir de modelos reduzidos (Allen; Tildesley, 2017). Dentre esses sistemas, os dímeros — frequentemente denominados — emergem como objetos de estudo de destaque devido à sua simplicidade estrutural e à capacidade de simular propriedades anômalas de sistemas mais complexos. Tradicionalmente, dímeros são representados como duas partículas rigidamente conectadas, oferecendo uma perspectiva idealizada das interações moleculares em líquidos, gases e sólidos. Contudo, a introdução de um grau de liberdade adicional, por meio de uma ligação elástica que permite flutuações na distância entre as partículas, expande consideravelmente as possibilidades de estudo (Dudalov; Fomin; Tsiok; Ryzhov, 2014). Esse modelo oferece uma janela única para explorar propriedades termodinâmicas, transições de fase e anomalias estruturais, com implicações que se estendem desde a ciência dos materiais até a biologia molecular (Li; Dufresne; Kröger; Heyden, 2023; Basso, 2023).

A relevância do presente estudo está na capacidade de modelar comportamen-

tos emergentes e anômalos que tradicionalmente são observados em sistemas moleculares como a água (Netz; Gonzatti; Barbosa; Paukowski; Gavazzoni; Oliveira, 2011; Oliveira; Neves; Gavazzoni; Paukowski; Netz; Barbosa, 2010). Este líquido apresenta propriedades extraordinárias, como densidade máxima a 4°C e compressibilidade anômala, que são frequentemente explicadas por hipóteses complexas, incluindo a existência de transições de fase líquido-líquido e a presença de um segundo ponto crítico (Barbosa; Salcedo; Barbosa, 2013). O estudo de dímeros elásticos permite uma abordagem alternativa para simular e compreender essas propriedades, utilizando modelos computacionais baseados em potenciais de interação de duas escalas. Tais potenciais têm se mostrado ferramentas poderosas para reproduzir anomalias em líquidos simples, fornecendo *insights* sobre a organização estrutural e a dinâmica molecular.

Neste contexto, o presente trabalho propõe investigar sistemas de dímeros conectados por uma interação elástica modelada por um potencial harmônico. Utilizando o software LAMMPS, são realizadas simulações no ensemble canônico (NVT), variando parâmetros termodinâmicos e propriedades mecânicas do sistema. As simulações têm como objetivo caracterizar transições de fase, explorar propriedades termodinâmicas, como a capacidade térmica e o coeficiente de difusão, e analisar a organização estrutural por meio da função de distribuição radial. O enfoque nos dímeros elásticos é justificado por sua capacidade de capturar, de maneira simplificada, fenômenos associados a sistemas reais, como a flexibilidade de moléculas biológicas e as interações anisotrópicas em líquidos complexos (Pinto w. j., 2010; Silva, 2016).

Além disso, a utilização de modelos computacionais para estudar sistemas de dímeros representa uma abordagem moderna e eficiente para investigar a física da matéria condensada. O desenvolvimento de técnicas como a dinâmica molecular, acoplada a algoritmos avançados de integração, permite a análise detalhada das interações interpartículas e das propriedades emergentes do sistema. No caso deste trabalho, a escolha de potenciais de caroço amolecido e harmônicos permite simular comportamentos estruturais e dinâmicos de sistemas com alto grau de correlação molecular, como líquidos em condições extremas ou biomoléculas em ambientes confinados (Krekelberg; Mittal; Ganesan; Truskett, 2008; Gallo; Amann-winkel; Angell; Anisimov; Caupin; Chakravarty; Lascaris; Loerting; Panagiotopoulos; Russo; Sellberg; Stanley; Tanaka; Vega; Xu; Pettersson, 2016).

Em síntese, este trabalho não apenas busca elucidar os comportamentos físicos de dímeros elásticos, mas também visa contribuir para o entendimento geral de sistemas complexos, ampliando as fronteiras do conhecimento em termodinâmica estatística e dinâmica molecular. Ao investigar as propriedades desses sistemas sob diferentes condições, espera-se identificar características intrínsecas que possam ser extrapoladas para estudos mais abrangentes, oferecendo novas perspectivas para a

modelagem de materiais e moléculas em diversas áreas do conhecimento científico.

1.1 Objetivos Gerais

Investigar a influência da adição de um grau de liberdade em um sistema de dímeros rígidos, na forma de uma força elástica permitindo flutuações na distância entre as duas partículas idênticas. Analisar como essa nova força irá afetar o sistema, na forma de anomalias e espaço de fases do sistema.

1.2 Objetivos Específicos

Realizar diversas simulações variando essa a força elástica entre os dímeros a fim de entender como um sistema com bastante elasticidade se comporta comparado a um sistema mais rígido e com pouca elasticidade, semelhante ao sistema de dímeros clássico com distância fixa entre partículas. Analisar os parâmetros termodinâmicos relevantes ($C_V, s_2, D, g(r)$) para entender as propriedades do sistema simulado. Construir um diagrama de fases $P \times T$ compilando todos os resultados obtidos.

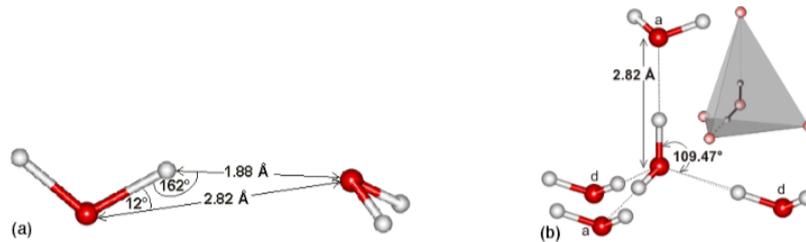
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Por que estudamos a água?

A água exibe propriedades físicas e termodinâmicas peculiares que a diferenciam da maioria das substâncias, conhecidas como anomalias da água. Essas anomalias incluem a densidade máxima a 4°C , a expansão ao congelar, alta capacidade calorífica, comportamento de difusão não usual sob condições de alta pressão, dentre outras 68 anomalias identificadas (Barbosa, 2015). Tais propriedades têm sido extensivamente estudadas, pois estão intimamente relacionadas à estrutura molecular da água e às interações hidrogênio-hidrogênio, que formam redes tetraédricas dinâmicas. Uma hipótese amplamente debatida é a existência de uma linha de coexistência entre duas fases líquidas distintas da água (líquido-líquido, LLPT) em altas pressões e baixas temperaturas, o que explicaria o comportamento anômalo a partir de uma perspectiva termodinâmica (Sciortino; La nave; Tartaglia, 2003). Estudos experimentais e computacionais têm avançado nesse campo, mas limitações em ambas as abordagens mantêm esse cenário como objeto de intenso debate científico (Urbic, 2016). As moléculas de água são constituídas por dois átomos de hidrogênio ligados covalentemente a um átomo de oxigênio. São pequenas, com diâmetro molecular de aproximadamente $2,75$, e possuem uma geometria angular, com ângulo H-O-H em torno de $104,5^{\circ}$. Duas moléculas de água podem se atrair por ligações de hidrogênio quando estão orientadas adequadamente e a uma distância específica. A distância H \cdots O entre moléculas vizinhas é cerca de $1,88$, e o ângulo O-H \cdots O é aproximadamente 162° , como mostrado na figura 1.

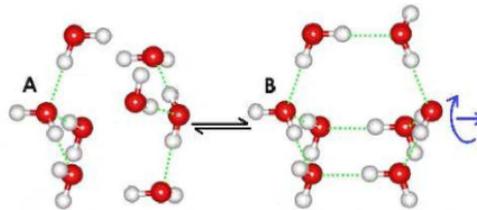
A energia dessas ligações é em torno de 23kJ/mol , quase cinco vezes maior que a energia térmica em temperatura ambiente. Essas ligações são responsáveis por propriedades exóticas da água, como seus altos pontos de fusão e ebulição. Devido à direção preferencial dessas ligações, o número de primeiros vizinhos é reduzido. A água tem, em média, quatro vizinhos, bem menos que líquidos simples. Quando forma ligações de hidrogênio com quatro vizinhos, cria-se uma estrutura aproximadamente tetraédrica (Figura 1(b)).

Figura 1 – Estrutura da água



a) Ligações de hidrogênio entre duas moléculas de água. (b) Estrutura tetraédrica. (Oliveira; Netz; Colla; Barbosa, 2006a).

Figura 2 – Influência das formações de pontes de hidrogênio na estrutura



(A) Estruturas densas em altas temperaturas. (B) Estruturas ordenadas e menos densas em baixas temperaturas. As ligações de hidrogênio (linhas tracejadas) são fundamentais para a estabilidade dessas configurações. Imagem retirada de (Oliveira; Netz; Colla; Barbosa, 2006a).

Um agrupamento de quatro moléculas, chamado tetrâmero, pode interagir com outro formando estruturas mais complexas, como os octâmeros bicíclicos. A Figura 2 ilustra duas configurações possíveis. Na configuração A, os tetrâmeros interagem via forças de van der Waals, formando uma estrutura mais densa. Já na configuração B, formam ligações de hidrogênio, resultando em uma estrutura mais ordenada e menos densa. A competição entre essas duas escalas pode ser modelada por um potencial de duas escalas 2, onde uma favorece a configuração A e a outra favorece a configuração B.

2.1.1 As anomalias

A água é um dos compostos mais abundantes e essenciais na Terra, desempenhando um papel central nos sistemas naturais e em todos os organismos vivos. Sua importância transcende disciplinas científicas, sendo objeto de estudo em áreas como biologia, química, física e ciência de materiais (Ball, 2017; Giovambattista; Rosky; Debenedetti, 2012; Shi; Tanaka, 2020; Accordino; Malaspina; Rodríguez fris; Alarcón; Appignanesi, 2012; Fernández; Scott, 2003; Qvist; Davidovic; Hamelberg; Halle, 2008; Kulp; Kulp; Pompliano; Guarnieri, 2011; Schulz; Frechero; Appignanesi; Fernández, 2010; Accordino; Malaspina; Rodríguez fris; Appignanesi, 2011; Accordino; Oca; Rodríguez fris; Appignanesi, 2015). Apesar de ser tão familiar no cotidiano, a água continua sendo uma das substâncias mais intrigantes e desafiadoras de compreender

completamente. Essa complexidade tem raízes em sua estrutura molecular única. A geometria da água confere à molécula uma polaridade significativa, permitindo a formação de ligações de hidrogênio (Eisenberg; Kauzmann, 2005). Essas interações, que são mais intensas do que forças dipolo-dipolo convencionais, mas mais fracas do que ligações covalentes, possibilitam que cada molécula de água se conecte a até quatro moléculas vizinhas, criando uma rede altamente coesa. Essa rede é dinâmica, rompendo-se e reformando-se continuamente, o que influencia diretamente as propriedades únicas da substância.

Entre suas muitas peculiaridades, a água apresenta uma série de anomalias que a tornam notável (Stanley; Kumar; Xu; Yan; Mazza; Buldyrev; Chen; Mallamace, 2007; Debenedetti, 2003; Sciortino; Saika-voivod; Poole, 2011; Nilsson; Pettersson, 2011; Stern; Seidl-nigsch; Loerting, 2019; Kim et al., 2020; Biddle; Singh; Sparano; Ricci; González; Valeriani; Abascal; Debenedetti; Anisimov; Caupin, 2017; Debenedetti; Sciortino; Zerze, 2020). Uma das mais conhecidas é sua expansão ao solidificar, o que faz com que o gelo flutue sobre a água líquida devido à sua menor densidade. Lembrando que a água líquida atinge sua densidade máxima a 4°C sob pressão atmosférica (Figura 3), comportamento que também é incomum. Em baixas temperaturas, exibe compressibilidade inversa, tornando-se mais compressível conforme é resfriada, e, sob altas pressões, sua fluidez aumenta, contrariando a tendência de substâncias comuns. Essas propriedades estão intimamente ligadas à capacidade da água de formar ligações de hidrogênio (Pauling, 1960), o que confere características estruturais e dinâmicas únicas. Atualmente, são conhecidos 72 (Gavazzoni, 2013) comportamentos anômalos da água.

Figura 3 – Influência das formações de pontes de hidrogênio na estrutura

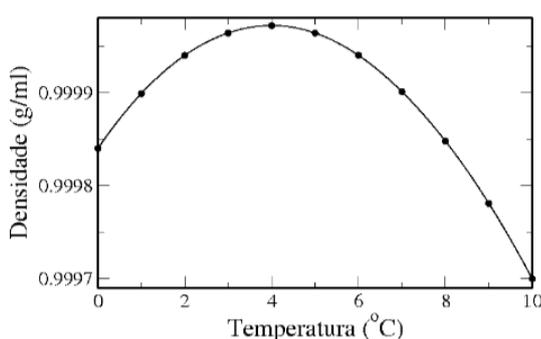
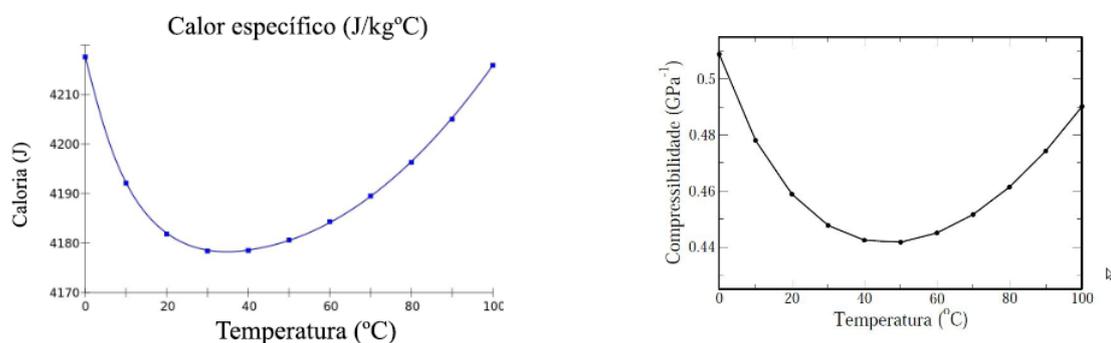


Gráfico experimental da densidade em função da temperatura a pressão constante $P = 1 \text{ atm}$ (Kell, 1975).

Essas anomalias estruturais (como por exemplo a anomalia do gelo ser menos denso que água líquida, anomalia da TMD 3) são explicadas pela competição entre as escalas mencionadas anteriormente. Em temperaturas baixas, as moléculas formam todas as ligações de hidrogênio, criando a estrutura menos densa B 2. Com o

aumento da temperatura, algumas ligações se rompem, permitindo que os tetrâmeros se aproximem, formando a estrutura mais densa A 2. Esse processo explica o comportamento não monotônico da densidade com a temperatura 3. Outras anomalias incluem a compressibilidade isotérmica e o calor específico. Em líquidos normais, a compressibilidade diminui com a redução da temperatura. Na água, observa-se um mínimo em $45,6^{\circ}\text{C}$, após o qual ela aumenta conforme a temperatura diminui (Figura 4). Isso ocorre devido à formação de aglomerados moleculares com ligações de hidrogênio, que tornam o volume local maior que a média global.

Figura 4 – Anomalia na TMD



Gráficos experimentais para (a) Calor específico contra temperatura e (b) Compressibilidade isotérmica contra temperatura . Adaptada de:(Kell, 1975).

O calor específico também se comporta de maneira incomum, atingindo um mínimo em 36°C antes de aumentar rapidamente à medida que a água é resfriada (Figura 4). Esse aumento está relacionado à formação de estruturas mais abertas e ordenadas, reduzindo a entropia local em relação à global.

Outra anomalia interessante é o coeficiente de difusão translacional. Em líquidos normais, a difusão diminui com o aumento da densidade. Na água, existe uma região onde a difusão aumenta com a densidade, com máximos e mínimos que delimitam o comportamento anômalo (Figura 5,6) (Netz; Starr; Stanley; Barbosa, 2001; Errington; Debenedetti, 2001; Oliveira; Netz; Colla; Barbosa, 2006a). A relevância científica da água vai além de suas propriedades físicas. No campo da biologia, ela desempenha papel essencial na estabilidade de proteínas e membranas celulares (Pace; Fu; Fryar; Landua; Trevino; Schell; Thurlkill; Iimura; Scholtz; Gajiwala; Sevcik; Urbániková; Myers; Takano; Hebert; Shirley; Grimsley, 2014; Bertalan; Lešnik; Bren; Bondar, 2020), além de mediar inúmeros processos bioquímicos. Na química, sua eficiência como solvente é crucial para reações catalíticas e processos de solvatação (Farnesi camellone; Marx, 2013; Neto, 2010). Já na ciência de materiais, as características da água inspiram o desenvolvimento de novas tecnologias, como sistemas de transporte térmico (Hussien; Abdullah; Al-nimr; Md yusop; Nuntadusi; Elnaggar, 2016) e eletrólitos para baterias (Xie; Wang; Xu; Li; Fu; Li, 2024). Mesmo com os

Figura 5 – Anomalia da difusão (dados experimentais)

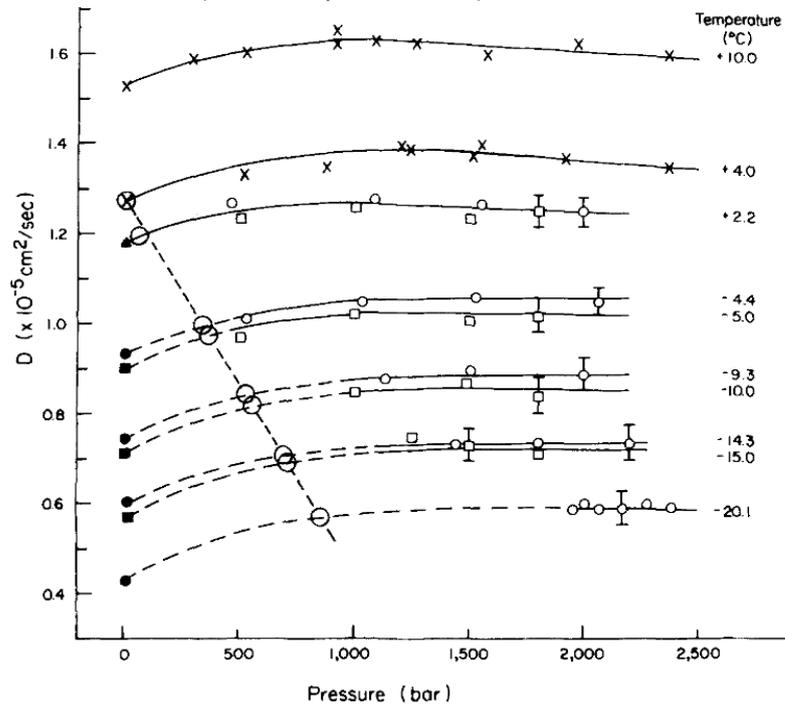


Gráfico experimental da difusão (eixo y) em função da pressão (em bar, no eixo x) para temperaturas fixas (Angell; Finch; Bach, 1976).

Figura 6 – Anomalia da difusão (dados computacionais)

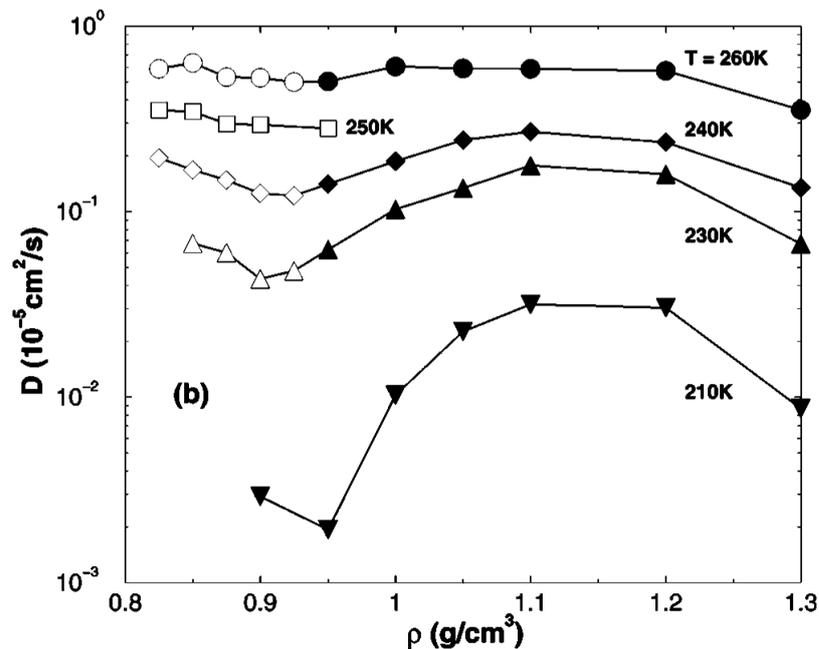


Gráfico computacional da difusão em função da densidade para temperaturas fixas (Modelo SPC/E) (Netz; Starr; Stanley; Barbosa, 2001).

avanços no entendimento de sua estrutura e comportamento, a água continua a surpreender cientistas, desafiando teorias estabelecidas e inspirando novas abordagens para estudar interações moleculares e dinâmicas em sistemas líquidos e sólidos. Sua

complexidade não é apenas um desafio científico, mas também uma fonte inesgotável de descobertas e aplicações.

2.1.2 Fases da água

A água pode existir em diferentes estados de agregação: líquido, sólido e gasoso. Essas fases podem ser compreendidas em diagramas pressão contra temperatura 7, que representam os domínios de estabilidade de cada fase e as condições em que duas ou mais fases coexistem em equilíbrio (STRUCTURE AND PROPERTIES OF WATER IN ITS VARIOUS STATES, 2019). Tais diagramas também delineiam as chamadas linhas de transição de fase, que indicam as condições específicas para mudanças de estado, baseadas nas propriedades termodinâmicas do sistema (Eisenberg; Kauzmann, 2005; Bielska; Havey; Scace; Lisak; Harvey; Hodges, 2013; Petrenko; Whitworth, 1999; Yen; Chi, 2015; Mercury; Vieillard; Tardy, 2001; Salzmänn; Radaelli; Mayer; Finney, 2009; Goncharov; Goldman; Fried; Crowhurst; Kuo; Mundy; Zaug, 2005; Goncharov; Sanloup; Goldman; Crowhurst; Bastea; Howard; Fried; Guignot; Mezouar; Meng, 2009). No diagrama 7 temos no eixo y a pressão em escala logarítmica (a esquerda em Pa e na direita em Bar), e no eixo x temos a temperatura, nas escalas K (acima) e $^{\circ}C$ (abaixo). A região do canto inferior direito delimita o espaço onde a água se encontra em fase gasosa, e logo acima na região central observamos uma linha que indica a transição de sólido para líquido. A região central-direita, contém a maior região onde a água se encontra em estado líquido, do ponto triplo até a linha de Widom e de pressões em torno de $1kPa-10GPa$. Note que a partir da linha de Widom (WL no gráfico, região pontilhada), depois do ponto crítico, vemos uma região de fluido super crítico, onde é difícil distinguir o que está em estado gasoso ou líquido. Para as regiões a temperaturas inferiores ao ponto crítico e logo acima da linha que delimita a transição sólido-gás observamos diferentes fases sólidas da água. As fases sólidas estão caracterizadas por algarismos romanos. A fase I_h é o gelo comum, e o h indica uma formação cristalina hexagonal. À esquerda da linha tracejada, temos a fase metaestável I_c , uma variante do gelo comum que se organiza de forma cúbica. Em seguida temos II , uma estrutura romboédrica mais densa que o gelo I e que se forma a temperaturas abaixo de $-83^{\circ}C$ e pressões entre 300 e $500MPa$. A fase III possui uma estrutura tetragonal e é menos denso que o gelo II . Forma-se a temperaturas entre $-20^{\circ}C$ e $-45^{\circ}C$ e pressões de 280 a $400 MPa$. O gelo IV é metastável e tem uma estrutura romboédrica. Foi observada em condições laboratoriais específicas e não ocorre naturalmente. Para o gelo V vemos uma estrutura monoclinica, forma-se a temperaturas entre $-20^{\circ}C$ e $-70^{\circ}C$ e pressões de 500 a $630MPa$. A fase VI possui uma estrutura tetragonal e forma-se a temperaturas abaixo de $0^{\circ}C$ e pressões entre $600MPa$ e $1,1GPa$. O caso do gelo VII é de uma estrutura cúbica e é encontrado em pressões acima de $2GPa$. É caracterizado por uma alta densidade e pode existir em

temperaturas elevadas. Para o estado *VIII* observamos uma forma protonicamente ordenada derivada do estado *VII*, com estrutura tetragonal, formada a temperaturas baixas e pressões acima de 2GPa . A fase *XI* se divide na parte ortorrômbica (em baixas temperaturas, menores que -200°C , e com pressão variada de 1Pa até 100MPa) e na parte hexagonal, que pode ser encontrada no extremo superior do gráfico para altas pressões e em todo espectro de temperaturas avaliadas no diagrama. Existem outras fases sólidas que não foram consideradas no diagrama e pesquisadores continuam tentando explorar os estados da água (estado LDA e HDA aparecem na figura 10). Por fim, observamos uma linha vermelha para a pressão constante de 1bar (nas condições comuns de pressão do cotidiano, aproximadamente 1atm) onde podemos observar a temperatura de fusão T_f e a temperatura de ebulição T_b .

Figura 7 – Diagrama de fases da água

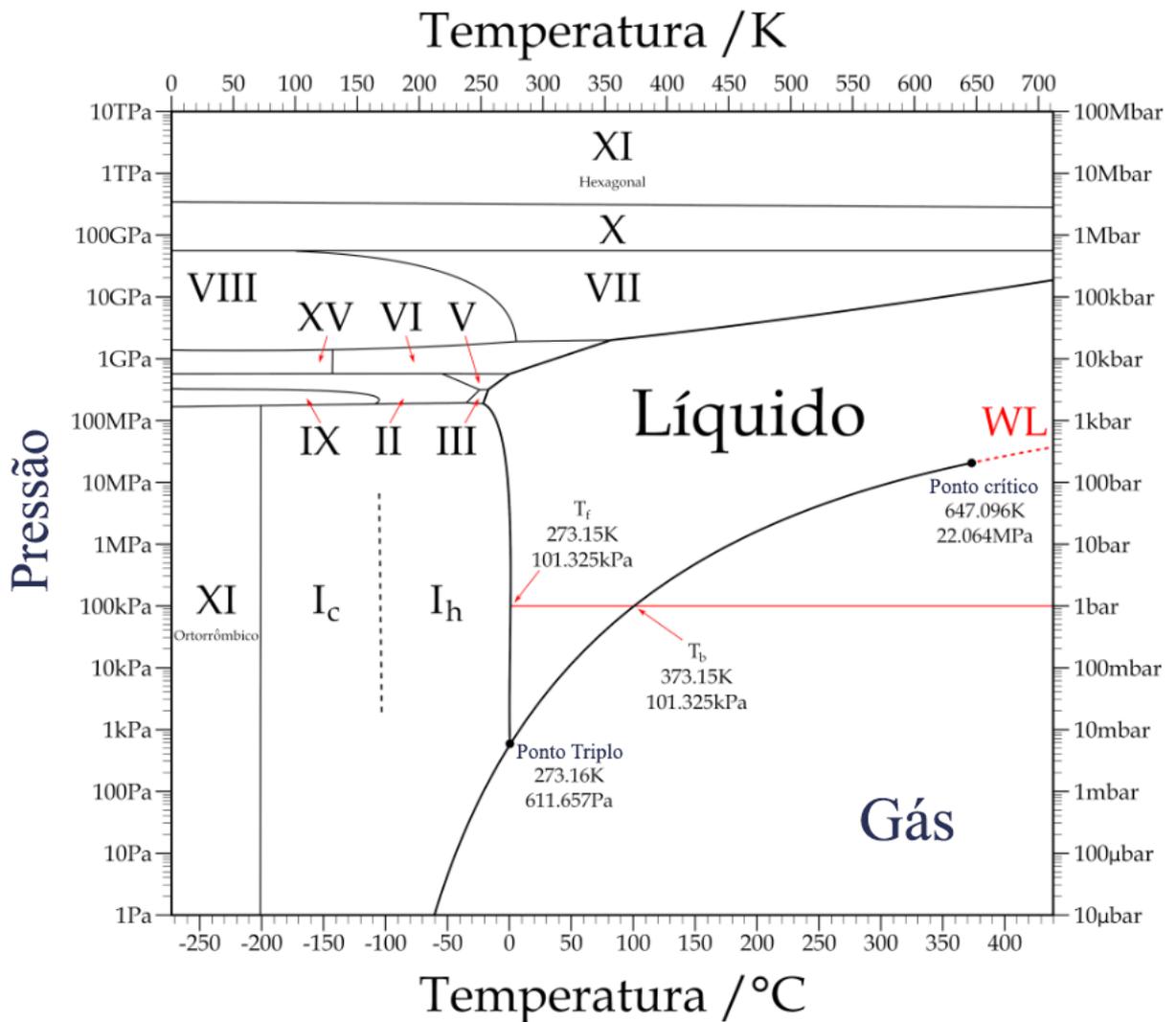


Diagrama de fases para a pressão e temperatura (em diferentes escalas. Adaptado de (STRUCTURE AND PROPERTIES OF WATER IN ITS VARIOUS STATES, 2019))

As transições de fase, de acordo com a classificação de Ehrenfest tem dois tipos

principais. As transições de primeira ordem, como fusão, vaporização e sublimação, apresentam descontinuidades nas primeiras derivadas da energia livre (para exemplificar, usaremos energia livre de Gibbs, porém a escolha depende do sistema que será utilizado). Essas derivadas incluem a entropia, definida por:

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,N} ; \quad (1)$$

e a pressão:

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,N} . \quad (2)$$

Essas relações são ilustradas de maneira esquemática na Figura 8, que representa a energia livre, suas primeiras derivadas, entalpia, entropia e volume, e as segundas derivadas, como o calor específico C_p , a compressibilidade isotérmica κ_T e o coeficiente de dilatação térmica α_P , todas em função da magnitude de controle, como a temperatura (FIRST-ORDER PHASE TRANSITIONS, 2003).

Nas transições de primeira ordem, há descontinuidades evidentes nas primeiras derivadas da energia livre, como uma mudança abrupta no volume molar ou na entropia, que reflete diretamente os fenômenos associados, como fusão ou vaporização. Já nas transições de segunda ordem, essas descontinuidades desaparecem, mas as segundas derivadas podem divergir, indicando uma mudança mais gradual, porém igualmente significativa, nas propriedades do sistema.

Nessas transições, mudanças abruptas ocorrem, como a liberação ou absorção de calor latente, resultando em alterações macroscópicas das propriedades do sistema. Por outro lado, nas transições de segunda ordem, as primeiras derivadas permanecem contínuas, mas as segundas derivadas, como o calor específico e a compressibilidade isotérmica, apresentam descontinuidades ou divergências (Fisher; Milton, 1986). Essa classificação, originalmente proposta por Ehrenfest e refinada por Fisher, trouxe maior precisão ao incluir fenômenos como divergências, que não eram adequadamente descritos na abordagem inicial. No caso da água, as transições de fase de primeira ordem (como aquelas entre gelo e água líquida, água líquida e vapor, ou gelo e vapor) são de particular interesse. Essas transições são caracterizadas por mudanças significativas nas propriedades do sistema, refletindo as descontinuidades descritas anteriormente (Debenedetti, 1996). Por exemplo, durante a fusão, a entropia aumenta abruptamente devido à quebra das interações ordenadas entre as moléculas no estado sólido, enquanto o volume molar também muda de forma significativa. Essas transições não são apenas fundamentais para a compreensão teórica de processos termodinâmicos, mas também possuem implicações práticas. O estudo das mudanças de fase da água é essencial em áreas como climatologia, onde a formação de gelo e a vaporização

A resistência de uma fase a essas flutuações é avaliada através do comportamento do potencial químico, ou, de forma equivalente, da energia livre de Gibbs, em relação às variáveis termodinâmicas como volume, temperatura ou pressão. A estabilidade é determinada pela concavidade dessa função: se a segunda derivada em relação à variável de interesse for positiva, a fase tende ao equilíbrio, contrabalançando as flutuações; caso seja negativa, qualquer perturbação ampliará a instabilidade. Essa análise pode ser expressa matematicamente como:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial V^2} \Big|_{T,P} = 0. \quad (3)$$

Os pontos que satisfazem essa equação (2.3) definem a curva spinodal, que determina o limite entre as regiões de estabilidade e instabilidade no diagrama de pressão contra volume. Esse gráfico, quando combinado com a curva de coexistência de fases (também conhecida como binodal), evidencia as diferentes regiões termodinâmicas do sistema, conforme ilustrado na Figura 8. No contexto dessas curvas, a compressibilidade isotérmica κ_T é uma propriedade relevante, sendo definida como:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_T. \quad (4)$$

Quando κ_T (2.4) assume valores negativos, a fase é instável, já que a variação do volume em resposta à pressão apresenta um comportamento contrário ao esperado para sistemas estáveis. A definição da energia livre é feita a partir do *ensemble* utilizado. No nosso caso utilizamos um NVT, logo a energia livre de Helmholtz $F = U - TS$ é a apropriada. As derivadas são obtidas da forma diferencial $dF = -SdT - pdV$, de forma análoga a explicação anterior 2. A entropia se torna $S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}$, ao invés do volume, o parâmetro é a pressão $P = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}$. No lugar da compressibilidade isotérmica κ_T temos a partir da energia livre de Helmholtz a compressibilidade adiabática κ_s

A figura 9 mostra a facilidade que um estado metaestável (1) tem de passar para um estado instável (2), que por sua vez pode facilmente passar para um estado estável (3). Em geral, requer pouca energia para passar de um estado metaestável para um estado instável, e menos ainda para passar do instável para um estável.

Um exemplo notável de fase metaestável é a água líquida sob condições extremas. A água pode existir em estado líquido abaixo de $0^\circ C$ (abaixo do ponto de fusão) e acima de $100^\circ C$ (acima do ponto de ebulição), sob pressão atmosférica (Binder; Kob, 2011). Esses estados metaestáveis são conhecidos como água super-resfriada e água superaquecida, respectivamente, com limites experimentais que se estendem de temperaturas inferiores a $-41^\circ C$ (Mossop, 1955) até valores superiores a $279^\circ C$ (Apfel, 1972). No estado metaestável, o sistema encontra-se em um mínimo de energia potencial, acima do estado estável correspondente. Esse estado é uma espécie

Figura 9 – Relação entre meta-estabilidade, instabilidade e estabilidade

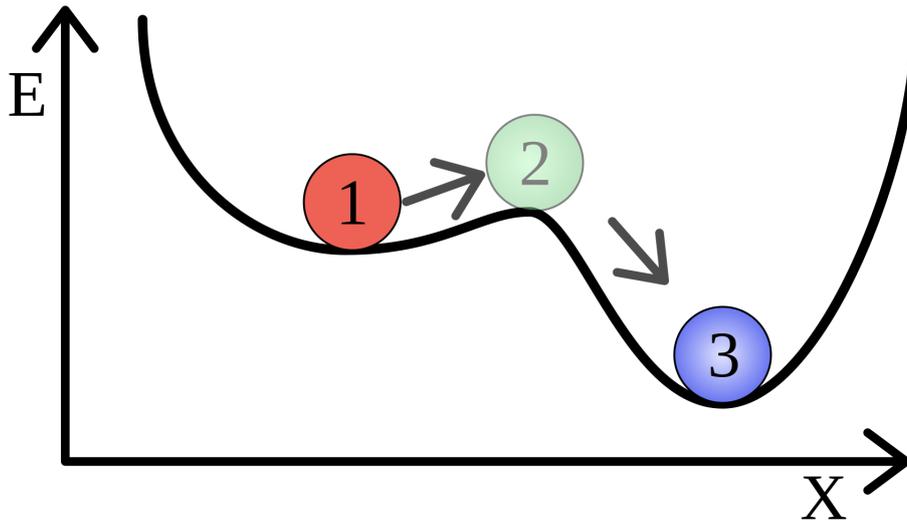


Diagrama de Posição x Energia, ilustrando a relação entre estados estáveis, meta-estáveis, e instáveis.

de trava energética temporária, da qual o sistema pode escapar devido a flutuações, mas que apresenta uma duração significativa antes de atingir o estado termodinâmico mais estável (Debenedetti; Stillinger, 2001)(Stillinger, 1990). Neste trabalho, o foco recai sobre a água super-resfriada, cuja análise é particularmente interessante, pois suas anomalias se intensificam com a redução da temperatura.

2.1.4 Terra de ninguém

Conforme discutido anteriormente, na região da água super-resfriada destacam-se duas temperaturas de particular interesse: a temperatura de nucleação homogênea do gelo T_H , que corresponde a aproximadamente 232 K à pressão atmosférica, e a temperatura de cristalização do gelo amorfo T_X , em torno de 160 K à mesma pressão (Gallo; Amann-winkel; Angell; Anisimov; Caupin; Chakravarty; Lascaris; Loerting; Pagniotopoulos; Russo; Sellberg; Stanley; Tanaka; Vega; Xu; Pettersson, 2016). Essas temperaturas representam limites significativos para a experimentação, pois, no intervalo entre elas, a nucleação do gelo ocorre em taxas tão elevadas que torna inviável a realização de medições significativas com as técnicas convencionais. Na Figura 10, apresenta-se um diagrama de fases semelhante ao da Figura 7, mas destacando os domínios das fases metaestáveis (quando presentes) em vez das fases estáveis. Nesse diagrama, a região experimentalmente inacessível, conhecida como terra de ninguém (*No man's land*), é marcada e contém apenas gelo cristalino. A linha T_H representa o limite de cristalização homogênea, enquanto T_X define o limite de cristalização do gelo amorfo.

A Figura 10, adaptada de (Gallo; Amann-winkel; Angell; Anisimov; Caupin; Chakra-

Figura 10 – Diagrama de fases e a terra de ninguém

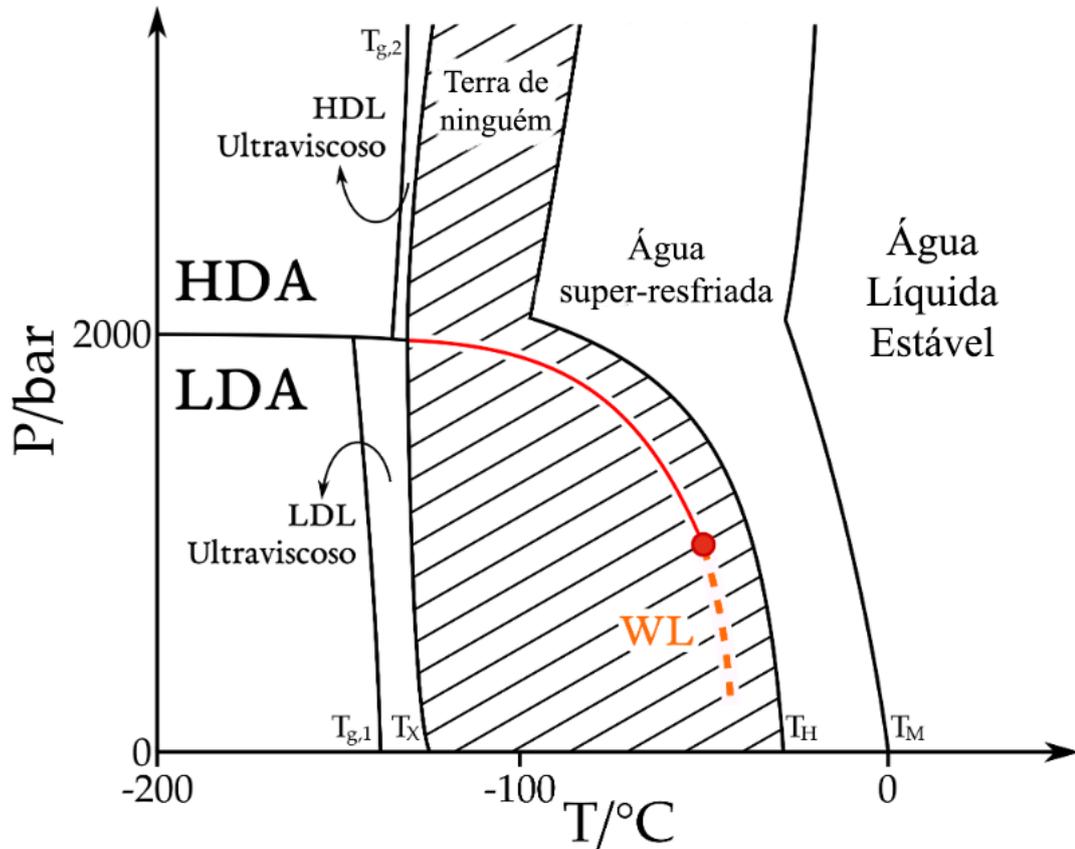


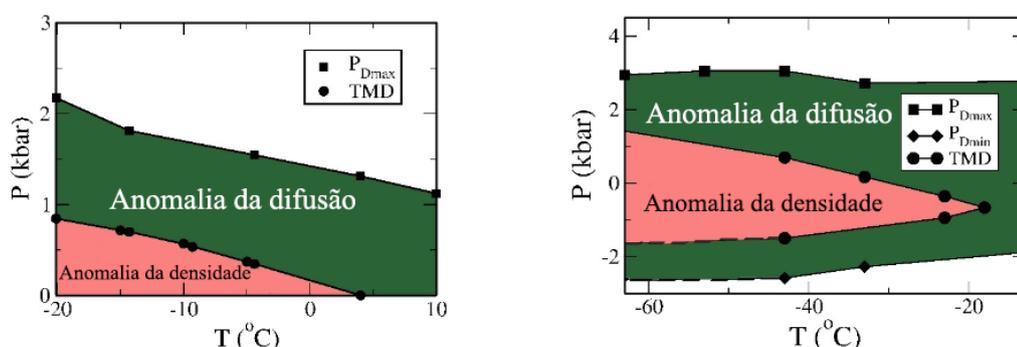
Diagrama de fases da água não cristalina

varty; Lascaris; Loerting; Panagiotopoulos; Russo; Sellberg; Stanley; Tanaka; Vega; Xu; Pettersson, 2016), sintetiza essas informações, ilustrando as inter-relações entre as fases não cristalinas da água, seus estados metaestáveis e os limites que definem sua acessibilidade experimental. Além disso, são indicados os domínios dos líquidos ultraviscosos, classificados como de baixa densidade *LDL* e de alta densidade *HDL*. Essas fases líquidas ocorrem porque o tempo de relaxação microscópica é menor do que a escala temporal necessária para transformações de fase, caracterizando-as como metaestáveis (Lemke; Handle; Plaga; Stern; Seidl; Fuentes-landete; Amannwinkel; Köster; Gainaru; Loerting; Böhmer, 2017). Abaixo dessas regiões estão as faixas de pressão e temperatura de estabilidade dos vidros amorfos de baixa *LDA* e alta densidade *HDA*. Essas fases são separadas das regiões de líquidos ultraviscosos pelas linhas de transição vítrea $T_{g,1}$ e $T_{g,2}$, enquanto a separação entre *LDA* e *HDA* é descrita por uma linha de transição de fase de primeira ordem (Gallo; Amannwinkel; Angell; Anisimov; Caupin; Chakravarty; Lascaris; Loerting; Panagiotopoulos; Russo; Sellberg; Stanley; Tanaka; Vega; Xu; Pettersson, 2016).

2.1.5 Hipótese do segundo ponto crítico

Desde a década de 1980, múltiplas propostas foram elaboradas para explicar as anomalias da água introduzidas na Seção 2.1.1. Dentre essas, destaca-se a hipótese do segundo ponto crítico, apresentada em 1992 (Poole; Sciortino; Essmann; Stanley, 1992). Nesse estudo, fundamentado em cálculos teóricos e simulações moleculares utilizando o modelo ST2 (um modelo de água de cinco pontos), sugeriu-se que as anomalias da água poderiam ser explicadas pela existência de um segundo ponto crítico. Diferentemente do ponto crítico clássico (associado ao fim da linha de coexistência entre gelo e vapor, a 374°C e 221 bar , conforme ilustrado na Figura 7, esse novo ponto crítico estaria localizado na região inacessível conhecida como “terra de ninguém”. Esse ponto, denominado ponto crítico líquido-líquido *LLCP*, corresponderia ao término da linha de coexistência entre duas fases líquidas distintas, uma de alta densidade (HDL) e outra de baixa densidade (LDL) 10 (Gallo; Bachler; Bove; Böhmer; Camisasca; Coronas; Corti; Almeida ribeiro; Koning; Franzese; Fuentes-landete; Gai-naru; Loerting; Oca; Poole; Rovere; Sciortino; Tonauer; Appignanesi, 2021). Outro modelo conhecido como SPC/E, foi capaz de reproduzir qualitativamente essas propriedades, corroborando dados experimentais e ampliando a compreensão do comportamento da água no diagrama de fases pressão-temperatura 11.

Figura 11 – Hierarquia de anomalias



Organização hierárquica das anomalias no diagrama de fases pressão contra temperatura para água. À direita temos o diagrama obtido experimentalmente e à esquerda o diagrama obtido em simulações computacionais para o modelo SPC/E. Adaptação a partir de (Netz; Starr; Stanley; Barbosa, 2001).

Embora a existência desse ponto crítico ainda não tenha sido confirmada experimentalmente, diversos autores o consideram o cenário mais provável, baseando-se em evidências computacionais (Amann-winkel; Kim; Giovambattista; Ladd parada; Späh; Perakis; Pathak; Yang; Eklund; Lane; You; Jeong; Lee; Eom; Kim; Park; Chun; Poole; Nilsson, 2023; Sciortino; Saika-voivod; Poole, 2011; Palmer j. c., 2014; Kesselring; Franzese; Buldyrev; Herrmann; Stanley, 2012) e dados experimentais (Mishima; Sumita, 2023; Espinosa; Abascal; Sedano; Sanz; Vega, 2023; Kim; Amann-winkel; Gi-

ambattista; Späh; Perakis; Pathak; Ladd parada; Yang; Mariedahl; Elklund; Lane; You; Jeong; Weston; Lee; Eom; Kim; Park; Chun; Nilsson, 2020; Stern; Seidl-nigsch; Loerting, 2019; Amann-winkel; Gainaru; Handle; Seidl; Nelson; Böhmer; Loerting, 2013; Taschin; Bartolini; Eramo; Righini; Torre, 2013; Walrafen, 1967), mesmo que esses últimos sejam inconclusivos. A proposta de uma transição de fase entre as duas fases líquidas, de primeira ordem, está diretamente associada ao fenômeno conhecido como polimorfismo da água. Esse conceito, por sua vez, é fundamentado na teoria dos dois estados, formulada em 1965 (Davis c. m.; Litovitz, 1965; ?). De acordo com essa teoria, a água pode ser entendida como uma mistura não ideal de dois estados interconvertíveis. Esses estados teriam propriedades opostas: um caracterizado por alta energia e alta entropia, e outro por baixa energia e baixa entropia. A proporção relativa desses estados seria governada por um equilíbrio termodinâmico, o qual determinaria as propriedades globais da mistura em função da temperatura do sistema. A linha de transição entre essas fases líquidas culminaria no *LLCP*, onde as flutuações das propriedades termodinâmicas associadas à segunda derivada da energia livre (como a compressibilidade isotérmica ou o calor específico isobárico, C_p) tenderiam a divergir. Além desse ponto crítico, a linha de transição contínua, conectando os pontos de pressão e temperatura nos quais as flutuações dessas propriedades atingem um máximo. Esse comportamento não implica descontinuidades, mas reflete um efeito residual da divergência do comprimento de correlação próximo ao *LLCP* (Pathria; Beale, 2011). Essa continuação é conhecida como linha de Widom (Stanley; Kumar; Xu; Yan; Mazza; Buldyrev; Chen; Mallamace, 2007). A linha de Widom pode ser investigada por meio de simulações moleculares. Por exemplo, utilizando modelos como o TIP4P/2005, é possível calcular as temperaturas associadas, para diferentes pressões, aos máximos nas flutuações da compressibilidade isotérmica (Abascal; Vega, 2010). Esses estudos fornecem uma base teórica valiosa para explorar o comportamento anômalo da água em condições extremas.

2.1.6 Modelagem das anomalias por potenciais de duas escalas

A modelagem de líquidos anômalos, como a água, tem sido conduzida por meio de potenciais simplificados que capturam os elementos essenciais do comportamento estrutural e termodinâmico. Modelos core-softened, caracterizados por um potencial efetivo com duas escalas de interação, têm se mostrado ferramentas poderosas. Esses potenciais introduzem uma interação repulsiva curta (core) e uma atração suave (softened), permitindo a representação de transições estruturais que suportam as anomalias observadas (Krekelberg; Mittal; Ganesan; Truskett, 2008; Gallo; Amann-winkel; Angell; Anisimov; Caupin; Chakravarty; Lascaris; Loerting; Panagiotopoulos; Russo; Sellberg; Stanley; Tanaka; Vega; Xu; Pettersson, 2016). O modelo de duas escalas reflete mudanças no ordenamento local, de configurações densas para ordenadas, o

que dá origem às anomalias na densidade, difusão e estrutura. Em sistemas moleculares mais complexos, como os dímeros, essas escalas podem ser adaptadas para explorar como interações adicionais alteram as propriedades emergentes (Oliveira; Netz; Colla; Barbosa, 2006a).

Os potenciais de duas escalas capturam duas distâncias preferenciais entre as partículas do fluido, representadas, em abordagem coarse-grained, como partículas únicas que modelam tetrâmeros de água. Esse método reduz a complexidade do sistema sem comprometer as propriedades fundamentais. Estudos (Oliveira; Netz; Colla; Barbosa, 2006a,b; Barraz ney m.; Salcedo; Barbosa, 2009; Silva; Salcedo; Oliveira; Barbosa, 2010) mostram que a interação entre escalas reproduz anomalias dinâmicas, termodinâmicas e estruturais da água. Além disso, tais potenciais sugerem que propriedades similares podem ser observadas em outros fluidos, ampliando seu uso.

2.1.7 Dímeros

Os dímeros têm sido objeto de estudo na dinâmica molecular (DM) desde os primórdios dessa área, devido à sua simplicidade estrutural e ao mesmo tempo à riqueza de comportamentos físicos que exibem. Um dímero é composto por duas partículas ligadas, frequentemente modeladas como esferas rígidas ou macias conectadas por forças elásticas ou interações rígidas, como molas harmônicas ou potenciais de Lennard-Jones modificados. Essa simplicidade permite que os dímeros sirvam como sistemas modelo para estudar fenômenos complexos, como transições de fase, propriedades de transporte e anomalias termodinâmicas (Dudalov; Fomin; Tsiok; Ryzhov, 2014).

As primeiras investigações envolvendo dímeros remontam aos estudos de gases moleculares simples, nos quais as moléculas eram representadas como dímeros rígidos ou flexíveis. Esses modelos eram úteis para explorar interações entre moléculas diatômicas, como H_2 , N_2 e O_2 , presentes em gases reais. A partir disso, os dímeros começaram a ser usados para estudar efeitos de anisotropia em potenciais intermoleculares e como protótipos de moléculas com graus de liberdade internos, como vibração e rotação (Allen; Tildesley, 2017). Nos últimos anos, os dímeros têm sido empregados em modelos que simulam líquidos moleculares, cristais e sistemas biomiméticos, testando não apenas fenômenos fundamentais, mas também novas técnicas computacionais, como métodos de integração numérica e algoritmos de Monte Carlo (Rapaport, 2004).

Atualmente, os dímeros são utilizados em uma ampla gama de aplicações científicas. Na física de líquidos, eles ajudam a investigar propriedades anômalas, como aquelas da água, e a entender transições de fase líquidas-líquidas, exploradas por potenciais de interação core-softened (Barbosa; Salcedo; Barbosa, 2013; Bordin; Krott; Barbosa, 2015; Oliveira; Neves; Gavazzoni; Paukowski; Netz; Barbosa, 2010; Gavaz-

zoni; Gonzatti; Pereira; Ramos; Netz; Barbosa, 2014; ?). Em materiais moleculares, dímeros servem como modelos para interações anisotrópicas, permitindo simulações de líquidos iônicos, redes supramoleculares e dispositivos avançados. Além disso, na biologia computacional, dímeros aproximam interações em proteínas e ácidos nucleicos, ajudando a entender processos como dobramento proteico e a estabilidade de pares de bases no DNA. Na física de partículas ativas, dímeros auto-propelidos fornecem novas perspectivas sobre o movimento coletivo de partículas fora do equilíbrio, aplicados em contextos biológicos e nanotecnológicos.

Com a crescente integração de técnicas como aprendizado de máquina à dinâmica molecular, os dímeros estão emergindo como ferramentas essenciais para simplificar a complexidade de interações em sistemas maiores. Eles têm sido usados para treinar modelos computacionais que capturam comportamentos de sistemas macroscópicos a partir de interações microscópicas. Além disso, a simplicidade geométrica dos dímeros facilita a interpretação dos resultados e sua aplicação a sistemas mais complexos, tornando-os cruciais para avanços na ciência de materiais, biologia computacional e física de sistemas fora do equilíbrio.

2.2 Unidades Reduzidas

Nas simulações de Dinâmica Molecular (MD), a utilização de unidades reduzidas é amplamente vantajosa. Este procedimento permite expressar propriedades como densidade, pressão e temperatura em termos adimensionais, simplificando os cálculos e aumentando a universalidade dos resultados (Frenkel; Smit, 1996). Por exemplo, a densidade pode ser representada em unidades reduzidas como:

$$\rho^* = \rho\sigma^3, \quad (5)$$

onde σ é o diâmetro da partícula no modelo de Lennard-Jones. O tempo também pode ser reescrito em unidades reduzidas como:

$$t^* = t \left(\frac{\epsilon}{m\sigma^2} \right)^{1/2} \equiv t\tau, \quad (6)$$

onde $\tau = \left(\frac{\epsilon}{m\sigma^2} \right)^{1/2}$ é a unidade característica de tempo, ϵ é a profundidade do potencial de Lennard-Jones, e m é a massa da partícula. Para a temperatura, a relação em unidades reduzidas é:

$$T^* = \frac{Tk_B}{\epsilon}, \quad (7)$$

enquanto a pressão é dada por:

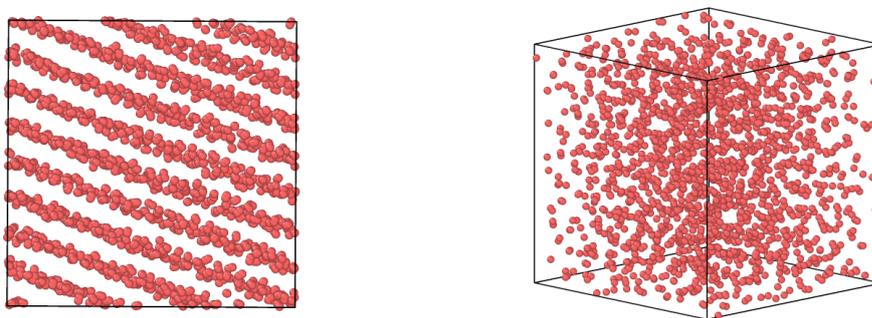
$$p^* = \frac{p\sigma^3}{\epsilon}. \quad (8)$$

Essas expressões tornam as simulações mais práticas, evitando complicações decorrentes de constantes físicas muito pequenas, como a constante de Boltzmann, e unidades muito grandes. Além disso, o uso de unidades reduzidas oferece uma vantagem significativa ao permitir que diferentes combinações de densidade ρ , temperatura T e parâmetros de Lennard-Jones (ϵ e σ) correspondam ao mesmo estado termodinâmico (Frenkel; Smit, 1996). Por exemplo, um sistema de Argônio líquido a $60K$ e densidade $840kg/m^3$ equivale, em unidades reduzidas, ao mesmo estado termodinâmico que o Xenônio a $112K$ e densidade $1617kg/m^3$. Em ambos os casos, a densidade e a temperatura reduzidas são $\rho^* = 0.5$ e $T^* = 0.5$, respectivamente. Essa universalidade confere flexibilidade ao método, permitindo a extrapolação de resultados entre diferentes sistemas. A partir deste ponto, omitiremos o símbolo $*$ nas propriedades calculadas, sem perda de generalidade.

3 METODOLOGIA

Para a modelagem computacional, optamos por simular os dímeros no *ensemble* canônico (NVT), que mantém fixos o número de partículas N , o volume V e a temperatura T do sistema. Nossas simulações foram feitas com 1000 dímeros ($N = 2000$ partículas), volumes de caixas cúbicas com lados fixos variando entre $L = 16$ e $L = 34$ (unidades reduzidas) e temperaturas variando de $T = 0,050$ e $T = 0,900$ (unidades reduzidas). O *software* utilizado para criar o modelo foi o LAMMPS (Plimpton, 1995). Cada dímero é composto por dois monômeros idênticos, cuja conexão é mantida por um potencial harmônico com constante elástica controlável, que mantém os monômeros oscilando em torno de uma posição de equilíbrio fixa. Buscamos entender o efeito da flexibilidade dos dímeros (diferentes constantes elásticas) nas propriedades dinâmicas, estruturais e termodinâmicas dos sistemas estudados. Atráves da dinâmica molecular, calculamos propriedades fundamentais do sistema, como energia, função de distribuição radial, entropia de excesso, entre outras. Nas próximas seções, discutiremos os fundamentos teóricos relacionados a cada tópico relevante ao desenvolvimento deste trabalho, assim como suas respectivas aplicações.

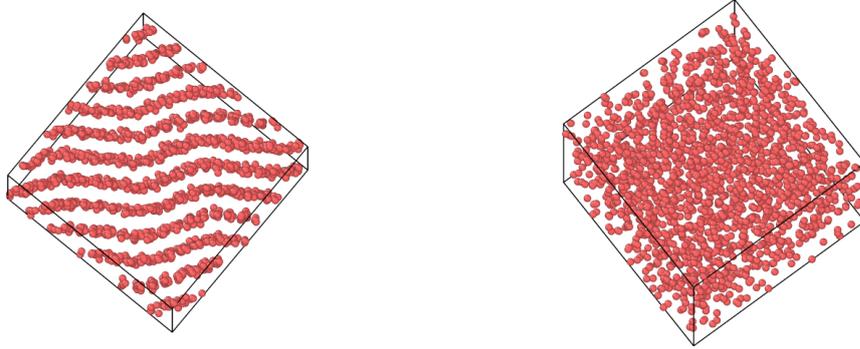
Figura 12 – Simulação com $k = 0,1$



Snapshot do sistema elaborado com o software Ovito, para simulações com valores de $k = 0,1$ e densidade $\rho = 0,291$. A figura da esquerda mostra o sistema em fase sólida, com $T = 0,17$, e a direita em fase líquida, com $T = 0,44$.

Os valores de densidade das figuras 12, 13, 14, 15 foram escolhidos de forma arbitrária, apenas para contextualizar visualmente o contraste entre fases sólida e lí-

Figura 13 – Simulação com $k = 1,0$



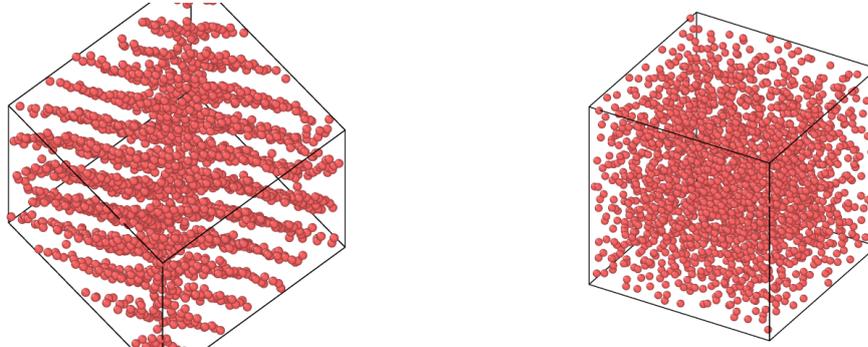
Snapshot do sistema para simulações com valores de $k = 1$ e densidade $\rho = 0,407$. A figura da esquerda mostra o sistema em fase sólida, com $T = 0,29$, e a direita em fase líquida, com $T = 0,44$.

Figura 14 – Simulação com $k = 10,0$



Snapshot do sistema para simulações com valores de $k = 10$ e densidade $\rho = 0,445$. A figura da esquerda mostra o sistema em fase sólida, com $T = 0,08$, e a direita em fase líquida, com $T = 0,44$.

Figura 15 – Sistema com $k = 100,0$



Snapshot do sistema para simulações com valores de $k = 100$ e densidade $\rho = 0,488$. A figura da esquerda mostra o sistema em fase sólida, com $T = 0,14$, e a direita em fase líquida, com $T = 0,44$.

quida para diferentes valores de k . Na figura 12 vemos à esquerda uma fase sólida ordenada onde os dímeros formaram planos fixos em um eixo, e à direita uma fase líquida. Para o caso da figura 13 aumentamos em dez vezes a rigidez, e observamos um comportamento muito semelhante, porém a densidade deste caso é um maior. Vemos que esse aumento da densidade influenciou diretamente na maneira em que os planos estão distribuídos, por estarem mais comprimidos não estão mais perfeitamente alinhados e o plano apresenta uma certa ondulação. O caso líquido continua semelhante, com a diferença que os dímeros estão um pouco mais próximas devido ao aumento da densidade (diminuição da caixa de simulação). Na figura 14 temos mais uma vez o aumento da rigidez k em dez vezes comparado ao último caso, e aqui em uma densidade ainda maior do que no último caso, observamos coexistência de duas fases sólidas, é possível ainda identificar a fase ordenada em planos, mas no centro podemos ver uma aglomeração amorfa. O comportamento líquido se mantém. Por fim, na figura 15 aumentamos a rigidez para $k = 100$ com o caso ilustrado da densidade de $\rho = 0,488$ sendo a maior densidade simulada. O comportamento da fase sólida aqui é idêntico ao da figura 14, podemos ver coexistência de duas fases sólidas, ordenado-amorfo na região central. A região líquida se mantém semelhante. Vale a pena ressaltar que não existe uma correlação direta entre o aparecimento da coexistência sólido ordenado-amorfo com o aumento de k e ρ , pois também foi possível identificar a coexistência em valores menores de k e ρ , e as escolhas dos *snapshots* vieram primariamente para fornecer uma perspectiva visual do nosso sistema.

3.1 Dinâmica Molecular

A dinâmica molecular (DM) é uma técnica computacional utilizada para simular e estudar o movimento de átomos e moléculas ao longo do tempo. Baseada em princípios da mecânica clássica, a DM utiliza as equações de movimento de Newton para calcular as trajetórias de cada partícula em um sistema, considerando forças internas e externas que agem sobre elas (Allen; Tildesley, 2017).

Em uma simulação de DM, em um instante de tempo inicial t_i a força que atua sobre a i -ésima partícula é descrita pela soma de forças que interagem diretamente com essa partícula. Lembrando que a aceleração \vec{a}_i é a segunda derivada da posição em relação ao tempo \vec{r}_i . A força resultante que atua sobre cada partícula deve se igualar ao potencial de interação entre essas partículas, de modo que:

$$\vec{F}_i = m\vec{r}_i = -\nabla U(\vec{r}_i). \quad (9)$$

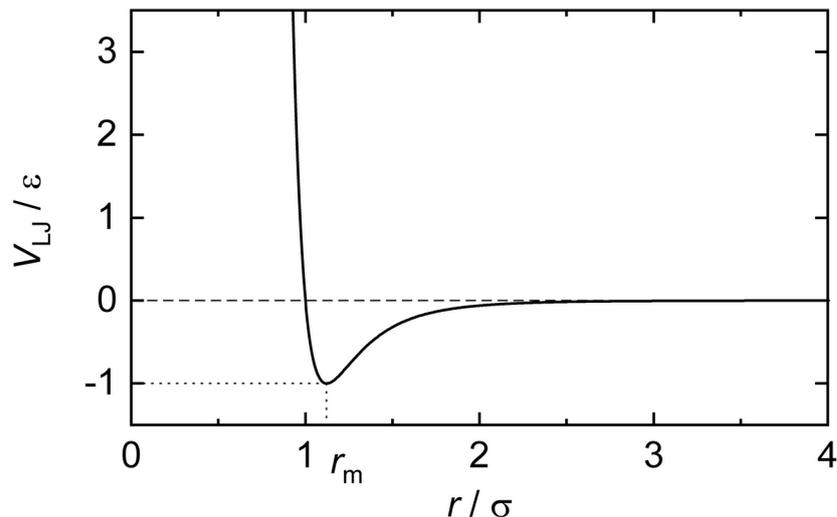
Em (Frenkel; Smit, 1996)(Allen; Tildesley, 2017), os autores abordam a dificuldade para calcular os forças atuantes em um sistema, associada ao problema de muitos corpos, onde o custo computacional aumenta significativamente com o número de par-

tículas no sistema, podendo beirar a impossibilidade devido à necessidade de calcular as interações entre todas as partículas. Para lidar com esse desafio, são implementadas aproximações que reduzem significativamente o número de cálculos necessários, como o uso de potenciais de curto alcance com raios de corte e métodos eficientes para calcular interações de longo alcance, como o somatório de Ewald para forças eletrostáticas. Além disso, os autores destacam a importância de algoritmos eficientes e da paralelização para tornar viáveis as simulações de sistemas de muitos corpos. No contexto deste trabalho, consideramos a aproximação de pares em um raio efetivo, onde o sistema simulado é isotrópico (o potencial tem as mesmas propriedades em todas as direções). Na aproximação de pares, assume-se que a energia potencial total do sistema pode ser escrita como a soma das energias potenciais das interações entre pares de partículas:

$$U(r_1, r_2, \dots, r_N) = \sum_{i < j} u(r_{ij}). \quad (10)$$

Aqui $u(r_{ij})$ é o potencial de interação das partículas i e j e $r_{ij} = |r_i - r_j|$ é a distância entre as partículas i e j . Essa forma assume despreza interações de três corpos ou superiores, o que simplifica os cálculos significativamente. O potencial de Lennard-Jones é um exemplo muito comum de potencial de pares utilizado na área de dinâmica molecular, e podemos ver na figura 16 que fica bem definido um raio efetivo, quando o potencial se torna nulo.

Figura 16 – Potencial Lennard-Jones



Energia potencial em função da distância entre as partículas. Adaptado de (Jones; Chapman, 1924)

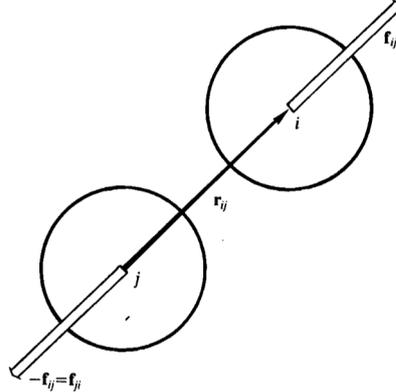
Logo, uma força entre duas partículas deve obedecer:

$$f_{ij} = -\nabla_{r_{ij}} v(r_{ij}) = -f_{ji}. \quad (11)$$

Aqui a força f_{ij} é o resultado do gradiente do potencial do sistema $v(r_{ij})$, que para

fins ilustrativos utilizaremos o potencial LJ (3.5), mas poderia ser qualquer potencial de pares. Consideramos aqui que a força é direcionada através do vetor interatômico $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ de acordo com a figura 17. Podemos descrever essa força entre pares como:

Figura 17 – Força entre partículas



Força resultante entre duas moléculas idênticas (Allen; Tildesley, 2017).

Podemos escrever a equação 11 como:

$$f_{ij} = -\frac{1}{r_{ij}} \left(\frac{dv(r_{ij})}{dr_{ij}} \right) r_{ij}. \quad (12)$$

Para uma exemplificar, temos o caso do potencial Lennard-Jones 16:

$$U_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (13)$$

Onde ϵ representa a profundidade do poço de potencial (mínima), e σ é o parâmetro de escala de distância, correspondendo aproximadamente ao diâmetro da partícula.

Logo, a força f_{ij} para o caso do potencial de Lennard-Jones 13:

$$f_{LJ}(r) = 24\epsilon \left[2 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \frac{1}{r}. \quad (14)$$

Escolhendo o potencial $U(\vec{r}_i)$, definimos as características do sistema e fazemos com que o modelo se assemelhe ao caso real que desejamos simular. Um potencial vai descrever as interações do sistema se as partículas apenas se atraem, se repelem ou se for uma mistura de ambos os casos. Em termos gerais, todas as forças presentes em uma simulação de DM devem obedecer a relação:

$$m \frac{d\vec{r}_i}{dt} = -\frac{dU(\vec{r}_i)}{d\vec{r}_i}. \quad (15)$$

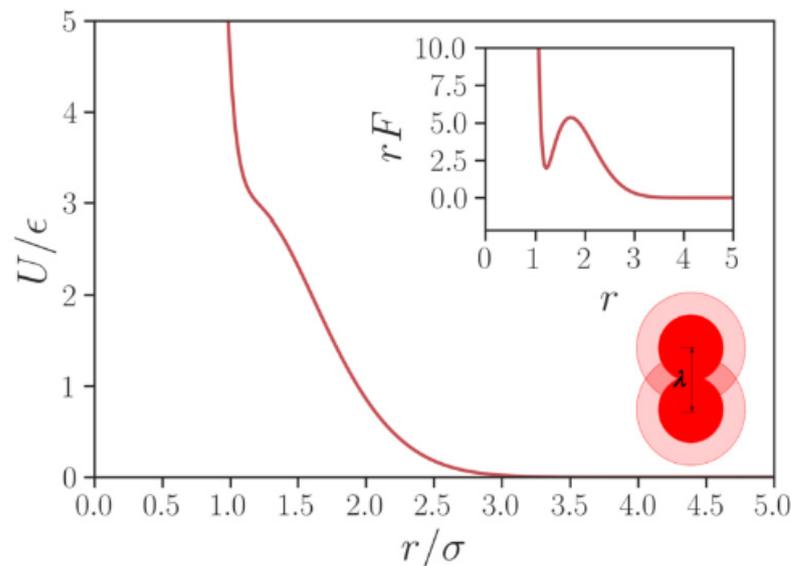
3.2 Potencial de interação interpartícula

As interações entre as partículas do sistema foram modeladas usando um potencial de caroço amolecido, que combina um termo de Lennard-Jones e um termo gaussiano, como segue:

$$U_{cs}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + u_0 \exp \left[-\frac{1}{c_0^2} \left(\frac{r - r_0}{\sigma} \right)^2 \right]. \quad (16)$$

Nesta equação, ϵ representa a profundidade do poço de energia de Lennard Jones, σ é o diâmetro das partículas, r é a distância entre as partículas, u_0 é a amplitude da parte gaussiana, r_0 é a posição do mínimo gaussiano, e c_0 é a largura da função gaussiana. A Figura 18 é um esboço do potencial de interação entre as partículas para o seguintes parâmetros: $r_0/\sigma = 0,7$, $u_0 = 5$ e $c_0 = 1$.

Figura 18 – Potencial utilizado



Energia potencial em função da distância entre as partículas. Também destacamos a força de interação em função da separação das partículas. (Oliveira; Netz; Colla; Barbosa, 2006a)

Esse potencial é uma modificação do potencial de Lennard-Jones clássico, com o termo gaussiano adicionando uma repulsão suave de longo alcance, permitindo a modelagem de interações mais complexas entre partículas que exibem comportamentos anômalos, como observado em líquidos com propriedades semelhantes às da água, proposto por (Oliveira; Netz; Colla; Barbosa, 2006a). Potenciais tipo rampa já foram amplamente empregados nos trabalhos iniciais de Jagla (Jagla, 1999, 2001) para entender fluidos com anomalias tipo-água e polimorfismo.

Além disso, a ligação elástica entre as duas partículas do dímero foi descrita por um potencial harmônico:

$$U_k(r) = \frac{1}{2}k(r - r_0)^2, \quad (17)$$

onde r_0 é a distância de equilíbrio entre as partículas do dímero e k é a constante elástica que define a rigidez da ligação. Essa elasticidade permite que a distância entre as partículas flutue em torno de r_0 , introduzindo um grau de liberdade adicional ao sistema, fundamental para o estudo das propriedades termodinâmicas, dinâmicas e estruturais. Neste trabalho, $k = 0, 1, 1, 0, 10, 0$ e $100, 0$ e $r_0 = \sigma$.

As simulações foram realizadas com um total de 1000 dímeros e a temperatura foi controlada utilizando o termostato de Nosé-Hoover. O sistema foi equilibrado ao longo de 10^6 passos de simulação e os dados foram coletados nos 10^6 passos subsequentes.

Depois de definir o potencial de interação, o primeiro passo para se iniciar uma simulação de DM é determinar a posição e a velocidade inicial de cada partícula do sistema no instante inicial $t = 0$. As posições iniciais podem ser atribuídas de modo semi-aleatório usando *seeds* no algoritmo de preferência, ou atribuídas de uma maneira pré-determinada como em uma distribuição em rede. De maneira semelhante, as velocidades podem ser definidas a partir de uma distribuição gaussiana ou uniforme (Kaplan, 2006). Em nossas simulações, para cada densidade, usamos uma configuração aleatória para as posições e velocidades da temperatura mais alta. Para as temperaturas subsequentes, os sistemas foram iniciados com a configuração final da temperatura anterior, de forma a garantir que as simulações estivessem bem equilibradas.

3.3 Algoritmo de Verlet

A partir do instante inicial, realizamos uma integração das equações de força de cada partícula, em pequenos intervalos de tempo. Um dos métodos mais utilizados para essa integração é o algoritmo de Verlet, que relaciona a posição de uma partícula em $t + \delta t$ com as posições em t e $t - \delta t$ (Verlet, 1967).

Usando séries de Taylor, expandimos a função $r(t)$ no intervalo $t \pm \delta t$, o que resulta em:

$$r(t + \delta t) = r(t) + \dot{r}(t)\delta t + \ddot{r}(t)\frac{\delta t^2}{2!} + O(\delta t^3), \quad (18)$$

e

$$r(t - \delta t) = r(t) - \dot{r}(t)\delta t + \ddot{r}(t)\frac{\delta t^2}{2!} - O(\delta t^3). \quad (19)$$

Somando as equações 18 e 19, obtemos:

$$r(t + \delta t) = 2r(t) - r(t - \delta t) + \frac{(t)}{m}\delta t^2 + O(\delta t^4), \quad (20)$$

onde $r(t)$ é a posição, $F(t)$ a força resultante (lembrando da relação $F = m\ddot{r}$), m a massa da partícula e O é o erro associado. A principal vantagem desse método é sua simplicidade e precisão na evolução das posições, com erro da ordem de $O(\delta t^4)$.

Embora as velocidades $\dot{r}(t)$ não sejam necessárias para atualizar as posições, elas são essenciais para o cálculo de grandezas como energia cinética e temperatura. Uma aproximação para a velocidade pode ser obtida por:

$$\dot{r}(t) = \frac{r(t + \delta t) - r(t - \delta t)}{2\delta t} + O(\delta t^2). \quad (21)$$

No entanto, nesse algoritmo, as posições e velocidades são avaliadas em tempos diferentes, o que pode introduzir erros adicionais. Para superar essa limitação, uma variante conhecida como algoritmo de Velocity Verlet foi desenvolvida (Swope; Andersen; Berens; Wilson, 1982). Este método calcula posições, velocidades e acelerações no mesmo instante de tempo, minimizando erros. A primeira etapa é atualização preliminar da velocidade até $t + \delta t/2$:

$$v\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) = v(t) + \frac{\delta t}{2}a(t), \quad (22)$$

onde $a(t) = F(t)/m$. Após isso, faz-se a atualização da posição e o cálculo das novas forças:

$$r(t + \delta t) = r(t) + v\left(t + \frac{\delta t}{2}\right)\delta t, \quad (23)$$

e, então, a atualização final da velocidade até $t + \delta t$:

$$v(t + \delta t) = v\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) + \frac{\delta t}{2}a(t + \delta t). \quad (24)$$

Dessa forma, o algoritmo Velocity Verlet não apenas mantém a precisão da evolução temporal das posições, mas também melhora significativamente a precisão na estimativa das velocidades, com erro da ordem de $O(\delta t^4)$. Assim, ele é amplamente utilizado em simulações moleculares para estudar propriedades dinâmicas e termodinâmicas dos sistemas (Allen; Tildesley, 2017).

3.4 Controle de temperatura em simulações

Simulações mais simples mantêm constantes o número de partículas N , o volume V e a energia total E , representando o *ensemble* microcanônico NVE . Esse modelo baseia-se exclusivamente na evolução das energias potencial e cinética das partícu-

las, assegurando a conservação dessas grandezas. Contudo, sistemas reais frequentemente operam sob regimes de pressão ou temperatura constantes, interagindo com seu meio circundante.

Para aproximar simulações às condições experimentais, é necessário adotar *ensembles* adequados, como o *ensemble* canônico NVT , no qual o número de partículas, o volume e a temperatura são mantidos constantes. No *ensemble* NVT , as configurações são distribuídas de acordo com a estatística de Maxwell-Boltzmann, sendo a temperatura do sistema proporcional à energia cinética média das partículas, conforme a relação:

$$k_B T = \frac{1}{2} m \langle v_i^2 \rangle, \quad (25)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, m a massa da partícula e v_i a velocidade de cada partícula i . Para controlar a temperatura em simulações, utilizamos termostatos, que podem ser implementados de forma estocástica ou determinística. Cada método possui características específicas que o torna mais adequado para certas situações (Allen; Tildesley, 2017).

3.4.1 Métodos estocásticos

Os métodos estocásticos são baseados em alterações aleatórias nas velocidades das partículas, simulando colisões com partículas de um banho térmico. Como um exemplo, temos o termostato de Andersen (Andersen, 1980), que redefine as velocidades das partículas a partir de uma distribuição Gaussiana de Maxwell-Boltzmann:

$$P(v) = \left(\frac{1}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{v^2}{2k_B T}}, \quad (26)$$

em intervalos definidos por uma frequência de colisão ν . Para cada partícula, é gerado um número semi-aleatório ran ($0 < ran < 1$). Se $ran < \nu \Delta t$, onde Δt é o passo de tempo, a velocidade dessa partícula é redefinida. Esse método simula colisões com um reservatório térmico, garantindo uma temperatura fixa T . Contudo, a escolha de ν é crítica. Taxas de colisão muito baixas retardam o equilíbrio térmico e aumentam flutuações de temperatura, enquanto taxas altas prejudicam a amostragem do espaço de configurações e afetam propriedades dinâmicas, como o deslocamento quadrático médio.

Na dinâmica de Langevin, as partículas sofrem forças viscosas e aleatórias em cada passo de simulação, de acordo com (Wiener, 1966):

$$\vec{F}_R = -\nabla U - m\gamma\vec{v}_i + \vec{W}_i(t), \quad (27)$$

À esquerda temos o gradiente do potencial U , que descreve as interações entre as

partículas do sistema (no nosso caso temos um potencial LJ modificado puramente repulsivo). O segundo termo representa a força de dissipação viscosa, ele é proporcional à velocidade da partícula e descreve a dissipação da energia em um reservatório térmico, onde γ é o coeficiente de fricção e m a massa da partícula. O terceiro termo $\vec{W}_i(t)$ representa forças aleatórias (ruído branco) completamente não correlacionadas no tempo, é uma força estocástica que possui média nula, com flutuações que modelam as colisões entre partículas. Podemos notar que a dinâmica de Langevin, quando o primeiro termo é nulo (referente ao gradiente do potencial), a equação descreve a dinâmica Browniana. A relação entre o ruído branco e a temperatura se dá da seguinte maneira (Wiener, 1966):

$$\langle \vec{W}_i(t) \cdot \vec{W}_j(t') \rangle = \delta_{ij} \delta(t - t') 6k_B T \gamma. \quad (28)$$

Essa equação define as propriedades estatísticas da força de ruído $\vec{W}_i(t)$, garantindo que ela obedeça ao Teorema de Flutuação-Dissipação. O termo à esquerda da igualdade mede a correlação entre as forças aleatórias aplicadas a diferentes partículas (i, j) e em diferentes tempos (t, t') . Para forças independentes a correlação é sempre nula. Na parte à direita da igualdade temos o delta de Kronecker δ_{ij} que é sempre nula para partículas diferentes $i \neq j$ e unitária para $i = j$, essa função garante que as forças aleatórias sejam independentes, cada partícula experimenta um ruído independente. Em sequência, aparece o delta de Dirac $\delta(t - t')$, indicando que a força de ruído em um instante t não está correlacionada com a força em outro instante t' , fazendo com que a força não tenha "memória temporal" e seja descorrelacionada com o tempo. Por fim temos $6k_B T \gamma$, onde k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, e γ o coeficiente de fricção. Esse método adiciona efeitos dissipativos e de flutuação, simulando interações contínuas entre o sistema e o reservatório térmico.

3.4.2 Métodos determinísticos

Os métodos determinísticos ajustam as equações de movimento para controlar a temperatura, mantendo um formalismo mais suave e reversível. Entre esses métodos, destacam-se o reescalonamento direto das velocidades e o termostato de Nosé-Hoover (Nosé, 1984; Hoover, 1985).

No caso do reescalonamento direto, as velocidades são reescaladas a cada passo de integração:

$$v'_i = \sqrt{\frac{T}{T'}} v_i, \quad (29)$$

onde T é a temperatura desejada e T' a temperatura instantânea do sistema. Embora simples, esse método não gera flutuações de temperatura reais, violando as características do ensemble canônico.

Já o termostato de Nosé-Hoover é um método que introduz um grau de liberdade adicional s , conectando o sistema físico a um reservatório térmico. O Hamiltoniano estendido é:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i'^2}{2m_i s^2} + U(\{r\}') + \frac{p_s^2}{2Q} + gk_B T \ln s, \quad (30)$$

onde p_i' e r_i' são os momentos e coordenadas nas variáveis virtuais, p_s é o momento conjugado de s , Q é a massa efetiva do reservatório e g o número de graus de liberdade do sistema. As equações de movimento resultantes são:

$$\dot{r}_i = \frac{p_i}{m_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial U}{\partial r_i} - \zeta p_i, \quad \dot{\zeta} = \frac{1}{Q} \left(\sum_i \frac{p_i^2}{m_i} - gk_B T \right), \quad (31)$$

com ζ atuando como um coeficiente de fricção dinâmico. Este termo ajusta continuamente a energia cinética do sistema, mantendo a temperatura próxima à desejada. As flutuações resultantes permitem que o sistema explore o ensemble canônico. O valor de Q controla a eficiência do termostato: valores baixos causam flutuações rápidas, enquanto valores altos levam a respostas mais lentas.

Cada método de controle de temperatura apresenta vantagens e limitações. Métodos estocásticos são úteis em sistemas que requerem equilíbrios rápidos e imersão térmica eficiente, mas podem alterar propriedades dinâmicas. Métodos determinísticos, como Nosé-Hoover, preservam essas propriedades e geram flutuações naturais, sendo mais adequados para simulações no ensemble canônico. A escolha do termostato ideal depende do sistema em estudo e dos objetivos da simulação. Para o nosso contexto, como teremos uma simulação NVT, o termostato padrão de escolha do LAMMPS é o de Nosé-Hoover.

3.5 Grandezas termodinâmicas

3.5.1 Capacidade térmica

Para o desenvolvimento deste trabalho, uma grandeza fundamental é a capacidade térmica C_v . Para obtermos sua equação, usamos a primeira lei da termodinâmica, na forma de:

$$dU = \delta Q - \delta W. \quad (32)$$

Como o trabalho da parte direita está relacionado diretamente com as alterações de volume (PdV) e estamos em um ensemble canônico, onde $dV = 0$ podemos simplificar a equação como:

$$dU = \delta Q. \quad (33)$$

Ao derivarmos a equação 33 a respeito da temperatura T , obtemos:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_V. \quad (34)$$

A parte da direita é definida então como capacidade calorífica (ou térmica) a volume constante C_v . E pode ser escrita tanto em função da energia potencial quanto da entropia (Reif, 2009).

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V. \quad (35)$$

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V. \quad (36)$$

Devido ao LAMMPS, optaremos por usar a equação em termos da energia potencial, já que o programa tem a facilidade de calcular a energia potencial no nosso *script* de entrada.

No contexto da mecânica estatística, a Hamiltoniana H de um sistema representa a energia total do sistema, que geralmente inclui tanto a energia cinética quanto a energia potencial. No entanto, no ensemble canônico, o volume e a temperatura são mantidos constantes, enquanto a energia pode flutuar em torno de um valor médio, logo a Hamiltoniana H do sistema é igual à energia U e temos a seguinte relação:

$$\sigma^2(E) = \langle \delta E^2 \rangle = \langle \delta H^2 \rangle_{NVT} = k_b T^2 C_v. \quad (37)$$

Ou seja, a capacidade térmica, no caso do ensemble NVT está diretamente relacionada às flutuações (σ é o desvio padrão) na energia do sistema. Note que relacionando o desvio padrão (flutuações) à capacidade térmica fica evidente que um sistema com C_v maior irá ter maiores flutuações de energia.

3.5.2 Coeficiente de difusão

O coeficiente de difusão é obtido através do deslocamento quadrático médio MSD das partículas do sistema (Yeh; Hummer, 2004). O MSD é descrito pela seguinte equação:

$$MSD(r_i) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i(t_0)|^2 \rangle. \quad (38)$$

Vemos aqui que as únicas variáveis são as posições de cada partícula, e a variação temporal. N é o número total de partículas do sistema. O LAMMPS calcula o

deslocamento quadrático médio com o comando "compute MSD".

Para obter então o coeficiente de difusão (também conhecido como coeficiente de autodifusão) seguimos a seguinte equação:

$$D = \frac{1}{2d} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} MSD(r_i). \quad (39)$$

Aqui o d representa quantas dimensões tem o sistema, e o limite está aqui para nos mostrar que o sistema precisa estar em equilíbrio termodinâmico. A derivada temporal de MSD representa a "curvatura", que é a função "slope" encontrada em muitas bibliotecas. A partir desta equação, calculamos o coeficiente de difusão utilizado em seções futuras.

3.5.3 Função de distribuição radial

A função de distribuição radial $g(r)$, também conhecida como função de correlação radial, é uma ferramenta fundamental na análise estrutural de sistemas em dinâmica molecular (MD). Ela descreve como a densidade de partículas varia em função da distância a partir de uma partícula de referência, fornecendo informações sobre a estrutura local e as interações entre partículas em líquidos, sólidos e gases. A função de distribuição radial $g(r)$ fornece uma medida de como as partículas estão distribuídas em torno de uma partícula central em um certo raio. Para um sistema isotrópico (sem direção preferencial, como em líquidos ou gases), $g(r)$ depende apenas da distância r entre partículas, e não de sua direção. Matematicamente, $g(r)$ é definida como a razão entre a densidade local de partículas a uma distância r da partícula central e a densidade média ρ do sistema (Allen; Tildesley, 2017; Balbuena; Seminario, 1999). Em termos de fórmula:

$$g(r) = \frac{n(r)}{\rho 4\pi r^2 \Delta r}. \quad (40)$$

Aqui $n(r)$ é o número médio de partículas encontradas numa camada esférica de espessura Δr a uma distância r da partícula de referência. ρ é a densidade média de partículas no sistema, e $4\pi r^2 \Delta r$ é o volume da casca esférica onde as partículas estão sendo contadas.

Quando $g(r) = 1$, a densidade de partículas na distância r é exatamente igual à densidade média do sistema, o que indica ausência de correlação entre as posições das partículas. Nos casos onde $g(r) > 1$, há uma excessiva concentração de partículas a uma distância r da partícula de referência, sugerindo correlação e, possivelmente, a presença de ordenação local. E para resultados de $g(r) < 1$, a densidade de partículas em torno da distância r é menor do que a densidade média, o que pode sugerir exclusão de partículas ou regiões mais livres de partículas.

Em um gás ideal, as partículas estão distribuídas aleatoriamente e não interagem

entre si. Neste caso, a função de distribuição radial $g(r)$ é aproximadamente 1 para todas as distâncias r , já que não há nenhuma estrutura ou correlação espacial. Em um gás real, $g(r)$ pode apresentar pequenas variações, mostrando leve repulsão em curtas distâncias devido à interação de colisão entre as partículas.

No estado líquido, há uma correlação de curto alcance entre as partículas, o que significa que elas tendem a se organizar localmente. Em distâncias muito curtas (próximas a zero), $g(r) \approx 0$, pois duas partículas não podem ocupar o mesmo espaço devido à repulsão estérica (ou de volume excluído). Em uma distância um pouco maior (da ordem do tamanho molecular), $g(r)$ exibe um primeiro pico significativo, indicando a presença de uma camada de coordenação ao redor de uma partícula. Esse primeiro pico corresponde à distância típica entre partículas vizinhas imediatas (primeira vizinhança). Após o primeiro pico, $g(r)$ geralmente exibe oscilações menores, que diminuem à medida que r aumenta, indicando a organização local das partículas (correlação de curto alcance) que desaparece com o aumento da distância.

Em sólidos cristalinos, as partículas estão organizadas em uma rede tridimensional regular. Isso se reflete na função $g(r)$, que apresenta uma série de picos regulares e bem definidos em múltiplas distâncias. Esses picos correspondem às várias camadas de vizinhos no cristal, e sua regularidade reflete a periodicidade da estrutura sólida. A magnitude dos picos decresce lentamente com r , mas $g(r)$ nunca se torna completamente uniforme, mesmo em grandes distâncias, devido à natureza ordenada do sólido.

Em sólidos amorfos, como o vidro, $g(r)$ apresenta um padrão semelhante ao dos líquidos em que há um primeiro pico bem definido seguido por oscilações menores, mas não há periodicidade de longo alcance, indicando a falta de uma estrutura cristalina regular.

A forma de $g(r)$ pode fornecer muitas informações sobre a estrutura local do sistema. O primeiro pico de $g(r)$ ocorre na distância correspondente à separação média entre partículas vizinhas mais próximas (primeira vizinhança). A altura desse pico está relacionada à força da interação entre partículas. O raio de coordenação (a distância até o máximo do primeiro pico) fornece uma estimativa da separação típica entre as partículas. A posição e altura dos picos subsequentes fornecem informações sobre o grau de ordem de curto e longo alcance. Em líquidos, os picos subsequentes tendem a diminuir rapidamente, indicando ordem de curto alcance, enquanto em sólidos cristalinos eles se estendem a grandes distâncias, indicando ordem de longo alcance.

O cálculo de uma $g(r)$ no contexto da dinâmica molecular pode variar conforme o sistema específico utilizado em cada contexto. A definição da $g(r)$ e sua aproximação pode ser otimizada para diferentes *ensembles*, partículas e potenciais. No contexto teórico, a função de distribuição radial pode ser descrita com toda formalidade e rigor matemático e usualmente é descrita como uma integral. Na prática da DM, utilizamos

métodos numéricos para descrevermos a função. Para o nosso caso, calculamos a função de distribuição radial pelo LAMMPS, através do método de histograma, que consiste em contar pares de partículas a diferentes distâncias e normalizar essa contagem para obter uma estimativa de como os átomos estão distribuídos no sistema. Para esse método, a função de distribuição radial $g(r)$ é definida como:

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_0}, \quad (41)$$

onde $\rho(r)$ é a densidade local de pares de partículas separadas por uma distância r , e ρ_0 é a densidade média esperada para um sistema uniforme. Na prática, essa função descreve a probabilidade de encontrar um átomo a uma distância r de outro átomo, em relação a um sistema completamente aleatório.

Os pares de partículas (i, j) são identificados usando uma lista de vizinhos, garantindo que apenas pares dentro do *cutoff* R_{cut} sejam considerados. A distância entre cada par é calculada como:

$$r_{ij} = |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|. \quad (42)$$

Cada par encontrado é alocado em um bin de tamanho Δr , onde Δr é a largura do histograma:

$$\text{bin} = \left\lfloor \frac{r_{ij}}{\Delta r} \right\rfloor. \quad (43)$$

Esse processo constrói um histograma de contagem de pares, $N(r)$, onde cada bin representa o número de pares encontrados na faixa de distância r a $r + \Delta r$. Para normalizar $N(r)$, comparamos com a densidade esperada de pares em um sistema homogêneo. Em três dimensões, o número esperado de pares em uma casca esférica de espessura Δr é proporcional ao volume dessa casca:

$$V_{\text{casca}} = \frac{4}{3}\pi [(r + \Delta r)^3 - r^3] = 4\pi r^2 \Delta r + \mathcal{O}(\Delta r^2). \quad (44)$$

Assim, a densidade ideal de pares esperados é:

$$N_{\text{ideal}}(r) = \rho_j \cdot V_{\text{casca}} = \rho_j \cdot 4\pi r^2 \Delta r. \quad (45)$$

onde ρ_j é a densidade média de átomos do tipo j :

$$\rho_j = \frac{N_j}{V}, \quad (46)$$

onde N_j é o número total de átomos do tipo j no volume V .

A função $g(r)$ é então calculada como:

$$g(r) = \frac{N(r)}{N_{\text{ideal}}(r)}. \quad (47)$$

Isso garante que, para um sistema idealmente homogêneo, $g(r) \approx 1$. Se houver ordenação local, $g(r)$ mostrará picos, indicando preferências de distância entre partículas.

O número de coordenação mede quantos vizinhos estão dentro de uma distância r e é dado pela integral de $g(r)$:

$$n(r) = \int_0^r g(r') \rho_j 4\pi r'^2 dr'. \quad (48)$$

No método de histograma, essa integral é aproximada por uma soma discreta:

$$n(r_k) \approx \sum_{i=1}^k g(r_i) \rho_j 4\pi r_i^2 \Delta r. \quad (49)$$

Isso dá o número médio de átomos do tipo j encontrados até a distância r_k . Esse método permite obter $g(r)$ de maneira eficiente, aproveitando histogramas e listas de vizinhos para otimizar a contagem de pares em simulações grandes.

3.5.4 A relação entre $g(r)$ e a entropia

A função de distribuição radial $g(r)$ está diretamente relacionada à entropia de um sistema de partículas, especialmente em simulações de dinâmica molecular e em estudos de sistemas líquidos, sólidos e gases. A entropia mede o grau de desordem ou informação de um sistema, e $g(r)$ fornece informações sobre a organização espacial das partículas. Essa relação é crucial para entender como a estrutura microscópica influencia a termodinâmica do sistema.

A entropia translacional de um sistema de partículas pode ser dividida em uma parte ideal e uma parte excessiva, onde a contribuição excessiva (entropia de excesso ou residual) está relacionada às interações entre as partículas, e essas interações são descritas de forma eficaz pela função de distribuição radial $g(r)$ (Allen; Tildesley, 2017; Reif, 2009).

A entropia total de um sistema pode ser expressa como:

$$S = S_i + S_{ex}, \quad (50)$$

onde S_i é a entropia ideal do sistema se as partículas fossem distribuídas aleatoriamente (sem correlação espacial entre elas), S_{ex} é a entropia de excesso associada às interações entre partículas, que refletem a estrutura e a organização espacial do sistema.

A parte ideal da entropia, S_i , pode ser calculada a partir da teoria do gás ideal, onde não há correlação espacial entre as partículas. Por outro lado, S_{ex} depende das correlações entre as partículas e, portanto, pode ser relacionada diretamente à $g(r)$.

A entropia excessiva S_{ex} , que reflete a diferença entre o sistema real e o sistema ideal (gás perfeito), pode ser calculada em termos da função de distribuição radial $g(r)$. A expressão geral é dada por:

$$S_{ex} = -\frac{k_B}{2}\rho \int_0^\infty [g(r) \ln g(r) - (g(r) - 1)] 4\pi r^2 dr \quad (51)$$

onde S_{ex} é a entropia de excesso (aproximação da contribuição de pares), k_B é a constante de Boltzmann, ρ é a densidade média do sistema, $g(r)$ é a função de distribuição radial, $4\pi r^2 dr$ é o elemento de volume esférico.

Podemos melhorar a aproximação para sistemas mais densos, para isso é necessário incluir contribuições de três corpos $S_{ex}^{(3)}$ e até de muitos corpos $S_{ex}^{(n)}$. Essas contribuições são expressas em termos das funções de correlação $g^{(n)}(r_1, r_2, \dots, r_n)$, que generalizam $g(r)$ para n partículas correlacionadas

$$S_{ex}^{(3)} = -\frac{k_B}{6}\rho^2 \int g^{(3)}(r, r', r'') \ln g^{(3)}(r, r', r'') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' \quad (52)$$

Esse termo inclui correlações tripartites, que ocorrem quando a presença de uma terceira partícula afeta as interações entre duas partículas próximas. Essas correlações se tornam importantes em líquidos densos e sólidos, onde a estrutura local envolve múltiplas partículas simultaneamente.

Geralmente, a aproximação de pares é suficiente para prever propriedades de líquidos moderadamente densos, mas em sólidos ou líquidos supercríticos, as correlações de três corpos se tornam relevantes, e os termos de ordem superior precisam ser considerados. Esses termos podem ser modelados via $g^{(3)}(r)$, equações integrais ou aproximações numéricas, dependendo da complexidade do sistema.

A equação 51 mostra que a entropia excessiva é calculada a partir da integral da função $g(r)$, que descreve a organização das partículas em várias distâncias r . O termo $g(r) \ln g(r)$ mede o grau de correlação entre as partículas. Para $g(r) = 1$, que corresponde a um sistema sem correlação espacial (gás ideal), $\ln g(r) = 0$, e não há contribuição para a entropia excessiva. Se $g(r) > 1$, há uma correlação positiva entre as partículas (por exemplo, em um sólido ou líquido), o que reduz a entropia, pois as partículas estão mais ordenadas. O termo $g(r) - 1$ mede a diferença entre a densidade local de partículas (descrita por $g(r)$) e a densidade média ρ_0 . Quando $g(r) = 1$, esse termo desaparece, indicando que não há correlação espacial. Para valores de $g(r)$ diferentes de 1, o termo contribui para ajustar a entropia de acordo com o excesso de organização ou desordem no sistema.

Nesse caso, a entropia excessiva S_{ex} é zero, e a entropia total é dominada pela parte ideal S_i . Como as partículas estão fortemente correlacionadas e confinadas em posições específicas da rede, a entropia excessiva é bastante negativa, indicando um alto grau de ordem. Portanto, o sólido possui uma entropia total baixa comparada ao

líquido ou ao gás.

Nas transições de fase (por exemplo, sólido-líquido ou líquido-gás), a função $g(r)$ muda significativamente, e isso reflete-se em uma mudança abrupta na entropia do sistema. Durante uma transição de fase de primeira ordem (como a fusão de um sólido em líquido), a entropia aumenta de forma descontínua, refletindo o aumento da desordem no sistema. Isso pode ser observado diretamente pela mudança no comportamento de $g(r)$ na fusão (sólido para líquido), onde os picos bem definidos de $g(r)$ do sólido começam a suavizar, e a função passa a exibir um comportamento característico de líquidos, com um primeiro pico pronunciado e oscilações de curto alcance. A entropia aumenta devido à maior liberdade de movimento das partículas no líquido. Já no caso da vaporização (líquido para gás) a $g(r)$ do líquido, que exibia correlação de curto alcance, torna-se cada vez mais próximo de 1 em todas as distâncias à medida que o sistema se transforma em gás. A entropia aumenta significativamente, pois as partículas no gás estão essencialmente desordenadas e interagem muito pouco.

Na termodinâmica estatística, a função de distribuição radial $g(r)$ serve como uma ponte entre a estrutura microscópica e as propriedades macroscópicas, principalmente devido a sua relação com a entropia, assim como outras grandezas termodinâmicas associadas como energia livre e pressão do sistema. Através de $g(r)$, podemos calcular propriedades termodinâmicas derivadas do comportamento estrutural das partículas. Como a energia livre F , que pode ser relacionada a $g(r)$ via integrais semelhantes, levando em conta as interações potenciais entre as partículas. Ou também a pressão, que em sistemas líquidos pode ser relacionada a $g(r)$ por meio da equação virial, que envolve a integral sobre o potencial de interação e o $g(r)$

$$P = \rho k_B T - \frac{\rho^2}{6} \int_0^\infty r \frac{du(r)}{dr} g(r) 4\pi r^2 dr. \quad (53)$$

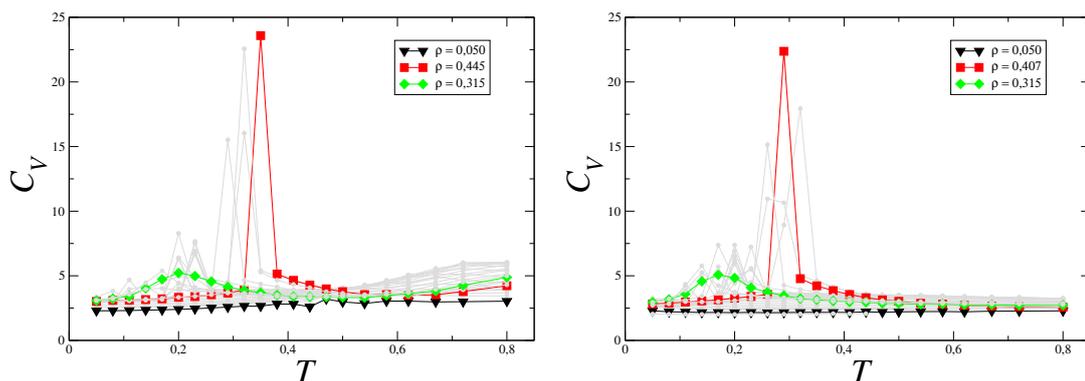
Aqui o primeiro termo representa $P_{ideal} = \rho k_B T$, e a direita, temos a correção devido as interações entre as partículas dada por $P_{int} = \frac{\rho^2}{6} \int_0^\infty r \frac{du(r)}{dr} g(r) 4\pi r^2 dr$.

4 RESULTADOS PARCIAIS E DISCUSSÃO

4.1 Capacidade Térmica

Nesta seção, analisamos os resultados obtidos para a capacidade térmica a volume constante (C_V). O cálculo de C_V foi feito a partir da derivação da curva da energia potencial total U em função da temperatura, conforme definido na equação 35. Ao analisarmos a capacidade térmica ao longo de isócoras, podemos descobrir em que temperaturas ocorre uma transição de fase no sistema e, inclusive, inferir o tipo de transição, se de primeira ou segunda ordem, através da presença de descontinuidades ou máximos em C_V , respectivamente. Isto nos permite identificar no diagrama PT (pressão versus temperatura) em que momento ocorre a separação sólido-líquido para cada isócora, à medida que variamos a rigidez dos dímeros.

Figura 19 – Capacidade térmica para $k = 0, 1$ e $k = 1, 0$

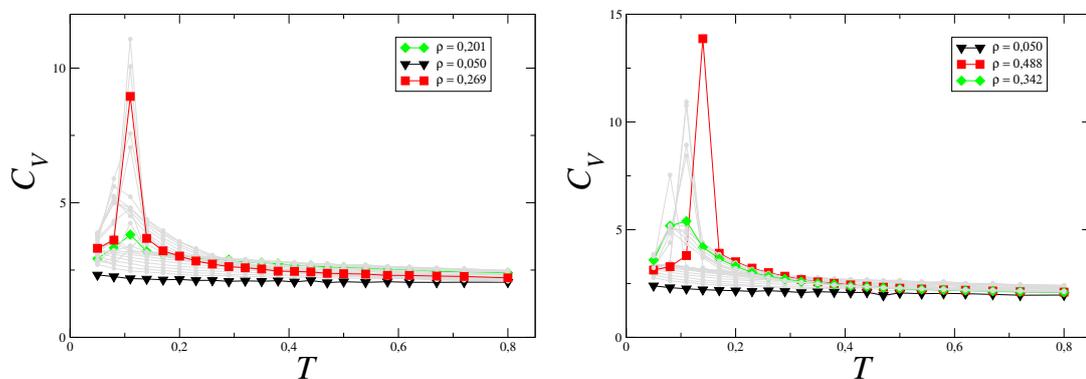


Capacidade térmica a volume constante em função da temperatura para diferentes densidades simuladas e dímeros com constante elástica de $k = 0, 1$ (esquerda) e $k = 1, 0$ (direita).

A figura 19 mostra a relação entre a capacidade térmica a volume constante (C_V) e a temperatura (T) para os sistemas correspondentes aos dímeros mais flexíveis estudados neste trabalho, com constantes elásticas de $k = 0, 1$ (esquerda) e de $k = 1, 0$ (direita). Podemos observar distintos comportamentos para as diferentes densidades simuladas, onde destacamos algumas delas. Na figura à esquerda, correspondente

a $k = 0,1$, as densidades mais baixas, como $\rho = 0,050$ (em preto), não apresentam significativas variações de C_V em relação a T , indicando a ausência de transições de fase. Em contrapartida, as densidades maiores tendem a apresentar mudanças significativas. Por exemplo, em $\rho = 0,315$ (destacada em verde na figura à esquerda), observamos que, ao aumentarmos T , C_V aumenta gradualmente até um valor máximo próximo a $T = 0,2$, diminuindo em seguida. Esse comportamento é característico de uma transição de fase de segunda ordem. Já para $\rho = 0,445$ (destacada em vermelho na figura à esquerda), C_V aumenta abruptamente próximo a $T = 0,35$. Esse aumento abrupto (descontinuidade) é característico de uma transição de fase de primeira ordem. Comportamentos muito similares são observados na figura à direita, correspondente a $k = 1,0$. Para densidades baixas, não observamos transição de fase, como em $\rho = 0,050$ (curva preta da figura à direita), enquanto que densidades maiores podem apresentar transição de fase de segunda ordem, como em $\rho = 0,315$ (curva verde), ou de primeira ordem, como em $\rho = 0,407$ (curva vermelha). O que diferencia um caso do outro é a localização das transições. Percebemos que para $k = 1,0$, tanto os máximos quanto as descontinuidades estão deslocadas levemente para a esquerda, ou seja, acontecem em temperaturas menores.

Figura 20 – Capacidade térmica para $k = 10,0$ e $k = 100,0$



Capacidade térmica a volume constante em função da temperatura para diferentes densidades simuladas e dímeros com constante elástica de $k = 10,0$ (esquerda) e $k = 100,0$ (direita).

A figura 20 mostra a relação entre a capacidade térmica a volume constante (C_V) e a temperatura (T) para os sistemas correspondente a dímeros não tão flexíveis, com constantes elásticas de $k = 10,0$ (esquerda) e de $k = 100,0$ (direita). Novamente, as densidades baixas, como nas curvas destacadas em preto ($\rho = 0,050$, tanto à esquerda quanto à direita), tendem a não apresentar mudanças significativas de C_V em relação a T , ou seja, não apresentam transições de fase. Densidades maiores podem apresentar transição de segunda ordem, como nas curvas destacadas em verde ($\rho = 0,201$ à esquerda e $\rho = 0,342$ à direita), ou de primeira ordem, como nas curvas

destacadas em vermelho ($\rho = 0,269$ à esquerda e $\rho = 0,488$ à direita). Comparando o comportamento destes casos com os anteriores, identificamos uma significativa diminuição da fase sólida, pois as transições se deslocaram para temperaturas bem mais baixas.

Os resultados apresentados até o momento mostram que o aumento da rigidez dos dímeros ($k = 10,0$ e $k = 100,0$) faz diminuir a abrangência das fases sólidas, uma vez que as temperaturas de transição sólido-líquido se deslocam para temperaturas bem mais baixas quando comparadas aos casos correspondentes a dímeros flexíveis ($k = 0,1$ e $k = 1,0$). Na literatura, estudos anteriores com dímeros rígidos já observavam transições de fluido para sólido em curvas de resfriamento (Gavazzoni, 2013; Gavazzoni; Gonzatti; Pereira; Ramos; Netz; Barbosa, 2014; Oliveira; Neves; Gavazzoni; Paukowski; Netz; Barbosa, 2010), porém sem a identificação do tipo de transição ou da natureza do sólido formado. Recentemente, descontinuidades ou máximos em curvas de capacidade térmica, associados às transições de fase de primeira e segunda ordens, bem como a identificação de polimorfismo e/ou poliamorfismo, foram explorados em sistemas monoméricos (Bordin; Krott, 2023; Bordin, 2023).

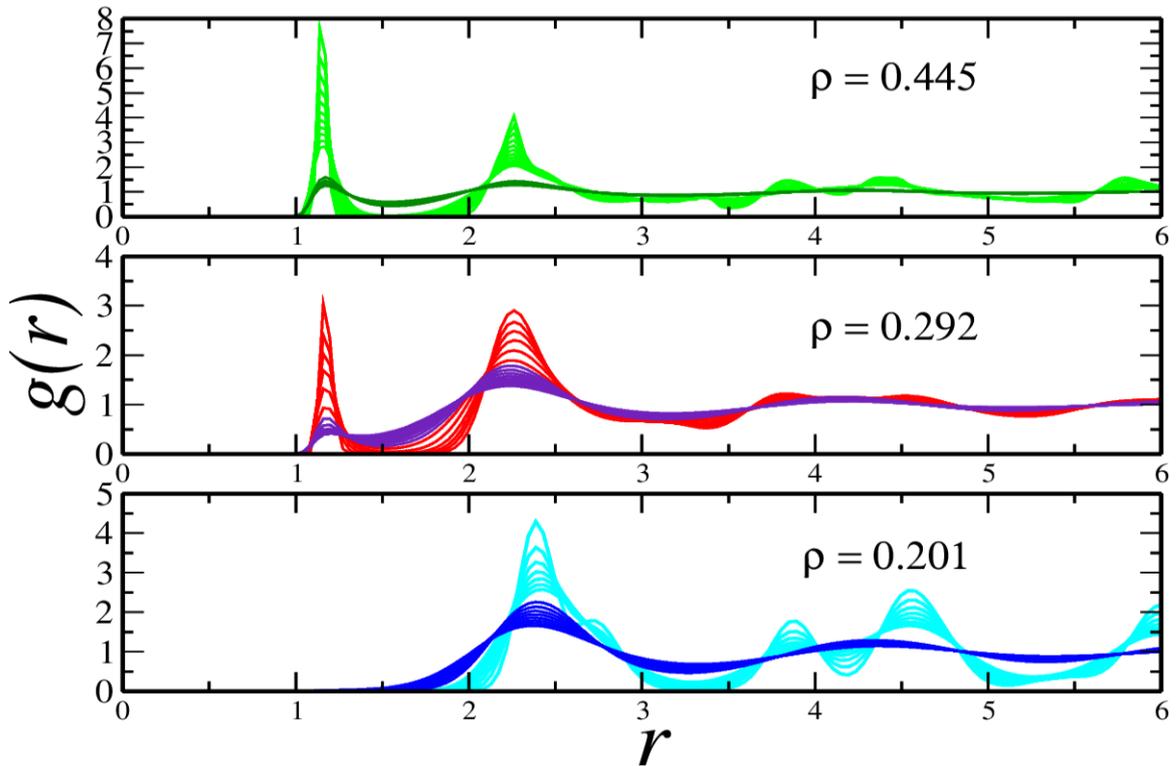
4.2 Função de distribuição radial

A função de distribuição radial, $g(r)$, conforme definida pela equação 40, exerce um papel fundamental para a análise estrutural de um sistema de partículas. Através dela é possível saber se um sistema está na fase fluida ou sólida, sendo possível identificar eventuais transições de fase de primeira ordem.

A Figura 21 mostra o comportamento de algumas funções de distribuição radial para o sistema de dímeros com constante elástica igual a $k = 0,1$. Destacamos todas as temperaturas de três densidades diferentes: $\rho = 0,445$, $\rho = 0,292$ e $\rho = 0,201$. As $g(r)$ correspondentes às curvas em verde claro, vermelho e azul ciano possuem picos bem pronunciados, característicos de fases sólidas. Em contrapartida, as $g(r)$ correspondentes às curvas em verde escuro, roxo e azul escuro não apresentam esta característica, o que indica se tratar de fases fluidas. As duas maiores densidades mostraram uma descontinuidade na capacidade térmica, indicando uma transição de primeira ordem, enquanto que a menor densidade mostrou uma transição de segunda ordem. A mesma análise pode ser feita para os dímeros com outras constantes elásticas, que não mostramos por simplicidade.

4.3 Descontinuidade e extremos na entropia de excesso

Agora, analisamos o comportamento da entropia de excesso, conforme definido pela equação 51. Apesar do nome, trata-se de um parâmetro estrutural bastante

Figura 21 – Função de distribuição radial para $k = 0, 1$ 

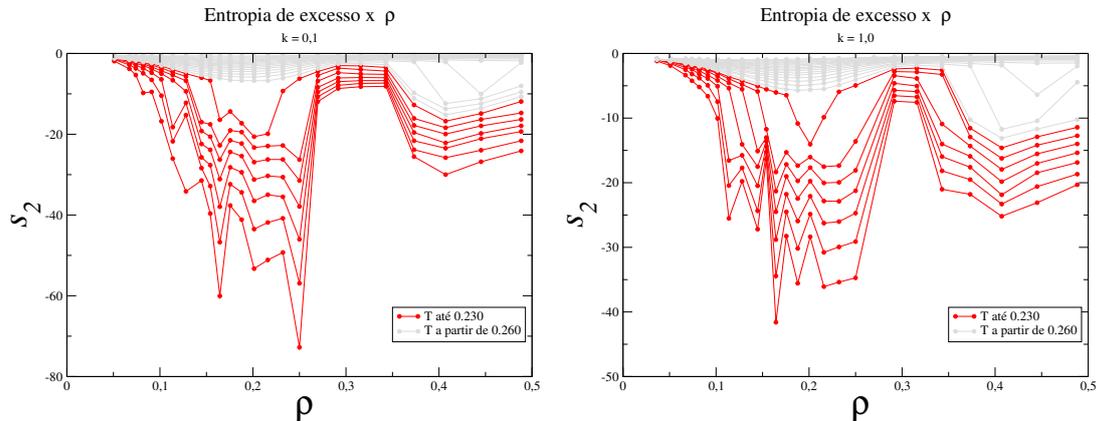
Função de distribuição radial $g(r)$ em função da distância r entre as partículas para dímeros com $k=0,1$. Mostramos todas as temperaturas para as densidades indicadas. Os gráficos para as demais constantes elásticas não foram mostrados por simplicidade. Aqui cada linha é uma temperatura, variando do mínimo de $T = 0,05$ até $T = 0,90$, os picos que representam o sistema em fase sólida ocorrem para baixas temperaturas (até $T = 0,230$, e a região líquida fica em temperaturas maiores.

eficiente para identificar regiões de anomalias e transições de fase. Uma descontinuidade na entropia de excesso indica uma mudança significativa de característica sólida na estrutura do sistema, como por exemplo, uma transição de uma fase cúbica simples para cúbica de corpo centrado ou hexagonal compacta. No caso de uma fase líquida, a entropia de excesso não apresenta descontinuidades em função da densidade para temperaturas constantes, mas poderá apresentar extremos (máximos e mínimos), caso o fluido em questão possua comportamento estrutural anômalo (Sharma; Chakraborty; Chakravarty, 2006; Errington; Truskett; Mittal, 2007).

A Figura 22 apresenta o comportamento da entropia de excesso em função da densidade para temperaturas constantes, considerando os sistemas com constante elástica dos dímeros de $k = 0, 1$ (à esquerda) e $k = 1, 0$ (à direita). Na figura à esquerda, as curvas em vermelho correspondem às temperaturas entre $T = 0,050$ e $T = 0,230$, onde encontramos a grande maioria das fases sólidas, evidentes pelas descontinuidades nas densidades entre $\rho = 0,1$ e $\rho = 0,27$. Comportamento similar é observado na figura à direita, com pequenas alterações na abrangência das fases sólidas. Em ambos os casos, as curvas cinzas apresentam comportamentos mais suaves, com excessão das densidades altas, onde também há evidências de fases

Figura 22 – Entropia de excesso (caso sólido) para $k = 0, 1$ e $k = 1, 0$

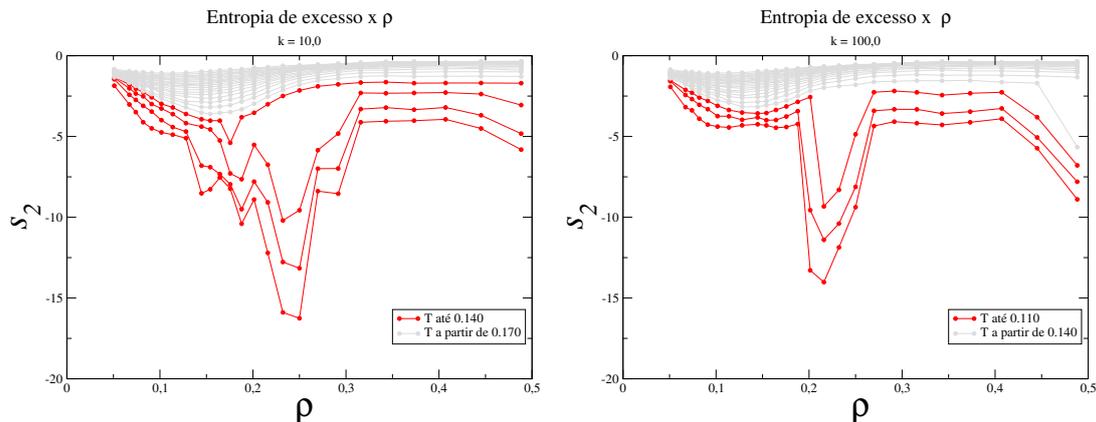
Entropia



sólidas em alguns pontos estudados.

Figura 23 – Entropia de excesso (caso sólido) para $k = 10, 0$ e $k = 100, 0$

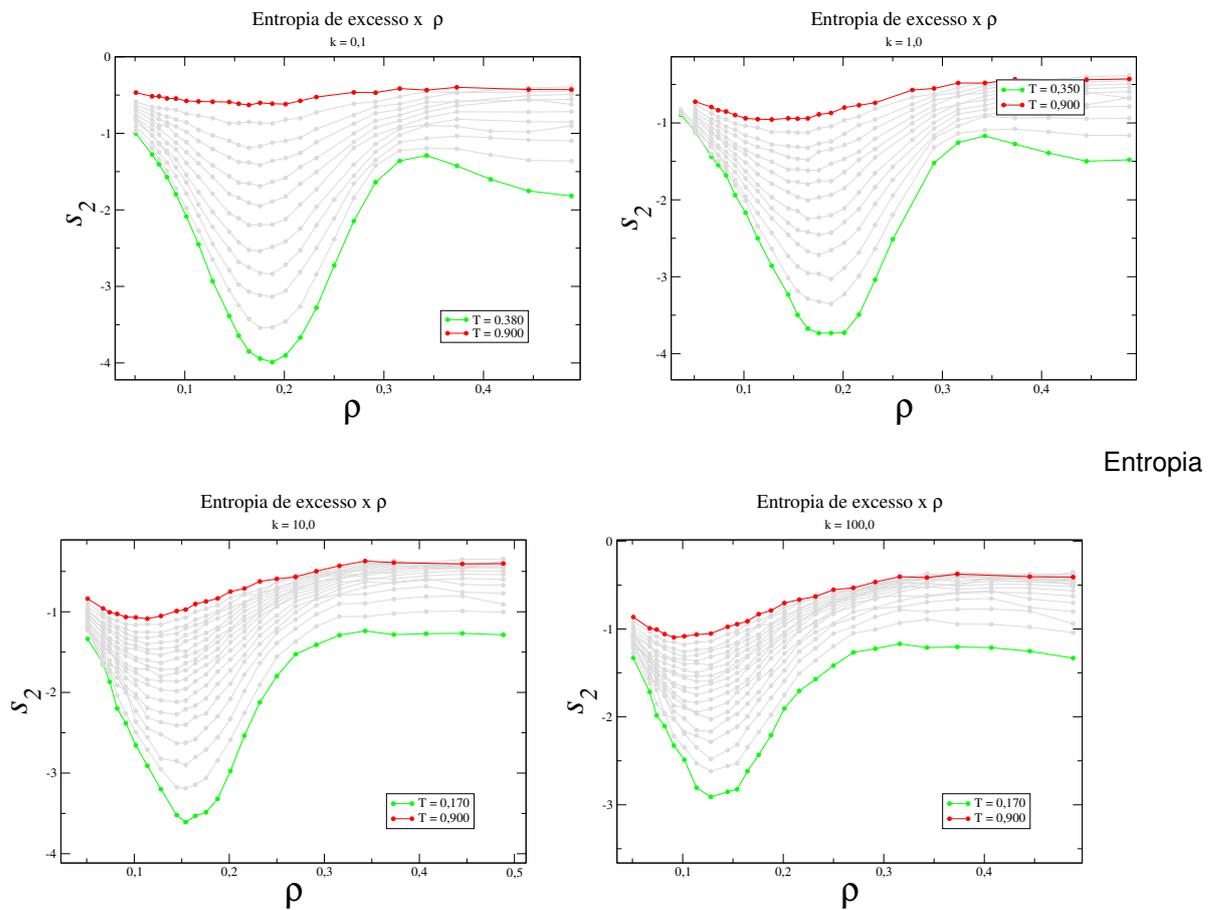
Entropia



A Figura 23 apresenta o comportamento da entropia de excesso em função da densidade para temperaturas constantes, considerando os sistemas com constante elástica dos dímeros de $k = 10, 0$ (à esquerda) e $k = 100, 0$ (à direita). Para $k = 10, 0$ (figura à esquerda), as fases sólidas são observadas para temperaturas até $T = 0, 140$, com densidades entre $\rho = 0, 150$ e $\rho = 0, 300$, enquanto que para $k = 100, 0$ (figura à direita), as fases sólidas são observadas para temperaturas até $T = 0, 110$, com densidades entre $\rho = 0, 200$ e $\rho = 0, 260$. Em ambos os casos, é evidente a significativa redução dos intervalos de densidades e temperaturas que apresentam descontinuidade (curvas em vermelho), o que confirma a diminuição da abrangência das estruturas sólidas, conforme já observado nas análises anteriores para a capacidade térmica.

A Figura 24 mostra a entropia de excesso em função da densidade para tempe-

Figura 24 – Entropia de excesso (caso líquido)



de excesso em função da densidade para diferentes temperaturas correspondentes às fases fluidas e dímeros com constante elástica de $k = 0,1$ (canto superior esquerdo), $k = 1,0$ (canto superior direito), $k = 10,0$ (canto inferior esquerdo) e $k = 100,0$ (canto inferior direito).

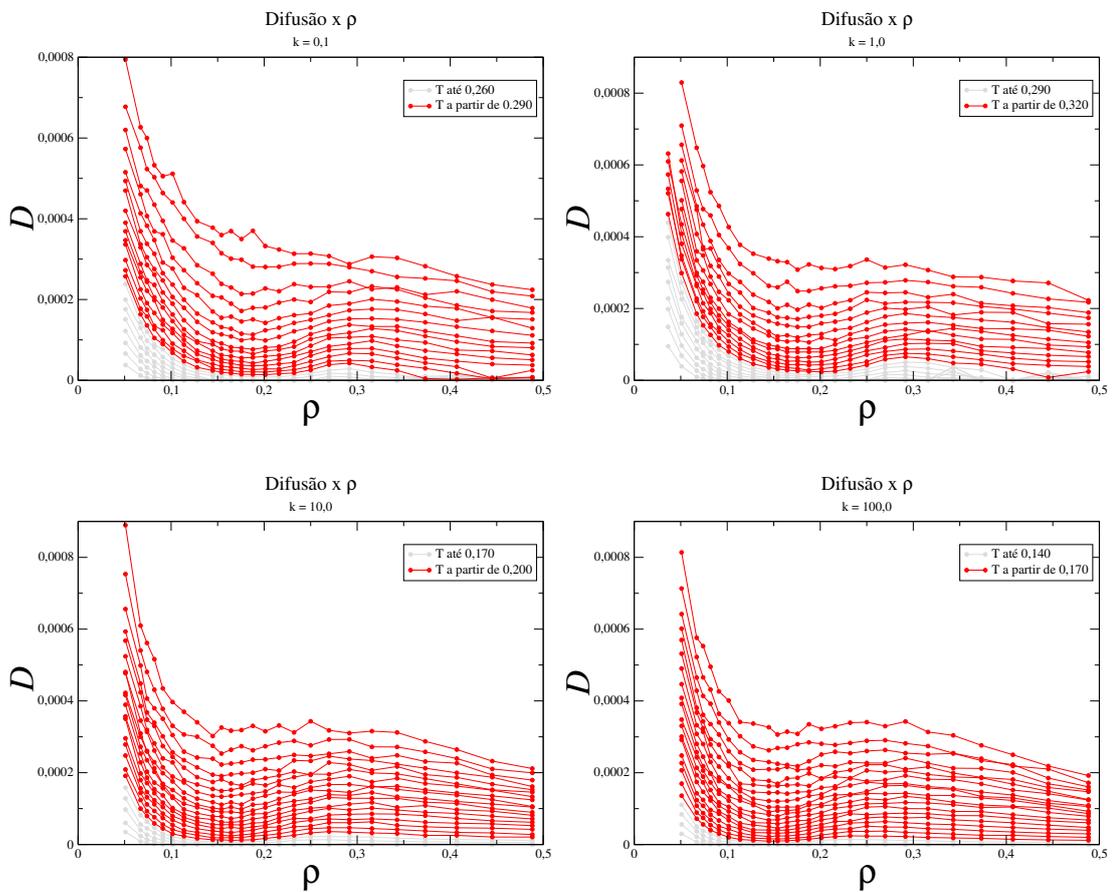
raturas constantes apenas para as fases fluidas, excluindo as curvas anteriores que apresentem descontinuidades. Dímeros flexíveis, com constante elástica de $k = 0,1$ (canto superior esquerdo) e $k = 1,0$ (canto superior direito) apresentam menor presença de fase líquida, uma vez que as fases sólidas são mais abrangentes, como já identificamos. Dímeros mais rígidos, com constante elástica de $k = 10,0$ (canto inferior esquerdo) e $k = 100,0$ (canto inferior direito) apresentam uma maior abrangência de fase fluida. Percebemos claramente a presença de extremos (suaves) na entropia de excesso: mínimos para densidades baixas e máximos para densidades altas. Este é um comportamento característico de fluidos anômalos, uma vez que fluidos normais apresentam decréscimo monotônico de s_2 com o aumento da densidade (sem presença de extremos). A anomalia na entropia de excesso é considerada uma anomalia estrutural e também é reportada nos trabalhos prévios de dímeros (Netz; Gonzatti; Barbosa; Paukowski; Gavazzoni; Oliveira, 2011) e monômeros (Bordin; Krott, 2023). Podemos observar que com o aumento gradual na rigidez dos dímeros temos valores maiores para s_2 , apesar de que para os dímeros mais rígidos temos mais casos demonstrando anomalia estrutural na fase líquida (a partir da isoterma $T = 0,17$, notamos que elas estão mais "organizadas" em termos da entropia de excesso e mais compactas comparando com os dímeros menos rígidos $k = 0,1$ e $k = 1,0$. Para os casos mais flexíveis, podemos notar ainda que suas menores temperaturas, ilustradas pelas linhas verdes, sugerem que em altas densidades $\rho > 0,4$ possa haver uma nova fase desordenada, pela diminuição considerável na entropia de excesso na região, o que não ocorre para os casos mais rígidos $k = 10,0$ e $k = 100,0$.

4.4 Anomalia na difusão

O coeficiente de difusão (D) foi calculado utilizando as equações 38 e 39. Em fluidos normais, D diminui com o aumento da densidade (ou pressão) em temperaturas constantes. No entanto, em fluidos como a água, há uma região no diagrama de fases em que a compressão do sistema implica em um aumento do coeficiente de difusão a temperaturas constantes. Isso dá origem a extremos (máximos e mínimos) no diagrama $D \times \rho$ (ou $D \times P$), caracterizando a chamada anomalia na difusão. Os mínimos geralmente ocorrem quando as partículas estão organizadas de forma a maximizar as interações atrativas, restringindo o movimento, enquanto que os máximos refletem um rearranjo estrutural que permite maior mobilidade, mesmo sob compressão adicional (Sharma; Chakraborty; Chakravarty, 2006).

A Figura 25 mostra o comportamento do coeficiente de difusão em função da densidade para temperaturas constantes e dímeros com constante elástica de $k = 0,1$ (canto superior esquerdo), $k = 1,0$ (canto superior direito), $k = 10,0$ (canto inferior esquerdo) e $k = 100,0$ (canto inferior direito). As curvas em vermelho correspondem

Figura 25 – Anomalia da difusão



Coeficiente de difusão em função da densidade para diferentes temperaturas correspondentes às fases fluidas e dímeros com constante elástica de $k = 0,1$ (canto superior esquerdo), $k = 1,0$ (canto superior direito), $k = 10,0$ (canto inferior esquerdo) e $k = 100,0$ (canto inferior direito).

às temperaturas das fases fluidas, enquanto que as curvas em cinza representam as fases sólidas (para $\rho > 0,1$). As regiões de anomalia serão consideradas apenas para as fases fluidas, uma vez que nas fases sólidas o coeficiente de difusão é próximo a zero. Para o sistema com dímeros com constante elástica igual a $k = 0,1$ (canto superior esquerdo), a única temperatura de fase fluida que não apresentou extremos relacionados a anomalia (levando em consideração flutuações estatísticas) foi $T = 0,900$. Para o caso em que $k = 1,0$ (canto superior direito), os extremos das maiores temperaturas ($T = 0,800$ e $T = 0,900$) não são tão evidentes. Já para $k = 10,0$ (canto inferior esquerdo) e $k = 100,0$ (canto inferior direito), todas as temperaturas apresentaram extremos, sugerindo que a rigidez dos dímeros faz aumentar, mesmo que sutilmente, a abrangência da região de anomalia na difusão.

4.5 Temperatura de Máxima Densidade

A linha de Temperatura de Máxima Densidade (TMD) caracteriza o comportamento singular de substâncias que exibem anomalias na densidade, como a água. Diferentemente da maioria dos líquidos, cuja densidade aumenta continuamente ao se resfriar até o ponto de solidificação, a água atinge sua densidade máxima a aproximadamente 4 °C em condições de pressão ambiente (Henderson; Speedy, 1987). Esse fenômeno ocorre devido à reorganização da estrutura molecular da água, impulsionada pela formação de uma rede de ligações de hidrogênio que se expande ao diminuir a temperatura, superando a compactação típica dos líquidos. A linha TMD conecta os pontos de máxima densidade ao longo de diferentes pressões no diagrama de fase e é uma característica crucial para entender o comportamento anômalo da água em escalas moleculares e macroscópicas (Vega; Abascal, 2005; Tan; Fischer; Chandra; Brooks; Ichiye, 2003).

Em sistemas de caroço amolecido, como aqueles descritos por potenciais de interação suavizados, anomalias semelhantes podem ser observadas e frequentemente associadas à existência de uma linha TMD. Esses sistemas modelam partículas cujas interações permitem reorganizações estruturais significativas sob variações de pressão e temperatura, reproduzindo comportamentos anômalos como os da água e outros materiais (Jagla, 2001). A linha TMD nesses materiais destaca a competição entre estruturas locais mais densas e ordenadas e arranjos de menor densidade, promovendo um comportamento não monotônico da densidade com a temperatura (Jagla, 1999). Esse fenômeno em sistemas de caroço amolecido tem atraído atenção devido à sua relevância para compreender propriedades emergentes em fluidos complexos e biomateriais, assim como para investigar a universalidade das anomalias em diferentes substâncias (Vilaseca; Franzese, 2011; Fomin; Tsiok; Ryzhov, 2013).

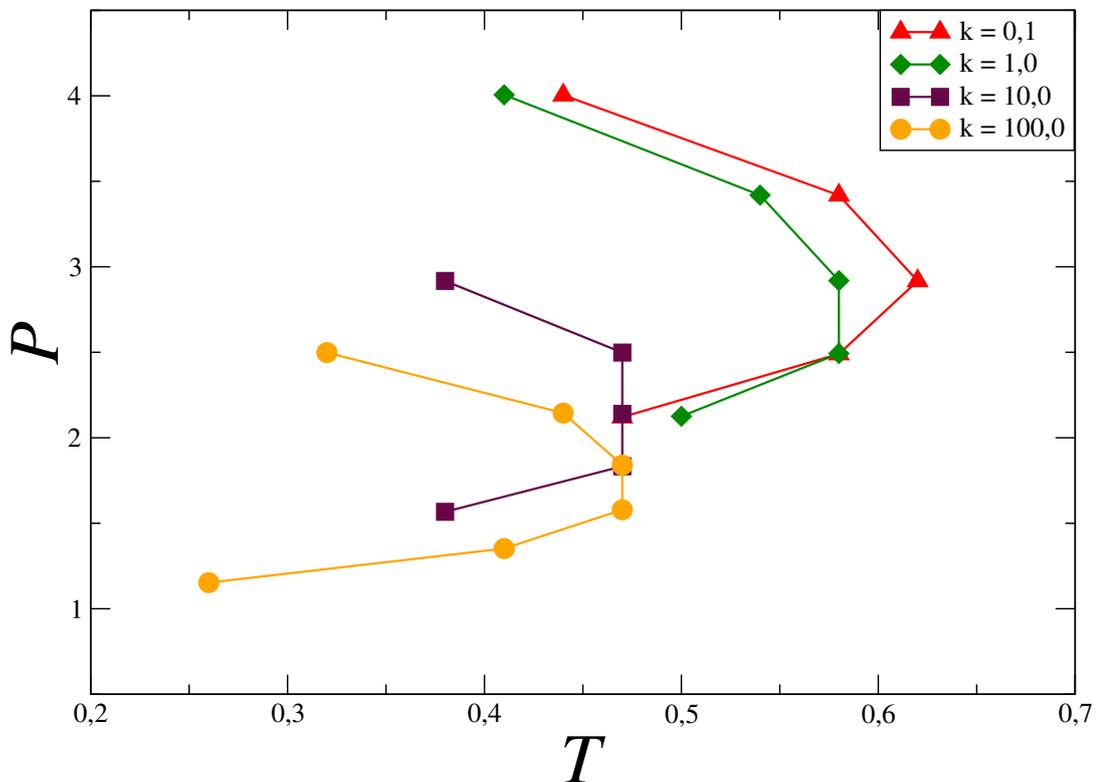
A TMD pode ser determinada em sistemas isócoros – como simulações no *ensem-*

ble *NVT* – analisando o comportamento da pressão em função da temperatura ($P(T)$) para densidades constantes. Nesse contexto, a TMD é identificada como o ponto onde a derivada da pressão em relação à temperatura, $(\frac{\partial P}{\partial T})_\rho$, se anula. Isso reflete uma mudança de sinal no coeficiente de expansão térmica α_P , definido como

$$\alpha_P = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P,$$

que está relacionado à variação da densidade com a temperatura. Para encontrar a TMD, curvas $P(T)$ são obtidas para diferentes densidades, e os pontos de inflexão nessas curvas, onde $(\frac{\partial P}{\partial T})_\rho = 0$, são conectados para formar a linha TMD no diagrama de fase. Esse método é amplamente usado em simulações e estudos de fluidos anômalos, como a água ou sistemas de caroço amolecido, permitindo explorar o comportamento estrutural e termodinâmico desses materiais. Assim, mostramos na figura 26 as curvas TMDs para os diferentes valores de constante de mola - as isócoras no diagrama $P \times T$ serão mostradas na próxima seção.

Figura 26 – Temperatura de máxima densidade



Pressão P x temperatura T , para as variações de k .

Observamos que as TMDs se movem para regiões de menor temperatura e pres-

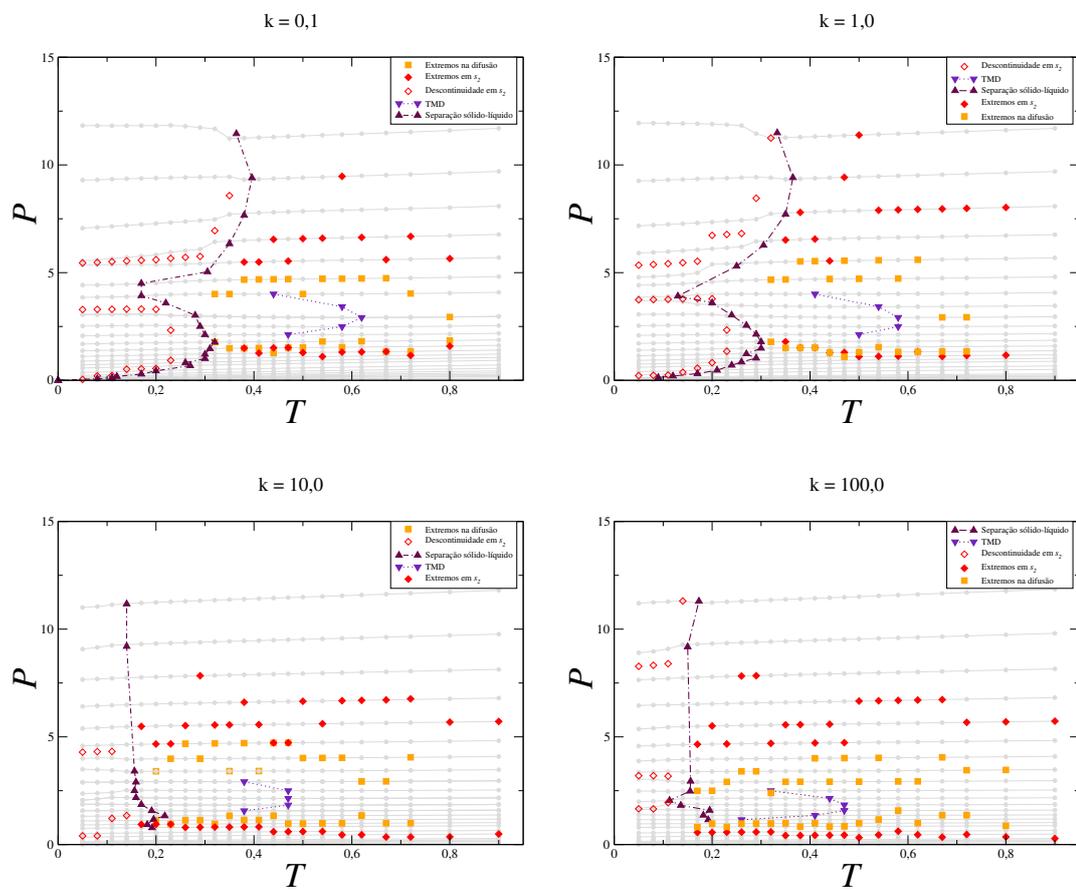
são conforme aumentamos a constante de mola - ou seja, conforme diminuimos o grau de liberdade vibracional. Essa movimentação pode ser explicada pela influência dos graus de liberdade vibracionais e pelas mudanças nas interações interpartículas. Dímeros mais flexíveis permitem maior amplitude de vibração entre seus componentes, aumentando a capacidade do sistema de explorar configurações estruturais mais densas a temperaturas e pressões mais altas. Essa flexibilidade altera o balanço entre forças atrativas e repulsivas, promovendo estados de maior densidade em condições extremas. Além disso, uma fração maior da energia térmica é absorvida pelos graus de liberdade vibracionais, redistribuindo a energia no sistema e estabilizando estruturas compactas em temperaturas mais elevadas. Esses efeitos demonstram como a flexibilidade interna dos dímeros impacta a termodinâmica do sistema e desloca a região de TMD no diagrama de fases ao alterar a competição que existe entre as escalas no potencial de interação - ou a competição entre estruturas mais ou menos compactas (Marques; Hernandez; Lomba; Bordin, 2020; Marques; Hernandez; Bordin, 2021).

4.6 Diagramas pressão versus temperatura

Resumimos os resultados anteriores nos diagramas de fases pressão (P) versus temperatura (T), como mostrado na Figura 27: $k = 0, 1$ (canto superior esquerdo), $k = 1, 0$ (canto superior direito), $k = 10, 0$ (canto inferior esquerdo) e $k = 100, 0$ (canto inferior direito). Os quadrados laranjas representam os extremos no coeficiente de difusão, ou seja, os pontos de máximos e mínimos obtidos das curvas da Figura 25. Os losangos vermelhos cheios são os extremos da entropia de excesso das fases líquidas (máximos e mínimos da Figura 24). Os losangos vermelhos vazios são as discontinuidades da entropia de excesso das fases sólidas (máximos e mínimos das Figuras 22 e 23). Os triângulos azuis voltados para baixo representam as temperaturas de máxima densidade (TMD), correspondentes aos pontos de mínimo das isócoras nas fases líquidas. Por último, os triângulos roxos virados para cima representam os pontos em que ocorre a transição de fase de sólido para líquido. Estas linhas de transição foram obtidas pela análise das discontinuidades das capacidades térmicas (Figuras 19 e 20), pelo análise das $g(r)$ e pelos perfis de energia em função da temperatura para resfriamento e aquecimento (não mostrados por simplicidade). As linhas cinzas representam as isócoras simuladas.

Já havíamos observado anteriormente que a abrangência das fases sólidas é maior para dímeros flexíveis ($k = 0, 1$ e $k = 1, 0$). Além disso, os diagramas da Figura 27 também mostram que nem todas as densidades apresentam transição sólido-líquido, evidenciando a existências de fases fluidas reentrantes. Outra observação importante é que as anomalias seguem uma hierarquia já esperada para fluidos tipo água: anomalias estruturais (entropia de excesso) são mais abrangentes, seguidas por anomalias

Figura 27 – Diagramas de fase com anomalias



Diagramas de fases da pressão em função das temperaturas para diferentes isócoras (linhas pontilhadas em cinza) e dímeros com constante elástica de $k = 0, 1$ (canto superior esquerdo), $k = 1, 0$ (canto superior direito), $k = 10, 0$ (canto inferior esquerdo) e $k = 100, 0$ (canto inferior direito).

dinâmicas (coeficiente de difusão) e, por fim, anomalias termodinâmicas (TMD). Conforme a rigidez dos dímeros aumenta, as fases fluidas são mais abrangentes, afetando inclusive a localização das TMDs, que se deslocam para temperaturas menores.

5 CONCLUSÃO

Nossos resultados mostraram que o aumento da rigidez dos dímeros diminui as temperaturas de transição sólido-líquido, tornando as fases fluidas mais abrangentes. A análise detalhada da capacidade térmica em função da temperatura revela que as transições de fase de primeira e segunda ordens estão intimamente relacionadas aos valores de k . À medida que k aumenta, as transições de fase se deslocam para temperaturas mais baixas, confirmando a hipótese de que a rigidez crescente reduz a região sólida do sistema. Esse comportamento é reforçado pela análise da entropia de excesso, onde descontinuidades em densidades específicas apontam mudanças estruturais significativas no estado sólido. Além disso, as isotermas na fase líquida exibem características de comportamento anômalo, assim como máximos e mínimos no coeficiente de difusão, indicando rearranjos estruturais em tais regiões. A identificação da *TMD* a partir de pontos de mínima pressão em diagramas $P \times T$ contribui para entender as condições termodinâmicas que levam às anomalias observadas. Esses resultados são cruciais para mapear as transições sólido-líquido em diferentes isócoras e explorar as relações entre rigidez, estrutura, e comportamento anômalo no sistema. Além disso, observamos que a hierarquia das anomalias foi mantida em todos os casos. Identificamos com segurança que a adição de um grau de liberdade teve uma grande contribuição no comportamento termodinâmico do sistema, alterando significativamente suas propriedades. Em uma interpretação física, a elasticidade dos dímeros acabou modificando muito a forma que a energia cinética do sistema se distribuiu no sistema e isso aparece de forma clara quando comparamos os diferentes resultados de k . Em um sistema mais rígido, cada dímero transfere diretamente toda sua energia cinética para seus vizinhos, e no nosso sistema, parte da energia da colisão acaba sendo preservada entre os pares, influenciando diretamente na estrutura do sistema. Vimos essa influência na relação do aumento da rigidez e diminuição da região de solidificação.

No momento, estamos complementando nossa análise com o cálculo de parâmetros de ordem de Steinhardt (conhecido também como BOOP, *Bond orientational order parameters*) que possibilitam a classificação dos sólidos envolvidos nas transi-

ções. Estes parâmetros de ordem indicam a quantidade de vizinhos "ligados" a cada partícula. Inicialmente já podemos afirmar que as transições descontínuas envolvem sólidos ordenados, enquanto que as transições contínuas envolvem sólidos amorfos.

REFERÊNCIAS

ABASCAL, J. L. F.; VEGA, C. Widom line and the liquid–liquid critical point for the TIP4P/2005 water model. **The Journal of Chemical Physics**, [S.l.], v. 133, n. 23, p. 234502, 12 2010.

ACCORDINO, S. R.; MALASPINA, D. C.; RODRIGUEZ FRIS, J. A.; ALARCÓN, L. M.; APPIGNANESI, G. A. Temperature dependence of the structure of protein hydration water and the liquid-liquid transition. **Phys. Rev. E**, [S.l.], v. 85, p. 031503, Mar 2012.

ACCORDINO, S. R.; MALASPINA, D. C.; RODRÍGUEZ FRIS, J. A.; APPIGNANESI, G. A. Comment on “Glass transition in biomolecules and the liquid-liquid Critical point of water”. **Phys. Rev. Lett.**, [S.l.], v. 106, p. 029801, Jan 2011.

ACCORDINO, S. R.; OCA, J. M. Montes de; RODRIGUEZ FRIS, J. A.; APPIGNANESI, G. A. Hydrophilic behavior of graphene and graphene-based materials. **The Journal of Chemical Physics**, [S.l.], v. 143, n. 15, p. 154704, 10 2015.

ALLEN, M.; TILDESLEY, D. **Computer simulation of liquids**. [S.l.]: Oxford University Press, 2017. (Oxford science publications).

AMANN-WINKEL, K.; GAINARU, C.; HANDLE, P. H.; SEIDL, M.; NELSON, H.; BÖHMNER, R.; LOERTING, T. Water’s second glass transition. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, [S.l.], v. 110, n. 44, p. 17720–17725, 2013.

AMANN-WINKEL, K.; KIM, K. H.; GIOVAMBATTISTA, N.; LADD PARADA, M.; SPÄH, A.; PERAKIS, F.; PATHAK, H.; YANG, C.; EKLUND, T.; LANE, T.; YOU, S.; JEONG, S.; LEE, J. H.; EOM, I.; KIM, M.; PARK, J.; CHUN, S. H.; POOLE, P.; NILSSON, A. Liquid-liquid phase separation in supercooled water from ultrafast heating of low-density amorphous ice. **Nature Communications**, [S.l.], v. 14, p. 442, 01 2023.

ANDERSEN, H. C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. **The Journal of Chemical Physics**, [S.l.], v. 72, n. 4, p. 2384–2393, 02 1980.

ANGELL, C. A.; FINCH, E. D.; BACH, P. Spin–echo diffusion coefficients of water to 2380 bar and 20°C. **The Journal of Chemical Physics**, [S.I.], v. 65, n. 8, p. 3063–3066, 10 1976.

APFEL, R. E. Superheating - water superheated to 279.5°C at atmospheric pressure. **Nature: Physical Science**, [S.I.], v. 238, p. 63+, 1972.

BALBUENA, P.; SEMINARIO, J. **Molecular dynamics**: from classical to quantum methods. [S.I.]: Elsevier Science, 1999.

BALL, P. Water is an active matrix of life for cell and molecular biology. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, [S.I.], v. 114, n. 51, p. 13327–13335, 2017.

BARBOSA, M. A. A.; SALCEDO, E.; BARBOSA, M. C. Multiple liquid-liquid critical points and density anomaly in core-softened potentials. **Phys. Rev. E**, [S.I.], v. 87, p. 032303, Mar 2013.

BARBOSA, M. Tapping the incredible weirdness of water. **New Scientist**, [S.I.], v. 226, 04 2015.

BARRAZ NEY M., J.; SALCEDO, E.; BARBOSA, M. C. Thermodynamic, dynamic, and structural anomalies for shoulderlike potentials. **The Journal of Chemical Physics**, [S.I.], v. 131, n. 9, p. 094504, 09 2009.

BASSO, L. F. **Estudo teórico-computacional da adsorção de etanol, água e do dímero etanol-água em nanocapilares de grafeno de extremidade aberta**. 2023. — Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

BERTALAN Éva; LEŠNIK, S.; BREN, U.; BONDAR, A.-N. Protein-water hydrogen-bond networks of G protein-coupled receptors: Graph-based analyses of static structures and molecular dynamics. **Journal of Structural Biology**, [S.I.], v. 212, n. 3, p. 107634, 2020.

BIDDLE, J. W.; SINGH, R. S.; SPARANO, E. M.; RICCI, F.; GONZÁLEZ, M. A.; VALERIANI, C.; ABASCAL, J. L. F.; DEBENEDETTI, P. G.; ANISIMOV, M. A.; CAUPIN, F. Two-structure thermodynamics for the TIP4P/2005 model of water covering supercooled and deeply stretched regions. **The Journal of Chemical Physics**, [S.I.], v. 146, n. 3, p. 034502, 01 2017.

BIELSKA, K.; HAVEY, D. K.; SCACE, G. E.; LISAK, D.; HARVEY, A. H.; HODGES, J. T. High-accuracy measurements of the vapor pressure of ice referenced to the triple point. **Geophysical Research Letters**, [S.I.], v. 40, n. 23, p. 6303–6307, 2013.

BINDER, K.; KOB, W. **Glassy Materials and Disordered Solids**. Revised.ed. [S.I.]: WORLD SCIENTIFIC, 2011.

BORDIN, J. R. A DPD model of soft spheres with waterlike anomalies and poly(a)morphism. **Soft Matter**, [S.I.], v. 19, n. 39, p. 7613–7624, 2023.

BORDIN, J. R.; KROTT, L. B. Solid-amorphous transition is related to the waterlike anomalies in a fluid without liquid–liquid phase transition. **The Journal of Chemical Physics**, [S.I.], v. 158, n. 13, Apr. 2023.

BORDIN, J. R.; KROTT, L. B.; BARBOSA, M. C. Self-assembly and water-like anomalies in janus nanoparticles. **Langmuir**, [S.I.], v. 31, n. 31, p. 8577–8582, 2015. PMID: 26190234.

DAVIS C. M., J.; LITOVITZ, T. A. Two-state theory of the structure of water. **The Journal of Chemical Physics**, [S.I.], v. 42, n. 7, p. 2563–2576, 04 1965.

DEBENEDETTI, P. **Metastable liquids**: Concepts and principles. [S.I.]: Princeton University Press, 1996. (Physical Chemistry: Science and Engineering).

DEBENEDETTI, P. G. Supercooled and glassy water. **Phys. Condens. Matter**, [S.I.], v. 15, n. 45, oct 2003.

DEBENEDETTI, P. G.; SCIORTINO, F.; ZERZE, G. H. Second critical point in two realistic models of water. **Science**, [S.I.], v. 369, n. 6501, p. 289–292, 2020.

DEBENEDETTI, P. G.; STANLEY, H. E. Supercooled and glassy water. **Physics Today**, [S.I.], v. 56, n. 6, p. 40–46, 06 2003.

DEBENEDETTI, P.; STILLINGER, F. Supercooled liquids and the glass transition. **Nature**, [S.I.], v. 410, p. 259–67, 04 2001.

DUDALOV, D. E.; FOMIN, Y. D.; TSIOK, E. N.; RYZHOV, V. N. How dimensionality changes the anomalous behavior and melting scenario of a core-softened potential system? **Soft Matter**, [S.I.], v. 10, p. 4966–4976, 2014.

EISENBERG, D.; KAUZMANN, W. **The structure and properties of water**. [S.I.]: Oxford University Press, 2005.

ERRINGTON, J.; DEBENEDETTI, P. Relationship between structural order and the anomalies of liquid water. **Nature**, [S.I.], v. 409, p. 318–21, 02 2001.

ERRINGTON, J. R.; TRUSKETT, T. M.; MITTAL, J. Erratum: “Excess-entropy-based anomalies for a waterlike fluid” [J. Chem. Phys. 125, 244502 (2006)]. **The Journal of Chemical Physics**, [S.I.], v. 126, n. 18, p. 189901, 05 2007.

ESPINOSA, J.; ABASCAL, J.; SEDANO, L.; SANZ, E.; VEGA, C. On the possible locus of the liquid–liquid critical point in real water from studies of supercooled water using the TIP4P/Ice model. **The Journal of Chemical Physics**, [S.I.], v. 158, 05 2023.

FARNESI CAMELLONE, M.; MARX, D. On the impact of solvation on a Au/TiO₂ nano-catalyst in contact with water. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, [S.I.], v. 4, n. 3, p. 514–518, 2013.

FERNÁNDEZ, A.; SCOTT, L. R. Adherence of packing defects in soluble proteins. **Phys. Rev. Lett.**, [S.I.], v. 91, p. 018102, Jul 2003.

DÜNNEWEG, B.; LANDAU, D. P.; MILCHEV, A. I. (Ed.). **First-order phase transitions**. [S.I.]: Springer Netherlands, 2003. p. 111–135.

FISHER, M. E.; MILTON, G. W. Classifying first-order phase transitions. **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications**, [S.I.], v. 138, n. 1, p. 22–54, 1986.

FOMIN, Y. D.; TSIOK, E. N.; RYZHOV, V. N. Silicalike sequence of anomalies in core-softened systems. **Physical Review E**, [S.I.], v. 87, n. 4, Apr. 2013.

FRENKEL, D.; SMIT, B. **Understanding molecular simulation** : from algorithms to applications. 2nd ed. [S.I.: s.n.], 1996. v. 50.

GALLO, P.; AMANN-WINKEL, K.; ANGELL, C. A.; ANISIMOV, M. A.; CAUPIN, F.; CHAKRAVARTY, C.; LASCARIS, E.; LOERTING, T.; PANAGIOTOPOULOS, A. Z.; RUSSO, J.; SELLBERG, J. A.; STANLEY, H. E.; TANAKA, H.; VEGA, C.; XU, L.; PETTERSSON, L. G. M. Water: A tale of two liquids. **Chemical Reviews**, [S.I.], v. 116, n. 13, p. 7463–7500, 2016.

GALLO, P.; BACHLER, J.; BOVE, L.; BÖHMER, R.; CAMISASCA, G.; CORONAS, L.; CORTI, H.; ALMEIDA RIBEIRO, I. de; KONING, M. de; FRANZESE, G.; FUENTES-LANDETE, V.; GAINARU, C.; LOERTING, T.; OCA, J. Montes de; POOLE, P.; ROVERE, M.; SCIORTINO, F.; TONAUER, C.; APPIGNANESI, G. Advances in the study of supercooled water. **The European Physical Journal E**, [S.I.], v. 44, 11 2021.

GAVAZZONI, C. **Anomalias dinâmicas e termodinâmicas em um modelo de dímeros**. 2013. — Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

GAVAZZONI, C.; GONZATTI, G. K.; PEREIRA, L. F.; RAMOS, L. H. C.; NETZ, P. A.; BARBOSA, M. C. The role of the anisotropy on the solid-fluid phase transition in core-softened shoulder-dumbbells systems. **The Journal of Chemical Physics**, [S.I.], v. 140, n. 15, p. 154502, 04 2014.

GIOVAMBATTISTA, N.; ROSSKY, P.; DEBENEDETTI, P. Computational studies of pressure, temperature, and surface effects on the structure and thermodynamics of confined water. **Annual Review of Physical Chemistry**, [S.I.], v. 63, n. Volume 63, 2012, p. 179–200, 2012.

GONCHAROV, A. F.; GOLDMAN, N.; FRIED, L. E.; CROWHURST, J. C.; KUO, I.-F. W.; MUNDY, C. J.; ZAUG, J. M. Dynamic ionization of water under extreme conditions. **Phys. Rev. Lett.**, [S.I.], v. 94, p. 125508, Apr 2005.

GONCHAROV, A. F.; SANLOUP, C.; GOLDMAN, N.; CROWHURST, J. C.; BASTEA, S.; HOWARD, W. M.; FRIED, L. E.; GUIGNOT, N.; MEZOUAR, M.; MENG, Y. Dissociative melting of ice VII at high pressure. **The Journal of Chemical Physics**, [S.I.], v. 130, n. 12, p. 124514, 03 2009.

HENDERSON, S. J.; SPEEDY, R. J. Temperature of maximum density in water at negative pressure. **The Journal of Physical Chemistry**, [S.I.], v. 91, n. 11, p. 3062–3068, May 1987.

HOOVER, W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. **Phys. Rev. A**, [S.I.], v. 31, p. 1695–1697, Mar 1985.

HUSSIEN, A.; ABDULLAH, M.; AL-NIMR, M.; MD YUSOP, N.; NUNTADUSI, C.; EL-NAGGAR, M. The heat transfer performance of gold/water nanofluid flows in minitube using thermal lattice Boltzmann method. **Pertanika Journal of Science and Technology**, [S.I.], v. 24, p. 423 – 438, 06 2016.

JAGLA, E. A. Core-softened potentials and the anomalous properties of water. **The Journal of Chemical Physics**, [S.I.], v. 111, n. 19, p. 8980–8986, Nov. 1999.

JAGLA, E. A. Low-temperature behavior of core-softened models: Water and silica behavior. **Physical Review E**, [S.I.], v. 63, n. 6, May 2001.

JONES, J. E.; CHAPMAN, S. On the determination of molecular fields.—I. From the variation of the viscosity of a gas with temperature. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character**, [S.I.], v. 106, n. 738, p. 441–462, 1924.

KAPLAN, I. **Intermolecular interactions**: Physical picture, computational methods and model potentials. [S.I.]: Wiley, 2006.

KELL, G. S. Density, thermal expansivity, and compressibility of liquid water from 0.deg. to 150.deg.. Correlations and tables for atmospheric pressure and saturation reviewed and expressed on 1968 temperature scale. **Journal of Chemical & Engineering Data**, [S.I.], v. 20, n. 1, p. 97–105, 1975.

KESSELRING, T.; FRANZESE, G.; BULDYREV, S.; HERRMANN, H.; STANLEY, H. E. **Nanoscale dynamics of phase flipping in water near its hypothesized liquid-liquid critical point**. 2012. Disponível em: <<https://arxiv.org/abs/1112.2186>>.

KIM, K. H.; AMANN-WINKEL, K.; GIAMBATTISTA, N.; SPÄH, A.; PERAKIS, F.; PATHAK, H.; LADD PARADA, M.; YANG, C.; MARIEDAHL, D.; ELKLUND, T.; LANE, T.; YOU, S.; JEONG, S.; WESTON, M.; LEE, J. H.; EOM, I.; KIM, M.; PARK, J.; CHUN, S. H.; NILSSON, A. Experimental observation of the liquid-liquid transition in bulk supercooled water under pressure. **Science**, [S.I.], v. 370, 11 2020.

KIM, K. H. et al. Experimental observation of the liquid-liquid transition in bulk supercooled water under pressure. **Science**, [S.I.], v. 370, n. 6519, p. 978–982, 2020.

KREKELBERG, W. P.; MITTAL, J.; GANESAN, V.; TRUSKETT, T. M. Structural anomalies of fluids: Origins in second and higher coordination shells. **Phys. Rev. E**, [S.I.], v. 77, p. 041201, Apr 2008.

KULP, J. L. I.; KULP, J. L. J.; POMPLIANO, D. L.; GUARNIERI, F. Diverse fragment clustering and water exclusion identify protein hot spots. **Journal of the American Chemical Society**, [S.I.], v. 133, n. 28, p. 10740–10743, 2011.

LEMKE, S.; HANDLE, P. H.; PLAGA, L. J.; STERN, J. N.; SEIDL, M.; FUENTES-LANDETE, V.; AMANN-WINKEL, K.; KÖSTER, K. W.; GAINARU, C.; LOERTING, T.; BÖHMER, R. Relaxation dynamics and transformation kinetics of deeply supercooled water: Temperature, pressure, doping, and proton/deuteron isotope effects. **The Journal of Chemical Physics**, [S.I.], v. 147, n. 3, p. 034506, 07 2017.

LI, T.; DUFRESNE, E. R.; KRÖGER, M.; HEYDEN, S. **Siloxane molecules**: Nonlinear elastic behavior and fracture characteristics. 2023. Disponível em: <<https://arxiv.org/abs/2303.01160>>.

MARQUES, M. S.; HERNANDES, V. F.; BORDIN, J. R. Core-softened water–alcohol mixtures: the solute-size effects. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S.I.], v. 23, n. 30, p. 16213–16223, 2021.

MARQUES, M. S.; HERNANDES, V. F.; LOMBA, E.; BORDIN, J. R. Competing interactions near the liquid-liquid phase transition of core-softened water/methanol mixtures. **Journal of Molecular Liquids**, [S.I.], v. 320, p. 114420, Dec. 2020.

MERCURY, L.; VIEILLARD, P.; TARDY, Y. Thermodynamics of ice polymorphs and ‘ice-like’ water in hydrates and hydroxides. **Applied Geochemistry**, [S.I.], v. 16, n. 2, p. 161–181, 2001.

MISHIMA, O.; SUMITA, T. Equation of state of liquid water written by simple experimental polynomials and the liquid–liquid critical point. **The Journal of Physical Chemistry B**, [S.I.], v. 127, n. 6, p. 1414–1421, 2023. PMID: 36744620.

MOSSOP, S. C. The freezing of supercooled water. **Proceedings of the Physical Society. Section B**, [S.I.], v. 68, n. 4, p. 193, apr 1955.

NETO, A. C. **A química verde e o papel da catálise no contexto da inovação e do desenvolvimento tecnológico sustentável**. 2010. Dissertação (Mestrado em Física — Universidade Federal do Rio de Janeiro.

NETZ, P. A.; GONZATTI, G. K.; BARBOSA, M. C.; PAUKOWSKI, J. Z.; GAVAZZONI, C.; OLIVEIRA, A. B. de. Phase diagram and waterlike anomalies in core-softened shoulder-dumbbell complex fluids. , Rijeka, 2011.

NETZ, P. A.; STARR, F. W.; STANLEY, H. E.; BARBOSA, M. C. Static and dynamic properties of stretched water. **The Journal of Chemical Physics**, [S.I.], v. 115, n. 1, p. 344–348, 07 2001.

NILSSON, A.; PETTERSSON, L. Perspective on the structure of liquid water. **Chemical Physics**, [S.I.], v. 389, n. 1, p. 1–34, 2011.

NOSé, S. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. **Molecular Physics**, [S.I.], v. 52, n. 2, p. 255–268, 1984.

OLIVEIRA, A. B. de; NETZ, P. A.; COLLA, T.; BARBOSA, M. C. Structural anomalies for a three dimensional isotropic core-softened potential. **The Journal of Chemical Physics**, [S.I.], v. 125, n. 12, p. 124503, 09 2006.

OLIVEIRA, A. Barros de; NETZ, P. A.; COLLA, T.; BARBOSA, M. C. Thermodynamic and dynamic anomalies for a three-dimensional isotropic core-softened potential. **The Journal of Chemical Physics**, [S.I.], v. 124, n. 8, p. 084505, 02 2006.

OLIVEIRA, A. Barros de; NEVES, E. B.; GAVAZZONI, C.; PAUKOWSKI, J. Z.; NETZ, P. A.; BARBOSA, M. C. Liquid crystal phase and waterlike anomalies in a core-softened shoulder-dumbbells system. **The Journal of Chemical Physics**, [S.I.], v. 132, n. 16, Apr. 2010.

PACE, C.; FU, H.; FRYAR, K.; LANDUA, J.; TREVINO, S.; SCHELL, D.; THURLKILL, R.; IIMURA, S.; SCHOLTZ, J. M.; GAJIWALA, K.; SEVCIK, J.; URBÁNIKOVÁ, L.; MYERS, J.; TAKANO, K.; HEBERT, E.; SHIRLEY, B.; GRIMSLEY, G. Contribution of hydrogen bonds to protein stability. **Protein science : a publication of the Protein Society**, [S.I.], v. 23, 05 2014.

PALMER J. C., M. F. L. Y. C. R. P. A. Z. . D. P. G. Metastable liquid–liquid transition in a molecular model of water. **Nature**, [S.I.], v. 510, n. 7505, p. 385–388, 2014.

PATHRIA, R.; BEALE, P. D. 15 - Fluctuations and nonequilibrium statistical mechanics. In: PATHRIA, R.; BEALE, P. D. (Ed.). **Statistical Mechanics (Third Edition)**. Third Edition.ed. Boston: Academic Press, 2011. p. 583–635.

PAULING, L. **The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals**: An introduction to modern structural chemistry. [S.I.]: Cornell University Press, 1960. (George Fisher Baker non-resident lectureship in chemistry at Cornell University).

PETRENKO, V.; WHITWORTH, R. **Physics of ice**. [S.I.]: OUP Oxford, 1999.

PINTO W. J., M. J. E. C. S. A. M. A. Topologia das principais proteínas da membrana e do citoesqueleto eritrocitário. **Revista de Ciências Médicas e Biológicas**, [S.I.], v. 12, n. 1, 2010.

PLIMPTON, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. **Journal of Computational Physics**, [S.I.], v. 117, n. 1, p. 1–19, mar 1995.

POOLE, P.; SCIORTINO, F.; ESSMANN, U.; STANLEY, H. Phase-behavior of metastable water. **Nature**, [S.I.], v. 360, p. 324–328, 11 1992.

QVIST, J.; DAVIDOVIC, M.; HAMELBERG, D.; HALLE, B. A dry ligand-binding cavity in a solvated protein. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, [S.I.], v. 105, n. 17, p. 6296–6301, 2008.

RAPAPORT, D. C. **The art of molecular dynamics simulation**. 2.ed. [S.I.]: Cambridge University Press, 2004.

REIF, F. **Fundamentals of statistical and thermal physics**. [S.I.]: Waveland Press, 2009.

SALZMANN, C. G.; RADAELLI, P. G.; MAYER, E.; FINNEY, J. L. Ice XV: A new thermodynamically stable phase of ice. **Phys. Rev. Lett.**, [S.I.], v. 103, p. 105701, Sep 2009.

SCHULZ, E.; FRECHERO, M.; APPIGNANESI, G.; FERNÁNDEZ, A. Sub-nanoscale surface ruggedness provides a water-tight seal for exposed regions in soluble protein structure. **PLOS ONE**, [S.I.], v. 5, 09 2010.

SCIORTINO, F.; LA NAVE, E.; TARTAGLIA, P. Physics of the liquid-liquid critical point. **Physical Review Letters**, [S.I.], v. 91, n. 15, Oct. 2003.

SCIORTINO, F.; SAIKA-VOIVOD, I.; POOLE, P. H. Study of the ST2 model of water close to the liquid–liquid critical point. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, [S.I.], v. 13, p. 19759–19764, 2011.

SHARMA, R.; CHAKRABORTY, S. N.; CHAKRAVARTY, C. Entropy, diffusivity, and structural order in liquids with waterlike anomalies. **The Journal of Chemical Physics**, [S.I.], v. 125, n. 20, p. 204501, 2006.

SHI, R.; TANAKA, H. The anomalies and criticality of liquid water. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, [S.I.], v. 117, n. 43, p. 26591–26599, 2020.

SILVA, J. N. da; SALCEDO, E.; OLIVEIRA, A. B. de; BARBOSA, M. C. **Effects of attractive interactions in the thermodynamic, dynamic and structural anomalies of a two length scale potential**. 2010. Disponível em: <<https://arxiv.org/abs/1006.0033>>.

SILVA, R. S. **Investigação das propriedades ópticas não-lineares de cristais líquidos esméticos dopados com nanobastões de ouro**. 2016. Dissertação (Mestrado em Física — Universidade Federal de Alagoas).

STANLEY, H.; KUMAR, P.; XU, L.; YAN, Z.; MAZZA, M.; BULDYREV, S.; CHEN, S.-H.; MALLAMACE, F. The puzzling unsolved mysteries of liquid water: Some recent progress. **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications**, [S.I.], v. 386, n. 2, p. 729–743, 2007. Disorder and Complexity.

STERN, J. N.; SEIDL-NIGSCH, M.; LOERTING, T. Evidence for high-density liquid water between 0.1 and 0.3 GPa near 150 K. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, [S.I.], v. 116, n. 19, p. 9191–9196, 2019.

STILLINGER, F. H. Relaxation behavior in atomic and molecular glasses. **Phys. Rev. B**, [S.I.], v. 41, p. 2409–2416, Feb 1990.

CHAPLIN, M. F. **Structure and properties of water in its various states**. [S.I.]: John Wiley Sons, Ltd, 2019. p. 1–19.

Swope, W. C.; Andersen, H. C.; Berens, P. H.; Wilson, K. R. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters. , [S.I.], v. 76, n. 1, p. 637–649, Jan. 1982.

TAN, M.-L.; FISCHER, J. T.; CHANDRA, A.; BROOKS, B. R.; ICHIYE, T. A temperature of maximum density in soft sticky dipole water. **Chemical Physics Letters**, [S.I.], v. 376, n. 5–6, p. 646–652, July 2003.

TASCHIN, A.; BARTOLINI, P.; ERAMO, R.; RIGHINI, R.; TORRE, R. Evidence of two distinct local structures of water from ambient to supercooled conditions. **Nature communications**, [S.I.], v. 4, p. 2401, 09 2013.

URBIC, T. Liquid-liquid critical point in a simple analytical model of water. **Phys. Rev. E**, [S.I.], v. 94, p. 042126, Oct 2016.

VEGA, C.; ABASCAL, J. L. F. Relation between the melting temperature and the temperature of maximum density for the most common models of water. **The Journal of Chemical Physics**, [S.I.], v. 123, n. 14, Oct. 2005.

VERLET, L. Computer "experiments" on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. **Phys. Rev.**, [S.I.], v. 159, p. 98–103, Jul 1967.

VILASECA, P.; FRANZESE, G. Isotropic soft-core potentials with two characteristic length scales and anomalous behaviour. **Journal of Non-Crystalline Solids**, [S.I.], v. 357, n. 2, p. 419–426, Jan. 2011.

WALRAFEN, G. E. Raman spectral studies of the effects of temperature on water structure. **The Journal of Chemical Physics**, [S.I.], v. 47, n. 1, p. 114–126, 07 1967.

WIENER, N. **Differential space, quantum systems, and prediction**. [S.I.]: M.I.T. Press, 1966.

XIE, C.; WANG, C.; XU, Y.; LI, T.; FU, Q.; LI, X. Reversible multielectron transfer I/O3 cathode enabled by a hetero-halogen electrolyte for high-energy-density aqueous batteries. **Nature Energy**, [S.I.], v. 9, n. 6, p. 714–724, Jun 2024.

YEH, I.-C.; HUMMER, G. System-size dependence of diffusion coefficients and viscosities from molecular dynamics simulations with periodic boundary conditions. **The Journal of Physical Chemistry B**, [S.I.], v. 108, n. 40, p. 15873–15879, 2004.

YEN, F.; CHI, Z. Proton ordering dynamics of H₂O ice. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, [S.I.], v. 17, p. 12458–12461, 2015.