

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



Tese

Transição Dinâmica no Benzeno Supercrítico: Insights via Dinâmica Molecular

Walas da Silva Oliveira

Pelotas, 2025

Walas da Silva Oliveira

Transição Dinâmica no Benzeno Supercrítico: Insights via Dinâmica Molecular

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

Orientador: Prof. Dr. José Rafael Bordin
Coorientadores: Profa. Dr. Dinalva Aries de Sales
Profa. Dr. Elizane Elfigênia de Moraes

Pelotas, 2025

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação da Publicação

O48t Oliveira, Walas da Silva

Transição dinâmica no benzeno supercrítico [recurso eletrônico] : insights via dinâmica molecular / Walas da Silva Oliveira ; José Rafael Bordin, orientador ; Dinalva Aires de Sales, Elizane Efígenia de Moraes, coorientadoras. — Pelotas, 2025.

91 f. : il.

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

1. Física. 2. Dinâmica molecular. 3. Soft matter. 4. Fluido supercrítico. I. Bordin, José Rafael, orient. II. Sales, Dinalva Aires de, coorient. III. Moraes, Elizane Efígenia de, coorient. IV. Título.

CDD 532.5

Walas da Silva Oliveira

Transição Dinâmica no Benzeno Supercrítico: Insights via Dinâmica Molecular

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

Data da Defesa: 28 de fevereiro de 2025

Banca Examinadora:

 Documento assinado digitalmente
JOSE RAFAEL BORDIN
Data: 05/03/2025 14:36:50-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

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

 Documento assinado digitalmente
AMIN BAKHSHANDEH
Data: 05/03/2025 18:03:22-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Dr. Amin Bakhshandeh
Doutor em Físico-Química pela Universidade de Teerã.

 Documento assinado digitalmente
ALAN BARROS DE OLIVEIRA
Data: 06/03/2025 09:21:56-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Dr. Alan Barros de Oliveira
Doutor em Ciências pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

 Documento assinado digitalmente
MATEUS HENRIQUE KOHLER
Data: 06/03/2025 11:49:10-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Dr. Matheus Henrique Kohler
Doutor em Ciências pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

 Documento assinado digitalmente
MATEUS MENEGHETTI FERRER
Data: 07/03/2025 08:43:30-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Dr. Mateus Meneghetti Ferrer
Doutor em Ciências pela Universidade Federal de São Carlos.

AGRADECIMENTOS

Não sabia como começar esse texto, este é um marco na minha vida, o momento em que o moleque pobre que morava quase na zona rural do interior da Bahia e que achava que ser cientista era apenas para super dotados e que por diversas vezes disse a frase "nunca terei um computador mesmo", hoje esta escrevendo sua pequena contribuição para a ciência e utilizando computadores para isso. Primeiramente gostaria de agradecer ao meu estimado orientador Dr. José Rafel Bordin, quando recebi o email com seu convite logo apos subir a maior ladeira no meu esporte favorito, mountain bike, não imaginei que minha vida mudaria tanto e que eu amadureceria tanto, agradeço ainda minhas co-orientadoras Dr. Elizane Elfigênia de Moraes, que começou informalmente e se tornou um dos fortes degraus que me fizeram chegar aqui, e a Dr. Dinalva Aires de Sales que em 2017 aceitou um jovem licenciado de currículo pessimista e com isso abriu portas para minha aventura no mundo científico. Agradeço ainda meus amigos do bordinlab Alenilson, Fabio, Rosi, Davi, Lucas, Patrick, Wanderson, Xã e Thiago e da ppg que foram meu apoio emocional, meu alívio cômico e minha porta de entrada para o Magic: The Gathering, inclusive Anael e Alessandra que não fazem parte do lab mas fazem parte do meu ciclo de pessoas especiais. Agradeço a primeira pessoa que me tirou de casa quando cheguei em pelotas Roberta Wilborn, que além de ser uma grande amiga, grande parceira me ajudou a vencer o medo em me aventurar na cozinha. Agradeço a Micheli Bianchini por ser a melhor colega que apartamento que eu poderia ter e que me deixou participar do cuidado das duas amadas gatas que levarei com carinho as lembranças (gorda e mel). Agradeço ainda a todos que passaram mesmo que brevemente em meus dias em pelotas, cada interação, cada sorriso que arrancaram de mim foi um alívio em momentos tensos. Agradeço à meus amigos do grupo "os cachorros da bike", meus amigos de infância e os que conquistei durante minha graduação. Por fim e não menos importante, justamente o contrário, agradeço a minha mãe, Leila Regina, meu irmão, Douglas Oliveira, meu Pai Cosme Oliveira, por toda ajuda e apoio que deram não somente nesse momento mas em toda minha vida, à minha avó Francisca (véia Nenza) e minhas tias, tios, primos e primas que são demais para por aqui mas quero que saiba que sou eternamente grato por todo apoio e ajuda que me deram, sem vocês eu não chegaria aqui, Agradeço ainda a pessoa que surgiu de surpresa na minha vida e trouxe uma imensa alegria nessa reta final, minha namorada Elane Cruz eternizo aqui também meus pets Kiara, Lattes e a falecida Mile dos quais tenho amor incondicional. Deixo agradecimento em especial aos meus falecidos Avô materno Abidias (véi Bida) e avó paterna Maria Senhora (dona Maria gorda), sinto por não estarem presentes em vida, mas saibam que seu neto esta realizando o sonho de infância.

Desde cedo a mãe da gente fala assim: 'filho, por você ser preto, você tem que ser duas vezes melhor.' Aí passado alguns anos eu pensei: Como fazer duas vezes melhor, se você tá pelo menos cem vezes atrasado! pela escravidão, pela história, pelo preconceito, pelos traumas, pelas psicoses... por tudo que aconteceu? duas vezes melhor como ? Ou melhora, ou ser o melhor ou o pior de uma vez

Mano Brown

"Essa é por cada escravo morto na fuga para os quilombo."

Coruja BC1

RESUMO

OLIVEIRA, Walas da Silva. **Transição Dinâmica no Benzeno Supercrítico: Insights via Dinâmica Molecular**. Orientador: José Rafael Bordin. 2025. 91 f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2025.

Fluídos possuem comportamentos que dependem estritamente de características termodinâmicas. Uma característica comum a todos os tipos de fluídos é o ponto crítico, que corresponde à condição acima da qual o fluído apresenta simultaneamente propriedades de gás e de líquido. Esse estado é chamado de estado supercrítico. Entender o comportamento de fluídos supercríticos é de importância fundamental e prática, pois, nessas condições, os fluídos se tornam uma ferramenta valiosa para a indústria. Buscando compreender o comportamento supercrítico do benzeno, apresentamos nesta tese de doutoramento um estudo baseado em dinâmica molecular no ensemble isobárico-isotérmico, utilizando um modelo rígido de benzeno. Nosso estudo em altas pressões revelou uma mudança significativa na dinâmica das moléculas: uma transição dinâmica impressionante, estritamente ligada às características do fluído e à temperatura aplicada. Essa transição se caracteriza pela baixa difusão do fluído em temperaturas reduzidas e uma mudança para um regime de difusão normal após a temperatura crítica. Observamos que essa transição dinâmica está associada à queda na viscosidade do fluído à medida que a temperatura aumenta. Dessa forma, este estudo adiciona uma nova dimensão à nossa compreensão do comportamento molecular de sistemas supercríticos.

Palavras-chave: dinâmica molecular; Fluidos Supercrítico; Transição Dinâmica; Dinâmica de Fluídos.

ABSTRACT

OLIVEIRA, Walas da Silva. **Evidence of caged to normal diffusion transition in benzene along supercritical isobars: Insights from molecular dynamics simulations.** Advisor: José Rafael Bordin. 2025. 91 f. Thesis (Doctor in physics) – , Federal University of Pelotas, Pelotas, 2025.

Fluids whose behavior strictly depends on thermodynamic properties share a common feature, the critical point. Above this point, the fluid exhibits characteristics of both a gas and a liquid, a state known as the supercritical state. Understanding the behavior of supercritical fluids is fundamental and practical importance, as fluids under these conditions become a valuable tool for industry. In this doctoral thesis, we present a study aimed at comprehending the supercritical behavior of benzene using molecular dynamics in the isobaric-isothermal ensemble with a rigid benzene model. This high-pressure study revealed a significant change in the molecular dynamics, an impressive dynamic transition closely linked to the fluid's properties and the applied temperature. This transition is characterized by low diffusion at low temperatures and a shift to normal fluid diffusion after surpassing the critical temperature. It was observed that this dynamic transition is associated with a decrease in the fluid's viscosity as the temperature increases. Thus, this study adds a new dimension to our understanding of the molecular behavior of supercritical systems.)

Keywords: molecular dynamics; Supercritical Fluids; Dynamic transition; Fluid Dynamics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Estrutura molecular do benzeno, exibindo suas ligações duplas e simples.	16
Figura 2	Função de correlação de pares intermoleculares do benzeno líquido e supercrítico	19
Figura 3	diagrama de fase da água exibindo fase sólida, líquida, gás, ponto triplo e ponto crítico.	19
Figura 4	Diagrama de fase (p, V) para o CO_2 em sistema fechado. É possível observar o ponto triplo e ponto crítico para a substância.	21
Figura 5	Diagrama de Fase do benzeno feito por Akella e Kennedy (1971).	23
Figura 6	Diagrama de Fases, em termos da pressão versus temperatura.	24
Figura 7	Diagrama de Fases, em termos da pressão versus temperatura.	25
Figura 8	Diagrama de Fases, em termos da pressão versus temperatura. As linhas cheias indicam transições de primeira ordem. No ponto triplo há uma coexistência de três fases. Fonte: de Moraes; Tonel; Fagan; Barbosa (2020a)	26
Figura 9	Evolução da concentração C no espaço e no tempo para diferentes valores do Coeficiente de Difusão D	32
Figura 10	Regime de difusão anômalo caracterizados pelo escalonamento da lei de potência com tempo do deslocamento quadrático médio (MSD).	34
Figura 11	Tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação por cisalhamento para alguns fluidos	36
Figura 12	Ilustração esquemática da técnica método de condições periódicas de contorno.	44
Figura 13	O potencial de interação entre pares de átomos.	49
Figura 14	Uma partícula foi fixada na origem, e desenhamos as coroas circulares em relação a ela. O número de partículas em cada coroa dá origem à $g(r)$	53
Figura 15	Configurações estruturais e curvas da energia de interação entre dímeros de benzeno.	54
Figura 16	Representação didática da molécula de benzeno ("sem os átomos de hidrogênio") com o sítio de interação em cada ligação C-H.	55
Figura 17	Potencial intermolecular clássico da interação benzeno-benzeno obtido através de cálculos ab initio em unidades reduzidas.	56
Figura 18	Entalpia em função da temperatura ao longo das isóbaras.	64
Figura 19	Densidade em função da temperatura ao longo das isóbaras.	65

Figura 20	MSD em função do tempo para todas as temperaturas simuladas ao longo da isóbara 7,33 MPa.	66
Figura 21	Varição de β ao aquecer as isóbaras.	67
Figura 22	MSD angular em função do tempo para todas as temperaturas simuladas ao longo da isóbara 7,33 MPa.	67
Figura 23	log da Viscosidade do fluido pelo inverso da temperatura	68
Figura 24	(a imagem do topo) $h(r)$ para algumas temperaturas ao longo da isóbara 7,33 MPa. (b imagem de baixo) Probabilidade $P(n_c)$ de encontrar um cluster com n_c moléculas a 455 K (painel superior), 668 K (painel do meio) e 890 K (painel inferior).	69
Figura 25	(a - topo esquerdo) Deslocamento das partículas para $T = 455$ K e (b - topo direito) 557 K no regime subdifusivo, em (c - meio esquerdo) 668 K onde o sistema se aproxima da difusão normal, e em (d - meio direito) $T = 834$ K e (e unica embaixo) 890 K no regime difusivo.	71

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1	Benzeno	15
2.2	Diagrama de Fases	19
2.2.1	Diagrama de fases do Benzeno	22
2.3	Fluídos supercríticos	26
2.4	Difusão	27
2.4.1	Interpretação Termodinâmica da difusão	28
2.4.2	Regime Difusivo	29
2.5	Viscosidade	35
3	METODOLOGIA	38
3.1	Dinâmica Molecular	38
3.1.1	Algoritmo típico	40
3.1.2	Condições de Contorno	44
3.1.3	MD no <i>ensemble</i> isobárico-isotérmico (<i>NPT</i>)	46
3.1.4	Potencial de Lennard-Jonnes	48
3.1.5	Campos de Força	50
3.2	Análise Estrutural	52
3.2.1	Função de Correlação de Pares	52
3.2.2	Análise dos Agregados	52
3.3	Modelo e Detalhes Computacionais	53
4	ESTRUTURA E EXEMPLO DE SCRIPT DO LAMMPS	58
4.1	Uma visão geral de scripts de entrada para LAMMPS	58
4.2	Um script de entrada para simular Benzeno	61
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
5.1	Propriedades Termodinâmicas	63
5.2	Propriedades Dinâmicas	64
5.3	Propriedades Estruturais	66
6	CONCLUSÃO	72
	APÊNDICES	73
	REFERÊNCIAS	80

1 INTRODUÇÃO

Fluido supercrítico (FSC) representa um estado da matéria que surge quando uma substância é submetida a altas pressões e temperaturas, ultrapassando seu ponto crítico. O ponto crítico é definido pela temperatura crítica (T_c) e pressão crítica (P_c), indicando as condições limítrofes em que as fases gás e líquido podem coexistir. O FSC exibe uma combinação única de características das fases gasosa e líquida, tornando suas propriedades de interesse para diversos campos da ciência e tecnologia (Anikeev; Fan, 2014; Knez; Pantić; Cör; Novak; Hrnčič, 2019; Brunner, 2010; Reverchon; Adami, 2006; Cansell; Aymonier; Loppinet-serani, 2003).

No estado supercrítico há uma combinação das propriedades das duas fases, tais como viscosidade e difusividade semelhantes às de um gás juntamente com a densidade e as propriedades de solvatação típicas de um líquido (Yamaoka; Hyeon-deuk, 2021; Abdulagatov; Skripov, 2020, 2021), tornando-se um meio ideal para dissolver e extrair uma ampla variedade de compostos, inclusive aqueles com baixa solubilidade em solventes convencionais (Anikeev; Fan, 2014; Hessel; Tran; Asrami; Tran; Van duc long; Escribà-gelonch; Tejada; Linke; Sundmacher, 2022), o que levou nos anos recentes ao uso dos FSCs como alternativas sustentáveis aos solventes orgânicos (Hessel; Tran; Asrami; Tran; Van duc long; Escribà-gelonch; Tejada; Linke; Sundmacher, 2022; Khaw; Parat; Shaw; Falconer, 2017; Desport; Selosse, 2022). Logo, compreender as propriedades dinâmicas e sua correlação com a estrutura dos FSCs torna-se de suma importância para o desenvolvimento de novas tecnologias, produtos e processos sustentáveis.

Diferentes FSCs oferecem distintas vantagens. A seleção deles como solventes depende das propriedades específicas e das interações desejadas para o soluto e a aplicação alvo (Knez; Pantić; Cör; Novak; Hrnčič, 2019; Hessel; Tran; Asrami; Tran; Van duc long; Escribà-gelonch; Tejada; Linke; Sundmacher, 2022; Eckert; Knutson; Debenedetti, 1996; Manjare; Dhingra, 2019). A água supercrítica se destaca por sua excepcional polaridade e alta constante dielétrica, tornando-se um excelente solvente para compostos polares e facilitando reações químicas em ambientes aquosos (Klein; Torry; Wu; Townsend; Paspek, 1990; Weingärtner; Franck, 2005; Savage, 2009; Vo-

gel, 2013). Por outro lado, o dióxido de carbono supercrítico possui baixa viscosidade, baixa tensão superficial e uma constante dielétrica moderada, o que lhe permite dissolver eficientemente compostos apolares e de média polaridade. O CO₂ supercrítico possui propriedades não tóxicas, não inflamáveis e não poluentes, e além de ser econômico, tem despertado atenção para várias aplicações industriais (Nikolai; Rabiyyat; Aslan; Ilmutdin, 2019; Wang; Rao; Wu; Wang; Zhao; Liao, 2020; Arumugham; K; Hasan; Show; Rinklebe; Banat, 2021; Tomasko; Burley; Feng; Yeh; Miyazono; Nirmalkumar; Kusaka; Koelling, 2009; Jiang; Li; Yang; Wang; Li; Turng, 2021; Shi; Kang; Mao; Jiang; Zhao; Liu; Zhai; Jin; Guo, 2023).

Por outro lado, o benzeno supercrítico exibe características que o tornam um solvente versátil tanto para substâncias polares quanto apolares, devido à sua moderada polaridade e capacidade de solvatação. Além disso, sua habilidade para dissolver compostos de baixa solubilidade e seu papel na ciência dos materiais e na nanotecnologia fazem do benzeno supercrítico uma escolha proeminente na pesquisa e na indústria. Ele tem sido utilizado para a reciclagem de polímeros (Chanda, 2021), onde estudos demonstram que polímeros podem ser quebrados em monômeros, dímeros e outros componentes menores usando benzeno supercrítico (Karmore; Madras, 2000; Ke; Li-hua; Zi-bin; Cheng-fang, 2005; Joshi; Madras, 2008). Estudos recentes apontam que por que o benzeno em estado supercrítico melhora o processo de separação de óleos pesados e crus em redes de viscosidade (Liu; Qu; Yang; Yuan; Yuan, 2019). Essa característica permitirá explorar o óleo pesado, que normalmente existe em forma sólida em temperatura ambiente (Wang; Hu; Wang; Zhu; Zhang; Huang; Yuan, 2021), tornando o benzeno supercrítico uma ferramenta poderosa para resolver esse problema de transporte (Wang; Wang; Wang; Liu; Yang; Huang; Yuan, 2022; Petrov; Kovalenko; Sagachenko; Min; Patrakov, 2019). Além disso, o benzeno também desempenha um papel vital na nanotecnologia, auxiliando na síntese de nanopartículas com tamanho e morfologia precisos para aplicações em eletrônica e ciência dos materiais (Yuan; Tuan, 2010; Gaitan; Nakasaka; Yoshikawa; Nishiyama; Masuda, 2023; Yousefi; Ghorbani; Dolati; Yashiro; Outokesh, 2015). Na área farmacêutica, ele serve como uma ferramenta para a extração de ingredientes farmacêuticos ativos e a produção de formulações de medicamentos com melhor biodisponibilidade (Faraz; Poustchi; Denyani; Movahedi; Kouchi; Shahriari, 2022). Isso demonstra que uma compreensão mais profunda do comportamento do benzeno em pressões superiores à pressão crítica é relevante para as tecnologias baseadas em fluidos supercríticos (Polikhronidi; Batyrova; Magee; Abdulagatov, 2020).

Apesar de sua relevância, há uma escassez de estudos que abordem o comportamento do benzeno próximo e acima do seu ponto crítico. Estudos experimentais recentes conduzidos por Polikhronidi e colaboradores (Polikhronidi; Batyrova; Magee; Abdulagatov, 2020; Polikhronidi; Batyrova; Abdulagatov, 2019) têm se concentrado na

obtenção do calor específico isocórico do benzeno na região supercrítica. Além disso, por meio de simulações de Dinâmica Molecular com o modelo OPLS-AA para benzeno (Jorgensen; Severance, 1990), Yoshida *et al.* (Yoshida; Matubayasi; Nakahara, 2007) observaram uma transição dinâmica no benzeno próximo ao ponto crítico, com a difusão mudando de um mecanismo baseado em colisões na região líquida da coexistência para um comportamento semelhante ao movimento browniano na região gasosa da coexistência. Baseando, nesses trabalhos prévios, nosso estudo utiliza simulações de Dinâmica Molecular de um modelo rígido de benzeno para obter *insights* sobre o comportamento do benzeno em isóbaras supercríticas, ou seja, pressões acima da pressão crítica. Especificamente, investigamos a relação entre o comportamento dinâmico e estrutural do sistema à medida que o aquecemos, revelando que a transição da difusão confinada para a difusão normal está relacionada à clusterização do benzeno.

Esta tese consiste em cinco capítulos, e serão apresentados da seguinte forma: no capítulo 2 será descrita uma breve revisão bibliográfica; no capítulo 3, será descrito a metodologia da Dinâmica Molecular e o modelo empregado neste trabalho; no capítulo 4, serão apresentados os resultados para as propriedades eletrônicas dos sistemas investigados; no capítulo 5, discutiremos os resultados da dinâmica molecular do benzeno *bulk*. As conclusões e perspectivas serão apresentadas no capítulo 5.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

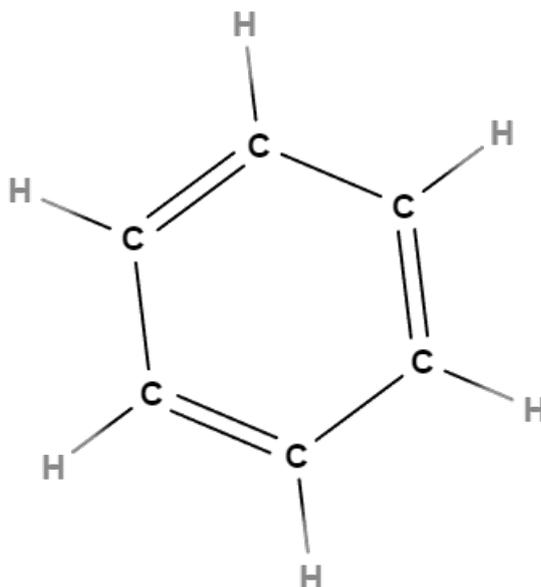
2.1 Benzeno

O benzeno, uma molécula composta por doze átomos, seis de carbono e seis de hidrogênio (C_6H_6), possui uma estrutura notavelmente simples, consistindo em um anel planar. Este composto representa um dos pilares fundamentais na química orgânica, sendo a base para a construção de uma variedade de compostos aromáticos. A estrutura hexagonal do benzeno, também conhecida como anel aromático, é um marco na compreensão da química orgânica, e suas propriedades únicas têm sido objeto de intensa pesquisa ao longo dos anos . Este composto, devido à sua formação à base de carbono, destaca-se como uma das moléculas orgânicas mais abundantes no universo.(d'hendecourt; Ehrenfreund, 1997; Ehrenfreund; Charnley, 2000; Chanyshhev; Litasov; Rashchenko; Sano-furukawa; Kagi; Hattori; Shatskiy; Dymshits; Sharygin; Higo, 2018)

O benzeno foi descoberto em 1825 por Michael Faraday que anunciou sua descoberta em um artigo lido em um encontro da Royal Society em junho de 1825 (Newell, 1926). No entanto foi apenas em 1865 que a estrutura da substância descoberta por Faraday foi proposta. Tal feito foi realizado pelo químico alemão Friedrich August Kekulé (Kekulé, 1865) que representou o benzeno como uma cadeia fechada de ligações simples e duplas. O uso de um hexágono foi utilizado primeiramente por (Claus, 1866). Desta forma o benzeno apresenta dois tipos de ligação para as moléculas de carbono, (Figura 1), uma formada por ligações duplas que recebe o nome de ligação, π , e outra formada por ligações simples denominadas de ligações σ , que são distribuídas de forma alternada.

Além de seu papel central na química orgânica, o benzeno destaca em diversas aplicações industriais, desde a produção de plásticos até a fabricação de produtos farmacêuticos complexos. Sua notável versatilidade estrutural o torna um componente inestimável em uma variedade de processos químicos. Em condições ambientes de temperatura e pressões, o benzeno apresenta-se como um líquido volátil, incolor e com um aroma característico. Contudo, quando submetido à pressão ambi-

Figura 1 – Estrutura molecular do benzeno, exibindo suas ligações duplas e simples.



Fonte: Elaborada pelo autor (2024)

ente, este composto passa por uma transição para o estado sólido, cristalizando-se a uma temperatura de 278,7 K (Cansell; Fabre; Petitet, 1993; Ciabini; Gorelli; Santoro; Bini; Schettino; Mezouar, 2005).

Essa característica peculiar do benzeno tem atraído a atenção da comunidade científica especializada em física e química de altas pressões. Especificamente, o benzeno tem se mostrado particularmente vantajoso na produção de materiais superduros (Citroni; Ceppatelli; Bini; Schettino, 2002; Chelazzi; Ceppatelli; Santoro; Bini; Schettino, 2004), tais materiais possuem como princípio a síntese de novas formas de carbono ou estruturas que possuem carbono em redes cristalinas. A ideia de utilizar-se benzeno para tais estrutura é vantajosa pois as ligações duplas que o mesmo apresenta papel crucial. Devido a alta reatividade de tais ligações juntamente com um ajuste preciso de pressões externas é possível desencadear reações e reorganizar os carbonos. (Pruzan; Chervin; Thiery; Itie; Besson; Forgerit; Revault, 1990; Nicol; Johnson; Holmes, 1986; Ciabini; Gorelli; Santoro; Bini; Schettino; Mezouar, 2005).

Com efeito, os estudos relacionados a essa molécula vão além do âmbito tecnológico, abrangendo também questões essenciais para a saúde e a segurança humanas. É amplamente reconhecido que o benzeno é um composto cancerígeno, o que levou ao surgimento de uma série de pesquisas focadas nos compostos aromáticos em sis-

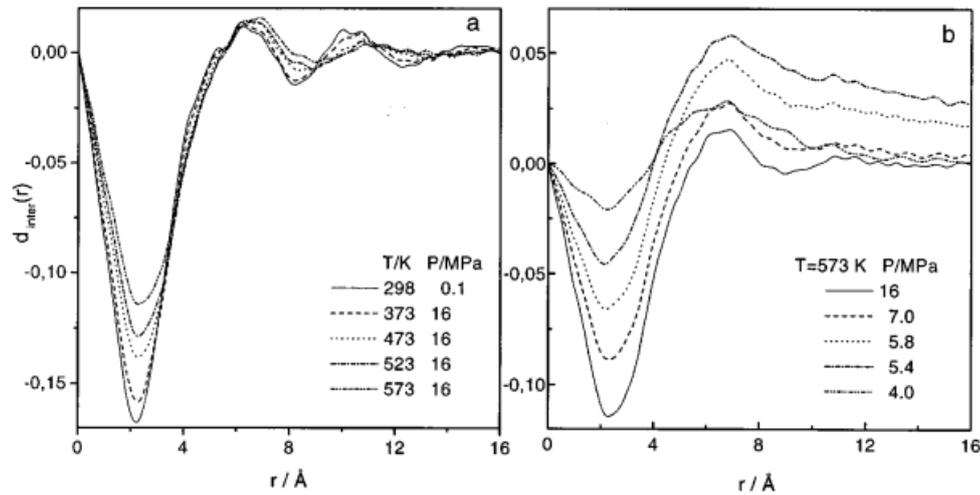
temas biológicos. Nos últimos anos, houve um aumento significativo no interesse por estudos que investigam, em particular, a interação do benzeno com proteínas ligantes e seu mecanismo fundamental de interação com o DNA (Zacharias; Dougherty, 2002; Sussman; Harel; Frolow; Oefner; Goldman; Toker; Silman, 1991; Hunter, 1993; Baker; Grant, 2006). Em suma, a pesquisa sobre a interação do benzeno com sistemas biológicos não apenas amplia nosso conhecimento sobre os riscos associados a esse composto, mas também lança luz sobre as complexas interações entre substâncias químicas e organismos vivos. Estudos mapearam a suscetibilidade à hemato toxicidade do benzeno (Lan; Zhang; Li; Vermeulen; Weinberg; Dosemeci; Rappaport; Shen; Alter; Wu et al., 2004; Rothman; Smith; Hayes; Traver; Hoener; Campleman; Li; Dosemeci; Linet; Zhang et al., 1997; Wan; Shi; Hui; Wu; Jin; Zhao; Huang; Xia; Hu, 2002), *grosso modo*, esses estudos analisaram a variante de genes relacionado à ativação metabólica do benzeno, desta forma, é possível mapear novos padrões de expressão gênica associados à sua exposição (Smith; Vermeulen; Li; Zhang; Lan; Hubbard; Forrest; Mchale; Zhao; Gunn; Shen; Rappaport; Yin; Chanock; Rothman, 2005).

Um dos primeiros estudos que utilizou o benzeno como solvente foi o de Schneider e colaboradores (Schneider, 1962), que utilizaram técnicas de ressonância magnética de prótons para demonstrar interações entre moléculas de solutos polares e moléculas de benzeno como solventes, tal comportamento foi estudado por (Sunner; Nishizawa; Kebarle, 1981) que investigou as interações entre íon-solvente do benzeno em fase gasosa, já que as energias de ligação entre íons positivos e moléculas de solvente são significativamente mais fortes do que as interações com íons negativos de mesmo raio. Neste estudo (Sunner; Nishizawa; Kebarle, 1981) notou que apesar da característica apolar da molécula de benzeno, a mesma pode ser polarizada na presença de um íon, o que resulta em uma interação de dipolo induzido. E uma análise da interação líquido-líquido feita por (Arce; Earle; Rodríguez; Seddon, 2007) A miscibilidade entre os hidrocarbonetos e o líquido iônico aumenta com o comprimento da cadeia alquílica. O sistema com líquido iônico se torna completamente miscível com benzeno, indicando uma transição de um sistema tipo II para tipo I. Outros estudos surgiram utilizando o benzeno como solvente foram realizados para diversas substâncias como o passar do tempo, por exemplo (Oyer; Carrillo; Hire; Schniepp; Asandei; Dobrynin; Adamson, 2012) utilizou solvente de benzeno para estabilizar folhas de grafeno, neste estudo, os autores compararam a reação do grafeno com molécula de C_6F_6 e moléculas de C_6H_6 e notaram que há uma maior interação entre a folha de grafeno com o benzeno e explicam que isso se deve às interações de Van der Waals que são menores para átomos de H do que para átomos de F , o que resulta numa melhor adsorção para solventes hidrogenados. Desta forma, já é bastante relatada na literatura a utilização de benzeno como solvente orgânico. Porém, em estado supercrítico, há poucos estudos sobre este material, sendo este então um trabalho de grande impacto

para entendermos melhor o comportamento desta molécula.

Em seu estado normal, de temperatura ambiente e pressão atmosférica, o benzeno apresenta um grau significativo tanto de ordem translacional quanto rotacional, apresentando em seu estado líquido três camadas distintas de moléculas vizinhas porém, ao atingir pressão e temperatura supercrítica nota-se um enfraquecimento significativos nestas ordens (Tassaing; Cabaco; Danten; Besnard, 2000). Quando no estado supercrítico o benzeno apenas a primeira camada de moléculas vizinhas permanece aparente, o que indica que neste estado o benzeno perde sua estrutura de longo alcance, além das moléculas passarem a apresentar uma orientação isotrópica (Tassaing; Cabaco; Danten; Besnard, 2000; Bordin, 2018a). A Figura 2 exibe de maneira detalhada este comportamento de benzeno líquido em condições ambientes e em condições supercríticas, a Figura exibe a evolução da função de correlação de ambos estados do benzeno através de uma evolução isobárica, Figura 2 (a). com uma temperatura de 298 K e pressão de 0.1 MPa a Figura 2 apresenta 3 picos o que significa que nestas condições o benzeno apresenta 3 camadas de moléculas em torno do benzeno central, o que demonstra um grau significativo de ordem translacional. A medida que aumenta-se a temperatura para um intervalo entre 373 K a 573 K sob uma pressão de 16 MPa as oscilações da $(d(r))$ tornam-se menos pronunciadas, mais amplas e deslocadas para valores de r maiores, atingindo $T= 573$ K é possível notar apenas dois picos o que indica que o apenas duas camadas de moléculas vizinhas é visível. Na evolução isotérmica, Figura 2 (b), é possível observar melhor a desorganização orientacional das moléculas de benzeno, a medida que a a pressão a pressão diminui os picos característicos ficam mais difícil de serem visualizados se assemelhando a um comportamento de um gás de baixa densidade. Os autores (Tassaing; Cabaco; Danten; Besnard, 2000; Toledano; Sciortino; Zaccarelli, 2009) explica o comportamento apresentado na Figura 2 devido ao aumento da energia cinética do sistema, onde devido as temperaturas mais altas temos um movimento maior das moléculas e conseqüentemente uma maior desordem espacial . Devido a queda na ordem e na interação das moléculas, o benzeno em seu estado supercrítico apresentam um capacidade de diferente do benzeno líquido em estado subcrítico, dado que a isotropia orientacional das moléculas podem implicar numa maior capacidade de solubilidade em uma variedade de solutos. (Tassaing; Cabaco; Danten; Besnard, 2000). Um outro fator que é diretamente ligado a desordem orientacional das moléculas é o comportamento dinâmico, tendo em vista que em níveis mais altos de desordem as moléculas apresentam um grau de liberdade maior, temos como conseqüência disto uma maior difusão destas moléculas. (Niето-draghi; Bonet àvalos; Contreras; Ungerer; Ridard, 2004)

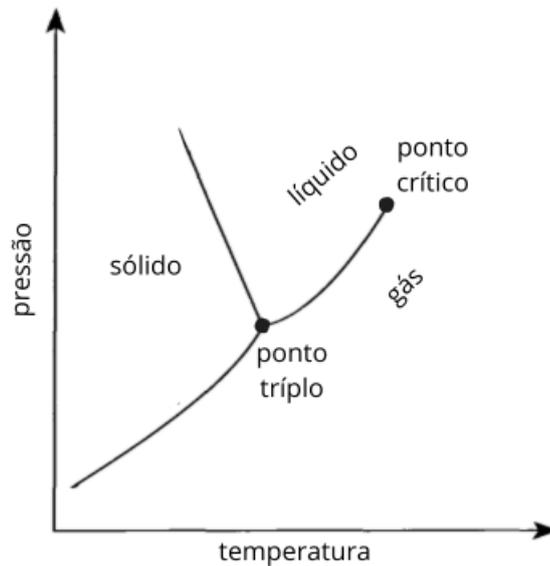
Figura 2 – Função de correlação de pares intermoleculares do benzeno líquido e supercrítico



(a) evolução isobárica $P = 16\text{MPa}$, desde o estado líquido até o estado supercrítico; (b) evolução isotérmica nos estados supercríticos a $T = 573\text{k}$. Fonte: Tassaing; Cabaco; Danten; Besnard (2000)

2.2 Diagrama de Fases

Figura 3 – diagrama de fase da água exibindo fase sólida, líquida, gás, ponto triplo e ponto crítico.



Fonte: Elaborada pelo autor (2024)

Ao estudar o comportamento de substâncias e materiais nos deparamos com o fenômeno das mudanças de fase. Mudanças de fase envolvem alterações no arranjo molecular das substâncias, afetando suas propriedades físicas e químicas (Atkins; Paula, 2017). No entanto, essas mudanças não ocorrem de forma linear ou abrupta, e dependem das grandezas termodinâmicas que descrevem o sistema, como temperatura T , pressão P ou o volume V . Para uma descrição apropriada destes fenômenos,

mostrou-se essencial caracterizar o comportamento das substâncias por meio de representações gráficas, e é aqui que o diagrama de fases desempenha um papel fundamental, conforme ilustrado na Figura 3. O diagrama de fases é uma representação gráfica dos diferentes estados físicos de uma substância em função de duas variáveis termodinâmicas. Podemos explicar uma fase como uma parte homogênea do sistema que possui propriedades tanto físicas como químicas bem caracterizadas, logo, se analisarmos uma determinada substância e percebemos que houve mudança em suas características podemos dizer que ela mudou de fase. É interessante ressaltar que para o sistema estar em uma fase é necessário que o mesmo esteja em equilíbrio, Podemos definir isso de duas formas: em termos visuais ou macroscópicos, quando a característica do sistema não muda com o tempo ou em termos termodinâmicos, que é quando a energia livre é mínima. No exemplo da Figura 3, no eixo das abscissas desse gráfico temos a temperatura, enquanto no eixo ordenadas temos a pressão, nela é possível notar a fase sólida do material, a fase líquida e a fase gasosa. Essa representação gráfica permite uma descrição precisa do comportamento de uma substância específica, possibilitando a delimitação das fronteiras entre suas diferentes fases físicas, essas fronteiras são representadas pela linhas da Figura 3, também é possível notar o ponto onde as três fases coexistem, chamamos este ponto de ponto triplo. Essas representações gráficas têm grande relevância em ciência dos materiais e na engenharia, pois auxiliam na compreensão das propriedades dos materiais e na previsão do seu comportamento sob diferentes condições. Por exemplo, ao analisar o diagrama de fase de uma liga metálica, é possível determinar condições ideais de temperatura e pressão para produzir um material com propriedades específicas, adaptando-o às necessidades práticas.

Ainda assim, além do uso dos diagramas de fase, é crucial considerar a variância do volume V do sistema e como ela pode influenciar as condições de equilíbrio termodinâmico. A variância de V de um sistema é definida como o número de variáveis termodinâmicas independentes nas quais é possível atuar para alterar o equilíbrio (Papon; Leblond; Meijer, 2002). Dessa forma, podemos caracterizar esse equilíbrio termodinâmico com N variáveis térmicas, além de potenciais químicos. No entanto, para substâncias puras duas grandezas bastam, como a temperatura e a pressão, resultando em $N = 2$ (Papon; Leblond; Meijer, 2002). De um ponto de vista matemático, considerando um sistema heterogêneo com um número de constituintes c , temos:

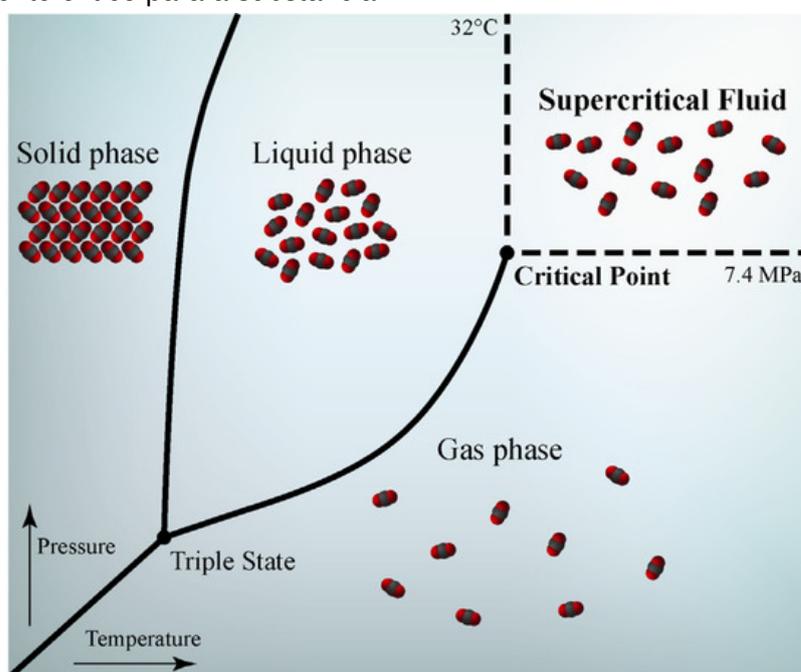
$$v = c + N - \phi. \quad (1)$$

onde ϕ representa a quantidade de fases nas quais a substância pode ser encontrada. No entanto, quando esses constituintes reagem entre si, como acontece em uma mistura de substâncias, a variância pode ser reescrita da seguinte forma:

$$v = c - r + N - \phi, \quad (2)$$

onde r representa o número de reações. Entretanto, se estamos analisando casos de uma substância pura (como no contexto deste trabalho), temos $c = 1$ e $N = 2$, o que implica que a substância possui $\phi = 3$. A equação 2 nos indica que existe apenas um ponto no qual todas as fases coexistem em equilíbrio, e esse é o ponto triplo (Papon; Leblond; Meijer, 2002), como ilustrado na Figura 4. Tomando a água como exemplo, esse ponto triplo ocorre na temperatura $T = 273,16$ K, já para o benzeno este ponto ocorre em aproximadamente $T = 278,5$ K.

Figura 4 – Diagrama de fase (p, V) para o CO_2 em sistema fechado. É possível observar o ponto triplo e ponto crítico para a substância.



Fonte: Capuzzo; Maffei; Occhipinti (2013)

Vamos utilizar o CO_2 da Figura 4 como exemplo. Nessa imagem, é possível observar a organização das moléculas em cada fase, o que ajuda o leitor a compreender melhor como cada fase é classificada.

Na fase sólida, as moléculas estão organizadas em um arranjo ordenado e rígido. É possível notar que as moléculas permanecem próximas umas das outras de forma ordenada, isso ocorre devido às forças de atração intermoleculares fortes. Na fase líquida, as moléculas estão mais livres, o que permite movimentos que não observados em fase sólida. Embora estejam mais livres, as moléculas ainda estão próximas o suficiente para apresentarem interações intermoleculares. Por fim, na fase gasosa, as moléculas estão amplamente afastadas e praticamente livres de interações intermoleculares. Nesse estado, as moléculas colidem de forma elástica, o que significa que não há perda de energia cinética durante essas colisões.

Agora que explicamos as diferenças entre as fases apresentadas na figura, podemos retornar ao nosso exemplo. Imagine um recipiente fechado contendo CO_2 líquido, onde temos a capacidade de controlar a pressão e a temperatura. À medida que aumentamos a temperatura dentro do recipiente, uma parte do conteúdo começa a se transformar em vapor, ou seja, ocorre uma mudança de fase. Se continuarmos aumentando a temperatura, notaremos que a densidade do vapor cresce e a do líquido diminui. Isso continua até que alcancemos um ponto em que as densidades de ambas as fases se igualam. Esse ponto é conhecido como o ponto crítico.

No caso da substância em nosso exemplo, o CO_2 , o ponto crítico ocorre a uma temperatura de $T = 32^\circ\text{C}$ e uma pressão de $P = 7.4 \text{ MPa}$. É importante ressaltar que, assim como cada substância possui seu próprio diagrama de fases, o ponto crítico também é característico de cada substância (Atkins; Paula, 2017). Cada substância terá seu próprio conjunto de condições de temperatura e pressão nas quais ocorre o ponto crítico, marcando o limite entre os estados líquido e gasoso em seu diagrama de fases. Quando uma substância atinge seu ponto crítico e ultrapassa essa região, ela entra no estado de fluido supercrítico. Nesse estado, a substância exibe características de ambas as fases termodinâmicas, líquida e gasosa, tornando-se um fluido com alta capacidade de solvatação e difusão.

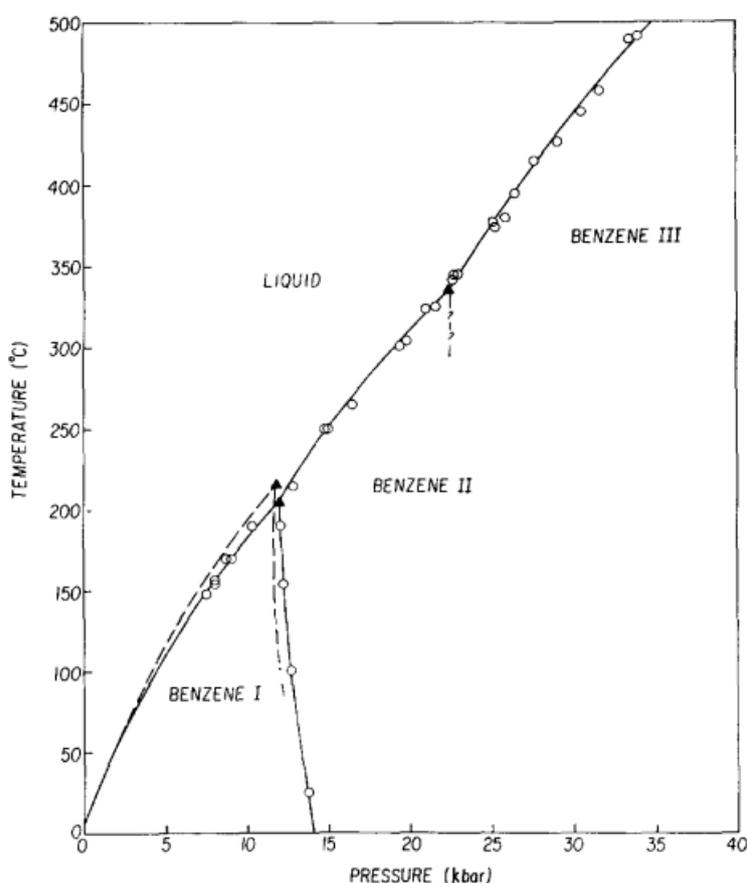
Essa propriedade do estado supercrítico encontra diversas aplicações práticas, como na extração de compostos orgânicos e na síntese de materiais. É importante destacar que, uma vez que um fluido atinge seu estado supercrítico, as transições de natureza termodinâmica não são mais observáveis. Entretanto, ainda é possível notar mudanças, como na dinâmica do fluido em estudo.

2.2.1 Diagrama de fases do Benzeno

Como já apontado anteriormente nesta mesma tese, para entendermos uma substância é preciso estudarmos o diagrama de fase dela, desta forma, para entendermos o benzeno precisamos nos voltar ao seu próprio diagrama de fase. Um dos primeiros estudos que se propôs a analisar o diagrama de fase do benzeno foi feito por Akella e Kennedy (1971) (Akella; Kennedy, 1971), neste estudo os autores utilizam análise térmica diferencial (DTA - sigla do inglês *differential thermal analysis*) para analisar o benzeno em pressões que até 35 kbar, este estudo revelou 3 fases sólidas distintas para o benzeno que eles chamaram de benzeno I, benzeno II e benzeno III, Figura 5, este diagrama apresenta dois pontos triplos, líquido-benzeno I-benzeno II (12 kbar; 204°C) e líquido-benzeno II-benzeno III (22,5 kbar; 335°C). É possível notar que o limite benzeno I-benzeno II é ligeiramente convexo em relação ao eixo de temperaturas. Os autores notaram uma dissociação do benzeno em pressão acima de 40 kbar e temperatura de 580°C , desta forma não foi possível continuar a investigação com pressões mais extremas. O estudo realizado por Akella e Kennedy foi bastante limi-

tado pela a tecnica utilizado pelos autores, já que o DTA consiste em medir a diferença de temperatura entre a amostra de um material de referência inerte enquanto ambos são submetidos a um temperatura controlada, nesta técnica as transições de fase são detectadas através de absorção de calor, picos endotérmicos, ou através de liberação de calor, picos exotérmicos, desta forma a técnica apresenta uma sensibilidade limitada, e por apresentar informações de caráter qualitativo das transições de fase, existe uma dificuldade de determinar os parâmetros termodinâmicos, desta forma, os limites apresentados pelas fase benzeno II e III foi de caráter provisório, devido a imprecisão do DTA.

Figura 5 – Diagrama de Fase do benzeno feito por Akella e Kennedy (1971).

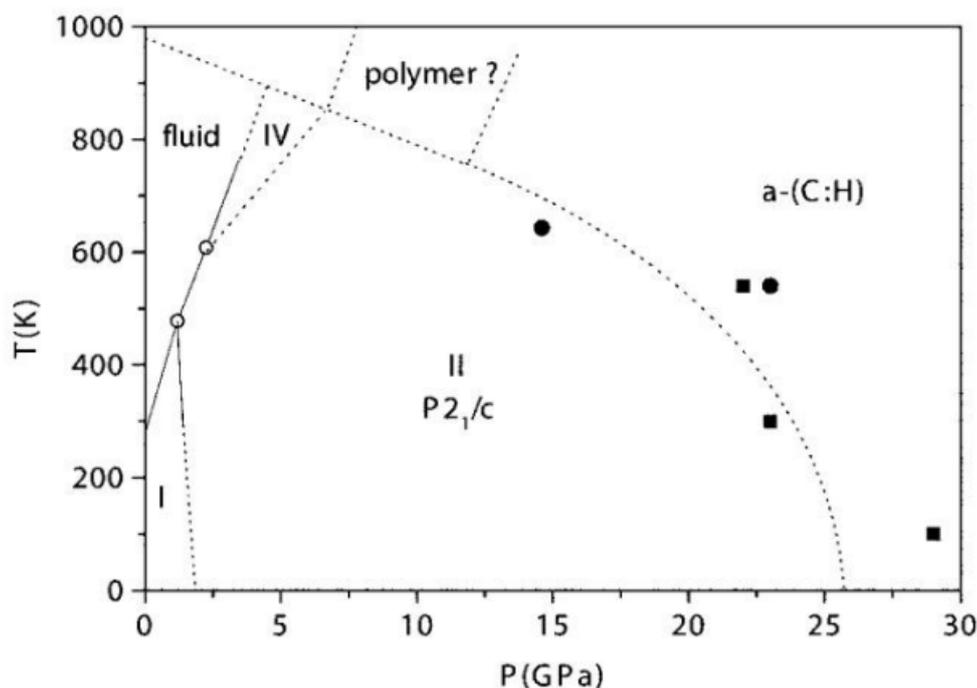


Fase liquida apresentada acima da linha preenchida, ponto triplo representado por triangulo, fases solidas distintas abaixo da linha preenchida. Fonte: Akella; Kennedy (1971)

Um outro estudo que se propôs a analisar o diagrama de fase do benzeno, este já utilizando técnicas mais rebuscadas foi feito por Cibiane et al. (2005) (Ciabini; Gorelli; Santoro; Bini; Schettino; Mezouar, 2005). Este estudo ja demonstra um avanço significativo na compreensão do diagrama de fase do benzeno, o estudo consistiu em utilizar difração de raio-x e espectroscopia de adsorção de infravermelho para mapear as fase do benzeno, este estudo foi feito até uma pressão de 26 GPa e 540 K. o Resultado pode ser visto na Figura 6. Neste estudo os autores não observaram a fase

III observado por (Akella; Kennedy, 1971), a falta desta fase está no fato de que o primeiro estudo não utilizou o recozimento das amostras em altas temperaturas, este procedimento é importante para eliminar a presença de fase metaestáveis, levando assim a uma identificação errônea da fase III (Ciabini; Gorelli; Santoro; Bini; Schettino; Mezouar, 2005). Neste estudo a espectroscopia de infravermelho foi utilizada para conversão completa da fase I para a fase II durante o processo de recozimento, garantindo assim, a obtenção de dados confiáveis. A difração de raio x foi realizada em amostras pulverizadas de benzeno, submetidas a ciclos de compressão e descompressão a 540 K. Com bases nos resultados os autores descreveram um diagrama de fases mais simplificado onde omitiram a fase III. Os autores reconhecem as limitações das técnicas utilizadas, como a presença de texturas residual nas amostras, o que dificultou a determinação precisa das posições atômicas, isso acabou gerando uma incerteza da real existência da fase IV de modo que apenas a presume no referido trabalho, deixando aberta uma possível futura análise sobre o caso em específico. Os autores notaram uma possível fase polímero do benzeno, mas que não foi investigada a fundo no referido trabalho.

Figura 6 – Diagrama de Fases, em termos da pressão versus temperatura.

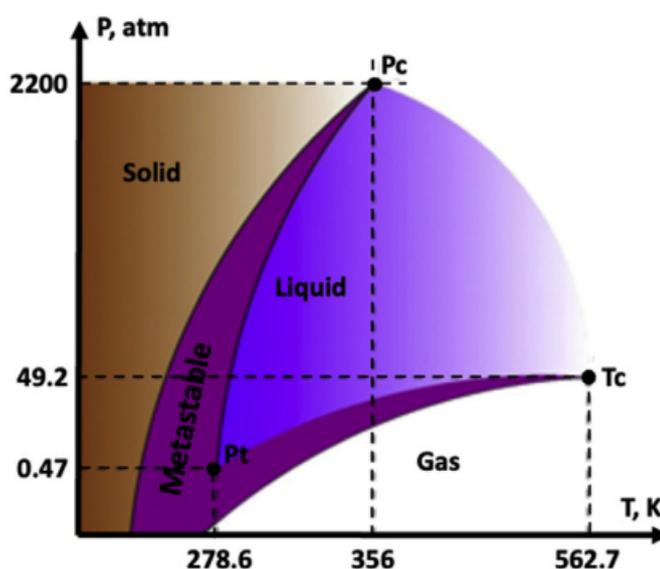


A linhas cheias indica indica fusão, os círculos vazios indicam ponto tripulo de primeira, a região de baixa temperatura indica fase I e região de estabilidade do benzeno. Os quadrados fechados indicam pressão limite de reação, o que ocorrem em 540 K, Os círculos completos não foram explicados pela referência. Fonte: Ciabini; Gorelli; Santoro; Bini; Schettino; Mezouar (2005)

Em um estudo mais recente Ibrahimoglu et al. (2021) (Ibrahimoglu; Uner; Veziroglu; Karakaya, 2021) trouxe uma nova perspectiva sobre o diagrama de fases do

benzeno, utilizando dados baseados em geometria sólida e dados de transição sólido-liquido, os autores investigaram a possibilidade de um ponto crítico na transição sólido-liquido e a existência do estado plasma para o benzeno. Neste estudo foi estimado um ponto de transição sólido-liquido do benzeno na pressão crítica de 2200 atm e na temperatura crítica de 356 k (Ibrahimoglu; Uner; Veziroglu; Karakaya, 2021). Os autores propuseram que o benzeno pode ionizar e exibir um comportamento de plasma nesta pressão crítica, porém, a existência deste ponto crítico deve ainda ser investigado em de maneira experimental

Figura 7 – Diagrama de Fases, em termos da pressão versus temperatura.



Pressão crítica em 2200 atm e temperatura crítica em 356 k. Fonte: Ibrahimoglu; Uner; Veziroglu; Karakaya (2021)

Um outro diagrama, este mais simples é exibido na Figura 8, na referida imagem é possível observar o mesmo diagrama em duas escalas diferentes, a da esquerda Figura 8 (a) que mostra um plote feito de pressão pode Temperatura e o da esquerda, Figura 8 (b) que exibe o mesmo gráfico, porém, em escala logarítmica, tal mudança de escala é feita para observamos melhor os pontos dos gráficos. Em (a) podemos observar claramente um o ponto de baixa pressão e baixa temperatura, C, do benzeno, porém, não é possível observar o ponto crítico, entretanto em (b) conseguimos observar o ponto crítico, círculo aberto no canto direito. As linhas pretas indicam pontos onde existem transições de primeira ordem. O ponto tripulo é mostrado em ambas as imagens e é apontado por uma seta preta, este é o ponto onde ocorre transição liquido-gás e é determinado por uma temperatura crítica T_{cr} e pressão crítica P_{cr}

Quando $P > P_{cr}$ e $T > T_{cr}$, o sistema encontra-se em um estado fluido supercrítico, no qual a fase líquida pode ser alcançada ao reduzir a temperatura sem cruzar a linha de transição. Analogamente, a fase gasosa (vapor superaquecido) pode ser

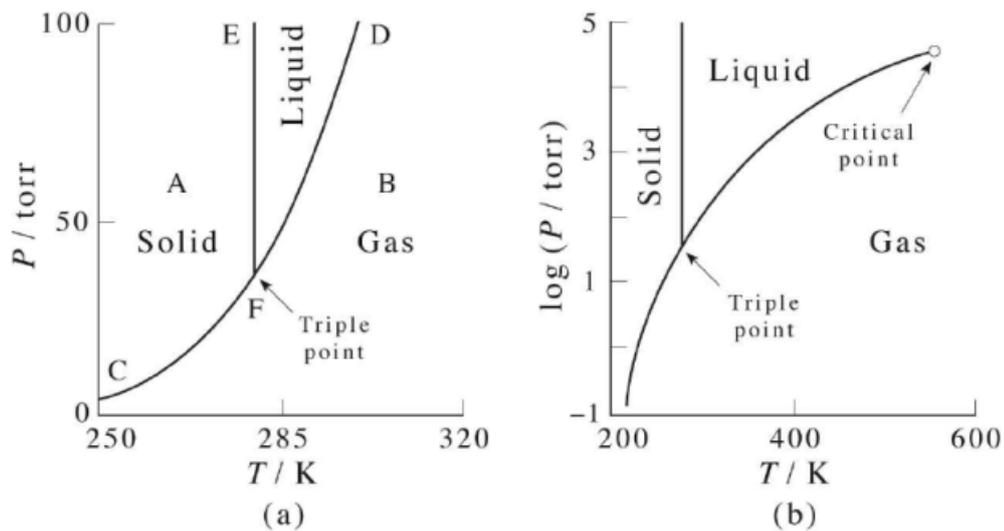


Figura 8 – Diagrama de Fases, em termos da pressão versus temperatura. As linhas cheias indicam transições de primeira ordem. No ponto tripo há uma coexistência de três fases. Fonte: de Moraes; Tonel; Fagan; Barbosa (2020a)

obtida reduzindo a pressão, mantendo $T > T_{cr}$. No entanto, ao se aproximar das proximidades do ponto crítico P_{cr} e T_{cr} , o fluido exibe a formação de bolhas de líquido de baixa densidade ou de gás altamente denso. Isso demonstra a natureza complexa das transições de fase próximas ao ponto crítico. As linhas pontilhadas no diagrama indicam as fronteiras das regiões de fase única, onde apenas um estado físico está presente.

2.3 Fluidos supercríticos

É possível compreender a pressão crítica e a temperatura crítica de maneira mais simples. A pressão crítica de uma substância, onde ocorre a transição para o estado supercrítico e as fases líquida e gasosa tornam-se indistinguíveis. Por outro lado, a temperatura crítica é o valor de temperatura acima do qual não é possível liquefazer um gás através de compressão. Isso significa que, a partir desse ponto, independentemente da pressão aplicada, a substância sempre se comportará como um gás ou vapor. Esse comportamento é consistente na ideia de que, acima da temperatura crítica, as forças intermoleculares não são fortes o suficiente para manter o gás em estado líquido, e a substância permanecerá na fase gasosa, independentemente da pressão (Sinko, 2023).

Dessa forma, temos a fase fluida chamada de supercrítica, na qual é impossível distinguir entre líquido e gás, uma vez que características de ambas as fases estão presentes. Um fluido supercrítico, por exemplo, apresenta uma capacidade de difusão cerca de duas ordens de grandeza maior do que a fase líquida da mesma substância.

Além disso, é possível observar no fluido supercrítico densidades próximas às de um líquido. Isso torna os fluidos supercríticos altamente relevantes em várias áreas da ciência e tecnologia (Anikeev; Fan, 2014; Knez; Pantić; Cör; Novak; Hrnčič, 2019). Eles são ideais para dissolver e extrair uma ampla gama de compostos, inclusive aqueles pouco solúveis em solventes convencionais. Os fluidos supercríticos também se apresentam como alternativas ecologicamente corretas aos solventes orgânicos (Anikeev; Fan, 2014; Hessel; Tran; Asrami; Tran; Van duc long; Escribà-gelonch; Tejada; Linke; Sundmacher, 2022; Yamaoka; Hyeon-deuk, 2021; Abdulagatov; Skripov, 2020, 2021; Khaw; Parat; Shaw; Falconer, 2017; Desport; Selosse, 2022). A água supercrítica, por exemplo, atraiu atenção significativa devido à sua capacidade de solubilizar substâncias apolares e sua importância em vários processos industriais e geológicos. Um exemplo disso é que em condições normais a água não poderia solubilizar o benzeno, porém em seu estado supercrítico a água é capaz disso, isto acontece devido a queda da constante dielétrica da água em seu estado supercrítico, essa diminuição na constante dielétrica acontece pelo enfraquecimento das ligações de hidrogênio, como resultado disso as moléculas de água tornam-se menos polares e capazes de interagir com solutos polares como o benzeno em estado subcrítico. (Stubbs, 2016; Nieto-draghi; Bonet àvalos; Contreras; Ungerer; Ridard, 2004). Já o benzeno em seu estado supercrítico destaca-se por sua capacidade quebrar polímeros transformando em monômeros, dímeros e outros componentes menores (Karmore; Madras, 2000; Ke; Li-hua; Zi-bin; Cheng-fang, 2005; Joshi; Madras, 2008). Estudos também destacam que o benzeno supercrítico aumenta a difusividade de óleos pesados e brutos, melhorando assim a viscosidade (Liu; Qu; Yang; Yuan; Yuan, 2019), essa característica se mostra bastante útil na exploração de óleos pesados. (Wang; Hu; Wang; Zhu; Zhang; Huang; Yuan, 2021)

Portanto, compreender as propriedades dinâmicas e sua correlação com a estrutura dos fluidos supercríticos é de extrema importância para o desenvolvimento de novas tecnologias, produtos e processos sustentáveis. A natureza única dos fluidos supercríticos oferece oportunidades valiosas em diversas aplicações, contribuindo para avanços significativos e ecológicos em várias áreas científicas e industriais.

A seleção do fluido supercrítico adequado desempenha um papel crucial no sucesso de uma aplicação específica, e a capacidade de adaptar as propriedades do fluido supercrítico às necessidades da solução alvo amplia as possibilidades de aplicações industriais e científicas.

2.4 Difusão

No dicionário, a difusão é definida como o ato ou processo de dispersar ou espalhar algo de forma ampla. Esse fenômeno ocorre não apenas em partículas e substâncias

químicas, mas também se aplica a informações, sejam elas verdadeiras ou não. Esse processo intrigante vai muito além de nossa compreensão superficial, abrangendo partículas, substâncias químicas e até informações, independentemente de sua veracidade. Sua presença sutil, embora onipresente, molda nosso cotidiano, muitas vezes passando despercebida.

Desde o aroma reconfortante do café que preenche nossa cozinha de manhã até a complexa disseminação das sementes de uma árvore, e mesmo a liberação do princípio ativo contido em um comprimido destinado a aliviar dores de cabeça ou musculares - todos esses cenários são regidos por esse processo dinâmico, passivo e aleatório. A difusão desempenha um papel fundamental em uma ampla variedade de situações, desde o mundo microscópico até o macroscópico, e é um aspecto essencial da natureza que influencia nosso ambiente e nossa vida diária de maneiras profundas e frequentemente imperceptíveis.

Na busca pela compreensão do fenômeno da difusão, é crucial aprofundar-se na estrutura intrínseca desse processo, abordando tanto seus aspectos físicos quanto suas implicações mais amplas. Podemos usar como exemplo o estudo das moléculas do composto orgânico benzeno, cujo comportamento difusivo desempenha um papel fundamental na compreensão de seu papel e interações em sistemas complexos. No entanto, antes de entrarmos nos detalhes da dinâmica que envolve um sistema composto por moléculas de benzeno, é crucial que tenhamos uma compreensão sólida do próprio processo difusivo. Nesta seção, forneceremos uma breve explicação do que exatamente é um processo difusivo.

2.4.1 Interpretação Termodinâmica da difusão

Para entender melhor o fenômeno da difusão podemos lançar mão de uma abordagem utilizando termodinâmica básica. Considere um sistema qualquer onde as partículas estão distribuídas de acordo com um potencial químico μ . O sistema então passa por uma pequena variação, seja ela dada por mudança em sua temperatura, pressão ou densidade. Em resposta às alterações na condição do sistema, ocorre uma variação no potencial químico. Tal mudança é descrita matematicamente como $\mu + d\mu$, donde $d\mu$ representa a variação infinitesimal sofrida pelo potencial químico. Note que tal variação é dependente do tempo, desta forma o termo $d\mu$ está diretamente relacionado ao trabalho, $d\omega$ realizado pelo sistema, ou seja

$$dW = d\mu, \quad (3)$$

portanto podemos concluir que o potencial químico do sistema depende também da posição x das partículas que o compõe. Esta dependência da posição pode ser expressa como uma derivada do potencial em relação à posição, $\frac{\partial f}{\partial x}$, onde tanto a tem-

peratura T quanto a densidade ρ são constante, assim reescrevemos a equação 3 como

$$dW = d\mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial x} \right)_{T,\rho} dx, \quad (4)$$

Este termo representa a variação do potencial em uma pequena distância dx . No entanto, é interessante notar que podemos reescrever essa expressão em termos de força. Sabendo que o trabalho realizado sobre uma partícula ao longo de uma distância dx também pode ser expresso como

$$dW = -Fdx, \quad (5)$$

onde F é a força que age sobre a partícula. Podemos reescrever a equação 4 como

$$F = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial x} \right)_{T,\rho} dx, \quad (6)$$

no entanto, é importante ressaltar que não existe, de fato, uma força física puxando ou empurrando as partículas, como se houvesse uma corda ou uma mola. O que está existindo é uma tendência natural das partículas do sistema de se moverem para regiões onde a entropia é maximizada. Tal tendência está descrita pela segunda lei da termodinâmica, que afirma que os sistemas espontaneamente evoluem para estados de maior desordem (Atkins; Paula, 2017).

Portanto, as partículas se movem de áreas de maior concentração (maior μ) para áreas de menor concentração (menor μ), buscando equilibrar o potencial químico ao longo do sistema. Esse movimento não é causado por uma força externa, mas sim pela busca natural de um estado de equilíbrio termodinâmico (Atkins; Paula, 2017).

Podemos concluir então que o fenômeno da difusão pode ser entendido como o resultado dessa "força termodinâmica" que leva as partículas a se redistribuírem até que o potencial químico seja o mesmo em todo o sistema (Atkins; Paula, 2017).

2.4.2 Regime Difusivo

Vamos começar com um simples experimento mental que nos ajudará a compreender mais profundamente o conceito de difusão. Imagine um copo de vidro no qual depositamos cuidadosamente uma pequena gota de tinta. É fácil visualizar que após um certo período de tempo, denotado por t , essa gota se dispersará completamente na água do copo. Agora, vamos supor que não haja alguma intervenção externa para agitar ou mexer a solução no copo, o que nos levará a um cenário de processo difusivo.

Isso nos leva a uma pergunta: qual é a natureza dessa difusão? Será possível determinar sua velocidade? Além disso, é viável classificá-la como rápida ou lenta? A resposta a essas questões é afirmativa. É de fato possível analisar esse processo di-

fusivo de forma mais profunda. Entretanto, como observou Maxwell (Maxwell, 1860), a difusão não se refere apenas ao movimento do fluido em si, mas sim às trajetórias das moléculas que o compõem. Conseqüentemente, nossa investigação exige uma perspectiva que vá além da quantidade de água no copo e da gota de tinta. Precisamos direcionar nossa atenção para as moléculas constituintes dessas duas substâncias. Cada uma delas exibe suas próprias características de velocidade e momento, conforme destacado por Maxwell (Maxwell, 1860).

Esse fenômeno, embora ocorra em uma escala molecular, pode ser descrito por uma abordagem macroscópica, como foi matematicamente expresso pelo físico alemão Adolf Fick, resultando na equação conhecida como a "Lei de Fick". Para entender essa lei, partimos da suposição de que o fluxo de partículas em um processo de difusão é impulsionado por uma força termodinâmica, que surge devido a um gradiente de concentração. Ou seja, as partículas tendem a se mover de regiões de alta concentração para regiões de baixa concentração, na tentativa de equilibrar a distribuição.

À medida que as partículas se movem, seu movimento é resistido por uma força de atrito, que tende a retardar o processo. O equilíbrio entre o movimento das partículas e essa resistência é o que gera o fluxo de difusão. Esse fluxo é denotado por \vec{j} e representa a quantidade de partículas que atravessa uma determinada área por unidade de tempo. Tal fluxo \vec{j} é diretamente proporcional ao gradiente de concentração ∇c , $\vec{j} \propto \nabla c$, e mede a variação de concentração ao longo do espaço. Quanto maior o gradiente de concentração, mais intenso será o movimento das partículas.

Em outras palavras, a Lei de Fick proporciona um "insight" fundamental para compreender a distribuição e o movimento dessas entidades microscópicas em um nível macroscópico. Uma vez que as partículas se difundem do local de maior concentração para o de menor concentração, podemos afirmar que o fluxo de partículas será positivo quando o gradiente ∇c for negativo. Desta forma para transformar para transformar a proporcionalidade da concentração com o fluxo das partículas em uma igualdade matemática é necessário adicionar uma constante de proporcionalidade qualquer, que chamaremos de $-D$, assim temos que

$$\vec{j} = -D\nabla c, \quad (7)$$

onde a constante D é uma constante de proporcionalidade conhecida como coeficiente de difusão. O sinal negativo na equação 7 indica que o fluxo da substância em estudo é direcionado dos locais de maior concentração para os de menor concentração. Em outras palavras, as partículas seguem o caminho de menor resistência, que, nesse contexto, é determinado pelas colisões com outras partículas no ambiente circundante (Mossmann, 2022). Além disso, é possível obter uma expressão que descreve o perfil de concentração ao longo do tempo. Para isso, podemos imaginar um

sistema que evolui no tempo t , em que o estado inicial é dado em $t = 0$. Considerando que a concentração desse sistema é representada por c , o fluxo das partículas \vec{j} satisfazem a equação de continuidade (Mossmann, 2022).

$$\frac{\partial}{\partial t}c(\vec{r}, t) - \nabla \cdot \vec{j}(\vec{r}, t) = 0, \quad (8)$$

A equação 8 é conhecida como a segunda lei de Fick ou equação da difusão, e ela representa a conservação total do material em estudo (Hansen; Mcdonald, 2006). Essa equação nos mostra como a concentração c muda ao longo do tempo e de acordo com a concentração nas proximidades. Em outras palavras, quanto maior for a concentração na vizinhança do ponto r , mais rapidamente a concentração c irá mudar em relação a r .

No entanto, se desejamos obter uma evolução temporal da concentração, precisamos substituir o valor do fluxo \vec{j} dado pela equação 7 na equação 8. Isso nos leva a:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\nabla^2 c, \quad (9)$$

assumindo a condição inicial com $t = 0$, temos então

$$c(\vec{r}, 0) = M\delta(\vec{r}), \quad (10)$$

onde M é uma constante qualquer, e $\delta(\vec{r})$ é a função delta de Dirac, representando a distribuição inicial infinitamente concentrada em um ponto $\vec{r} = 0$. Para simplificar a expressão, fazemos $M = 1$, então ficamos com

$$c(\vec{r}, 0) = \delta(\vec{r}), \quad (11)$$

é possível, através da transformada de Fourier juntamente com a equação acima, encontrar uma solução para a equação 9 que nos dê um valor de $c(\vec{r}, t)$. Primeiramente, aplicamos a transformada de Fourier na equação da difusão para transformá-la em uma equação no espaço recíproco:

$$\hat{c}(\vec{k}, t) = \int c(\vec{r}, t)e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} d^3r, \quad (12)$$

onde \vec{k} é o vetor de onda. Aplicando a condição inicial $t = 0$, temos

$$\hat{c}(\vec{k}, 0) = \int \delta(\vec{r})e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} d^3r = 1, \quad (13)$$

a solução para $\hat{c}(\vec{k}, t)$ é então dada por:

$$\hat{c}(\vec{k}, t) = e^{-Dk^2t}, \quad (14)$$

agora, aplicamos a transformada inversa, que é dada por:

$$c(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{-Dk^2 t} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} d^3k, \quad (15)$$

resolvendo essa integral utilizando a identidade da transformada de Fourier para uma gaussiana, obtemos a solução final:

$$c(\vec{r}, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} e^{-\frac{|\vec{r}|^2}{4Dt}}, \quad (16)$$

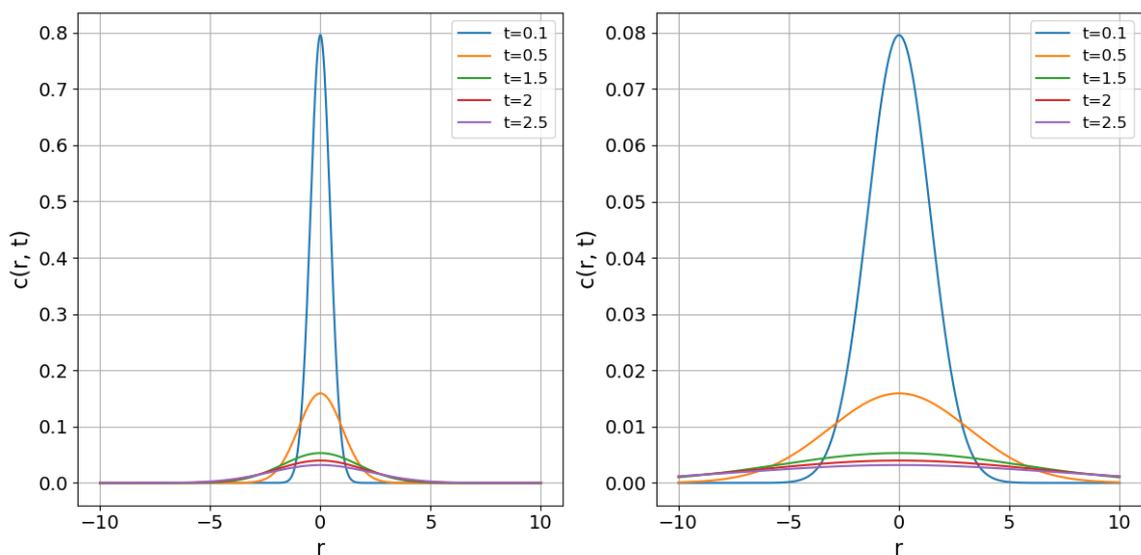
essa expressão representa a solução fundamental da equação de difusão, caracterizando a propagação da concentração a partir de uma distribuição inicial pontual.

$$c(\vec{r}, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{n/2}} e^{-\frac{r^2}{4Dt}}, \quad (17)$$

onde n é o número de dimensões do sistema.

Note que a equação 17 é uma função gaussiana que nos fornece a probabilidade de encontrar a partícula em um ponto r em um tempo t . Para tempos pequenos, a probabilidade de encontrar uma partícula em $r = 0$ é maior do que em qualquer outro ponto (Mossmann, 2022). Podemos visualizar graficamente o comportamento da equação 17 na Figura 9, a qual apresenta a evolução da concentração c em todos os pontos unidimensionais r para diferentes valores de t . É possível observar que o valor de D é dez vezes maior no gráfico da direita, indicando que as partículas desse sistema têm uma mobilidade significativamente maior.

Figura 9 – Evolução da concentração C no espaço e no tempo para diferentes valores do Coeficiente de Difusão D .



Para gerar esses gráficos, utilizou-se Equação 17 e definiu-se $M = 1$ Kg para ambos. No gráfico da esquerda, estabeleceu-se $D = 1$ m² / 2 e no gráfico da direita, $D = 10$ m² / 2. Fonte: Elaborada pelo autor (2024)

Ao obtermos a solução para a difusão, podemos calcular o Deslocamento Quadrático Médio (MSD - Mean Squared Displacement) da trajetória da partícula. Para isso, reescrevemos o MSD como a variância da função de distribuição de densidade dada pela equação 17. Desta forma, o MSD pode ser expresso como:

$$\langle r^2(t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} r^2 c(r, t) d\vec{r}, \quad (18)$$

resolvendo a integral ficamos com

$$\langle r^2(t) \rangle = 2nDt^\beta, \quad (19)$$

A equação acima é a representação matemática da difusão normal. No entanto, como já mencionado, não existe apenas um tipo de difusão. É possível classificar a difusão em quatro tipos distintos com base nos padrões de movimento das partículas: difusão normal, difusão anômala, movimento direcional com difusão e difusão confinada. Esses diferentes tipos de difusão podem ser observados na Figura 10.

É notável que o movimento direcional com difusão apresenta um rápido crescimento devido à sua dependência quadrática com r , ao contrário do comportamento da difusão confinada, que atinge rapidamente um platô devido à sua natureza limitada. Cada tipo de movimento difusivo tem sua própria relação característica com o MSD. Isso significa que é possível explorar essas relações para investigar o tipo de difusão presente em um sistema em estudo. Uma abordagem comum é observar o expoente que acompanha o termo t na equação do MSD. Em outras palavras:

$$\langle r^2(t) \rangle \propto t, \text{ Difusão Normal}, \quad (20)$$

$$\langle r^2(t) \rangle \propto t^\beta, \text{ Difusão Anômala}, \quad (21)$$

$$\langle r^2(t) \rangle \propto t^2, \text{ Movimento direto com difusão}, \quad (22)$$

$$\langle r^2(t) \rangle \propto r_c^2 \left[1 - A_1 e^{-\frac{2A_2 n D t}{r_c^2}} \right], \text{ Difusão confinada}. \quad (23)$$

Exatamente, a equação 21 é de grande interesse, pois engloba vários tipos de comportamentos de difusão anômala. Vamos recapitular esses casos:

- Quando $\beta = 1$, a equação 21 se torna a equação da difusão normal (equação 20).

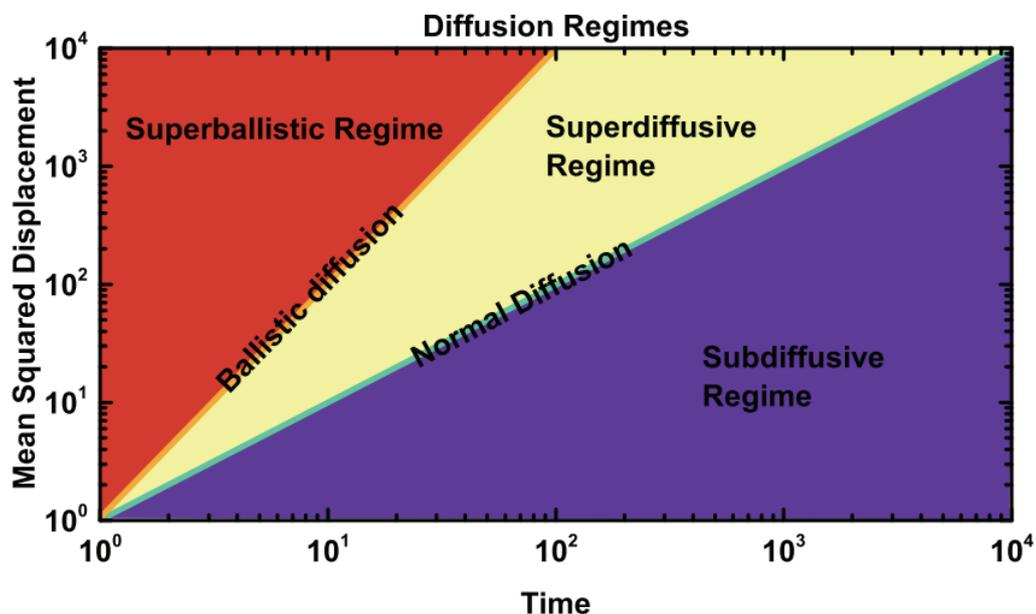
- Se assumirmos $\beta = 2$, obtemos a equação que descreve o movimento direcional com difusão (equação 22).

O que é particularmente interessante é que, quando o valor de t é menor que 1, temos o que é conhecido como um regime de difusão subdifusiva. Nesse cenário, as partículas se movem mais lentamente do que o esperado em uma difusão normal, o que dá a impressão de que elas estão confinadas, ou seja, seu movimento é limitado. Por outro lado, para valores de t entre 1 e 2, entramos em um regime superdifusivo, onde as partículas se movem mais rapidamente do que a média em comparação com a difusão normal.

Finalmente, para valores $t \geq 2$, que corresponde à equação 22, estamos no regime balístico. Esse regime se assemelha ao movimento retilíneo uniforme da física clássica, onde a densidade das partículas tende a diminuir.

Esses diferentes regimes de difusão anômala mostram como a natureza do movimento das partículas pode variar e como isso se reflete nas características das equações que descrevem seu comportamento. As observações desses regimes podem ser úteis para entender o comportamento complexo da difusão em sistemas diversos, como soluções biológicas, polímeros e outros materiais.

Figura 10 – Regime de difusão anômalos caracterizados pelo escalonamento da lei de potência com tempo do deslocamento quadrático médio (MSD).



Para difusão normal o MSD cresce linearmente com o tempo. No entanto para os demais regimes difusivos, denominados de difusão anômalas o MSD cresce com $\langle x^2(t) \rangle \approx t^\beta$, onde o expoente anômalo β possui diferentes valores para cada tipo de difusão, para $\beta < 1$ temos um regime sub-difusivo, para $1 < \beta < 2$ temos regime super difusivo e quando β assume valores maiores que 2 temos o regime balístico. Fonte: Palyulin; Blackburn; Lomholt; Watkins; Metzler; Klages; Chechkin (2019)

2.4.2.1 Difusão Rotacional

Acima explicamos detalhadamente o processo de difusão translacional, que basicamente é dada por uma distância percorrida pela partícula, porém, não é difícil imaginar que tais partículas possuem mais do que o movimento translacional, ou seja, podemos acrescentar um movimento rotacional quando estudamos movimentos difusivos de uma partícula. Portanto podemos dizer que o fenômeno que descreve a mudança de orientação das moléculas em um líquido ao longo do tempo devido ao movimento térmico é chamado de a difusão rotacional. E esta descreve o movimento que a molécula ou partícula faz em torno do seu próprio eixo. Esse processo é fundamental para entender as propriedades dinâmicas de sistemas líquidos, especialmente em fluidos complexos, como líquidos polares, biomoléculas e soluções.

Vale ressaltar que o movimento difusivo rotacional é descrito pelas mesmas leis de difusão translacional, porém, com algumas modificações, dado que nesta abordagem iremos trabalhar com uma dada angulação, desta forma nossa orientação é dada pela densidade de probabilidade orientacional $r(\theta, \phi, t)$, r aqui nos dá a probabilidade de uma partícula está orientada a um certo ângulo em um dado tempo.

Podemos então reescrever as equação de difusão para essas novas grandezas como

$$\frac{\partial r(\theta, \phi, t)}{\partial t} = D_r \nabla^2 r(\theta, \phi, t), \quad (24)$$

onde D_r é a difusão rotacional e o Laplaciano ∇^2 é dado por

$$\nabla^2 = \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2}, \quad (25)$$

Assim, as leis de Fick para a difusão tornam-se

$$J(\theta, \phi) = -D_r \frac{\partial r(\theta, \phi)}{\partial\theta} \quad (26)$$

que é a primeira lei de Fick, equação 7, onde o fluxo $J(\theta, \phi)$ é proporcional ao gradiente de densidade de probabilidade orientacional.

Já a segunda lei de Fick, equação 8, toma a forma,

$$\frac{\partial r(\theta, \phi, t)}{\partial t} = D_r \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2}, \quad (27)$$

2.5 Viscosidade

A viscosidade é uma propriedade intrínseca dos fluidos, de tal modo que para descrever as propriedades de transporte de um fluido, adesivas e friccionais é necessário conhecer sua viscosidade, esta grandeza é altamente necessária em processos in-

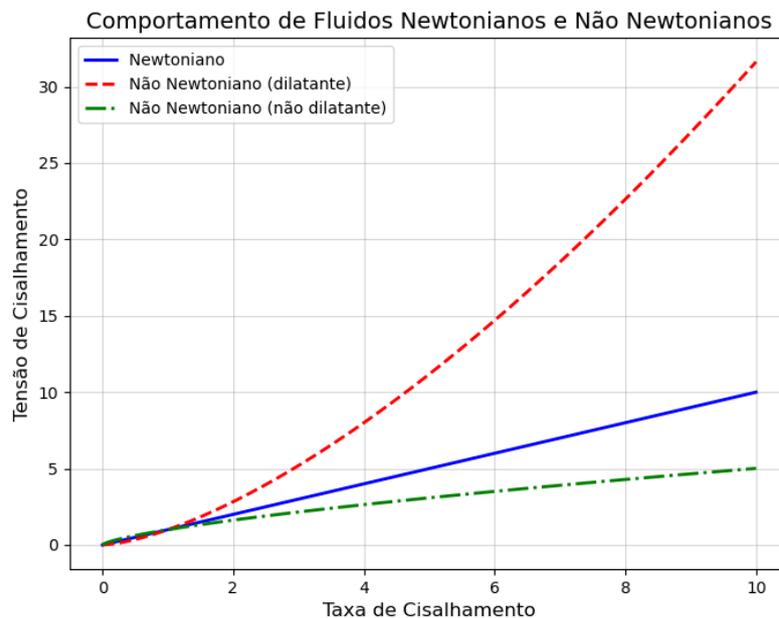
dustriais, pois, estes processos é essencial saber o comportamento de escoamento de fluidos, por exemplo. (Atkins; Paula, 2017)

Podemos definir viscosidade como a relação entre a tensão de cisalhamento τ e a taxa de deformação de cisalhamento $\dot{\gamma}$. (Stanton, 1911; Cengel; Cimbala, 2015)

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}, \quad (28)$$

A viscosidade varia de fluido para fluido, e uma maneira de classificar os fluidos a partir de sua viscosidade é observar a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação de cisalhamento, quando essa relação é linear dizemos que este fluido é newtoniano, linha azul da Figura 11, já quando essa relação é não linear dizemos que o fluido é não newtoniano. Este ultimo pode ser classificado também de dois modos, os dilatantes (linha tracejada vermelha da Figura 11) e não dilatantes (linha tracejada verde da Figura 11). A viscosidade para fluidos dilatantes aumenta com a taxa de cisalhamento, ou seja, ela se torna cada vez mais alta quanto maior for a tensão de cisalhamento imposta ao fluido, já para o caso dos não dilatantes o oposto acontece, a viscosidade se torna menor quanto maior for a tensão de cisalhamento imposta ao fluido.(Cengel; Cimbala, 2015)

Figura 11 – Tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação por cisalhamento para alguns fluidos



Fonte: Elaborada pelo autor (2024)

Quando queremos obter uma a viscosidade de um fluido através da DM fazemos o uso do formalismo de *Green-Kubo*, que é baseado em resolver integrais temporais através de funções de correlação das componentes não-diagonais do tensor de pres-

são P_{xy} em outras palavras

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty \langle P_{xy}(0) P_{xy}(t) \rangle dt, \quad (29)$$

onde V é o volume do sistema, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta $\langle P_{xy}(0) P_{xy}(t) \rangle$ é a função de correlação temporal do tensor de pressão fora da diagonal, e possui a forma

$$P_{xy} = \frac{1}{V} \left(\sum_{i=1}^N \frac{P_{ix} P_{iy}}{m_i} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N r_{ijx} F_{ijy} \right), \quad (30)$$

onde m_i é a massa do átomo i , P_{ix} é a componente x do momento linear, r_{ijx} é a componente x do vetor r_{ij} e F_{ijy} é a componente y da força exercida sobre o átomo i pelo átomo j . (Allen; Tildesley, 2017).

3 METODOLOGIA

A reprodução de sistemas reais através de modelos matemáticos é o objetivo principal da simulação computacional. Dentre as várias técnicas de simulação computacionais existentes, podemos destacar Cálculos *ab initio* (Zhang; Wang; Car; Weinan, 2021; Soler; Artacho; Gale; García; Junquera; Ordejón; Sánchez-portal, 2002; Pokluda; Černý; Šob; Umeno, 2015), métodos de Monte Carlo (Kroese; Rubinstein, 2012) e de Dinâmica Molecular Clássica (Leimkuhler; Matthews, 2015; Zhang, 1998). Neste capítulo será apresentada metodologia da Dinâmica Molecular, empregada neste trabalho, assim como o modelo e detalhes computacionais.

3.1 Dinâmica Molecular

A Dinâmica Molecular, ou DM, foi introduzida em 1950 por Alder e Wainwright através de um estudo de interação de esferas duras (Alder; Wainwright, 1957, 1959), e aperfeiçoada por Rahman na década de 1960 (Rahman, 1964), sendo este o primeiro a realizar uma simulação para o líquido de argônio utilizando um que tinha como objetivo descrever o sistema de maneira mais real o possível. Rahman e Stillinger foram os pioneiros a fazerem uma simulação de DM para um sistema real, a água, em 1974 (Stillinger; Rahman, 1974). Após a publicação destes trabalhos, foi possível observar a evolução dos estudos de sistemas microscópicos baseados em simulações numéricas.

Atualmente, com técnicas e algoritmos cada vez mais elaborados e com o aumento da capacidade de processamento dos computadores. Mais recentemente, na literatura surgiram potenciais de interação realísticos parametrizados via Aprendizagem de Máquina, onde o banco de dados utilizados no treinamento eram cálculos de dinâmica molecular *ab initio* para água em sistemas na fase *bulk* e confinada (Zhang; Wang; Car; Weinan, 2021).

A MD utiliza princípios da mecânica clássica para simular movimentos de átomos, moléculas e íons de diversas substâncias. As equações do movimento são resolvidas considerando todas as partículas que interagem no sistema, sendo as equações que

regem o movimento obtidos das Leis de Newton:

$$\vec{F}_i = m\vec{a}_i(t), \quad (31)$$

$$\vec{a}_i = \dot{\vec{v}}_i(t), \quad (32)$$

$$\vec{v}_i = \dot{\vec{r}}_i(t), \quad (33)$$

onde os vetores $\vec{r}_i(t), \vec{v}_i(t), \vec{a}_i(t), \vec{F}_i(t)$ representam, respectivamente, a posição, velocidade, aceleração e força resultante sobre uma partícula i , num certo instante de tempo t .

Conhecendo os potenciais de interação entre duas partículas $U(\vec{r}_{i,j})$ podemos obter a força sobre as partículas do sistema, $\vec{F} = -\vec{\nabla}U$. Da Equação de Movimento, obtemos a aceleração em um instante t , e através de sua integração as posições e velocidades em um instante futuro $t + \delta t$. Sendo assim, é possível determinar a posição, a velocidade e a aceleração de cada partícula após obtermos as forças de interação entre elas.

Os resultados das simulações de DM são obtidos por meio de médias estatísticas das trajetórias das partículas no sistema. Essas médias podem ser calculadas de duas formas: médias temporais e médias de ensemble. A média temporal é obtida observando o comportamento de um único sistema ao longo do tempo, ela é calculada observando o sistema em diferentes instantes ao longo da simulação e tomamos a média dos valores dessas observações. A média de ensemble, por outro lado, é obtida observando um conjunto de sistemas idênticos em um mesmo instante, mas com diferentes condições iniciais, sejam elas por exemplo diferentes posições ou velocidades iniciais. Cada sistema no ensemble representa uma configuração possível do sistema real. A média é feita sobre todos esses sistemas. Desta forma podemos lançar mãos do princípio Ergódico que garante que a média temporal é equivalente à média de ensemble (Allen; Tildesley, 2017). Isso permite a obtenção de propriedades tanto microscópicas como macroscópicas do sistema, desta forma podemos obter por exemplo informações de pressão, temperatura, volume, difusão, entalpia, estruturas e propriedades de transporte (Huang; Logé, 2016). Em resumo, DM obteve a introdução de potenciais de interação parametrizados via cálculos quânticos, e também foi aprimorada de dados experimentais que permitem um estudo mais realísticos de sistemas se tornando uma técnica computacional poderosa quando o intuito é investigar propriedades atômicas e moleculares de um sistema, sendo utilizada não somente na física como na química, biologia e áreas afins.(Allen; Tildesley, 2017) E é devido a este motivo que utilizamos tal técnica neste trabalho de doutoramento.

3.1.1 Algoritmo típico

Um algoritmo de MD pode ser explicado dividindo-o em 6 rotinas que se repetem em passos de tempo discretos ao longo de todo tempo de simulação. São eles: inicialização, cálculo das forças, integração das equações de movimento, atualização do sistema, condições de contorno e repetição.

Na inicialização as posições e velocidades iniciais das partículas são definidas em um arranjo espacial. Isto pode ocorrer criando uma única célula ou um volume contendo um número n de partículas, que é então repetido afim de atingir o tamanho desejado do sistema. Este sistema é construído numa caixa de simulação com volume a determinar pelo tipo de ambiente que se deseja reproduzir. Vale notar que a escolha das posições iniciais devem obedecer uma característica física, um dos métodos de escolha mais simples ao reproduzir uma estrutura líquida é colocar partículas de forma aleatória na caixa de simulação, todavia, este método pode trazer complicações, já que é necessário entender que uma partícula não pode sobrepor a outra, quando se trata de dinâmica molecular ainda temos complicações causadas pelas grandes forças correspondentes e as rígidas equações de movimento (Scott; Allen; Tildesley, 1991). O método de organização inicial mais comum então é organizar em forma de rede, sendo a mais usual a cúbica de face centrada (ou simplesmente f.c.c.), durante o processo de simulação a organização inicial é rompida, dando lugar a uma estrutura do fluido estudado, esse processo é acelerado quando damos uma velocidade inicial às moléculas do sistema. Essas velocidades geralmente são escolhidas aleatoriamente com magnitudes compatíveis com a temperatura desejada, e são ajustadas de forma que o sistema como um todo não apresente movimento global. Isso é feito corrigindo o momento linear total para que ele seja zero

$$\vec{P} = \sum_{i=1}^N m_i \vec{v}_i = \vec{0}, \quad (34)$$

As velocidades das partículas do sistema seguem a distribuição de Maxwell-Boltzmann, que descreve o movimento de partículas de um sistema em equilíbrio térmico. A função da densidade de probabilidade é dada para as velocidades é dada por

$$\rho(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-(x - \langle x \rangle)^2}{2\sigma^2}\right), \quad -\infty < x < +\infty, \quad (35)$$

onde $\langle x \rangle$ é a média das velocidades e σ^2 a variância, indicando a dispersão das velocidades.

O sistema torna-se um pouco mais complicado quando ele é composto por moléculas, pois, além das velocidades lineares, as moléculas de um fluido também apresentam velocidade angular ω_i . Desta forma cada molécula do sistema possui um eixo an-

gular no qual a rotação da molécula ocorre de maneira perpendicular ao mesmo. (Scott; Allen; Tildesley, 1991) A energia rotacional do sistema é distribuída para cada molécula de acordo com a temperatura do sistema, podemos descrever esta energia de rotação das moléculas pela equação

$$\frac{f}{2}NK_B T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \vec{\omega}_i^b \cdot \mathbf{I} \cdot \vec{\omega}_i^b, \quad (36)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, \vec{I} o tensor momento de inercia, f o numero de graus de liberdade rotacional e ω_i velocidade angular.

Após esta etapa inicial, temos a etapa que chamamos de equilíbrio, nesta etapa a energia do sistema é redistribuída de forma adequada entre os diferentes graus de liberdade do sistema. Esta fase é especialmente importante quando o sistema possui como configuração inicial uma rede organizada, pois ela evolui o sistema para uma fase termodinâmica de interesse, como gasosa ou líquida, que são caracterizada por uma desorganização nas moléculas do sistema. É necessário garantir que a fase de equilíbrio seja suficiente para que o sistema atinja o equilíbrio termodinâmico, já que se não o fizer podemos então cair numa fase metaestável, que em resumo é um estado termodinâmico em que atingimos um equilíbrio temporário. (Scott; Allen; Tildesley, 1991)

A segunda etapa é a etapa mais demorada para uma simulação de DM, é nesta etapa que são realizados os cálculos de forças, com base nos potenciais de energia para o sistema. Para a escolha dos potenciais deve-se levar em conta as contribuições dos diferentes tipos de interações entre cada partícula da simulação, como as interações de van der Waals, eletrostáticas e ligações químicas. É necessário lembrar que quanto mais interações mais realista é a simulação de MD, porém, maior é o custo computacional da mesma. Os cálculos de forças são feitos a partir da segunda lei de Newton, onde dadas as posições iniciais dos átomos na primeira etapa, temos que $\vec{F} = -\nabla U_{ij}$, desta forma podemos calcular para cada partícula.

$$\vec{F}_i = - \sum_{j \neq i} \nabla_i U_{ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = m_i \vec{a}_i. \quad (37)$$

onde \vec{F}_i é a força na i -ésima partícula, U_{ij} é o potencial estabelecido para interação entre as partículas i e j , m é a massa do átomo. A aceleração, \vec{a} , é combinada às posições e velocidades em um tempo t para computar as posições e velocidades em um tempo $t + \delta t$. Obtendo as posições nesse novo instante de tempo, todos os potenciais são recalculados e assim novas forças são definidas, juntamente com novas acelerações e novos cálculos de posições.

Se considerarmos um sistema modelo com interação aditiva em pares, temos que considerar apenas a interação entre uma partícula e a imagem mais próxima de outra

partícula, isso implica que, para um sistema de N partículas, devemos avaliar $N \times (N - 1)/2$ distâncias de pares. O que nos leva a utilizar técnicas para acelerar a avaliação de forças de curto e longo alcance.

Para a integração dos movimentos é necessário integrar numericamente o resultados dos cálculos de força, assim, temos uma previsibilidade das novas posições e velocidades da partícula. Geralmente esta etapa é realizada utilizando métodos de integração que utilizam o algoritmo de Verlet (vide subseções seguinte) ou o algoritmo de Leapfrog .

Após a integração das equações de movimento do sistema, as posições e velocidades das partículas são atualizadas para o próximo passo de tempo. Além disso é registrado também informações macroscópicas do sistema, como energia cinética e potencial, temperatura, etc. Enquanto ocorre a simulação algumas condições de contorno são aplicadas no sistema, isto é necessário para obter um comportamento mais próximo do real.

Por fim, os passos anteriores são repetidos em intervalos de tempo discretos, chamados de passo de tempo, até que atinja o limite de tempo pré estabelecido no início da simulação

3.1.1.1 Algoritmo de Verlet

O algoritmo de Verlet é um algoritmo que possui precisão de segunda ordem, que garante que o erro cometido em cada passo de simulação seja proporcional ao quadrado do tamanho do passo de tempo Δt^2 , isso nos garante um sistema com maior precisão e mais estabilidade. Esta precisão é baseada na série de Taylor, onde podemos expandir a posição $x(t)$ de uma partícula ao longo de um tempo t como a seguir.

$$x(t + \Delta t) = x(t) + v(t)\Delta t + \frac{1}{2}a(t)\Delta t^2 + \dots \quad (38)$$

Desta forma o algoritmo de Verlet torna-se bastante simples de ser implementado, e para isso ele segue a logica:

Inicialização: nessa etapa define-se as posições iniciais das partículas $r(t)$ e as velocidades iniciais $v(t)$. Definido as posições são calculados as forças iniciais $F(\vec{r}(t))$.

Integração: nessa etapa novas posições são calculadas usando a expressão para posições futuras

$$r(t + \delta t) = r(t) + v(t)\delta t + \frac{1}{2}\delta t^2 + \frac{1}{6}\frac{d^3\vec{r}(t)}{dt^3} + O(\delta t^4), \quad (39)$$

e a expressão para posições passadas

$$r(t - \delta t) = r(t) - v(t)\delta t + \frac{1}{2}\delta t^2 - \frac{1}{6}\frac{d^3\vec{r}(t)}{dt^3} + O(\delta t^4), \quad (40)$$

que somando ambas resultam em

$$\vec{r}(t + \delta t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \delta t) + \delta t^2 \vec{a}(t) + O(\delta t^4), \quad (41)$$

ou seja, a obtenção de $(\vec{r}(t + \delta t))$ não depende da velocidade e está sujeito a um erro da ordem de $O(\delta t^4)$. Se subtrairmos a equação de tempo futuro pela equação de tempo passado, encontramos

$$\vec{v}(t) = \frac{r(t + \delta t) - r(t - \delta t)}{2\delta t} + O(\delta t^2), \quad (42)$$

que é a expressão para velocidade dado por algoritmo de Verlet, note que para velocidade o erro é de segunda ordem e as velocidades é definidas em primeira ordem, isso nos diz que para o calculo da velocidade este algoritmo não é tão preciso, note-se que também que um problema deste algoritmo é que as velocidades apenas podem ser obtidas se encontramos primeiro $\vec{r}(t + \delta t)$, portanto, afim de se obter velocidades e posições no mesmo instante de tempo, propô-se o algoritmo *velocity-Verlet* (Martys; Mountain, 1999), que consiste num calculo das velocidades usando uma expansão de Taylor truncada na segunda ordem, ou seja,

$$\vec{v}(t + \delta t) = \vec{v}(t) + \delta t \vec{a}(t) + \frac{1}{2} \frac{d\vec{a}(t)}{dt} \delta t^2. \quad (43)$$

contudo

$$\frac{d\vec{a}(t)}{dt} = \frac{\vec{a}(t + \delta t) - \vec{a}(t)}{\delta t}, \quad (44)$$

podemos então reduzir a expressão da velocidade para

$$\vec{v}(t + \delta t) = \vec{v}(t) + \frac{\vec{a}(t + \delta t) + \vec{a}(t)}{2} \delta t, \quad (45)$$

desta forma o algoritmo *velocity-Verlet* é composto pelas equações 39 e 45, para isso é necessário duas etapas, a primeira onde calcula-se as posições em $t + \delta t$ e então a segunda etapa onde calcula-se as velocidades em $t + \frac{1}{2}\delta t$.

O estudo apresentado nesta tese foi feito utilizando este algoritmo modificado de Verlet, *velocity-Verlet*, pois, o mesmo é implementado no software utilizado para simular as interações entre as moléculas de benzeno, o LAMMPS (Thompson; Aktulga; Berger; Bolintineanu; Brown; Crozier; Veld; Kohlmeyer; Moore; Nguyen; Shan; Stevens; Tranchida; Trott; Plimpton, 2022).

Atualização: obtendo novas velocidades, atualiza-se as posições

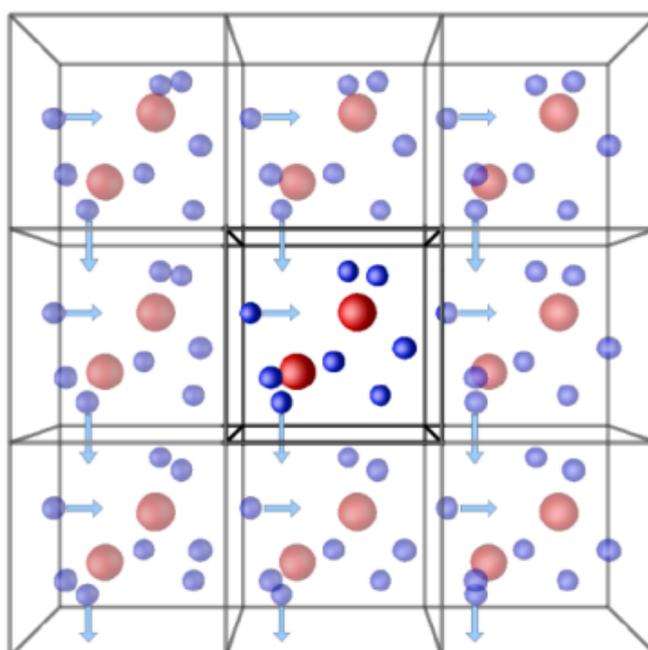
$$\begin{aligned} r(t) &= r(t + \delta t), \\ v(t) &= v(t + \delta t), \\ \vec{F}(t) &= \vec{F}(t + \delta t). \end{aligned} \quad (46)$$

Repetição: por os passos 2 e 3 são repetidos.

3.1.2 Condições de Contorno

Uma forma de minimizar os efeitos de tamanho finito é com o uso de condições de contorno periódicas (PBC). O tipo de condições utilizada vai depender do tipo de sistema que se deseja estudar, e o tipo de efeito que se deseja eliminar. Neste trabalho, utilizamos a PBC, pois desejávamos evitar efeitos associados ao número finito de moléculas. Este método então consiste em replicar a caixa de simulação no espaço, criando uma rede infinita. Quando uma partícula sai da caixa, uma nova partícula entra com o mesmo momento no lado oposto da caixa. Nesse contexto, este método, permite evitar os efeitos de superfície. A figura 12 esquematiza visualmente como ocorre essa técnica.

Figura 12 – Ilustração esquemática da técnica método de condições periódicas de contorno.



A caixa central representa a caixa original e as demais são réplicas. Fonte: Moraes (2019a)

Porém, ao utilizar essa técnica surge o ônus de que o sistema será replicado periodicamente de tal forma que uma partícula pode acabar interagindo com sua imagem (em outras palavras interagindo com ela mesma) o que não reflete a realidade física do sistema. Portanto, uma maneira de fugir deste problema é introduzir um raio de corte r_c para definir uma distância máxima dentre a qual duas partículas podem interagir. (Coutinho, 2000) Desta forma as interações entre partículas cuja a distância seja maior que o raio de corte são ignoradas. Além do r_c é utilizado a técnica de mínima imagem, no qual são definidas condições de contorno no intuito de que garantir que cada partícula interaja com a imagem mais próxima de outra partícula, ao invés de

interagir com múltiplas imagens da mesma partícula. Em resumo, se uma partícula i esta a uma certa distância dentro de r_c de uma outra partícula j , a interação entre ambas será calculada entre j e a imagem de i que está mais próxima da partícula j . (Coutinho, 2000)

3.1.3 MD no *ensemble* isobárico-isotérmico (NPT)

É comum encontrar na literatura experimentos, cuja a realização se faz em condições de temperatura T e pressão P constantes. Portanto, é interessante que se possa realizar experimentos no *ensemble* NPT , ou isotérmico-isobárico. Do ponto de vista físico, se fixamos P , permitimos a variação de seu volume V . Dessa forma, existem algumas técnicas que variam o tamanho do sistema (Andersen, 1980; Hoover, 1986) ou a forma da caixa de simulação (Parrinello; Rahman, 1980, 1981) para controlar p .

Existe alguns pacotes que permitem simular sistemas termodinâmicos, um deles e o utilizado no presente trabalho é o LAMMPS sigla em inglês para *Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*. O LAMMPS é um código clássico de dinâmica molecular com foco em modelagem de materiais e possui potencial para materiais de estado sólido (metais, semicondutores) e matéria mole (biomoléculas, polímeros) e sistemas de granulação grossa ou mesoscópicos. Ele pode ser usado para modelar átomos ou, mais genericamente, como um simulador de partículas paralelas na escala atômica, meso ou contínua. (Thompson; Aktulga; Berger; Bolintineanu; Brown; Crozier; Veld; Kohlmeyer; Moore; Nguyen; Shan; Stevens; Tranchida; Trott; Plimpton, 2022)

O LAMMPS, para realizar simulações no *ensemble* NPT , utiliza um método mais vantajoso em relação a eficiência computacional, e relativamente diferente dos citados anteriormente. Ele utiliza as mesmas equações de movimento propostas por (Shinoda; Shiga; Mikami, 2004), onde há a combinação de equações hidrostáticas (Martyna; Tobias; Klein, 1994) com a energia de deformação da caixa (Parrinello; Rahman, 1981) de simulação. Não somente, o método utiliza o algoritmo de longas cadeias de Nosé-Hoover (Hoover, 1986) aliando o controle da temperatura. Desta forma, permitimos que o sistema possua um barostato e um termostato, respectivamente, com alguns parâmetros ajustáveis. Logo as equações de movimento, são dadas por

$$\begin{aligned}
\vec{r}_i &= \frac{\vec{p}_i}{m_i} + \frac{\vec{p}_g}{W_g} \vec{r}_i, \\
\vec{p}_i &= \vec{F}_i - \frac{\vec{p}_g}{W_g} \vec{p}_i - \frac{1}{N_f} \frac{\text{Tr}[\vec{p}_g]}{W_g} \vec{p}_i - \frac{p_{\xi}}{Q} \vec{p}_i, \\
\vec{h} &= \frac{\vec{p}_g}{W_g} \vec{h}, \\
\vec{p}_g &= V(\vec{P}_{\text{int}} - \mathbf{I}P_{\text{ext}}) - \vec{h} \otimes \vec{h} + \left(\frac{1}{N_f} \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{m_i} \right) \mathbf{I} - \frac{P_{\xi_1}}{Q_1} \vec{p}_g, \\
\dot{\xi}_k &= \frac{P_{\xi_k}}{Q_k}, \quad \text{para } k = 1, \dots, M, \\
\dot{p}_{\xi_i} &= \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{m_i} + \frac{1}{W_g} \text{Tr}[\vec{p}_g^T \vec{p}_g] - (N_f + d^2)kT_{\text{ext}} - p_{\xi_1} \frac{P_{\xi_2}}{Q_2}, \\
\dot{P}_{\xi_k} &= \left(\frac{P_{\xi_{k-1}}^2}{Q_{k-1}} - kT_{\text{ext}} \right) - p_{\xi_k} \frac{P_{\xi_{k+1}}}{Q_{k+1}}, \quad \text{para } k = 2, \dots, M-1, \\
\dot{p}_{\xi_M} &= \left(\frac{P_{\xi_{M-1}}^2}{Q_{M-1}} - kT_{\text{ext}} \right). \tag{47}
\end{aligned}$$

onde $\{\vec{r}_i, \vec{p}_i\}$ são as posições e os momentos do átomo i , \vec{h} é a matriz celular, afinal eles dividem a caixa em pequenas células para otimização computacional. \vec{p}_g é a forma modular invariante do momento da célula, e $\{\xi_k, p_{\xi_k}\}$ estão relacionados às variáveis e seus momentos conjugados do termostato k das cadeias de Nosé-Hoover, de tamanho M , respectivamente. As constantes m_i , W_g e Q_k representam a massa do átomo i , o barostato e o k -ésimo termostato, respectivamente. A constante $N_f = 3N$ é o número de graus de liberdade e o tensor \vec{I} é a matriz de identidade. O parâmetro T_{int} é a temperatura externa e o parâmetro P_{ext} é a pressão hidrostática, e a pressão interna \vec{P}_{int} é definida como,

$$(P_{\text{int}})_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \left\{ \sum_{i=1}^N \frac{(\vec{p}_i)_{\alpha}(\vec{p}_i)_{\beta}}{m_i} + (\vec{F}_i)_{\alpha}(\vec{r}_i)_{\beta} - (\phi' \vec{h}^t)_{\alpha\beta} \right\}, \tag{48}$$

onde

$$(\phi')_{\alpha\beta} = \frac{\partial \phi(\vec{r}, \vec{h})}{\partial (h)_{\alpha\beta}}, \tag{49}$$

e a matriz \sum é definida como

$$\sum = \vec{h}_0^{-1}(\vec{t} - \vec{I}P_{\text{ext}})\vec{h}_0^{t-1}, \tag{50}$$

onde \vec{t} é o stress aplicado sobre o sistema. Desta forma o método de Shinoda *et al* utilizando as equações acima permite controlar a pressão e a temperatura do sistema. Além disso, em relação a integração dessas equações de movimento, através

do método descrito nessa seção torna-se possível utilizar a integração das equações pelo método de *velocity* Verlet, seguindo, assim, os procedimentos descritos anteriormente.

A taxa de relaxamento do barostato é definida por sua inércia W , que é representada matematicamente por:

$$W = (N + 1) K_B T_{target} P_{damp}^2, \quad (51)$$

onde N é o número de átomos, k_B é a constante de Boltzmann, T_{target} é a temperatura alvo do barostato (Martyna; Tobias; Klein, 1994), este último pode ser definido pela temperatura do termostato, caso o mesmo seja explicitado, em casos que isso não ocorra o valor de T_{target} será definido pela temperatura do momento em que a pressão de equilíbrio foi atingida.

3.1.4 Potencial de Lennard-Jones

Entre 1924 e 1937, J. E. Lennard-Jones (L-J) investigou um modelo de potencial que descrevesse propriedades de sistemas líquidos, sólidos e gasosos. Esse modelo é descrito pela equação 52,

$$U_{ij} = 4\varepsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) \quad (52)$$

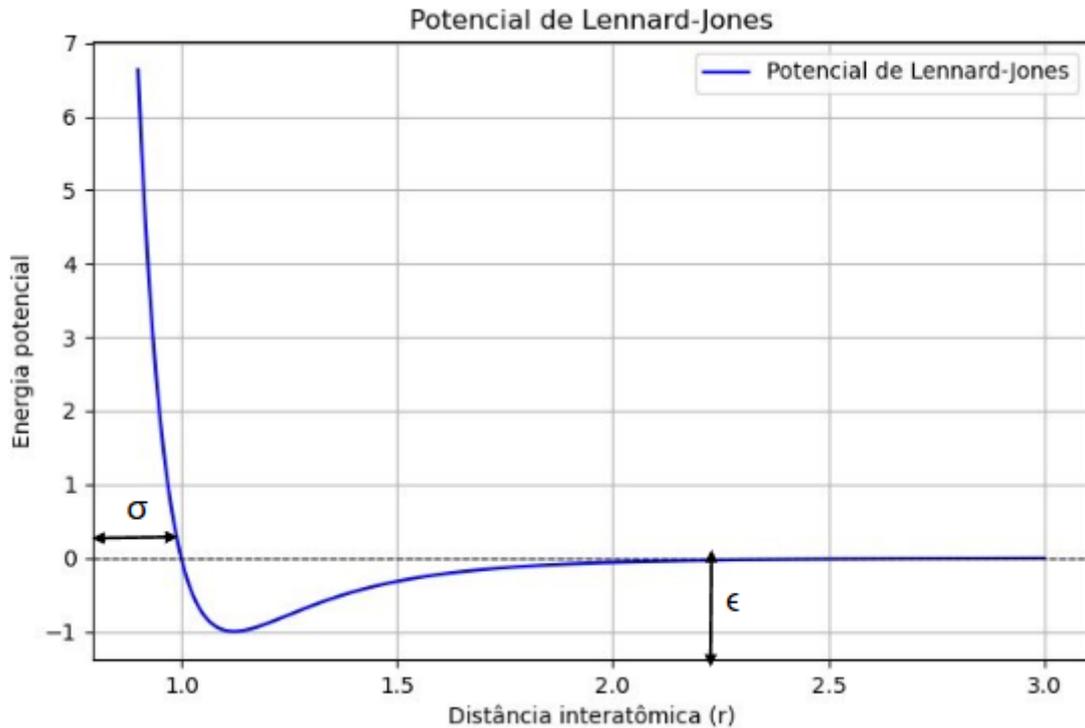
onde ε_{ij} e σ_{ij} determinam a forma deste potencial, estes termos demonstram a distância no qual o potencial passa a ter características atrativas e suas posição de mínimo, como ilustrado na figura 13. O termo r_{ij} na equação 52 representa a distância entre dois átomos estes representados pelos termos i e j . O primeiro termo da equação 13 descreve a repulsão entre partículas devido à sobreposição das nuvens eletrônicas, e o segundo termo, descreve a contribuição das forças atrativas entre duas partículas. As interações atrativas provêm de van der Waals. Surgem devido a momentos de dipolos formados pela interação nuvem-núcleo dos dois átomos, apesar da origem quântica dessas interações, no potencial de L-J elas aparecem de forma clássica.

Em geral, podemos escrever o potencial de L-J em unidades reduzidas. Para tanto, podemos definir $U^*(r^*) = U/\varepsilon$ e $r^* = r/\sigma$. Podemos reescrever o potencial L-J,

$$U^*(r^*) = 4 \left[(r^*)^{-12} - (r^*)^{-6} \right], \quad (53)$$

A figura 13, ilustra o potencial de L-J em unidades reduzidas. Isso significa que há, na verdade, apenas um fluido de L-J, e todas as propriedades dos fluidos com diferentes valores de parâmetros podem ser obtido por relações de escalas adequadas. A vantagem de usar o potencial de L-J é estudar misturas, em que podemos estimar as interações de misturas de um fluido a partir de parâmetros do fluido puro.

Figura 13 – O potencial de interação entre pares de átomos.



O potencial de L-J representa as interações dispersivas: possui um mínimo e é fortemente repulsivo em distâncias curtas. Fonte: Elaborada pelo autor (2024)

Com isso parametrizamos um valor de σ e ϵ para cada tipo de átomo da simulação, desta forma temos uma regra de Lorentz para dois átomos i e j escrita como

$$\sigma_{ij} = \frac{(\sigma_i + \sigma_j)}{2}, \quad (54)$$

e a regra de Berthelot,

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{(\epsilon_i \epsilon_j)}. \quad (55)$$

Onde σ_i a σ_j são os parâmetros de L-J para espécies únicas. A regra de Lorentz define através de uma média algébrica dos diâmetros de dois componentes individuais o que podemos chamar de “diâmetro de esfera dura” que é representado por σ_{ij} , o que se deve levar em conta é que essa regra é uma aproximação que considera as partículas como, entretanto, é uma regra bastante precisa, apesar de que na literatura é possível encontrar médias geométricas equivalentes à $\sigma_{ij} = (\sigma_i \sigma_j)^{0.5}$ (Luzar; Chandler, 1996). A parte atrativa do potencial é descrita pela regra de Berthelot 55 e sugere que a força de interação representada por ϵ_{ij} é obtida por uma média geométrica das duas profundidades do poço de dois componentes individuais (Boda; Henderson, 2008; Hudson; Mccoubrey, 1960);

No caso de moléculas com uma distribuição de carga, é necessário acrescentar,

além do potencial L-J, um termo de interação eletrostática que é dado por um potencial clássico de Coulomb, $U_c(r_{ij})$, atuando entre átomos de moléculas diferentes,

$$U_c(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}, \quad (56)$$

onde ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo, q_i e q_j a carga de dois átomos i e j e r_{ij} a distâncias entre os dois átomos.

O uso da combinação de potenciais do tipo Lennard-Jones e Coulomb têm permitido desenvolver modelos atomísticos para uma série de sistemas. Além disso, é possível desenvolver modelos *coarse grained*, apenas utilizando o potencial de LJ, onde a contribuição eletrostática pode ser incluída no campo de força de forma efetiva (de Moraes; Tonel; Fagan; Barbosa, 2020b).

3.1.5 Campos de Força

A subseção anterior exibe o caso de um único potencial pois a simulação utilizada possui apenas um único tipo de átomo, porém, imagine um caso onde possuímos vários tipos de átomos, seria complicado calcular para cada um deles as interações intra e intermoleculares corretas? Felizmente isso não é necessário, graças ao caráter colaborativo da ciência temos décadas de cálculos para o desenvolvimento de campos de força (Ponder; Case, 2003). Em uma simulação computacional, campos de força são estruturas utilizadas para descrever a energia potencial intra e intermolecular de um conjunto de átomos juntamente com parâmetros correspondentes que determinarão a energia de uma configuração específica. Campos de força podem ser divididos em três classes.

1. Classe I

Sendo os campos de força mais clássicos, foram desenvolvidos para descrever principalmente interações intermoleculares. O potencial dos campos de força de Classe I é dado por uma expressão do tipo:

$$\begin{aligned} U = & \sum_L \frac{1}{2} k_r (r_{ij} - r_0)^2 + \sum_A \frac{1}{2} k_\theta (\theta_{ij} - \theta_0)^2 \\ & + \sum_T \sum_n \frac{1}{2} k_{\phi,n} [\cos(n\phi_{ijkl} + \delta_n) + 1] \\ & + \sum_{PL} \left(\frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \right). \end{aligned} \quad (57)$$

O primeiro termo é a soma de todas as ligações, possuindo um termo para cada par de átomos ij diretamente ligados. O segundo termo é a soma sobre todos os ângulos de ligações, com um termo para cada conjunto de três átomos ijk , geralmente de forma quadrática. O terceiro termo é a soma sobre todas as torções

envolvendo quatro átomos conectados $ijkl$, sendo uma expansão em funções trigonométricas com diferentes valores de n . O quarto termo é a soma das interações não ligantes, descrevendo as interações eletrostáticas e de repulsão-dispersão dos átomos no sistema.

2. Classe II

São campos de força mais complexos que os de Classe I, pois adicionam termos cúbicos ou anarmônicos aos potenciais de alongamento e definem explicitamente interações fora da diagonal na matriz de constantes de força. Esses termos refletem a interdependência entre as várias coordenadas internas de uma molécula. Os termos típicos do campo de Classe II possuem a forma:

$$\begin{aligned} U^{str-str}(r_{12}, r_{23}) &= K_{12,23}(r_{12} - r_{12,0})(r_{23} - r_{23,0}), \\ U^{bend-str}(\theta_{123}, r_{12}) &= k_{123,12}(\theta_{123} - \theta_{123,0})(r_{12} - r_{12,0}), \end{aligned} \quad (58)$$

onde r_{12} e r_{23} são duas ligações adjacentes na molécula que formam um ângulo θ_{123} .

3. Classe III

Esses tipos de campo de força incluem representações mais precisas das interações eletrostáticas entre moléculas, além de considerar a polarizabilidade dos átomos. Tais campos de força podem descrever reações químicas, onde a ordem de ligação covalente é determinada com base na distância entre dois átomos.

$$E_{\text{total}} = E_{\text{bond}} + E_{\text{angle}} + E_{\text{torsion}} + E_{\text{vdW}} + E_{\text{Coul}} + E_{\text{conj}} + E_{\text{penalty}}, \quad (59)$$

onde:

- E_{bond} – Energia de ligação, dependente da ordem de ligação dinâmica, permitindo a formação e quebra de ligações químicas.
- E_{angle} – Energia angular, responsável por manter a geometria das moléculas ao considerar a resistência à deformação dos ângulos entre átomos ligados.
- E_{torsion} – Energia de torção, que modela barreiras rotacionais ao redor de ligações químicas, afetando a conformação molecular.
- E_{vdW} – Energia de van der Waals, representando forças atrativas e repulsivas entre átomos não ligados, fundamentais para interações intermoleculares.
- E_{Coul} – Energia eletrostática, considerando forças de Coulomb entre cargas parciais variáveis dos átomos, obtidas dinamicamente via equalização de eletronegatividade.

- E_{conj} – Correção para conjugação, ajustando a energia em sistemas conjugados para descrever corretamente interações eletrônicas, como em anéis aromáticos.
- E_{penalty} – Penalidade por sobrecoordenação ou subcoordenação, que adiciona um custo energético quando um átomo tem mais ou menos ligações do que o esperado para seu tipo químico.

3.2 Análise Estrutural

3.2.1 Função de Correlação de Pares

É possível investigar a estrutura de líquidos moleculares por meio de uma função conhecida como função de distribuição radial (RDF, do inglês *radial distribution function*) ou simplesmente $g(r)$. Essa função tem como base a distância entre átomos, centros de massa ou ligações de moléculas distintas (Moraes, 2019b). Ao empregar essa função, podemos calcular a probabilidade de encontrar um par de partículas a uma distância r , comparando-a com a probabilidade esperada para uma distribuição uniforme, como a de um gás ideal com densidade $\frac{N}{V}$. Na Figura 14, podemos observar um sistema descrito por $(g(r)dr)$, que representa a probabilidade de encontrar uma segunda partícula a uma distância dr da primeira. Em outras palavras, podemos dizer que em um fluido, para cada partícula, existem $4\pi r^2 g(r) dr$ partículas vizinhas formando uma coroa esférica de raio r e espessura dr . Se integrarmos essa probabilidade conforme ilustrado na Figura 14, obtemos o número de partículas dentro da coroa esférica (Moraes, 2019b).

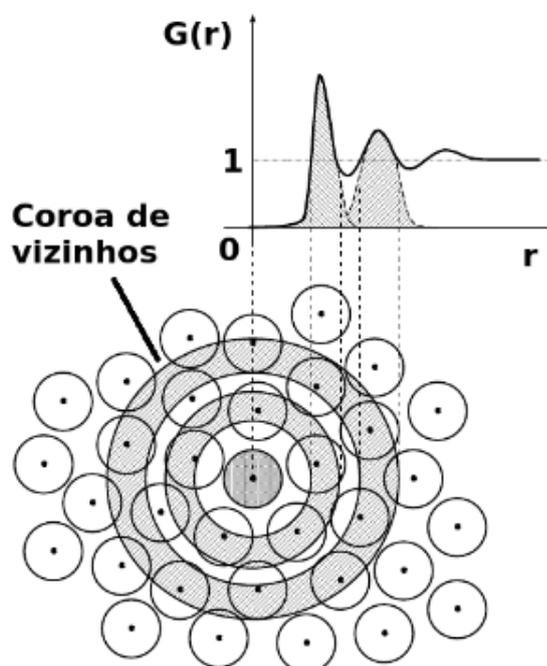
$$\int_0^{\infty} 4\pi r^2 g(r) dr = N - 1 \approx N. \quad (60)$$

Quando realizamos dinâmica molecular, a função $g(r)$ torna-se uma ferramenta valiosa para determinar o estado do sistema. Assim, ela funciona como uma ferramenta complementar aos diagramas de fases. Neste trabalho, iremos utilizar a função de correlação de pares $h(r) = |g(r) - 1|$.

3.2.2 Análise dos Agregados

É conhecido da literatura que moléculas de benzeno tendem a formar agregados, ou *clusters*, de moléculas. Para caracterizar o tamanho dos agregados utilizamos o método baseado na distância da ligação entre partículas (Toledano; Sciortino; Zaccarelli, 2009; Bordin, 2018b). Duas moléculas de benzeno pertencem ao mesmo agregado se a distância entre os seus centros de massa for menor que um raio de corte. Como este método é sensível à escolha do parâmetro de corte, este valor é escolhido baseado no potencial de interação, de forma a garantir que a força entre as partículas

Figura 14 – Uma partícula foi fixada na origem, e desenhamos as coroas circulares em relação a ela. O número de partículas em cada coroa dá origem à $g(r)$.



Fonte: Moraes (2019b)

esteja próxima do mínimo. A dependência do tamanho do cluster com o tempo de simulação é então avaliada. Com isso, obtemos o número médio de moléculas em cada agregado, em cada simulação executada. Para garantir a exatidão do método, em alguns casos calculamos manualmente utilizando um instantâneo da trajetória para comparar com o obtido no método.

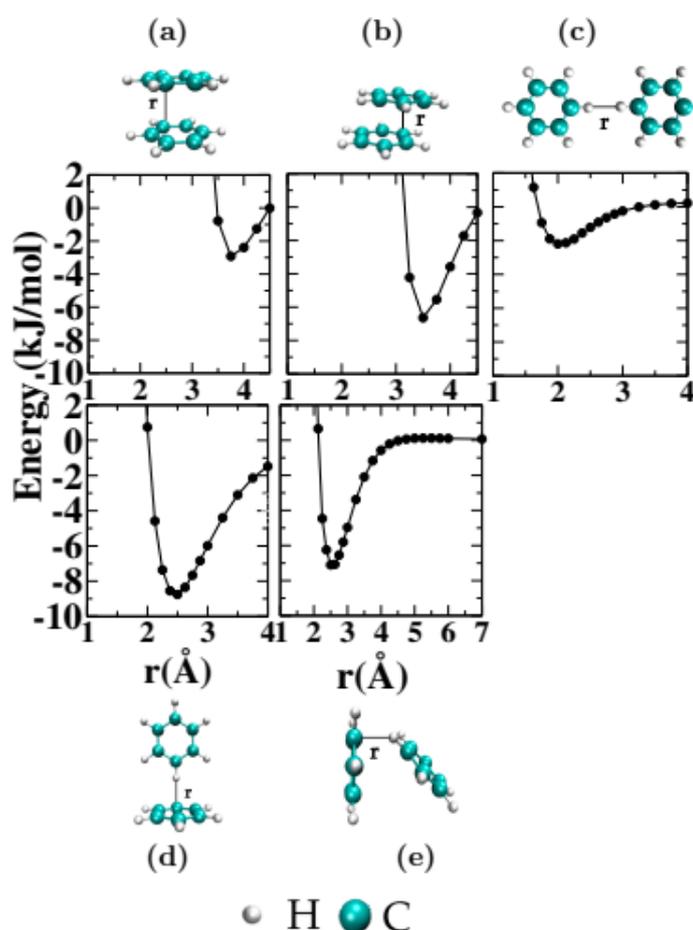
3.3 Modelo e Detalhes Computacionais

Existem na literatura diversos modelos de Benzeno para MD. É possível modelar utilizando campos de força clássicos que incluem termos de Lennard-Jones e Coulombianos, como OPT-FF, AMBER 03, general AMBER force field (GAFF), OPLS-AA, OPLS-CS, CHARMM27, GROMOS 53A5, e GROMOS 53A6 (Fu; Tian, 2011) e o campo de força TRAPPE (do inglês *Transferable Potentials for Phase Equilibria* (Wick; Martin; Siepmann, 2000; Bonnaud; Nieto-draghi; Ungerer, 2007), modelos polarizáveis (Dang, 2000) ou ainda modelos baseados somente em potenciais de Lennard-Jones (Trumpakaj; Linde, 2016).

O modelo de benzeno utilizado em nossas simulações foi parametrizado a partir de cálculos *ab initio* (de Moraes; Tonel; Fagan; Barbosa, 2020b). Moraes et. al (de Moraes; Tonel; Fagan; Barbosa, 2020b), determinaram a energia de interação *ab initio* entre os dímeros de benzeno, através de cinco configurações observadas ex-

perimentalmente . A Figura 15, ilustra as configurações estruturais e a energia de interação *ab initio* dos dímeros de benzeno, utilizadas na parametrização do campo de força: (a) face a face ($BZ - BZ_{FF}$), (b) paralelo deslocado ($BZ - BZ_{PD}$), (c) lado a lado ($BZ - BZ_{LL}$), (d) TShaped ($BZ - BZ_{TS1}$), e (e) T-Shaped deslocada ($BZ - BZ_{TSD}$) (Moraes; Tonel; Fagan; Barbosa, 2019). As configurações mais estáveis são a $BZ - BZ_{TS1}$, $BZ - BZ_{PD}$ e $BZ - BZ_{TSD}$, como mostrado na figura 15. Neste contexto, para a formação da fase líquida do BZ, é necessário que o campo de força consiga capturar os efeitos quânticos das configurações mais estáveis.

Figura 15 – Configurações estruturais e curvas da energia de interação entre dímeros de benzeno.



(a) face a face ($BZ - BZ_{FF}$), (b) paralelo deslocado ($BZ - BZ_{PD}$), (c) lado a lado ($BZ - BZ_{LL}$), (d) T-Shaped ($BZ - BZ_{TS1}$) e (e) T-Shaped deslocada ($BZ - BZ_{TSD}$). Fonte: Moraes; Tonel; Fagan; Barbosa (2019)

No caso do modelo, a molécula de benzeno foi implementada colocando seis sítios de interações, onde cada ligação carbono-hidrogênio (C-H) forma um sítio, como ilustrado na figura 16.

A energia de interação *ab initio* do benzeno-benzeno foi ajustada por meio do funcional de minimização, para o potencial intermolecular,

Figura 16 – Representação didática da molécula de benzeno ("sem os átomos de hidrogênio") com o sítio de interação em cada ligação C-H.

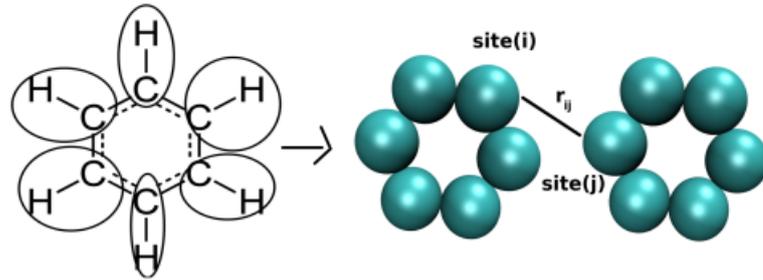


Imagem retirada Fonte: Moraes (2019a)

$$U_k = (S) = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n u_{ij}(r_{ij}), \quad (61)$$

onde u_{ij} , e o potencial sítio-sítio definido pelo potencial de L-J, m e n correspondem ao número de átomos em cada molécula, $m = n = 6$. O potencial local empregado u_{ij} , é uma versão modificada do potencial 6-12 Lennard-Jones,

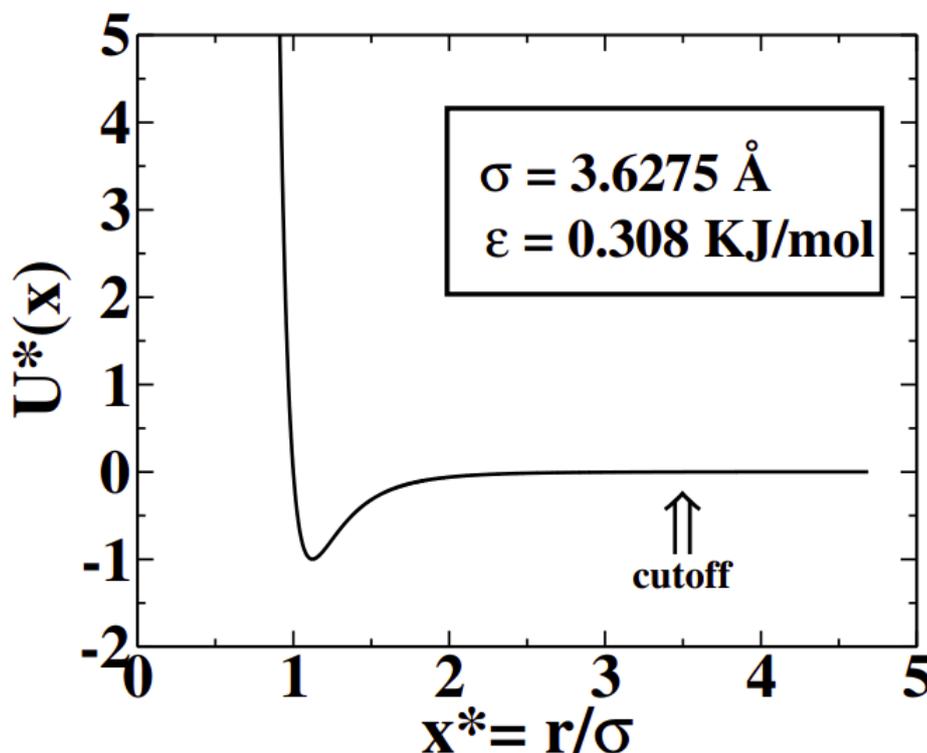
$$u_{ij} = \varepsilon_{ij} \left(\left(\frac{\xi_{ij}\sigma_{ij}}{r_{ij} - (\xi_{ij} - 1)\sigma_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\zeta_{ij}\sigma_{ij}}{r_{ij} - (\zeta_{ij} - 1)\sigma_{ij}} \right)^6 \right), \quad (62)$$

os parâmetros ξ ζ não possuem sentido físico, são variáveis auxiliares adicionadas para melhorar a flexibilidade do potencial clássico em relação aos dados da energia de interação *ab initio*. O processo de ajuste do potencial u_{ij} foi feito procurando um mínimo com respeito ao conjunto de parâmetros independentes, sendo eles $S = \epsilon, \sigma, \zeta, \xi$ do funcional e minimização $\Gamma(S)$,

$$\Gamma(S) = \left(\sum_{k=1}^{N_g} \omega_k \right)^{-1} \sum_{k=1}^{N_g} \sum_{r=r_0}^{r_{cut}} \omega_k [E_k(r) - U_k(A, r)]^2, \quad (63)$$

onde o índice k especifica a geometria de interação do dímero de benzeno, r é a distância átomo-átomo de cada configuração estudada, N_g é o numero de geometrias consideradas, r_0 e r_{cut} são as distâncias mínima e máxima entre a distância átomo-átomo de cada configuração dos homodímeros. O parâmetro ω_k é o peso apropriado para privilegiar a parte atrativa de cada configurações. E_k é a energia obtida via cálculo de primeiros princípios do dímero de benzeno e α corresponde ao fator de Boltzmann e as autoras utilizaram o valor de $\alpha = 3.5kJ/mol$ para parametrizar os sistema (de Moraes; Tonel; Fagan; Barbosa, 2020b). Após essa minimização foi possível determinar os melhores parâmetros de L-J, ou seja, os valores de $S = \epsilon, \sigma, \zeta, \xi$ que descrevem as cinco configurações, e assim obter o campo de forças ilustrado na figura 17.

Figura 17 – Potencial intermolecular clássico da interação benzeno-benzeno obtido através de cálculos ab initio em unidades reduzidas.



Fonte: Moraes (2019a)

Portanto o potencial mostrado na Figura 17 descreve de forma efetiva o perfil eletrônico do benzeno.

Como o modelo proposto não é flexível, a molécula a ser estudada ignora qualquer grau de liberdade interno. Desta forma o potencial de interação molecular torna-se uma função da posição do centro de massa e da orientação das moléculas. Para gerar as geometrias das moléculas, replicamos uma única molécula de benzeno ao longo de uma caixa cúbica, com isso obtivemos 125 moléculas rígidas.

Conforme descrito, o termostato e barostato de Nosé-Hoover foi empregado para manter a pressão P e a temperatura T fixas. $N = 750$ sítios foram inicialmente distribuídas aleatoriamente em uma caixa com volume inicial $V = 596 \text{ nm}^3$ com condições de contorno periódicas em todas as direções. O sistema foi então equilibrado durante 10^7 passos, e as propriedades termodinâmicas, dinâmicas e estruturais calculadas ao longo de 4×10^7 passos de simulação. As trajetórias foram obtidas a cada 4000 passos, resultando em 10000 instantâneos. O incremento de tempo utilizado foi $\delta t = 3.4$ fs. Isóbaras supercríticas entre $P = 7.33 \text{ MPa}$ e $P = 9.43 \text{ MPa}$ foram simuladas, tais valores foram retirados de (Wick; Martin; Siepmann, 2000). As curvas de aquecimento foram de $T = 445 \text{ K}$ até $T = 890 \text{ K}$, de forma a cruzar a temperatura crítica experimental (Wick; Martin; Siepmann, 2000). As ligações internas foram mantidas rígidas em cada molécula com o uso do algoritmo SHAKE (Ryckaert; Ciccotti; Berendsen, 1977).

Conforme relatado no trabalho de Moraes et al. (de Moraes; Tonel; Fagan; Barbosa, 2020a), este modelo foi capaz de descrever corretamente a estrutura do benzeno, como a função de distribuição radial para as fases líquida e gasosa do benzeno, em concordância com o trabalho experimental de Narten et al. (Narten, 1977). Além disso, o modelo captura o coeficiente de difusão e o comportamento de Arrhenius da fase líquida, onde a viscosidade aumenta com uma relação linear entre a energia de ativação e a temperatura, e os valores de energia de ativação estão de acordo com os trabalhos experimentais (Hiraoka; Osugi; Jono, 1958; Rathbun; Babb, 1961; Schwartz; Duan; Berry, 2005). Nesse contexto, o modelo descreve a transição de frágil (onde a viscosidade aumenta drasticamente em um intervalo de tempo estreito próximo a temperatura de transição para fase vítrea, nestas condições o fluido apresenta um comportamento não Arrhenius) para forte do benzeno (onde a viscosidade aumenta suavemente e segue a lei de Arrhenius), como relatado em outros trabalhos na literatura (Alba-simionesco; Dosseh; Dumont; Frick; Geil; Morineau; Teboul; Xia, 2003; Swallen; Bonvallet; McMahon; Ediger, 2003). No entanto, é importante ressaltar que neste trabalho, não tivemos como objetivo definir precisamente o ponto crítico para este modelo, por isso escolhemos valores de pressão suficientemente altos para estarem no regime supercrítico.

4 ESTRUTURA E EXEMPLO DE SCRIPT DO LAMMPS

4.1 Uma visão geral de scripts de entrada para LAMMPS

Como mencionado anteriormente, o LAMMPS é um software de código aberto amplamente utilizado para simulações de dinâmica molecular. Ao escrever uma rotina de simulação para o LAMMPS é preciso inicialmente saber que devemos dividir a rotina da seguinte forma:

- Configuração Inicial;
- Preparação do Sistema;
- Interações Moleculares;
- Integração e Termostato;
- Saída e Análises.

Neste capítulo mostrarei um pouco de como funcionam estas etapas no LAMMPS. Antes de qualquer coisa é necessário selecionar qual tipo de unidades utilizaremos no durante a simulação, para isso é utilizado o comando **units**. Este comando define o estilo de unidades usadas para uma simulação. Ele determina as unidades de todas as quantidades especificadas no script de entrada e no arquivo de dados, bem como as quantidades de saída para a tela, arquivo de log e arquivos de despejo. Um exemplo de unidades que pode ser utilizada é o *lj*, *reais* ou metais, vale ressaltar que para unidades no estilo *lj* todas os valores obtidos são sem unidades, já para o estilo *real* o LAMMPS utiliza a caloria termoquímica = 4,184J para definição do kcal, as demais constantes físicas são retiradas de www.physics.nist.gov.

Definido as unidades a serem utilizadas precisamos agora definir quais os atributos de átomo a ser utilizado, para isso utilizamos o comando **atom_style**, tal comando irá explicitar quais atributos serão associado aos átomos da simulação, o estilo mais simples para uma simulação do LAMMPS é o *atomic*, porém, neste trabalho utilizamos o estilo *molecular*, ao selecionar este estilo de átomo estou querendo que minha simulação tenha conexões moleculares, gerando moléculas apolares e sem carga.

Apos definir a configuração inicial da partículas que deseja para simulação é necessário definir como será o sistema de simulação, o primeiro passo é definir como será o limite da caixa de simulação, o LAMMPS definir isso através do comando *boundary*, é um comando que contém uma linha de entrada com 3 colunas, cada respectiva coluna define uma coordenadas do plano cartesiano. Essas limitações podem ser periódicas, fixas, periódico envolto em um filme retrátil e não periódico envolto em filme retrátil com um valor mínimo, e são definidas pelas as letras *p*, *f*, *s*, *m* respectivamente.

- O estilo *p* significa que a caixa é periódica, de modo que as partículas interagem através do limite, e elas podem sair de uma extremidade da caixa e entrar novamente na outra extremidade. Uma dimensão periódica pode mudar de tamanho devido a condições de limite de pressão constante ou deformação da caixa
- Para o estilo *f*, a posição da face é fixa. Se um átomo se mover para fora da face, ele será excluído no próximo passo de tempo em que ocorrer a re-vizinhança.
- Para o estilo *s*, a posição da face é definida de modo a abranger os átomos naquela dimensão, não importa o quão longe eles se movam.
- Para o estilo *m*, ocorre o shrink-wrapping (movimento da caixa de simulação de maneira automática em resposta à movimentação das partículas), mas é limitado pelo valor especificado no arquivo de dados ou de reinicialização

Os estilos *f*, *s* e *m* significam que a caixa não é periódica, de modo que as partículas não interagem através da fronteira e não se movem de um lado da caixa para o outro.

Um outro passo importante antes de iniciar uma simulação é definir o nosso *timestep* que é o tamanho de cada passo de tempo para integrar as equações de movimento, a escolha do *timestep* é essencial pois ele controla a suavidade e a estabilidade da simulação. A grosso modo durante a simulação as equações de movimento são resolvidas para cada partícula do sistema utilizando *timestep* atual, logo depois novas posições são registradas e novos cálculos são realizados, este processo é o que chamamos de simulações quase estáticas, portanto, quanto menor o *timestep*, menos deslocado da posição anterior as partículas estarão e maior precisão teremos, porém, vale ressaltar que o *timestep* também influencia no tempo de simulação, se escolher um *timestep* muito pequeno e sistema evoluirá pouco, desta maneira precisamos de uma maior total soma de *timesteps*.

Nesta etapa do script acrescentamos as informações essenciais do sistema a ser simulado, como por exemplo quais os átomos que iremos usar, o tamanho da caixa de simulação, etc. Essas informações são definidas por arquivo externo ao código de entrada do LAMMPS, e para acrescenta-los ao código usamos o comando *read_data*,

tal comando pode ser usado não só para o arquivo de topologia mas para qualquer outro arquivo que se queira acrescentar à simulação. É também nesta entrada que acrescentamos o campo de força utilizado que irá ser um modelo matemático que descreve as interações entre os átomos ou moléculas de um sistema. Ele define como as partículas interagem entre si e com o ambiente, determinando as forças e energias envolvidas. Estes modelos são essenciais para prever as propriedades estruturais, termodinâmicas e dinâmicas do sistema, no LAMMPS adicionamos o campo de força através do comando *pair_style*. Definido o campo de força, é necessário definir as interações para os tipos atômicos com os parâmetros do campo de força, incluindo valores como ϵ (profundidade do poço de energia) e σ (distância ao mínimo de energia) no caso do potencial de Lennard-Jones, ou outros parâmetros dependendo do estilo de potencial escolhido isso é definido no comando *pair_coeff*.

Por fim, resta definir o termostato a ser utilizado, ele será o mecanismo utilizado para controlar a temperatura do sistema. O termostato irá ajustar as velocidades das partículas de maneira consistente com a velocidade de Maxwell-Boltzmann, assim, descrevendo a energia cinética de equilíbrio térmico. O LAMMPS contém três tipos de termostados o **Berendsen** que ajusta a temperatura suavemente, aplicando um valor de escala às velocidades, porém, não preserva de maneira rigorosa a distribuição de Maxwell-Boltzmann. O termostato de **Nose-Hoover** que acopla o sistema a um reservatório térmico e ajusta as velocidades de acordo com um formalismo estatístico rigoroso. Ao utilizar o termostato de **Nose-Hoover** precisamos de um fino controle no incremento da temperatura, no LAMMPS isso é feito com os parâmetros *pdamp* (para pressão) e *tdamp* (para temperatura) nos comandos *fix npt* e *fix nvt*, uma dica para encontrar o valor correto de *pdamp* e *tdamp* é fazer $pdamp = 1000 \times timestep$ e $tdamp = 100 \times timestep$, esses parâmetros controlam os tempos de relaxamento da pressão e da temperatura, respectivamente. Eles definem o tempo necessário para que o sistema se ajuste às condições-alvo de pressão e temperatura, usando o formalismo do termostato Nose-Hoover. Por fim temos o termostato de **Langevin** que introduz forças aleatórias e de fricção, simulando assim um ambiente dissipativo, este termostato é último para sistema fora do equilíbrio ou com efeito solvatantes.

Tendo definido tudo isso é preciso agora definir um tempo de simulação inicial que seja grande o suficiente para garantir que o sistema fique em equilíbrio e após um tempo que é chamado de tempo de produção onde o lammps registrar as posições em intervalo de tempo determinados pelo usuário através do comando **Dump** e calculará informações sobre a termodinâmica do sistema através do comando **thermo**, estas informações podem ser escolhidas pelo usuário através do comando *thermostyle*.

4.2 Um script de entrada para simular Benzeno

Nesta sessão utilizo um exemplo de script do lammps para o calculo de uma simulação utilizando ensemble isobarico-isotermico em unidades reduzidas, o código foi simplificado para exibir apenas as funções essenciais para uma simulação, o campo de força utilizado foi o mesmo utilizado nos resultados desta tese.

```
# Inicialização do sistema
units          lj
atom_style     molecular
boundary       p p p
timestep       0.0001

read_data      data1.atoms

# Definição de grupos
group          mol1 type 1
group          mol2 type 2

# Configuração inicial de velocidades
velocity       all create ${PRESS} 50000 mom yes

# Ajuste da lista de vizinhos para GPU
neigh_modify   one 10000
neigh_modify   binsize 2.0

# Definição do campo de força
pair_style     table linear 5001
pair_coeff     1 * benzene_pot.dat LJABD 7.0
pair_coeff     2 * benzene_pot.dat LJABD 7.0

# Aplicação de condições termodinâmicas e rigidez molecular
fix           INTEGRATE all rigid/npt molecule temp 2.0 2.0 100 iso 7.0 7.0 100
fix           SHAKE all shake 0.0001 20 0 b 1 a 1

# Fase de Equilibração
run           1000000
reset_timestep 0

# Saída termodinâmica
```

```
thermo          10000
thermo_style    custom step cpu ke pe temp press vol density enthalpy

# Cálculo e salvamento do MSD
compute        myMSD all msd com yes
fix            MSD all ave/time 1 1 10000 c_myMSD[4] file msd/msd(temp- $\{TEMP\}$ ).dat

# Salvamento de coordenadas e trajetórias
dump           trj all xyz 10000 dump/dump(temp- $\{TEMP\}$ ).xyz
dump           trj2 mol2 xyz 10000 dump2/dump2(temp- $\{TEMP\}$ ).xyz

# Fase de produção
run            9000000

# Limpeza do sistema
clear
```

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

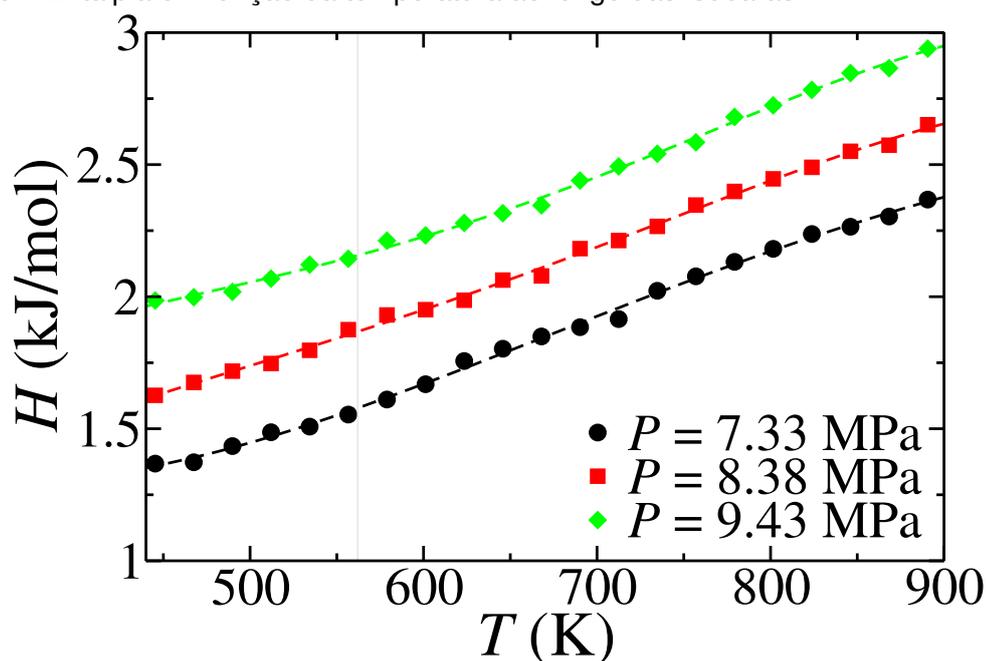
Neste capítulo mostraremos nossos resultados sobre o comportamento do modelo de benzeno proposto por de Moraes e co-autores (de Moraes; Tonel; Fagan; Barbosa, 2020a) no regime supercrítico. Estes resultados foram publicados no **The Journal of Supercritical Fluids** (Silva-oliveira; Moraes; Nogueira; Sales; Bordin, 2023). O artigo está anexado à pré-Tese.

5.1 Propriedades Termodinâmicas

A passagem da fase líquida para a fase de fluido supercrítica não resulta em uma transição de fase (Atkins; Paula, 2017). Assim, descontinuidades em funções de estado como a Entalpia $H = U + PV$ e a densidade ρ não são esperados quando aquecemos o sistema de uma temperatura subcrítica para uma supercrítica ao longo de uma isóbara. Baseando-se nessa ideia podemos observar a evolução da entalpia do sistema na Figura 18, nela expomos três isóbaras supercríticas das vinte e uma que estudamos: supercríticas: 7,33 MPa, 8,38 MPa e 9,43 MP, essas três bastam para nossa análise, e é possível observar um aumento linear suave da entalpia a medida que aumenta-se valores de temperatura, este aumento linear demonstra que o sistema não apresentou nenhuma transição de caráter termodinâmico o que corrobora com (Atkins; Paula, 2017).

Podemos ir mais afundo na nossa análise termodinâmica do nosso sistema e analisar o comportamento da densidade do fluido estudado com a evolução da temperatura, o resultado é mostrado na Figura 19, a referida Figura também usou as três isóbaras para demonstrar o comportamento do sistema, note que é possível observar uma queda da densidade a medida que a temperatura aumenta. Isso ocorre pois ao aquecer o sistema a energia cinética média das moléculas aumenta, fazendo com que elas se movam mais rapidamente e se afastem uma das outras. Como na imagem essa queda na densidade é suave sem apresentar nenhuma descontinuidade conclui-se que não há transição de caráter termodinâmico, novamente corroborando com (Atkins; Paula, 2017).

Figura 18 – Entalpia em função da temperatura ao longo das isóbaras.



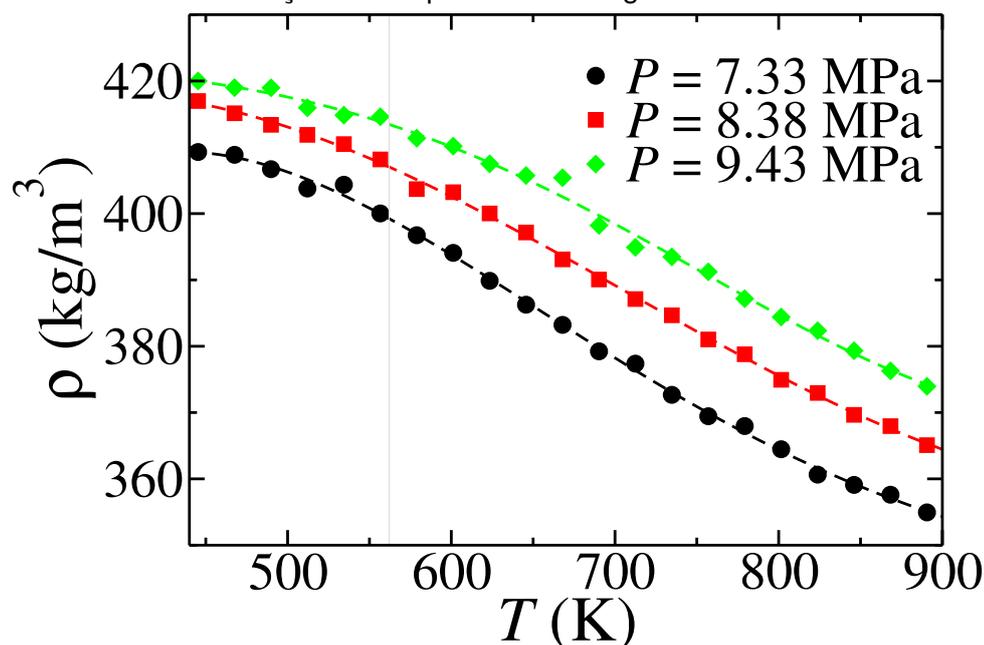
7,33 MPa (círculos pretos), 8,38 MPa (quadrados vermelhos) e 9,43 MPa (diamantes verdes). As linhas tracejadas servem como um guia visual. A linha vertical pontilhada indica a temperatura crítica experimental do benzeno, $T_c = 562$ K. Fonte: Silva-oliveira; Moraes; Nogueira; Sales; Bordin (2023)

5.2 Propriedades Dinâmicas

Se, por um lado, não esperamos uma transição de fase ao longo de isóbaras supercríticas, transições dinâmicas podem ser observadas (Fomin; Ryzhov; Tsiok; Brazhkin; Trachenko, 2014; Bolmatov; Brazhkin; Fomin; Ryzhov; Trachenko, 2013). Outra indicação de que benzeno no estado supercrítico apresenta tal transição é o trabalho de Yoshida e co-autores, onde realizaram simulações MD de benzeno ao longo da curva de coexistência líquido-gás (Yoshida; Matubayasi; Nakahara, 2008). Eles observaram que ao longo do braço líquido da curva de coexistência, as relaxações de velocidade do benzeno estavam confinadas dentro da primeira camada de solvatação devido à agregação das moléculas a altas pressões, o que indicava uma difusão do tipo confinada, enquanto que no braço gasoso da curva de coexistência o confinamento sumia, levando à um comportamento normal da difusão (Yoshida; Matubayasi; Nakahara, 2008).

Para verificarmos a existência da transição dinâmica, podemos examinar o deslocamento quadrático médio (MSD), mostrado na Figura 20. Ao analisar as curvas, torna-se evidente a existência de regimes dinâmicos distintos. Podemos observar que, para as temperaturas mais baixas, o MSD segue uma escala temporal com um expoente β aproximado de 0.15. Esse comportamento indica a ocorrência de um regime subdifusivo, no qual as moléculas enfrentam restrições em sua capacidade de movimento, resultando em uma difusão mais lenta. Entretanto, à medida que a tem-

Figura 19 – Densidade em função da temperatura ao longo das isóbaras.



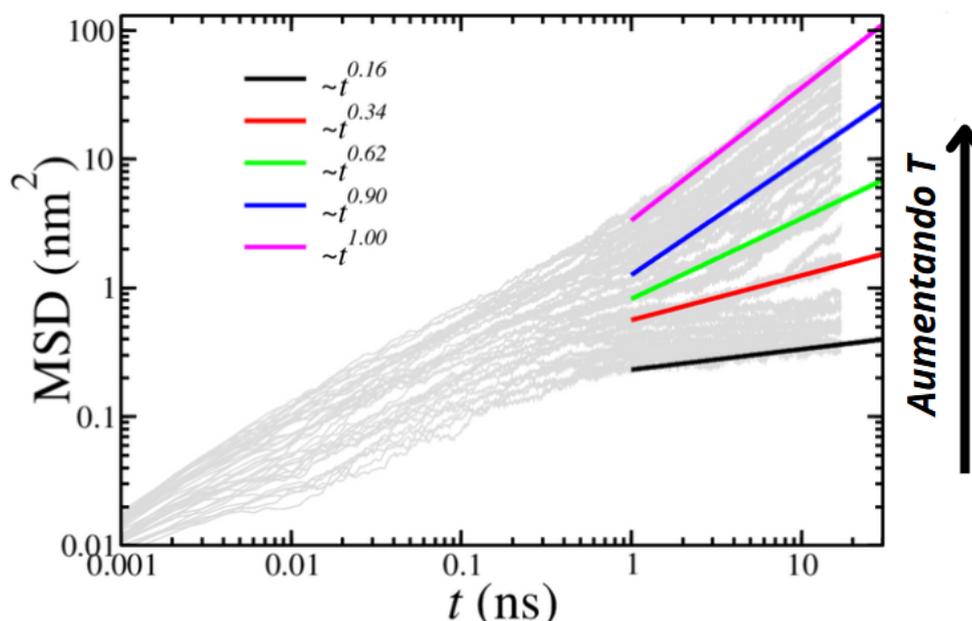
7,33 MPa (círculos pretos), 8,38 MPa (quadrados vermelhos) e 9,43 MPa (diamantes verdes). As linhas tracejadas servem como um guia visual. A linha vertical pontilhada indica a temperatura crítica experimental do benzeno, $T_c = 562$ K. Fonte: Silva-oliveira; Moraes; Nogueira; Sales; Bordin (2023)

peratura do benzeno cresce, a inclinação da curva aumenta, indicando a mudança de regime dinâmico. Para as temperaturas mais elevadas, o MSD passa então a obedecer a uma escala temporal com um valor de β próximo a 1.0, sinalizando uma dinâmica de difusão convencional.

Essa transição do regime subdifusivo para o regime difusivo emerge de maneira clara na Figura 21, onde é evidenciada a relação de β com o aumento da temperatura em três diferentes isóbaras. É possível observar claramente desta forma a transição no comportamento dinâmico das moléculas que reflete uma transição do comportamento tipo-líquido (com restrições devido a interação mais forte entre as moléculas), com o regime confinado, para o comportamento tipo-gás (moléculas com movimento mais livres), no regime fickiano, como observado para a região subcrítica nas vizinhanças do ponto crítico por Yoshida (Yoshida; Matubayasi; Nakahara, 2008).

Ainda no intuito de investigar as propriedades dinâmicas do sistemas, buscamos investigar o comportamento rotacional das moléculas do sistema, o resultado pode ser observado na Figura 22, onde podemos notar que a medida que a temperatura cresce temos um aumento na rotação das moléculas, tal comportamento pode ocorrer devido a energia intermolecular ser mais alta em temperaturas mais baixas, e a medida que a temperatura do sistema se eleva, ocorre um aumento na energia cinética individual das moléculas fazendo com que assim a energia cinética seja maior do que a energia intermolecular, gerando assim um aumento no movimento rotacional das moléculas. Partindo deste resultado, se tal fenômeno ocorresse deveríamos observar algo inverso

Figura 20 – MSD em função do tempo para todas as temperaturas simuladas ao longo da isóbara 7,33 MPa.



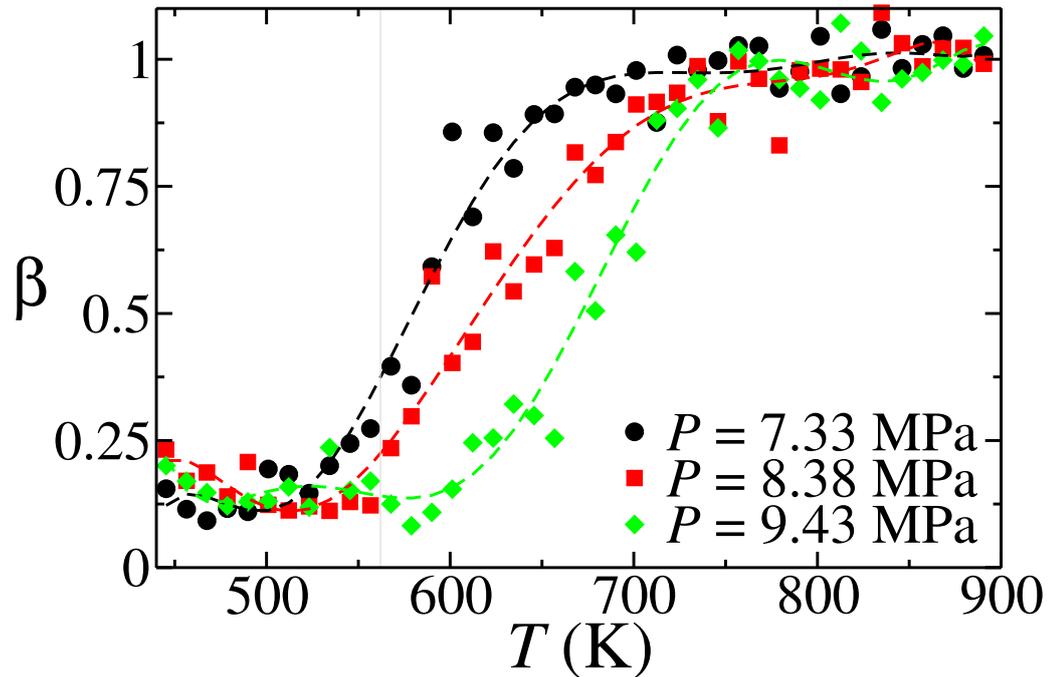
As linhas coloridas são ajustes com valores distintos de β . Figura adaptada de Silva-oliveira; Moraes; Nogueira; Sales; Bordin (2023)

a isso ao observar a viscosidade do sistema, já que com a queda na energia intermolecular temos uma queda na viscosidade do fluido, então buscando investigar tal propriedade calculamos a viscosidade do sistema para três isóbaras principais, Figura 23, e podemos observar exatamente isso, é possível notar que para valores maiores de temperatura temos uma menor viscosidade, corroborando com os resultados anteriores obtidos, já que por o fluido ser menos viscoso ele possuirá como consequência menos resistências para movimento das moléculas. Tal resultado é esperado para SCF, tendo em vista que estas substâncias apresentam uma queda no índice de viscosidade se comparado ao seu estado líquido (Jin; Ding; Bai; Cao, 2022).

5.3 Propriedades Estruturais

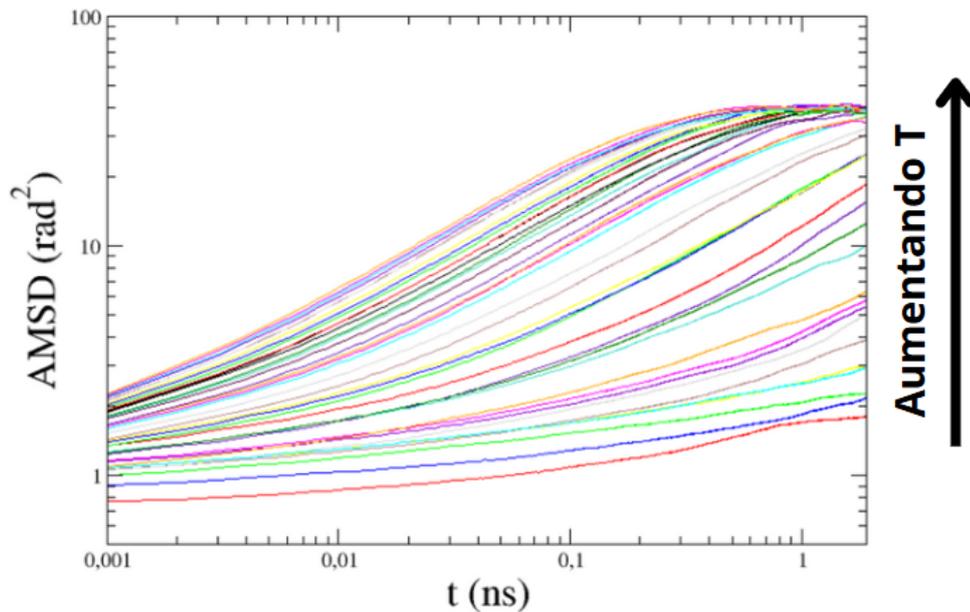
De maneira geral, uma transição dinâmica está intrinsecamente relacionada a mudanças estruturais no sistema. Na figura 24 (a), são apresentadas as funções de correlação de pares dos centros de massa das moléculas, representadas por $h(r) = |g(r) - 1|$, obtidas a partir da função de distribuição radial $g(r)$. Essas funções indicam a existência de um fluido estruturado no regime subdifusivo. Este é exatamente o esperado para um líquido compressível a altas pressões. À medida que o sistema é sujeito a aquecimento, espera-se uma diminuição da organização das moléculas conforme o sistema se aproxima do regime tipo-gás - conforme a perda de

Figura 21 – Variação de β ao aquecer as isóbaras.



7,33 MPa (círculos pretos), 8,38 MPa (quadrados vermelhos) e 9,43 MPa (diamantes verdes). As linhas tracejadas servem como um guia visual e a linha vertical pontilhada indica a temperatura crítica experimental do benzeno, $T_c = 562$ K. Fonte: Silva-oliveira; Moraes; Nogueira; Sales; Bordin (2023)

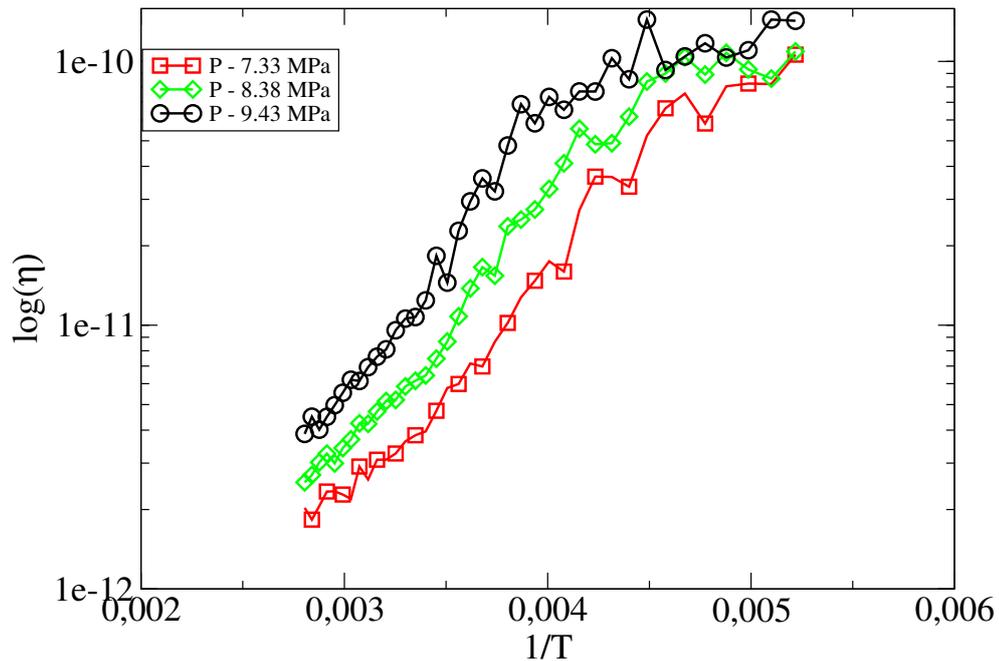
Figura 22 – MSD angular em função do tempo para todas as temperaturas simuladas ao longo da isóbara 7,33 MPa.



Fonte: Elaborada pelo autor (2024)

correlação a longas distâncias observada para temperaturas maiores na figura 24(a). Essa mudança na organização das partículas, com a perda da ordenação de longo

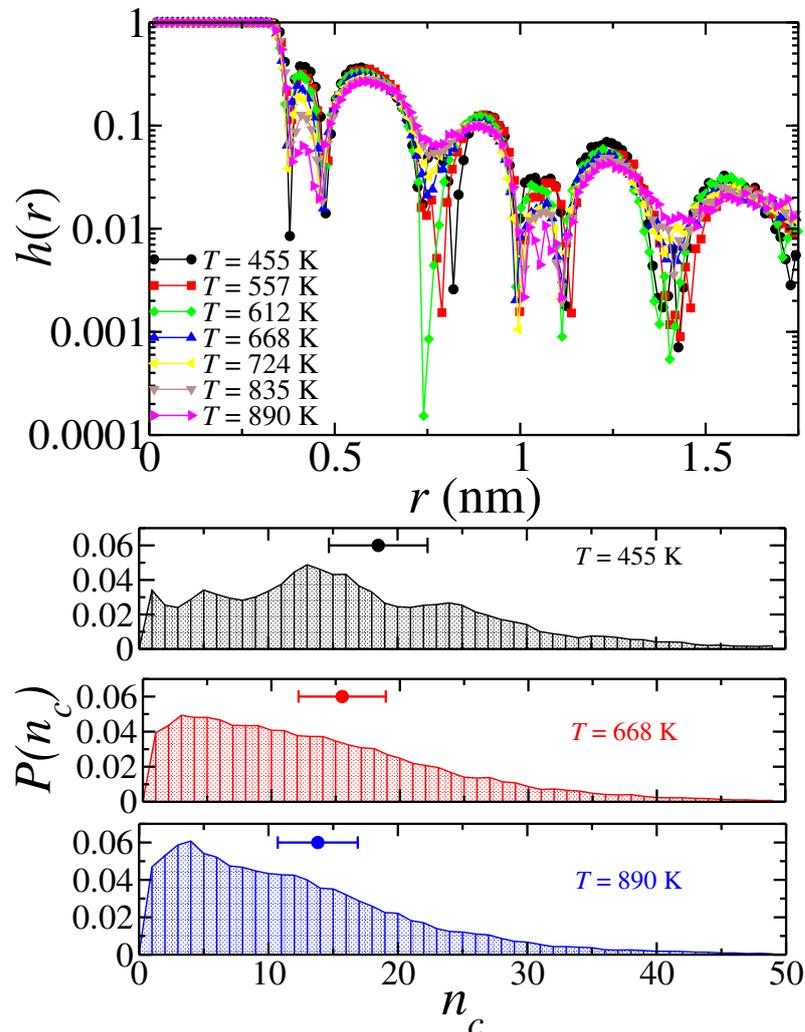
Figura 23 – log da Viscosidade do fluido pelo inverso da temperatura



Fonte: Elaborada pelo autor (2024)

alcança conforme mudamos do regime tipo-líquido para o tipo-gás, pode estar relacionada com o tamanho médio dos aglomerados de moléculas. Assim, conduzimos uma análise referente à formação de aglomerados de benzeno com base nas ligações entre partículas (Toledano; Sciortino; Zaccarelli, 2009; Bordin, 2018b). Estabelecemos que duas moléculas são consideradas parte de um mesmo aglomerado quando a distância entre seus centros de massa é inferior a um valor de corte de 0,75 nm. Na figura 24 (b), são apresentados os resultados decorrentes dessa análise para três temperaturas distintas: 455 K (painel superior), 668 K (painel intermediário) e 890 K (painel inferior). Observa-se que, a 455 K, durante o regime subdifusivo com $\beta \approx 0.15$, a maioria das moléculas formam aglomerados contendo mais de 10 moléculas, e o valor médio do número de moléculas por aglomerado é $\langle n_c \rangle = 18.5 \pm 3.82$, conforme indicado pelo ponto com a barra de erro no gráfico. À medida que o sistema é aquecido – utilizando novamente a isóbara de 7,33 MPa como exemplificação –, a probabilidade de ocorrência de aglomerados menores aumenta, o que se traduz em uma redução no valor médio $\langle n_c \rangle$. A 668 K, o tamanho médio do aglomerado é de 15.5 ± 3.4 , e a 890 K, $\langle n_c \rangle = 13.8 \pm 3.1$. Estes resultados destacam que a formação de aglomerados das moléculas de benzeno mantém uma íntima relação com as características estruturais inerentes ao sistema e com as modificações provocadas pelo aumento de temperatura. Conforme a temperatura é elevada, nota-se uma redução no tamanho médio dos aglomerados, o que sugere uma menor propensão para a criação de arranjos estruturalmente mais elaborados. O tamanho dos aglomerados e o nível organizacional das moléculas também esta intimamente ligado ao índice de viscosidade de fluido,

Figura 24 – (a imagem do topo) $h(r)$ para algumas temperaturas ao longo da isóbara 7,33 MPa. (b imagem de baixo) Probabilidade $P(n_c)$ de encontrar um cluster com n_c moléculas a 455 K (painel superior), 668 K (painel do meio) e 890 K (painel inferior).



Os pontos e barras de erro representam o tamanho médio do cluster $\langle n_c \rangle$ e a barra de erro. Fonte: Silva-oliveira; Moraes; Nogueira; Sales; Bordin (2023)

uma vez que com aglomerado maiores temos uma maior viscosidade, tendo em vista isso buscamos investigar como se comportava a viscosidade do sistema a medida que a temperatura aumentava, o resultado pode ser visto na Figura 23, onde temos $\log(\eta) \times 1/T$,

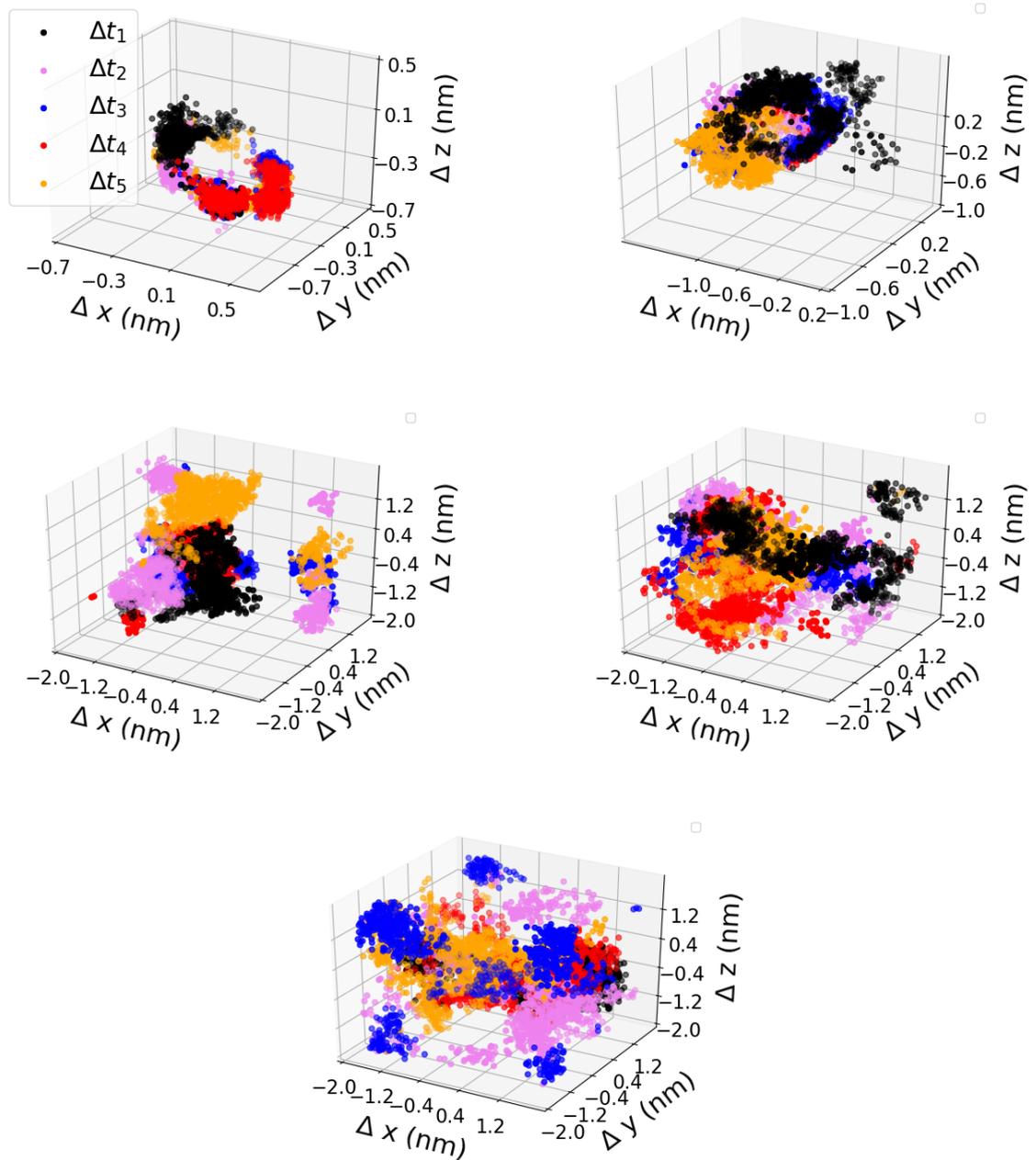
A presença de aglomerados maiores em temperaturas mais baixas pode exercer um impacto relevante na restrição do movimento das partículas, o que poderia oferecer uma explicação para o regime subdifusivo que se manifesta. Com o objetivo de sustentar tal hipótese, optamos por selecionar uma molécula de forma aleatória e monitorar o deslocamento do centro de massa dela ao longo do período de simulação. De forma específica, calculamos as variações nas coordenadas x , y e z entre os instantes de tempo t e $t = 0$, as quais estão denotadas por $\Delta x = x(t) - x(0)$, $\Delta y = y(t) - y(0)$ e $\Delta z = z(t) - z(0)$, respectivamente. Vale mencionar que as co-

ordenadas $(x(0), y(0), z(0))$ representam a posição inicial da molécula na etapa de produção do processo. Com o intuito de aprimorar a clareza visual, dividimos a extensão total de tempo em cinco segmentos distintos, aos quais atribuímos os rótulos Δt_1 a Δt_5 .

No intervalo subdifusivo, identificado por um expoente β inferior a 0.25, é possível constatar, nas figuras 25 (a) e (b), que as partículas se encontram confinadas a uma área restrita. De maneira curiosa, as trajetórias assumem uma configuração semelhante à de um toro. Essa natureza de trajetória, lembrando a forma de uma gaiola, pode ser compreendida mediante o contingenciamento imposto pelo tamanho ampliado dos aglomerados, tal como evidenciado na figura 24 (b). Conforme o sistema passa por um processo de aquecimento e as moléculas de benzeno progressivamente se libertam desse confinamento, o valor do expoente β registra aumento. À medida que o sistema se aproxima do âmbito da difusão, as trajetórias moleculares se expandem, abarcando uma área mais extensa, conforme ilustrado na figura 25 (c). Por fim, elas atingem um estado de difusão convencional, no qual já não se identificam indícios de restrição molecular.

As observações mencionadas conferem uma compreensão mais abrangente da dinâmica molecular do benzeno em diferentes regimes térmicos. A exploração das trajetórias das moléculas proporciona *insights* acerca da maneira pela qual o confinamento exerce influência sobre o movimento das partículas e de que modo o processo gradual de aquecimento progressivamente desencadeia a liberação das moléculas das limitações estruturais, resultando em uma transição em direção à difusão de padrão normal. Esta análise a nível molecular desempenha um papel crucial na compreensão dos mecanismos subjacentes à dinâmica das moléculas em líquidos que operam acima do ponto crítico, e na apreensão de como tais dinâmicas reverberam nas propriedades macroscópicas observáveis. Tal abordagem revela-se essencial para a construção de um arcabouço conceitual sólido capaz de elucidar os fenômenos intrincados que governam o comportamento das moléculas em contextos líquidos em situações de elevada temperatura. Ademais, essa compreensão aprofundada possui o potencial de impactar diretamente a análise das propriedades macroscópicas do sistema, oferecendo um enriquecimento no entendimento das relações entre a escala molecular e os comportamentos macroscópicos.

Figura 25 – (a - topo esquerdo) Deslocamento das partículas para $T = 455$ K e (b - topo direito) 557 K no regime subdifusivo, em (c - meio esquerdo) 668 K onde o sistema se aproxima da difusão normal, e em (d - meio direito) $T = 834$ K e (e unica embaixo) 890 K no regime difusivo.



Fonte: Silva-oliveira; Moraes; Nogueira; Sales; Bordin (2023)

6 CONCLUSÃO

Em conclusão, o presente estudo direcionou-se à investigação minuciosa do comportamento de um modelo de benzeno rígido em diversas isóbaras supercríticas. A identificação de uma transição dinâmica de grande relevância durante o processo de aquecimento, apesar da ausência de transições termodinâmicas evidentes, destaca-se como um dos principais resultados obtidos. Essa transição caracteriza-se pelo trânsito do sistema de um estado confinado para um regime de difusão de natureza Fickiana. Através desta pesquisa aprofundada da dinâmica do benzeno, um contributo significativo é prestado à ampliação da compreensão dessa fase crítica.

A destacada transição observada, na qual o comportamento do sistema evolui de um estado confinado para um regime de difusão, assume relevância ao sublinhar o papel central do agrupamento molecular como elemento determinante na movimentação das partículas no interior do sistema supercrítico. O aumento da temperatura do sistema, transpondo a temperatura crítica, resulta na atenuação das restrições impostas pelas agregações moleculares, culminando em um incremento na difusão e em um comportamento fickiano mais proeminente. Em síntese, as conclusões deste estudo formam um alicerce sólido para investigações futuras e otimização das aplicações do benzeno em situações supercríticas. Com uma compreensão aprofundada de seu comportamento nesse contexto, as indústrias podem empregar este conhecimento para aprimorar processos existentes, conceber soluções inovadoras e desvendar todo o potencial do benzeno em uma ampla gama de aplicações.

Apêndices



Evidence of caged to normal diffusion transition in benzene along supercritical isobars: Insights from molecular dynamics simulations

W. Silva-Oliveira^a, Elizane E. de Moraes^b, T.P.O. Nogueira^a, Dinalva A. Sales^c, José Rafael Bordin^{a,*}

^a Departamento de Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Caixa Postal 354, Pelotas, 96001-970, RS, Brazil

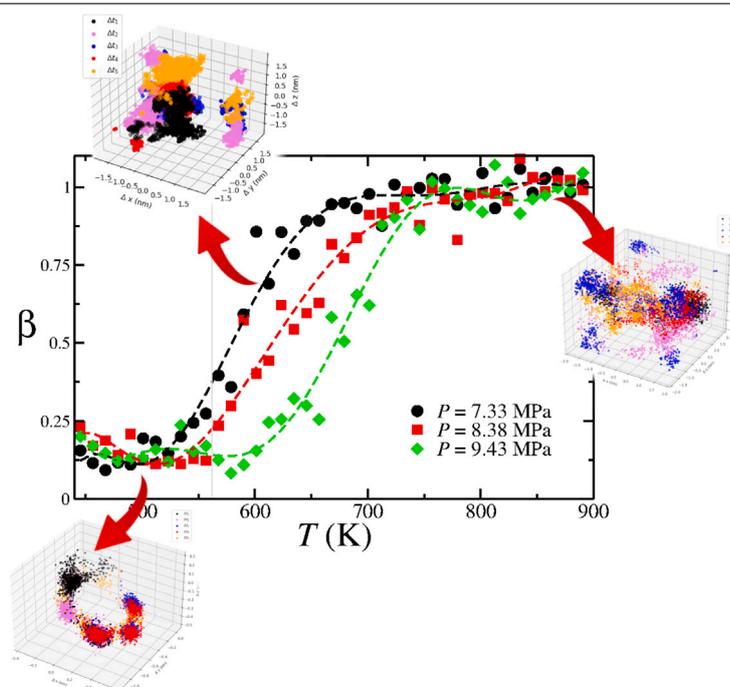
^b Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, Campus Universitário de Ondina, Salvador, 40210-340, BA, Brazil

^c Instituto de Matemática, Estatística e Física, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, RS, Brazil

HIGHLIGHTS

- We explore the behavior of supercritical benzene along supercritical isobars.
- Two diffusive regimes were observed: normal and subdiffusion.
- The subdiffusive regime is related to a caged-like trajectory in the compressible liquid.
- Above the supercritical temperature the Fickian diffusion is observed.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Keywords:

Benzene
Supercritical
Diffusion
Dynamic transition

ABSTRACT

Understanding the behavior of supercritical fluids holds both fundamental and practical significance. From a practical standpoint, these fluids find numerous technological applications across environmental, mechanical, chemical, biological, and geothermal industries. However, from a fundamental scientific perspective, unraveling the intricate structure, thermodynamics, and dynamics of supercritical fluids remains an ongoing challenge. In this work, we address this task by employing NPT molecular dynamics simulations on a rigid benzene model under high pressures. Our observations reveal a striking dynamical transition, with a caged

* Corresponding author.

E-mail address: jrbordin@ufpel.edu.br (J.R. Bordin).

<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2023.106094>

Received 28 July 2023; Received in revised form 14 September 2023; Accepted 23 October 2023

Available online 27 October 2023

0896-8446/© 2023 Elsevier B.V. All rights reserved.

regime at low temperatures and a normal diffusion regime at high temperatures. Notably, the subdiffusive region aligns with the compressible region from the experimental phase diagram, while the normal diffusion occurs in the supercritical region. Furthermore, we present compelling evidence linking the subdiffusion to a caged trajectory and illustrate how uncaging and clustering play a key role in the dynamical transition. The identification of the subdiffusive and normal diffusion regimes provides valuable information for optimizing processes involving supercritical fluids in various industries. Moreover, the link between caged trajectories and dynamical transitions adds a new dimension to our understanding of molecular behavior in supercritical systems.

1. Introduction

Supercritical fluid (SCF) represents a captivating state of matter that arises when a substance is subjected to both high pressure and temperature, surpassing its critical point. The critical point is defined by the critical temperature and critical pressure, signifying the conditions at which gases and liquids can coexist. Pressures higher than the critical pressure are the supercritical isobars. SCF exhibits a unique combination of characteristics from both gas and liquid phases, such that its exceptional properties render it highly significant in various fields of science and technology [1–4].

The versatility and potent solvent capabilities of SCF hold great importance. It combines the solvating properties of a liquid with the diffusivity of a gas, making it an ideal medium for dissolving and extracting a wide range of compounds, even those sparingly soluble in conventional solvents [2,5]. The distinctive features, such as gas-like viscosity and diffusivity, along with liquid-like density and solvating properties [6–8], position SCFs as green alternatives to organic solvents [5,9,10]. As such, comprehending the dynamic properties and their correlation with the structure of SCFs becomes of paramount importance for developing new sustainable technologies, products, and processes.

Distinct SCFs offer distinct advantages. Their selection as solvents depends on the specific properties and interactions desired for the targeted solute and application [3,5,11,12]. Supercritical water stands out for its exceptional polarity and high dielectric constant, making it an excellent solvent for polar compounds and facilitating chemical reactions in aqueous environments [13–16]. On the other hand, supercritical carbon dioxide possesses low viscosity, low surface tension, and a moderate dielectric constant, enabling it to efficiently dissolve nonpolar and medium-polarity compounds. Supercritical CO₂ has nontoxic, nonflammable, and non-polluting properties, and in addition to its being inexpensive has garnered attention for various industrial applications [17–22].

In contrast, supercritical benzene exhibits characteristics that make it a versatile solvent for both polar and nonpolar substances, owing to its moderate polarity and solvating power. Moreover, its ability to dissolve sparingly soluble compounds and its role in material science and nanotechnology make supercritical benzene a prominent choice in research and industry. It has been used for polymer recycling [23], where studies show that polymers can be depolymerized into monomers, dimers and another smaller components using SCB [24–26]. Recent studies show how the superior diffusivity of heavy and crude oils in SCB improves the efficiencies of the initiation and propagation of visbreaking network [27]. This feature will allow to explore heavy oil, which usually exists in solid form at ambient temperature [28], making SCB a powerful tool to solve this pipeline [29,30]. It also plays a vital role in nanotechnology, assisting in the synthesis of nanoparticles with precise size and morphology for applications in electronics and materials science [31–33]. In pharmaceuticals, it serves as a tool for the extraction of active pharmaceutical ingredients and the production of drug formulations with enhanced bioavailability [34]. This shows that a deeper understanding of the behavior of benzene at pressures higher than the critical pressure is relevant for supercritical based technologies [35].

Despite its relevance, there is a lack of studies regarding the behavior of benzene near and above its critical point. Recent experimental studies by Polikhronidi and co-authors [35,36] have focused on obtaining the isochoric specific heat of benzene in the supercritical region. Additionally, using Molecular Dynamics simulations with the OPLS-AA benzene model [37], Yoshida et al. [38] observed a dynamic transition in supercritical benzene, with the diffusion shifting from the collision-based mechanism to a Brownian-like behavior. In another study, Yoshida and co-authors [39] have also performed MD simulations of benzene along the coexistence curve. They observed that along the liquid branch, the velocity relaxations of benzene are confined within the solvation shell. Building upon these previous works, our study employs Molecular Dynamics simulations of a rigid model of benzene to gain insights into the behavior of benzene at supercritical isobars. Specifically, we investigate the relationship between the system's dynamic and structural behavior as we heat it, revealing that the transition from caged to normal diffusion is linked to benzene clusterization.

The remainder of the paper is organized as follows. In Section 2 we present our benzene model and summarize the details of the simulations. Next, in Section 3 we present our main findings relating the dynamical transition with the supercritical behavior. The paper is closed with a brief summary of our main conclusions and perspectives.

2. The models and the simulation details

2.1. A. The model

The benzene is modeled as a rigid six-site molecule, as proposed by Moraes and co-authors [40]. The sites are displaced in a hexagonal structure separated by a distant l_b 0.141 nm from each other. The intermolecular interaction is given by the 12–6 Lennard-Jones (LJ),

$$U^{LJ}(r) = \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1)$$

where i and j are atomic index for two sites belonging to different molecules, $|\vec{r} = \vec{r}_i - \vec{r}_j|$ is the distance between the sites i and j . $\sigma = 3.6275 \text{ \AA}$, and $\epsilon = 0.308 \text{ KJ/mol}$ represent the van der Waals length and depth, respectively. Those quantities for the LJ potential were obtained from quantum calculations for Moraes, et al. [40]. This force field captures the interaction energy from ab initio calculations [40,41] for the five most stable configurations of benzene dimers, such as, T-shaped, T-shaped displaced, slipped parallel, side-by-side, and face-to-face. As reported in the work Moraes et al. [40], this model was able to correctly describe the structure of benzene, such as the radial distribution function for liquid and gas phases for benzene in agreement with the experimental work of Narten et al. [42]. In addition, the model captures the diffusion coefficient, and Arrhenius behavior of the liquid phase, and the activation energy values are in agreement with the experimental works [43–45]. In this context, this model describes the fragile to strong transition of the benzene as reported in other works of literature [46,47]. However, we should address that we did not aim, in this work, to define precisely the critical point for this model.

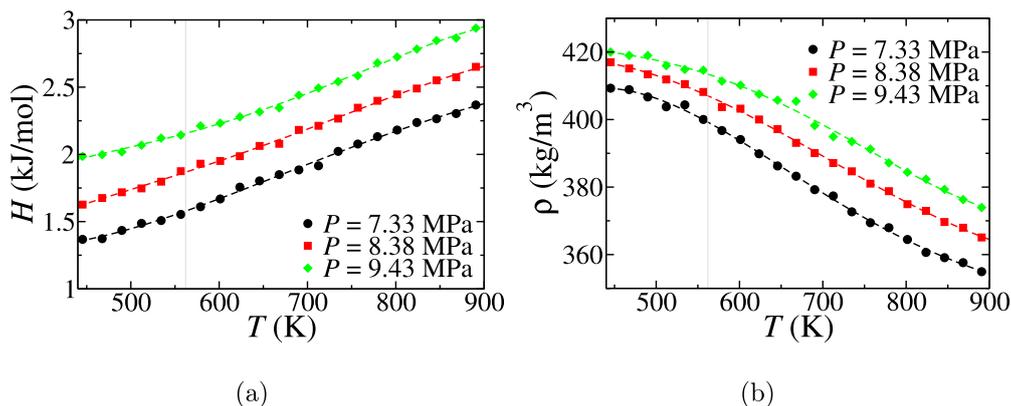


Fig. 1. (a) Enthalpy and (b) density as function of temperature along the isobars 7.33 MPa (black circles), 8.38 MPa (red squares), and 9.43 MPa (green diamonds). The dashed lines are guide to the eyes. The dashed lines are guided to the eyes and the dotted vertical line indicates the benzene experimental critical temperature, $T_c = 562$ K.

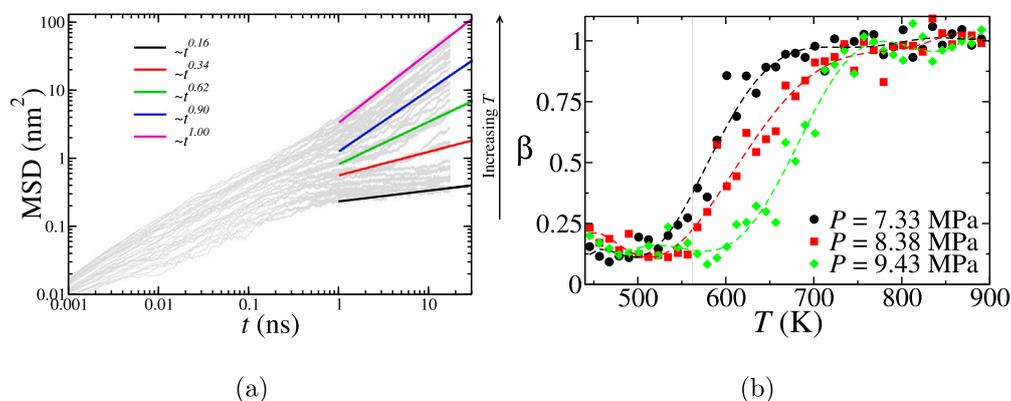


Fig. 2. (a) Gray lines represent the MSD as function of time for all simulated temperatures along the isobar 7.33 MPa. The solid lines are fits with distinct values of β . (b) Variation of β upon heating the isobars 7.33 MPa (black circles), 8.38 MPa (red squares), and 9.43 MPa (green diamonds). The dashed lines are guided to the eyes and the dotted vertical line indicates the benzene experimental critical temperature, $T_c = 562$ K.

2.2. B. Simulation details

Molecular dynamics simulations in the NPT ensemble were performed for the benzene modeled as six-site molecules. The simulations were implemented using the LAMMPS program package [48]. The Nosé-Hoover thermostat and barostat were employed to fix the pressure P and temperature T [49,50]. $N = 750$ particles are randomly placed in a cubic box of volume $V = 596 \text{ nm}^3$ with periodic boundary conditions in all directions. The system was then equilibrated during 10^7 steps, the thermodynamic and dynamic were calculated using 4×10^7 simulation steps which provided instant settings for every 4000 steps, giving a total of 10000 independent settings. The time step is $\delta t = 3.4$ fs. The temperature varied from $T = 445$ K to $T = 890$ K. The pressure range goes from $P = 7.33$ MPa to $P = 9.43$ MPa. The internal bonds between the particles in each molecule remain fixed using the SHAKE algorithm package [51].

The diffusion regime was quantified by scaling the benzene molecule center of mass mean square displacement (MSD) and the time, or

$$\langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle \approx t^\beta \quad (2)$$

. If the MSD increases linearly with time, $\beta = 1.0$, the system is in the normal or Fickian regime. If $\beta > 1.0$ the diffusion is anomalous and called superdiffusive, while in the case of $\beta < 1.0$ the regime is subdiffusive.

3. Results and discussion

Since we are analyzing pressures above the critical pressure and a range of temperatures near the critical temperature, we do not expect

to observe any evidence of thermodynamic phase transition, such as maxima or discontinuities in quantities like system enthalpy or density upon heating. This is exactly what our findings indicate, as shown in Fig. 1(a) and (b) for these quantities. Both enthalpy and density exhibit monotonic behavior with temperature as they cross the region near T_c .

However, a more intriguing scenario emerges when we analyze the dynamical behavior. The mean square displacement (MSD) reveals two distinct dynamical regimes. As depicted in Fig. 2(a) for $P = 7.33$ MPa, the MSD for lower temperatures scales with $t^{\beta \approx 0.15}$. As benzene is heated, the time dependence of MSD changes, eventually reaching $\beta \approx 1.0$ for higher temperatures. To clarify this transition from a subdiffusive to a diffusive regime, we plot the dependence of β on heating along three distinct isobars in Fig. 2(b). It is worth noting that the same behavior was observed for all simulated pressures.

Typically, a dynamical transition can be correlated with structural changes. Fig. 3(a) displays the molecules' center of mass pair correlation functions, $h(r) = |g(r) - 1|$, derived from the radial distribution function $g(r)$. As observed, it indicates a structured fluid in the subdiffusive regime, as expected for a compressible liquid, which gradually loses its structure as it is heated. Furthermore, we conduct an analysis of benzene clustering using a method based on inter-particle bonding [52,53]. Briefly, two molecules are considered part of the same cluster if the distance between their center of mass is smaller than the cutoff value of 0.75 nm - a choice informed by $h(r)$. It is important to address that this method is sensitive to the imposed cutoff. Our objective using this specific cutoff is to examine the probability $P(n_c)$ of finding n_c molecules closer than 0.75 nm to each other. In Fig. 3(b), we present this behavior for different temperatures — 455 K in the upper panel, 668 K in the middle panel, and 890 K in the lower panel.

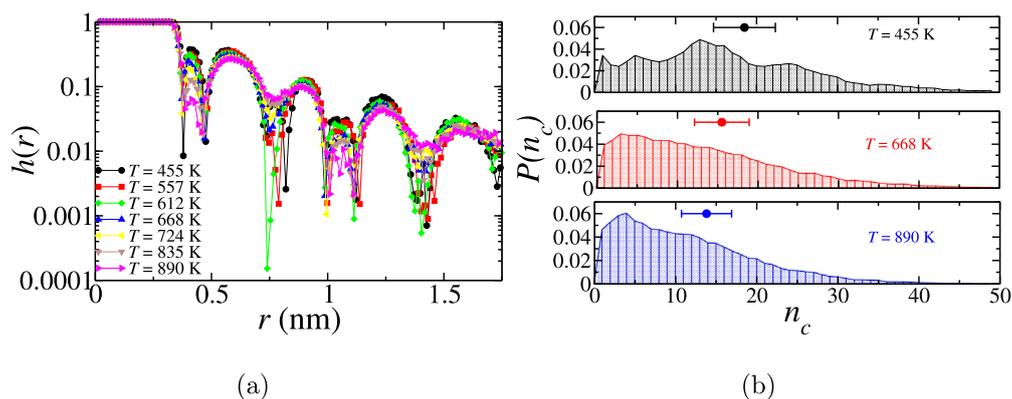


Fig. 3. (a) $h(r)$ for some temperatures along the isobar 7.33 MPa. (b) Probability $P(n_c)$ to find a cluster with n_c molecules at 455 K (upper panel), 668 K (middle panel), and 890 K (lower panel). The points and error bars are the mean cluster size $\langle n_c \rangle$ and the error bar.

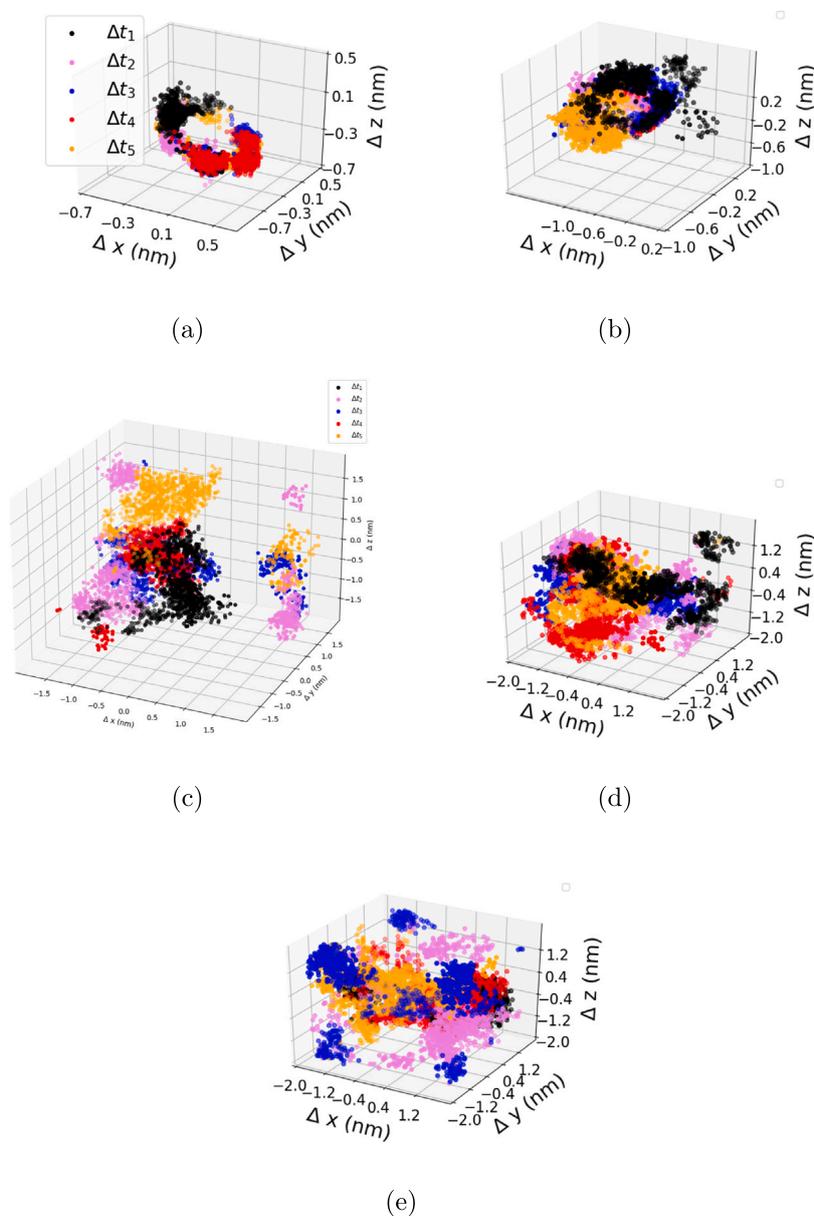


Fig. 4. Particles displacement for (a) $T = 455$ K and (b) 557 K in the subdiffusive regime, at (c) 668 K where the system approaches the normal diffusion and at (d) $T = 834$ K and (e) 890 K in the diffusive regime.

At 455 K, in the subdiffusive regime with $\beta \approx 0.15$, the majority of molecules form clusters with more than 10 molecules, with a mean value of $\langle n_c \rangle = 18.5 \pm 3.82$ - the mean value and deviation indicated by the point with an error bar in the inset. As the system is heated, using the isobar 7.33 MPa as an example once again, the probability of observing smaller clusters increases, leading to a decrease in $\langle n_c \rangle$. At 668 K, the mean cluster size is 15.5 ± 3.4 , and at 890 K, $\langle n_c \rangle = 13.8 \pm 3.1$.

The higher aggregation observed at lower temperatures can indeed restrict particle movement, which explains the subdiffusive regime. To support this hypothesis, we randomly select a molecule and plot its displacement in each direction, denoted as $\Delta x = x(t) - x(0)$, $\Delta y = y(t) - y(0)$, and $\Delta z = z(t) - z(0)$ for the x -, y -, and z -directions, respectively, over the simulation time. Here, $(x(0), y(0), z(0))$ represents the initial position during the production stage. For clarity, we divide the total time into five intervals, namely Δt_1 to Δt_5 .

In the subdiffusive region, where $\beta < 0.25$, we can observe in Fig. 4(a) and (b) that the particles are confined to a small region — intriguingly, their trajectories form a donut-like shape. This caged trajectory, influenced by the larger aggregate size observed in Fig. 3(b), explains the subdiffusion phenomenon. As the system heats up and benzene molecules begin to break free from the cage, β increases. Approaching the diffusive regime, the molecules' trajectories explore a larger area, as illustrated in Fig. 4(c), ultimately achieving normal diffusion when there is no longer evidence of molecular caging. Our finding agrees with the observed by Yoshida and co-authors for liquid benzene along the coexistence curve for the OPLS-AA model: the molecule is caged by their first coordination shell [39].

4. Conclusion

In this study, we focused on investigating the behavior of a rigid benzene model across supercritical isobars. Although no thermodynamic transitions were observed, an intriguing dynamical transition emerged during heating, characterized by the system's shift from a caged to a Fickian regime. By shedding light on the dynamic behavior of benzene, our research contributes to a more comprehensive understanding of this crucial phase. The observed transition from a caged to a diffusive regime highlights the significance of molecular clustering in dictating the movement of particles within the supercritical system. As the system's temperature rises beyond the critical point, molecules become less confined within clusters, leading to increased diffusion and more pronounced Fickian behavior. This newfound understanding can pave the way for improved applications of benzene in diverse industrial processes.

Overall, our findings serve as a stepping stone for further investigations and optimization of supercritical benzene applications. With a deeper grasp of its behavior in the supercritical regime, industries can harness this knowledge to enhance existing processes, develop innovative solutions, and unlock the full potential of benzene in a wide range of industrial applications.

CRedit authorship contribution statement

W. Silva-Oliveira: Software, Data curation Validation, Formal analysis, Investigation, Writing – original draft. **Elizane E. de Moraes:** Methodology, Software, Writing – review & editing, Supervision. **T.P.O. Nogueira:** Software, Writing – review & editing. **Dinalva A. Sales:** Conceptualization, Writing – review & editing, Supervision. **José Rafael Bordin:** Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Resources, Writing – review & editing, Supervision, Project administration, Funding acquisition.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

The data that support the findings of this study and the computational codes are available from the corresponding author upon reasonable request.

Acknowledgments

Without public funding, this research would be impossible. WSO thanks the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (CAPES, Brazil, financing Code 001). EEM is grateful to the National Laboratory for Scientific Computing (LNCC/MCTI, Brazil) for providing HPC resources of the SDumont supercomputer, which have contributed to the research results reported within this paper. URL: <http://sdumont.lncc.br>. JRB is grateful to the Brazilian National Council for Scientific and Technological Development (CNPq), Brazil, proc. 403427/2021-5 and 304958/2022-0, and to the Research Support Foundation of the State of Rio Grande do Sul (FAPERGS), Brazil, TO 21/2551-0002024-5, for the funding support. DASales is also grateful to CNPq, Brazil and FAPERGS, Brazil, to financial support.

References

- [1] A.A. Arai, T. Morita, K. Nishikawa, Investigation of structural fluctuation of supercritical benzene by small-angle x-ray scattering, *J. Chem. Phys.* 119 (3) (2003) 1502–1509.
- [2] V. Anikeev, M. Fan (Eds.), *Supercritical Fluid Technology for Energy and Environmental Applications*, Elsevier, 2014, <http://dx.doi.org/10.1016/c2012-0-00267-0>.
- [3] Ž. Knez, M. Pantić, D. Čór, Z. Novak, M.K. Hrnčič, Are supercritical fluids solvents for the future? *Chem. Eng. Process. Process Intensification* 141 (2019) 107532, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccep.2019.107532>.
- [4] A. Choudhary, A. Chandra, An ab initio molecular dynamics study of benzene in water at supercritical conditions: Structure, dynamics, and polarity of hydration shell water and the solute, *J. Chem. Phys.* 151 (4) (2019).
- [5] V. Hessel, N.N. Tran, M.R. Asrami, Q.D. Tran, N. Van Duc Long, M. Escibà-Gelonch, J.O. Tejada, S. Linke, K. Sundmacher, Sustainability of green solvents – review and perspective, *Green Chem.* 24 (2022) 410–437, <http://dx.doi.org/10.1039/D1GC03662A>.
- [6] S. Yamaoka, K. Hyeon-Deuk, Distinct molecular dynamics dividing liquid-like and gas-like supercritical hydrogens, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 23 (38) (2021) 22110–22118, <http://dx.doi.org/10.1039/D1CP02650J>.
- [7] I.M. Abdulagatov, P.V. Skripov, Thermodynamic and transport properties of supercritical fluids: Review of thermodynamic properties (part 1), *Russ. J. Phys. Chem. B* 14 (7) (2020) 1178–1216, <http://dx.doi.org/10.1134/s1990793120070192>.
- [8] I.M. Abdulagatov, P.V. Skripov, Thermodynamic and transport properties of supercritical fluids. part 2: Review of transport properties, *Russ. J. Phys. Chem. B* 15 (7) (2021) 1171–1188, <http://dx.doi.org/10.1134/s1990793121070022>.
- [9] K.-Y. Khaw, M.-O. Parat, P.N. Shaw, J.R. Falconer, Solvent supercritical fluid technologies to extract bioactive compounds from natural sources: A review, *Molecules* 22 (7) (2017) <http://dx.doi.org/10.3390/molecules22071186>.
- [10] L. Desport, S. Selosse, Perspectives of CO₂ utilization as a negative emission technology, *Sustain. Energy Technol. Assess.* 53 (2022) 102623, <http://dx.doi.org/10.1016/j.seta.2022.102623>.
- [11] C.A. Eckert, B.L. Knutson, P.G. Debenedetti, Supercritical fluids as solvents for chemical and materials processing, *Nature* 383 (6598) (1996) 313–318, <http://dx.doi.org/10.1038/383313a0>.
- [12] S.D. Manjare, K. Dhingra, Supercritical fluids in separation and purification: A review, *Mater. Sci. Energy Technol.* 2 (3) (2019) 463–484, <http://dx.doi.org/10.1016/j.mset.2019.04.005>, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2589299118301009>.
- [13] M.T. Klein, L.A. Torrey, B.C. Wu, S.H. Townsend, S.C. Paspek, Hydrolysis in supercritical water: Solvent effects as a probe of the reaction mechanism, *J. Supercrit. Fluids* 3 (4) (1990) 222–227, [http://dx.doi.org/10.1016/0896-8446\(90\)90026-i](http://dx.doi.org/10.1016/0896-8446(90)90026-i).
- [14] H. Weingärtner, E.U. Franck, Supercritical water as a solvent, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 44 (18) (2005) 2672–2692, <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200462468>.
- [15] P.E. Savage, A perspective on catalysis in sub- and supercritical water, *J. Supercrit. Fluids* 47 (3) (2009) 407–414, <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2008.09.007>.
- [16] G.H. Vogel, Supercritical water. a green solvent: Properties and uses. edited by yizhak marcus, *Angew. Chem., Int. Ed.* 52 (8) (2013) 2158, <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201300111>, <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/anie.201300111>, <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.201300111>.

- [17] P. Nikolai, B. Rabiya, A. Aslan, A. Ilmutdin, Supercritical CO₂: Properties and technological applications - a review, *J. Thermal Sci.* 28 (3) (2019) 394–430, <http://dx.doi.org/10.1007/s11630-019-1118-4>.
- [18] W. Wang, L. Rao, X. Wu, Y. Wang, L. Zhao, X. Liao, Supercritical carbon dioxide applications in food processing, *Food Eng. Rev.* 13 (3) (2020) 570–591, <http://dx.doi.org/10.1007/s12393-020-09270-9>.
- [19] T. Arumugham, R. K. S.W. Hasan, P.L. Show, J. Rinklebe, F. Banat, Supercritical carbon dioxide extraction of plant phytochemicals for biological and environmental applications – a review, *Chemosphere* 271 (2021) 129525, <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129525>.
- [20] D.L. Tomasko, A. Burley, L. Feng, S.-K. Yeh, K. Miyazono, S. Nirmal-Kumar, I. Kusaka, K. Koelling, Development of CO₂ for polymer foam applications, *J. Supercrit. Fluids* 47 (3) (2009) 493–499, <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2008.10.018>.
- [21] J. Jiang, Z. Li, H. Yang, X. Wang, Q. Li, L.-S. Turng, Microcellular injection molding of polymers: a review of process know-how, emerging technologies, and future directions, *Curr. Opin. Chem. Eng.* 33 (2021) 100694, <http://dx.doi.org/10.1016/j.coche.2021.100694>.
- [22] J. Shi, X. Kang, L. Mao, Y. Jiang, S. Zhao, Y. Liu, B. Zhai, H. Jin, L. Guo, Supercritical CO₂-applied equipment for chemical synthesis and transformation: Current status and perspectives, *Chem. Eng. J.* 459 (2023) 141608, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2023.141608>.
- [23] M. Chanda, Chemical aspects of polymer recycling, *Adv. Ind. Eng. Polymer Res.* 4 (3) (2021) 133–150, <http://dx.doi.org/10.1016/j.aiepr.2021.06.002>.
- [24] V. Karmore, G. Madras, Continuous distribution kinetics for the degradation of polystyrene in supercritical benzene, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (11) (2000) 4020–4023, <http://dx.doi.org/10.1021/ie0005203>.
- [25] H. Ke, T. Li-hua, Z. Zi-bin, Z. Cheng-fang, Reaction mechanism of styrene monomer recovery from waste polystyrene by supercritical solvents, *Polym. Degrad. Stab.* 89 (2) (2005) 312–316, <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.01.014>.
- [26] P. Joshi, G. Madras, Degradation of polycaprolactone in supercritical fluids, *Polym. Degrad. Stab.* 93 (10) (2008) 1901–1908, <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.07.002>.
- [27] X.-Q. Liu, H. Qu, J.-Y. Yang, P.-Q. Yuan, W.-K. Yuan, Visbreaking of heavy oil in supercritical benzene, *Energy & Fuels* 33 (2) (2019) 1074–1082, <http://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b04136>.
- [28] L.-T. Wang, Y.-Y. Hu, L.-H. Wang, Y.-K. Zhu, H.-J. Zhang, Z.-B. Huang, P.-Q. Yuan, Visbreaking of heavy oil with high metal and asphaltene content, *J. Anal. Appl. Pyroly.* 159 (2021) 105336, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105336>.
- [29] R. Wang, L.-T. Wang, L.-H. Wang, Y.-D. Liu, J.-Y. Yang, Z.-B. Huang, P.-Q. Yuan, Initiator-introduced heavy oil visbreaking in supercritical benzene, *J. Anal. Appl. Pyroly.* 165 (2022) 105573, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105573>.
- [30] A.V. Petrov, E.Y. Kovalenko, T.A. Sagachenko, R.S. Min, Y.F. Patravok, Characteristics of products of thermal conversion of oil shales in supercritical benzene, in: *Proceedings of the International Conference on Advanced Materials with Hierarchical Structure for New Technologies and Reliable Structures*, Vol. 2019, AIP Publishing, 2019, <http://dx.doi.org/10.1063/1.5132141>.
- [31] F.-W. Yuan, H.-Y. Tuan, Supercritical fluid-solid growth of single-crystalline silicon nanowires: An example of metal-free growth in an organic solvent, *Cryst. Growth Des.* 10 (11) (2010) 4741–4745, <http://dx.doi.org/10.1021/cg100443d>.
- [32] J.A.H. Gaitan, Y. Nakasaka, T. Yoshikawa, N. Nishiyama, T. Masuda, Catalytic transalkylation of alkylphenol to phenol in supercritical benzene fluid over mfi type zeolite in a fixed-bed reactor: Diffusion and reaction limitations, *Chem. Eng. J.* 464 (2023) 142618, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2023.142618>, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894723013499>.
- [33] E. Yousefi, M. Ghorbani, A. Dolati, H. Yashiro, M. Outokesh, Preparation of new titanium nitride-carbon nanocomposites in supercritical benzene and their oxygen reduction activity in alkaline medium, *Electrochim. Acta* 164 (2015) 114–124, <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.199>.
- [34] O. Faraz, M. Poustchi, E.N. Denyani, P. Movahedi, F.R. Kouchi, R. Shahriari, Thermodynamic modeling of pharmaceuticals solubility in pure, mixed and supercritical solvents, *J. Mol. Liq.* 353 (2022) 118809, <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118809>.
- [35] N. Polikhronidi, R. Batyrova, J. Magee, I. Abdulagatov, Isochoric heat capacity of near- and supercritical benzene and derived thermodynamic properties, *J. Mol. Liq.* 313 (2020) 113204, <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113204>.
- [36] N. Polikhronidi, R. Batyrova, I. Abdulagatov, Critical and supercritical phenomena in benzene, *Supercritical Fluids: Theory and Practice* 14 (2) (2019) 73–104.
- [37] W.L. Jorgensen, D.L. Severance, Aromatic-aromatic interactions: free energy profiles for the benzene dimer in water, chloroform, and liquid benzene, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (12) (1990) 4768–4774, <http://dx.doi.org/10.1021/ja00168a022>.
- [38] K. Yoshida, N. Matubayasi, M. Nakahara, Solvation shell dynamics studied by molecular dynamics simulation in relation to the translational and rotational dynamics of supercritical water and benzene, *J. Chem. Phys.* 127 (17) (2007) 174509, <http://dx.doi.org/10.1063/1.2780871>.
- [39] K. Yoshida, N. Matubayasi, M. Nakahara, Self-diffusion coefficients for water and organic solvents at high temperatures along the coexistence curve, *J. Chem. Phys.* 129 (21) (2008) 214501, <http://dx.doi.org/10.1063/1.3006420>, [arXiv:https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/doi/10.1063/1.3006420/13346343/214501_1_online.pdf](https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/doi/10.1063/1.3006420/13346343/214501_1_online.pdf).
- [40] E.E. de Moraes, M.Z. Tonel, S.B. Fagan, M.C. Barbosa, Atomistic model derived from ab initio calculations tested in benzene–benzene interaction potential, *Physica A* 537 (2020) 122679, <http://dx.doi.org/10.1016/j.physa.2019.122679>, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378437119315286>.
- [41] E.E. de Moraes, M.Z. Tonel, S.B. Fagan, M.C. Barbosa, Density functional theory study of π -aromatic interaction of benzene, phenol, catechol, dopamine isolated dimers and adsorbed on graphene surface, *J. Mol. Model.* 25 (2019) 1–15.
- [42] A. Narten, X-ray diffraction pattern and models of liquid benzene, *J. Chem. Phys.* 67 (5) (1977) 2102–2108.
- [43] H. Hiraoka, J. Osugi, W. Jono, Self-diffusion of benzene and diffusions of sulfur and iodine in benzene under pressure, *Rev. Phys. Chem. Japan* 28 (2) (1958) 52–60.
- [44] R. Rathbun, A. Babb, Self-diffusion in liquids. iii. temperature dependence in pure liquids₁, *J. Phys. Chem.* 65 (6) (1961) 1072–1074.
- [45] M. Schwartz, D. Duan, R. Berry, Molecular dynamics study of anisotropic translational and rotational diffusion in liquid benzene, *J. Phys. Chem. A* 109 (38) (2005) 8637–8641.
- [46] C. Alba-Simionesco, G. Dosseh, E. Dumont, B. Frick, B. Geil, D. Morineau, V. Teboul, Y. Xia, Confinement of molecular liquids: Consequences on thermodynamic, static and dynamical properties of benzene and toluene, *Eur. Phys. J. E* 12 (2003) 19–28.
- [47] S.F. Swallen, P.A. Bonvallet, R.J. McMahon, M. Ediger, Self-diffusion of tris-naphthylbenzene near the glass transition temperature, *Phys. Rev. Lett.* 90 (1) (2003) 015901.
- [48] S. Plimpton, Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics, *J. Comput. Phys.* 117 (1) (1995) 1–19, <http://dx.doi.org/10.1006/jcph.1995.1039>.
- [49] W.G. Hoover, Canonical dynamics: equilibrium phase-space distributions, *Phys. Rev. A* 31 (1985) 1695.
- [50] W.G. Hoover, Constant-pressure equations of motion, *Phys. Rev. A* 34 (1986) 2499.
- [51] J.-P. Ryckaert, G. Ciccoliti, H.J. Berendsen, Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints: molecular dynamics of n-alkanes, *J. Comput. Phys.* 23 (3) (1977) 327–341, [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9991\(77\)90098-5](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9991(77)90098-5), <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021999177900985>.
- [52] J.C.F. Toledano, F. Sciortino, E. Zaccarelli, Colloidal systems with competing interactions: from an arrested repulsive cluster phase to a gel, *Soft Matter* 5 (2009) 2390–2398.
- [53] J.R. Bordin, Distinct aggregation patterns and fluid porous phase in a 2d model for colloids with competitive interactions, *Physica A* 495 (2018) 215–224.

REFERÊNCIAS

ABDULAGATOV, I. M.; SKRIPOV, P. V. Thermodynamic and Transport Properties of Supercritical Fluids: Review of Thermodynamic Properties (Part 1). **Russian Journal of Physical Chemistry B**, [S.l.], v. 14, n. 7, p. 1178–1216, Dec. 2020.

ABDULAGATOV, I. M.; SKRIPOV, P. V. Thermodynamic and Transport Properties of Supercritical Fluids. Part 2: Review of Transport Properties. **Russian Journal of Physical Chemistry B**, [S.l.], v. 15, n. 7, p. 1171–1188, Dec. 2021.

AKELLA, J.; KENNEDY, G. C. Phase diagram of benzene to 35 kbar. **The Journal of Chemical Physics**, [S.l.], v. 55, n. 2, p. 793–796, 1971.

ALBA-SIMIONESCO, C.; DOSSEH, G.; DUMONT, E.; FRICK, B.; GEIL, B.; MORINEAU, D.; TEBOUL, V.; XIA, Y. Confinement of molecular liquids: Consequences on thermodynamic, static and dynamical properties of benzene and toluene. **The European Physical Journal E**, [S.l.], v. 12, p. 19–28, 2003.

ALDER, B. J.; WAINWRIGHT, T. E. Phase transition for a hard sphere system. **The Journal of chemical physics**, [S.l.], v. 27, n. 5, p. 1208–1209, 1957.

ALDER, B. J.; WAINWRIGHT, T. E. Studies in molecular dynamics. I. General method. **The Journal of Chemical Physics**, [S.l.], v. 31, n. 2, p. 459–466, 1959.

ALLEN, M.; TILDESLEY, D. **Computer Simulation of Liquids**: Second Edition. [S.l.]: OUP Oxford, 2017.

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, 07 1980.

ANIKEEV, V.; FAN, M. (Ed.). **Supercritical Fluid Technology for Energy and Environmental Applications**. [S.l.]: Elsevier, 2014.

ARCE, A.; EARLE, M. J.; RODRÍGUEZ, H.; SEDDON, K. R. Separation of benzene and hexane by solvent extraction with 1-alkyl-3-methylimidazolium bis {(trifluoromethyl)

sulfonyl} amide ionic liquids: effect of the alkyl-substituent length. **The Journal of Physical Chemistry B**, [S.I.], v. 111, n. 18, p. 4732–4736, 2007.

ARUMUGHAM, T.; K, R.; HASAN, S. W.; SHOW, P. L.; RINKLEBE, J.; BANAT, F. Supercritical carbon dioxide extraction of plant phytochemicals for biological and environmental applications – A review. **Chemosphere**, [S.I.], v. 271, p. 129525, May 2021.

ATKINS, P.; PAULA, J. de. **Físico-química - Volume 2**. [S.I.]: LTC, 2017.

BAKER, C. M.; GRANT, G. H. The Structure of Liquid Benzene. **Journal of Chemical Theory and Computation**, [S.I.], v. 2, n. 4, p. 947–955, 2006. PMID: 26633054.

BODA, D.; HENDERSON, D. The effects of deviations from Lorentz–Berthelot rules on the properties of a simple mixture. **Molecular Physics**, [S.I.], v. 106, n. 20, p. 2367–2370, 2008.

BOLMATOV, D.; BRAZHKIN, V. V.; FOMIN, Y. D.; RYZHOV, V. N.; TRACHENKO, K. Evidence for structural crossover in the supercritical state. **The Journal of Chemical Physics**, [S.I.], v. 139, n. 23, p. 234501, 12 2013.

BONNAUD, P.; NIETO-DRAGHI, C.; UNGERER, P. Anisotropic United Atom Model Including the Electrostatic Interactions of Benzene. **The Journal of Physical Chemistry B**, [S.I.], v. 111, n. 14, p. 3730–3741, 2007. PMID: 17388536.

BORDIN, J. R. Distinct aggregation patterns and fluid porous phase in a 2D model for colloids with competitive interactions. **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications**, [S.I.], v. 495, p. 215–224, apr 2018.

BORDIN, J. R. Distinct aggregation patterns and fluid porous phase in a 2D model for colloids with competitive interactions. **Physica A**, [S.I.], v. 495, p. 215–224, 2018.

BRUNNER, G. Applications of Supercritical Fluids. **Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering**, [S.I.], v. 1, n. 1, p. 321–342, 2010. PMID: 22432584.

CANSELL, F.; AYMONIER, C.; LOPPINET-SERANI, A. Review on materials science and supercritical fluids. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, [S.I.], v. 7, n. 4, p. 331–340, 2003.

CANSELL, F.; FABRE, D.; PETITET, J.-P. Phase transitions and chemical transformations of benzene up to 550 C and 30 GPa. **The Journal of chemical physics**, [S.I.], v. 99, n. 10, p. 7300–7304, 1993.

CAPUZZO, A.; MAFFEI, M. E.; OCCHIPINTI, A. Supercritical Fluid Extraction of Plant Flavors and Fragrances. **Molecules**, [S.I.], v. 18, n. 6, p. 7194–7238, 2013.

CENGEL, Y. A.; CIMBALA, J. M. **Mecânica dos fluidos-3**. [S.l.]: Amgh Editora, 2015.

CHANDA, M. Chemical aspects of polymer recycling. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, [S.l.], v. 4, n. 3, p. 133–150, July 2021.

CHANY SHEV, A. D.; LITASOV, K. D.; RASHCHENKO, S. V.; SANO-FURUKAWA, A.; KAGI, H.; HATTORI, T.; SHATSKIY, A. F.; DYMSHITS, A. M.; SHARYGIN, I. S.; HIGO, Y. High-pressure–high-temperature study of benzene: refined crystal structure and new phase diagram up to 8 GPa and 923 K. **Crystal Growth & Design**, [S.l.], v. 18, n. 5, p. 3016–3026, 2018.

CHELAZZI, D.; CEPPATELLI, M.; SANTORO, M.; BINI, R.; SCHETTINO, V. High-pressure synthesis of crystalline polyethylene using optical catalysis. **Nature materials**, [S.l.], v. 3, n. 7, p. 470–475, 2004.

CIABINI, L.; GORELLI, F. A.; SANTORO, M.; BINI, R.; SCHETTINO, V.; MEZOUAR, M. High-pressure and high-temperature equation of state and phase diagram of solid benzene. **Physical Review B**, [S.l.], v. 72, n. 9, p. 094108, 2005.

CITRONI, M.; CEPPATELLI, M.; BINI, R.; SCHETTINO, V. Laser-induced selectivity for dimerization versus polymerization of butadiene under pressure. **Science**, [S.l.], v. 295, n. 5562, p. 2058–2060, 2002.

CLAUS, A. **Theoretische Betrachtungen und deren Anwendung zur Systematik der organischen Chemie**. [S.l.]: Universitäts-Buchdruckerei HM Poppen & Sohn, 1866.

COUTINHO, K. M etodo Monte Carlo Aplicado a Simulação de Líquidos. , [S.l.], 2000.

DANG, L. X. Molecular dynamics study of benzene–benzene and benzene–potassium ion interactions using polarizable potential models. **The Journal of Chemical Physics**, [S.l.], v. 113, n. 1, p. 266–273, 07 2000.

de Moraes, E. E.; TONEL, M. Z.; FAGAN, S. B.; BARBOSA, M. C. Atomistic model derived from ab initio calculations tested in Benzene–Benzene interaction potential. **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications**, [S.l.], v. 537, p. 122679, 2020.

de Moraes, E. E.; TONEL, M. Z.; FAGAN, S. B.; BARBOSA, M. C. Atomistic model derived from ab initio calculations tested in Benzene–Benzene interaction potential. **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications**, [S.l.], v. 537, p. 122679, 2020.

DESSPORT, L.; SELOSSE, S. Perspectives of CO₂ utilization as a negative emission technology. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, [S.I.], v. 53, p. 102623, Oct. 2022.

D'HENDECOURT, L.; EHRENFREUND, P. Spectroscopic properties of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and astrophysical implications. **Advances in Space Research**, [S.I.], v. 19, n. 7, p. 1023–1032, 1997.

ECKERT, C. A.; KNUTSON, B. L.; DEBENEDETTI, P. G. Supercritical fluids as solvents for chemical and materials processing. **Nature**, [S.I.], v. 383, n. 6598, p. 313–318, Sept. 1996.

EHRENFREUND, P.; CHARNLEY, S. B. Organic molecules in the interstellar medium, comets, and meteorites: a voyage from dark clouds to the early Earth. **Annual Review of Astronomy and Astrophysics**, [S.I.], v. 38, n. 1, p. 427–483, 2000.

FARAZ, O.; POUSTCHI, M.; DENYANI, E. N.; MOVAHEDI, P.; KOUCHI, F. R.; SHAHRIARI, R. Thermodynamic modeling of pharmaceuticals solubility in pure, mixed and supercritical solvents. **Journal of Molecular Liquids**, [S.I.], v. 353, p. 118809, May 2022.

FOMIN, Y. D.; RYZHOV, V. N.; TSIOK, E. N.; BRAZHKIN, V. V.; TRACHENKO, K. Dynamic transition in supercritical iron. **Scientific Reports**, [S.I.], v. 4, n. 1, Nov. 2014.

FU, C.-F.; TIAN, S. X. A Comparative Study for Molecular Dynamics Simulations of Liquid Benzene. **Journal of Chemical Theory and Computation**, [S.I.], v. 7, n. 7, p. 2240–2252, 2011. PMID: 26606493.

GAITAN, J. A. H.; NAKASAKA, Y.; YOSHIKAWA, T.; NISHIYAMA, N.; MASUDA, T. Catalytic transalkylation of alkylphenol to phenol in supercritical benzene fluid over MFI type zeolite in a fixed-bed reactor: Diffusion and reaction limitations. **Chemical Engineering Journal**, [S.I.], v. 464, p. 142618, 2023.

HANSEN, J.; MCDONALD, I. **Theory of Simple Liquids**. [S.I.]: Elsevier Science, 2006.

HESSEL, V.; TRAN, N. N.; ASRAMI, M. R.; TRAN, Q. D.; VAN DUC LONG, N.; ESCRIBÀ-GELONCH, M.; TEJADA, J. O.; LINKE, S.; SUNDMACHER, K. Sustainability of green solvents – review and perspective. **Green Chem.**, [S.I.], v. 24, p. 410–437, 2022.

HIRAOKA, H.; OSUGI, J.; JONO, W. Self-diffusion of benzene and diffusions of sulfur and iodine in benzene under pressure. **The Review of Physical Chemistry of Japan**, [S.I.], v. 28, n. 2, p. 52–60, 1958.

HOOVER, W. Chemical Factors Involved in Ruminant Fiber Digestion¹. **Journal of Dairy Science**, [S.I.], v. 69, n. 10, p. 2755–2766, 1986.

HUANG, K.; LOGÉ, R. A review of dynamic recrystallization phenomena in metallic materials. **Materials & Design**, [S.l.], v. 111, p. 548–574, 2016.

HUDSON, G. H.; MCCOUBREY, J. C. Intermolecular forces between unlike molecules. A more complete form of the combining rules. **Transactions of the Faraday Society**, [S.l.], v. 56, p. 761–766, 1960.

HUNTER, C. A. Aromatic interactions in proteins, DNA and synthetic receptors. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Physical and Engineering Sciences**, [S.l.], v. 345, n. 1674, p. 77–85, 1993.

IBRAHIMOGLU, B.; UNER, D.; VEZIROGLU, A.; KARAKAYA, F. Construction of phase diagrams to estimate phase transitions at high pressures: a critical point at the solid liquid transition for benzene. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S.l.], v. 46, n. 29, p. 15168–15180, 2021.

JIANG, J.; LI, Z.; YANG, H.; WANG, X.; LI, Q.; TURNG, L.-S. Microcellular injection molding of polymers: a review of process know-how, emerging technologies, and future directions. **Current Opinion in Chemical Engineering**, [S.l.], v. 33, p. 100694, Sept. 2021.

JIN, H.; DING, W.; BAI, B.; CAO, C. Molecular dynamics simulation study used in systems with supercritical water. **Reviews in Chemical Engineering**, [S.l.], v. 38, n. 1, p. 95–109, 2022.

JORGENSEN, W. L.; SEVERANCE, D. L. Aromatic-aromatic interactions: free energy profiles for the benzene dimer in water, chloroform, and liquid benzene. **Journal of the American Chemical Society**, [S.l.], v. 112, n. 12, p. 4768–4774, June 1990.

JOSHI, P.; MADRAS, G. Degradation of polycaprolactone in supercritical fluids. **Polymer Degradation and Stability**, [S.l.], v. 93, n. 10, p. 1901–1908, Oct. 2008.

KARMORE, V.; MADRAS, G. Continuous Distribution Kinetics for the Degradation of Polystyrene in Supercritical Benzene. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S.l.], v. 39, n. 11, p. 4020–4023, Nov. 2000.

KE, H.; LI-HUA, T.; ZI-BIN, Z.; CHENG-FANG, Z. Reaction mechanism of styrene monomer recovery from waste polystyrene by supercritical solvents. **Polymer Degradation and Stability**, [S.l.], v. 89, n. 2, p. 312–316, Aug. 2005.

KEKULÉ, A. Sur la constitution des substances aromatiques. **Bulletin mensuel de la Société Chimique de Paris**, [S.l.], v. 3, p. 98, 1865.

KHAW, K.-Y.; PARAT, M.-O.; SHAW, P. N.; FALCONER, J. R. Solvent Supercritical Fluid Technologies to Extract Bioactive Compounds from Natural Sources: A Review. **Molecules**, [S.I.], v. 22, n. 7, 2017.

KLEIN, M. T.; TORRY, L. A.; WU, B. C.; TOWNSEND, S. H.; PASPEK, S. C. Hydrolysis in supercritical water: Solvent effects as a probe of the reaction mechanism. **The Journal of Supercritical Fluids**, [S.I.], v. 3, n. 4, p. 222–227, Dec. 1990.

KNEZ, Ž.; PANTIĆ, M.; CÖR, D.; NOVAK, Z.; HRNČIČ, M. K. Are supercritical fluids solvents for the future? **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, [S.I.], v. 141, p. 107532, July 2019.

KROESE, D. P.; RUBINSTEIN, R. Y. Monte carlo methods. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics**, [S.I.], v. 4, n. 1, p. 48–58, 2012.

LAN, Q.; ZHANG, L.; LI, G.; VERMEULEN, R.; WEINBERG, R. S.; DOSEMEDI, M.; RAPPAPORT, S. M.; SHEN, M.; ALTER, B. P.; WU, Y. et al. Hematotoxicity in workers exposed to low levels of benzene. **Science**, [S.I.], v. 306, n. 5702, p. 1774–1776, 2004.

LEIMKUHNER, B.; MATTHEWS, C. Molecular dynamics. **Interdisciplinary applied mathematics**, [S.I.], v. 39, p. 443, 2015.

LIU, X.-Q.; QU, H.; YANG, J.-Y.; YUAN, P.-Q.; YUAN, W.-K. Visbreaking of Heavy Oil in Supercritical Benzene. **Energy & Fuels**, [S.I.], v. 33, n. 2, p. 1074–1082, Jan. 2019.

LUZAR, A.; CHANDLER, D. Effect of Environment on Hydrogen Bond Dynamics in Liquid Water. **Phys. Rev. Lett.**, [S.I.], v. 76, p. 928–931, Feb 1996.

MANJARE, S. D.; DHINGRA, K. Supercritical fluids in separation and purification: A review. **Materials Science for Energy Technologies**, [S.I.], v. 2, n. 3, p. 463–484, 2019.

MARTYNA, G. J.; TOBIAS, D. J.; KLEIN, M. L. Constant pressure molecular dynamics algorithms. **The Journal of Chemical Physics**, [S.I.], v. 101, n. 5, p. 4177–4189, 09 1994.

MARTYS, N. S.; MOUNTAIN, R. D. Velocity Verlet algorithm for dissipative-particle-dynamics-based models of suspensions. **Phys. Rev. E**, [S.I.], v. 59, p. 3733–3736, Mar 1999.

MAXWELL, J. C. II. Illustrations of the dynamical theory of gases. **The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science**, [S.I.], v. 20, n. 130, p. 21–37, 1860.

MORAES, E. E. d. Parametrização atomística do campo de força para moléculas aromáticas usando a Teoria do funcional da densidade. , [S.I.], 2019.

MORAES, E. E. d. Parametrização atomística do campo de força para moléculas aromáticas usando a Teoria do funcional da densidade. , [S.I.], 2019.

MORAES, E. E. de; TONEL, M. Z.; FAGAN, S. B.; BARBOSA, M. C. Density functional theory study of π -aromatic interaction of benzene, phenol, catechol, dopamine isolated dimers and adsorbed on graphene surface. **Journal of molecular modeling**, [S.I.], v. 25, p. 1–15, 2019.

MOSSMANN, E. H. **A physics based feature engineering framework for trajectory analysis**. [S.I.: s.n.], 2022.

NARTEN, A. X-ray diffraction pattern and models of liquid benzene. **The Journal of Chemical Physics**, [S.I.], v. 67, n. 5, p. 2102–2108, 1977.

NEWELL, L. C. Faraday's discovery of benzene. **Journal of Chemical Education**, [S.I.], v. 3, n. 11, p. 1248, 1926.

NICOL, M.; JOHNSON, M.; HOLMES, N. Chemiluminescence of shock-pyrolyzed benzene. **Physica B+ C**, [S.I.], v. 139, p. 582–586, 1986.

NIETO-DRAGHI, C.; BONET ÀVALOS, J.; CONTRERAS, O.; UNGERER, P.; RIDARD, J. Dynamical and structural properties of benzene in supercritical water. **The Journal of chemical physics**, [S.I.], v. 121, n. 21, p. 10566–10576, 2004.

NIKOLAI, P.; RABIYAT, B.; ASLAN, A.; ILMUTDIN, A. Supercritical CO₂: Properties and Technological Applications - A Review. **Journal of Thermal Science**, [S.I.], v. 28, n. 3, p. 394–430, May 2019.

OYER, A. J.; CARRILLO, J.-M. Y.; HIRE, C. C.; SCHNIEPP, H. C.; ASANDEI, A. D.; DOBRYNIN, A. V.; ADAMSON, D. H. Stabilization of graphene sheets by a structured benzene/hexafluorobenzene mixed solvent. **Journal of the American Chemical Society**, [S.I.], v. 134, n. 11, p. 5018–5021, 2012.

PALYULIN, V.; BLACKBURN, G.; LOMHOLT, M.; WATKINS, N.; METZLER, R.; KLAGES, R.; CHECHKIN, A. First-passage and first-hitting times of Levy flights and Levy walks. , [S.I.], 10 2019.

PAPON, P.; LEBLOND, J.; MEIJER, P. **Physique des transitions de phases: Concepts et applications**. [S.I.]: Dunod, 2002. (Sciences SUP. Physique).

PARRINELLO, M.; RAHMAN, A. Crystal Structure and Pair Potentials: A Molecular-Dynamics Study. **Phys. Rev. Lett.**, [S.I.], v. 45, p. 1196–1199, Oct 1980.

PARRINELLO, M.; RAHMAN, A. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. **Journal of Applied Physics**, [S.I.], v. 52, n. 12, p. 7182–7190, 12 1981.

PETROV, A. V.; KOVALENKO, E. Y.; SAGACHENKO, T. A.; MIN, R. S.; PATRAKOV, Y. F. Characteristics of products of thermal conversion of oil shales in supercritical benzene. In: PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCED MATERIALS WITH HIERARCHICAL STRUCTURE FOR NEW TECHNOLOGIES AND RELIABLE STRUCTURES 2019, 2019. **Anais...** AIP Publishing, 2019.

POKLUDA, J.; ČERNÝ, M.; ŠOB, M.; UMENO, Y. Ab initio calculations of mechanical properties: Methods and applications. **Progress in Materials Science**, [S.I.], v. 73, p. 127–158, 2015.

POLIKHRONIDI, N.; BATYROVA, R.; ABDULAGATOV, I. Critical and Supercritical Phenomena in Benzene. **Supercritical Fluids: Theory and Practice**, [S.I.], v. 14, n. 2, p. 73–104, 2019.

POLIKHRONIDI, N.; BATYROVA, R.; MAGEE, J.; ABDULAGATOV, I. Isochoric heat capacity of near- and supercritical benzene and derived thermodynamic properties. **Journal of Molecular Liquids**, [S.I.], v. 313, p. 113204, Sept. 2020.

PONDER, J. W.; CASE, D. A. Force fields for protein simulations. **Advances in protein chemistry**, [S.I.], v. 66, p. 27–85, 2003.

PRUZAN, P.; CHERVIN, J.; THIERY, M.; ITIE, J.; BESSON, J.; FORGERIT, J.; REVAULT, M. Transformation of benzene to a polymer after static pressurization to 30 GPa. **The Journal of chemical physics**, [S.I.], v. 92, n. 11, p. 6910–6915, 1990.

RAHMAN, A. Correlations in the motion of atoms in liquid argon. **Physical review**, [S.I.], v. 136, n. 2A, p. A405, 1964.

RATHBUN, R.; BABB, A. Self-diffusion in liquids. iii. temperature dependence in pure liquids¹. **The Journal of Physical Chemistry**, [S.I.], v. 65, n. 6, p. 1072–1074, 1961.

REVERCHON, E.; ADAMI, R. Nanomaterials and supercritical fluids. **The Journal of Supercritical Fluids**, [S.I.], v. 37, n. 1, p. 1–22, 2006.

ROTHMAN, N.; SMITH, M. T.; HAYES, R. B.; TRAVER, R. D.; HOENER, B.-a.; CAMPLEMAN, S.; LI, G.-L.; DOSEMECI, M.; LINET, M.; ZHANG, L. et al. Benzene poisoning, a risk factor for hematological malignancy, is associated with the NQO1 609C→T mutation and rapid fractional excretion of chlorzoxazone. **Cancer research**, [S.I.], v. 57, n. 14, p. 2839–2842, 1997.

RYCKAERT, J.-P.; CICCOTTI, G.; BERENDSEN, H. J. Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints: molecular dynamics of n-alkanes. **Journal of Computational Physics**, [S.I.], v. 23, n. 3, p. 327–341, 1977.

SAVAGE, P. E. A perspective on catalysis in sub- and supercritical water. **The Journal of Supercritical Fluids**, [S.I.], v. 47, n. 3, p. 407–414, Jan. 2009.

SCHNEIDER, W. DIRECTED SOLUTE-SOLVENT INTERACTIONS IN BENZENE SOLUTIONS¹. **The Journal of Physical Chemistry**, [S.I.], v. 66, n. 12, p. 2653–2657, 1962.

SCHWARTZ, M.; DUAN, D.; BERRY, R. Molecular dynamics study of anisotropic translational and rotational diffusion in liquid benzene. **The Journal of Physical Chemistry A**, [S.I.], v. 109, n. 38, p. 8637–8641, 2005.

SCOTT, R.; ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. **Computer Simulation of Liquids**. [S.I.]: Oxford university press, 1991. 442p. v. 57, n. 195.

SHI, J.; KANG, X.; MAO, L.; JIANG, Y.; ZHAO, S.; LIU, Y.; ZHAI, B.; JIN, H.; GUO, L. Supercritical CO₂-applied equipment for chemical synthesis and transformation: Current status and perspectives. **Chemical Engineering Journal**, [S.I.], v. 459, p. 141608, Mar. 2023.

SHINODA, W.; SHIGA, M.; MIKAMI, M. Rapid estimation of elastic constants by molecular dynamics simulation under constant stress. **Phys. Rev. B**, [S.I.], v. 69, p. 134103, Apr 2004.

SILVA-OLIVEIRA, W.; MORAES, E. E. de; NOGUEIRA, T.; SALES, D. A.; BORDIN, J. R. Evidence of caged to normal diffusion transition in benzene along supercritical isobars: Insights from molecular dynamics simulations. **The Journal of Supercritical Fluids**, [S.I.], v. 203, p. 106094, Dec. 2023.

SINKO, P. **Martin's Physical Pharmacy and Pharmaceutical Sciences**. [S.I.]: Wolters Kluwer Health, 2023.

SMITH, M. T.; VERMEULEN, R.; LI, G.; ZHANG, L.; LAN, Q.; HUBBARD, A. E.; FORREST, M. S.; MCHALE, C.; ZHAO, X.; GUNN, L.; SHEN, M.; RAPPAPORT, S. M.; YIN, S.; CHANOCK, S.; ROTHMAN, N. Use of 'Omic' technologies to study humans exposed to benzene. **Chemico-Biological Interactions**, [S.I.], v. 153-154, p. 123–127, 2005. Proceedings of the International Symposium on Recent Advances in Benzene Toxicity.

SOLER, J. M.; ARTACHO, E.; GALE, J. D.; GARCÍA, A.; JUNQUERA, J.; ORDEJÓN, P.; SÁNCHEZ-PORTAL, D. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. **Journal of Physics: Condensed Matter**, [S.I.], v. 14, n. 11, p. 2745, 2002.

STANTON, T. E. The mechanical viscosity of fluids. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character**, [S.I.], v. 85, n. 579, p. 366–376, 1911.

STILLINGER, F. H.; RAHMAN, A. Improved simulation of liquid water by molecular dynamics. **The Journal of Chemical Physics**, [S.I.], v. 60, n. 4, p. 1545–1557, 1974.

STUBBS, J. M. Molecular simulations of supercritical fluid systems. **The Journal of Supercritical Fluids**, [S.I.], v. 108, p. 104–122, 2016.

SUNNER, J.; NISHIZAWA, K.; KEBARLE, P. Ion-solvent molecule interactions in the gas phase. The potassium ion and benzene. **The Journal of Physical Chemistry**, [S.I.], v. 85, n. 13, p. 1814–1820, 1981.

SUSSMAN, J. L.; HAREL, M.; FROLOW, F.; OEFNER, C.; GOLDMAN, A.; TOKER, L.; SILMAN, I. Atomic structure of acetylcholinesterase from *Torpedo californica*: a prototypic acetylcholine-binding protein. **Science**, [S.I.], v. 253, n. 5022, p. 872–879, 1991.

SWALLEN, S. F.; BONVALLET, P. A.; MCMAHON, R. J.; EDIGER, M. Self-diffusion of tris-naphthylbenzene near the glass transition temperature. **Physical review letters**, [S.I.], v. 90, n. 1, p. 015901, 2003.

TASSAING, T.; CABACO, M.; DANTEN, Y.; BESNARD, M. The structure of liquid and supercritical benzene as studied by neutron diffraction and molecular dynamics. **The Journal of Chemical Physics**, [S.I.], v. 113, n. 9, p. 3757–3765, 2000.

THOMPSON, A. P.; AKTULGA, H. M.; BERGER, R.; BOLINTINEANU, D. S.; BROWN, W. M.; CROZIER, P. S.; VELD, P. J. in 't; KOHLMAYER, A.; MOORE, S. G.; NGUYEN, T. D.; SHAN, R.; STEVENS, M. J.; TRANCHIDA, J.; TROTT, C.; PLIMPTON, S. J. LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. **Comp. Phys. Comm.**, [S.I.], v. 271, p. 108171, 2022.

TOLEDANO, J. C. F.; SCIORTINO, F.; ZACCARELLI, E. Colloidal systems with competing interactions: from an arrested repulsive cluster phase to a gel. **Soft Matter**, [S.I.], v. 5, p. 2390–2398, 2009.

TOMASKO, D. L.; BURLEY, A.; FENG, L.; YEH, S.-K.; MIYAZONO, K.; NIRMALKUMAR, S.; KUSAKA, I.; KOELLING, K. Development of CO₂ for polymer foam applications. **The Journal of Supercritical Fluids**, [S.I.], v. 47, n. 3, p. 493–499, Jan. 2009.

TRUMPAKAJ, Z.; LINDE, B. B. Molecular dynamics simulation of benzene. **Journal of Molecular Structure**, [S.I.], v. 1107, p. 231–241, 2016.

VOGEL, G. H. Supercritical Water. A Green Solvent: Properties and Uses. Edited by Yizhak Marcus. **Angewandte Chemie International Edition**, [S.I.], v. 52, n. 8, p. 2158–2158, 2013.

WAN, J.; SHI, J.; HUI, L.; WU, D.; JIN, X.; ZHAO, N.; HUANG, W.; XIA, Z.; HU, G. Association of genetic polymorphisms in CYP2E1, MPO, NQO1, GSTM1, and GSTT1 genes with benzene poisoning. **Environmental Health Perspectives**, [S.I.], v. 110, n. 12, p. 1213–1218, 2002.

WANG, L.-T.; HU, Y.-Y.; WANG, L.-H.; ZHU, Y.-K.; ZHANG, H.-J.; HUANG, Z.-B.; YUAN, P.-Q. Visbreaking of heavy oil with high metal and asphaltene content. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [S.I.], v. 159, p. 105336, Oct. 2021.

WANG, R.; WANG, L.-T.; WANG, L.-H.; LIU, Y.-D.; YANG, J.-Y.; HUANG, Z.-B.; YUAN, P.-Q. Initiator-introduced heavy oil visbreaking in supercritical benzene. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [S.I.], v. 165, p. 105573, Aug. 2022.

WANG, W.; RAO, L.; WU, X.; WANG, Y.; ZHAO, L.; LIAO, X. Supercritical Carbon Dioxide Applications in Food Processing. **Food Engineering Reviews**, [S.I.], v. 13, n. 3, p. 570–591, Nov. 2020.

WEINGÄRTNER, H.; FRANCK, E. U. Supercritical Water as a Solvent. **Angewandte Chemie International Edition**, [S.I.], v. 44, n. 18, p. 2672–2692, Apr. 2005.

WICK, C. D.; MARTIN, M. G.; SIEPMANN, J. I. Transferable Potentials for Phase Equilibria. 4. United-Atom Description of Linear and Branched Alkenes and Alkylbenzenes. **The Journal of Physical Chemistry B**, [S.I.], v. 104, n. 33, p. 8008–8016, 2000.

YAMAOKA, S.; HYEON-DEUK, K. Distinct molecular dynamics dividing liquid-like and gas-like supercritical hydrogens. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S.I.], v. 23, n. 38, p. 22110–22118, 2021.

YOSHIDA, K.; MATUBAYASI, N.; NAKAHARA, M. Solvation shell dynamics studied by molecular dynamics simulation in relation to the translational and rotational dynamics of supercritical water and benzene. **The Journal of Chemical Physics**, [S.I.], v. 127, n. 17, p. 174509, Nov. 2007.

YOSHIDA, K.; MATUBAYASI, N.; NAKAHARA, M. Self-diffusion coefficients for water and organic solvents at high temperatures along the coexistence curve. **The Journal of Chemical Physics**, [S.I.], v. 129, n. 21, p. 214501, 12 2008.

YOUSEFI, E.; GHORBANI, M.; DOLATI, A.; YASHIRO, H.; OUTOKESH, M. Preparation of new titanium nitride-carbon nanocomposites in supercritical benzene and their oxygen reduction activity in alkaline medium. **Electrochimica Acta**, [S.I.], v. 164, p. 114–124, May 2015.

YUAN, F.-W.; TUAN, H.-Y. Supercritical Fluid-Solid Growth of Single-Crystalline Silicon Nanowires: An Example of Metal-Free Growth in an Organic Solvent. **Crystal Growth & Design**, [S.I.], v. 10, n. 11, p. 4741–4745, Oct. 2010.

ZACHARIAS, N.; DOUGHERTY, D. A. Cation– π interactions in ligand recognition and catalysis. **Trends in pharmacological sciences**, [S.I.], v. 23, n. 6, p. 281–287, 2002.

ZHANG, J. Z. H. **Theory and application of quantum molecular dynamics**. [S.I.]: World Scientific, 1998.

ZHANG, L.; WANG, H.; CAR, R.; WEINAN, E. Phase diagram of a deep potential water model. **Physical Review Letters**, [S.I.], v. 126, n. 23, p. 236001, 2021.