



UNIVERSIDADE FEDERAL DO OESTE DA BAHIA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DAS TECNOLOGIAS
CURSO DE BACHARELADO EM FÍSICA

Gabriel San Rodrigues Ribeiro Câmara

Nanopartículas enxertadas com polímeros fixos em 3D

Barreiras - BA

13/02/2025

Gabriel San Rodrigues Ribeiro Câmara

Nanopartículas enxertadas com polímeros fixos em 3D

Monografia apresentado ao curso de Bacharelado em Física, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Física pelo Centro de Ciências Exatas e das Tecnologias da Universidade Federal do Oeste da Bahia

Universidade Federal do Oeste da Bahia
Centro de Ciências Exatas e das Tecnologias
Curso de Bacharelado em Física

Orientador: Murilo Sodré Marques

Barreiras - BA

13/02/2025

FICHA CATALOGRÁFICA

C173 Câmara, Gabriel San Rodrigues Ribeiro.

Nanopartículas enxertadas com polímeros fixos em 3D. / Gabriel San Rodrigues Ribeiro Câmara. – 2025.

58f.

Orientador: Prof. Dr. Murilo Sodre Marques.

Monografia (Graduação) – Bacharelado em Física. Universidade Federal do Oeste da Bahia. Centro das Ciências Exatas e das Tecnologias. Barreiras, BA, 2025.

1. Dinâmica molecular. 2. Nanopartículas. 3. Polímeros. 4. Simulações. 5. Anomalias. I. Marques, Murilo Sodre. II. Universidade Federal do Oeste da Bahia - Centro das Ciências Exatas e das Tecnologias. III. Título.

CDD 530

Biblioteca Universitária de Barreiras - UFOB

Gabriel San Rodrigues Ribeiro Câmara

Nanopartículas enxertadas com polímeros fixos em 3D

Monografia apresentado ao curso de Bacharelado em Física, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Física pelo Centro de Ciências Exatas e das Tecnologias da Universidade Federal do Oeste da Bahia.

Trabalho aprovado. Barreiras - BA, 13 de fevereiro de 2025:

Murilo Sodré Marques (UFOB)
Orientador

Rogelma M. da Silva Ferreira (UFRB)
Convidada 1

Eduardo Alves Reis (UFOB)
Convidado 2

Barreiras - BA, fevereiro de 2025.

Resumo

Neste trabalho, um sistema composto por nanopartículas enxertadas com polímeros fixos em 3 dimensões, representadas por um modelo Coarse-grained no qual interagem via potencial do tipo caroço amolecido, é analisado quanto à presença de anomalias termodinâmicas, dinâmicas e estruturais sob a luz da dinâmica molecular. Dentre as anomalias encontradas estão: a anomalia estrutural, que consiste em uma desorganização do sistema com o aumento da pressão; anomalia dinâmica, que consiste no aumento da difusão das partículas com o aumento da densidade e; a anomalia termodinâmica, caracterizada por uma região de máximo nos valores da densidade antes do congelamento. Os diagramas de fase ($\rho^* \times T^*$), ($T^* \times P^*$), ($P^* \times \rho^*$) e outros, foram analisados para auxiliar na identificação de regiões anômalas ou possíveis transições de fase. Três tipos de estruturas foram identificadas no sistema: uma fase fluida comum, uma fase fluida hexagonal compacta (HCP) e um sólido cúbico de face centrada (FCC). A identificação das fases foi realizada através do software Ovito e do software VMD e as transições de fase foram determinadas com o auxílio do calor específico à pressão constante (c_p) e de gráficos sobre o comportamento do volume e da densidade. A entropia de excesso, o parâmetro de ordem translacional e o parâmetro de ordem orientacional auxiliaram na definição da região de anomalias estruturais. O coeficiente de difusão delimitou a região de anomalia dinâmica. Os resultados encontrados foram comparados com simulações semelhantes e estão condizentes com o que já foi obtido.

Palavras-chave: Dinâmica molecular, nanopartículas, polímeros, simulações, anomalias, transições de fase, temperatura de máxima densidade.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	6
2	OBJETIVOS E METAS	14
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
3.1	Introdução Histórica	15
3.2	Dinâmica molecular	17
3.3	Propriedades extraídas das simulações	20
3.3.1	Função de distribuição radial	20
3.3.2	Difusão e Deslocamento quadrático médio	22
3.3.3	Propriedades termodinâmicas de resposta	23
3.3.4	Entropia de excesso e cumulante da entropia de excesso	26
3.3.5	Parâmetro de ordem translacional e orientacional	26
4	METODOLOGIA	28
5	RESULTADOS	34
5.1	Função de distribuição radial	34
5.2	Temperatura de máxima densidade	35
5.3	Transição de fases e análise das fases	36
5.4	Anomalias estruturais e dinâmicas	42
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	47
	REFERÊNCIAS	48
	APÊNDICE A – CÓDIGO DA SIMULAÇÃO	55

1 Introdução

A água é a substância mais abundante no estado líquido no planeta Terra e foi essencial para o desenvolvimento da vida como a conhecemos. A molécula da água é formada por um átomo de oxigênio e dois átomos de hidrogênio (Figura 1), conferindo-lhe uma parte positiva e uma parte negativa, contribuindo para ligações relativamente fortes entre a água e outras substâncias, assim como com outras moléculas de água (NETZ et al., 2004; SARGEN; UTTER, 2019).

O oxigênio possui 6 elétrons na camada de valência, necessitando de 2 elétrons para alcançar a estabilidade eletrônica, enquanto o hidrogênio possui apenas 1 elétron, necessitando de 1 elétron para a estabilidade; dessa forma o compartilhamento de 2 elétrons por parte do oxigênio com 1 elétron de 2 átomos de hidrogênio é interessante para todas as partes (Figura 1). A molécula de água se torna polar, pois o átomo de oxigênio é mais eletronegativo do que o hidrogênio, acabando por atrair de forma mais intensa os elétrons compartilhados, criando um polo negativo na molécula (Oxigênio) e um polo positivo (Hidrogênio) (ATKINS; JONES; LAVERMAN, 2018).

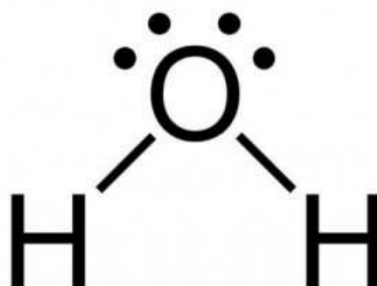


Figura 1 – Representação da molécula de água. (BERTOLAZZO, 2014)

A ligação entre moléculas de H_2O é especialmente interessante, pois, ao ter sua parte positiva (hidrogênio) ligando-se à parte negativa (oxigênio), a água desenvolve uma característica chamada “coesão”: esta propriedade permite que a substância resista à separação em situações pouco favoráveis, como ao ser disposta em uma superfície hidrofóbica, assumindo formato de esfera. A coesão é um fator essencial para a absorção da água pelas raízes das plantas e também o que permite que animais regulem sua temperatura (FRANKS, 2013).

O comportamento anômalo da água apresentado em algumas condições foi essencial para o desenvolvimento da vida, por exemplo, a densidade máxima dessa substância está próxima à temperatura de $4^{\circ}C$ considerando a pressão atmosférica (Figura 2), ou seja, por ter uma fase sólida menos densa do que a fase líquida em baixas temperaturas,

a continuidade da vida foi possível em períodos frios e regiões frias do nosso planeta (EVERETT; HAYNES; MCELROY, 1971).

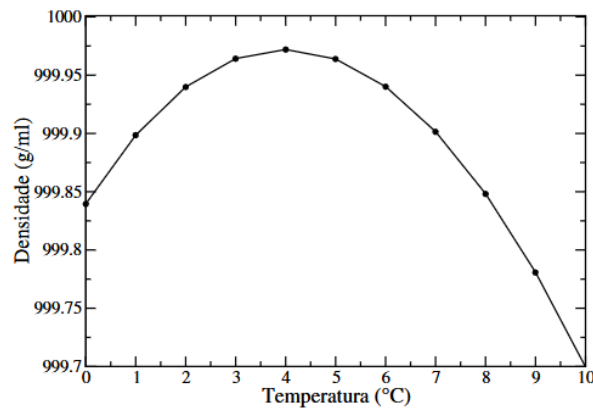


Figura 2 – Comportamento da densidade da água em função da temperatura para a pressão de 1 atm (GS, 1975)

Outros comportamentos anômalos observados na água são na compressibilidade isotérmica, que mede como o volume de uma substância varia com a alteração da pressão, mantendo a temperatura fixa, apresentando um mínimo à 46°C e na capacidade calorífica isobárica, que se refere à quantidade de calor necessária para alterar a temperatura de uma certa quantidade de água à pressão constante, que apresenta um mínimo à 35°C (DOUGHERTY; HOWARD, 1998). Na água, esses comportamentos estranhos estão relacionados com a competição entre estruturas tetraédricas mais e menos ordenadas presentes no sistema; tais estruturas se formam devido às ligações de hidrogênio, que permitem que uma molécula de água estabeleça ligações com até outras 4 moléculas (Figura 3) (NELSON; COX, 2022).

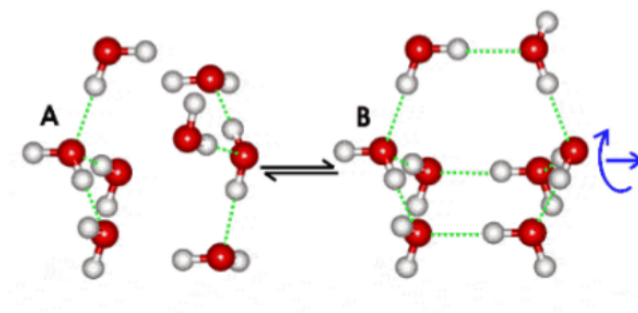


Figura 3 – Em A temos uma estrutura mais densa e menos ordenada que não se liga com pontes de hidrogênio, em B temos uma estrutura mais espaçada e mais ordenada devido às ligações de hidrogênio (PINHEIRO, 2017)

No século XVII, Galileu Galilei chegou a descrever o gelo como algum tipo de “água rarefeita”. Os questionamentos de Galileu serviram de inspiração para as gerações seguintes com o apoio do Príncipe Leopoldo, membro da influente família Médici e com

grande influência dentro da igreja católica, fundarem a “Accademia del Cimento” em 1657 na Itália, cujo objetivo era realizar experimentos e criar padrões de realização dos mesmos. Dentre as diversas experiências realizadas pela academia, algumas eram voltadas para entender o comportamento da água, principalmente no que diz respeito à expansão de seu volume e o comportamento da densidade (BOSCHIERO, 2007).

Com o desenvolvimento do método científico e com os avanços tecnológicos, a investigação sobre sistemas compostos por água evoluiu durante os séculos seguintes, dessa forma foi possível classificar diferentes estruturas de gelo, como o gelo de alta densidade (HDA) e baixa densidade (LDA), indicando a existência de diferentes formas cristalinas, o chamado polimorfismo. Outra descoberta importante foi uma região líquida abaixo do ponto de congelamento da água, a chamada “água super-resfriada”, um local do diagrama de fases que apresenta uma mudança de fase espontânea com a menor das perturbações, dificultando seu acesso experimental. Para temperaturas mais baixas, foi descoberta uma região curiosa nomeada como “*No mans land*” (NML), como indicado na Figura (4) (GERSTNER, 2012).

Por possuir regiões de difícil acesso experimental em razão da sensibilidade à mudança de fase, modelos de interações potenciais foram sugeridos para tentar descrever o comportamento da água em baixas temperaturas por meio de simulações computacionais. As teorias variam de modelos que utilizam simplificações nas interações e modelos próximos dos reais, porém que exigem maior gasto computacional (MISHIMA, 2010).

Modelos que utilizam potencial de pares com um mínimo apresentam um ponto crítico e potenciais com duas regiões de mínimo podem dar origem a um segundo ponto crítico (MISHIMA; STANLEY, 1998). As regiões de mínimo trazem para as simulações o caráter atrativo que pode resultar em uma competição entre escalas de distâncias, diferente de potenciais que são puramente repulsivos. Tais potenciais são isotrópicos pois atuam em todas as direções da mesma forma e, dependendo da simulação, podem ainda trazer resultados encontrados em simulações anisotrópicas, como o caso de simulações com potenciais isotrópicos com competição entre escalas capazes de representar fenômenos de sistemas de polímeros, que são descritos por potenciais de caráter anisotrópico (HEMMER; STELL, 1970).

Tendo em vista o difícil acesso experimental de algumas regiões da água, técnicas para facilitar o estudo nesses locais foram propostas. O glicerol apresentou a capacidade de retardar o congelamento na região instável da água líquida abaixo dos 273 K, tornando viável as pesquisas sobre a região, como a investigação da transição de fase entre o HDA e o LDA e também a transição entre as fases líquidas de alta densidade (HDL) e de baixa densidade (LDL) (MISHIMA, 2010).

O uso de experiências com sistemas líquidos trouxe opções sofisticadas para a descrição de potenciais de interação, permitindo um maior controle sobre os processos

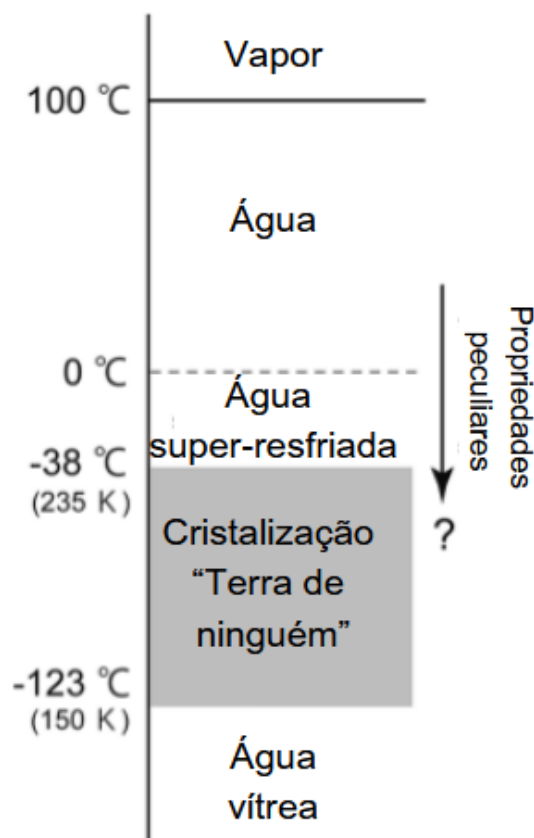


Figura 4 – Representação do comportamento da água à 1 pressão atmosférica (MISHIMA, 2010).

investigados. Um método para alcançar o potencial que descreve como um sistema interage é descrito por Quesada-Pérez e colaboradores (QUESADA-PÉREZ et al., 2001), onde a partir de um sistema coloidal em uma interface ar-líquido pode-se obter a função de distribuição radial com a análise de imagens de uma amostra previamente preparada (Figura 5) e utilizando a função de correlação e a aproximação HNC (Hypernetted-chain) aliado a simulações de Monte Carlo, é possível resolver a equação de Ornstein-Zernike (OZ) e conseguir a relação necessária para explicar o sistema e apoiar as observações experimentais (QUESADA-PÉREZ et al., 2001).

A equação de Ornstein-Zernike fornece informações sobre as interações entre as partículas a partir da função de correlação de pares e pode ser usada para compreender a estrutura de um sistema e entender as interações dentro deste sistema. A aproximação HNC é utilizada como solução da equação OZ para relacionar a função de correlação direta com a função de correlação total e descreve bem interações com caldas atrativas de longo alcance (PETSEV, 2004; FISHER, 1964).

A compreensão de como descrever potenciais de fluidos complexos potencializou o uso de simulações computacionais; métodos como Monte Carlo, que a partir dos dados fornecidos é capaz de gerar configurações aleatórias e calcular médias estatísticas sobre o

sistema, e a Dinâmica molecular, que a partir das condições iniciais de um sistema clássico de partículas, evolui a simulação no tempo usando as equações de movimento clássicas, gerando médias de informações importantes, como o deslocamento quadrático médio e a função de distribuição radial, acabaram por ocupar um lugar importante na investigação de fenômenos anômalos ([BINDER, 2012](#)).

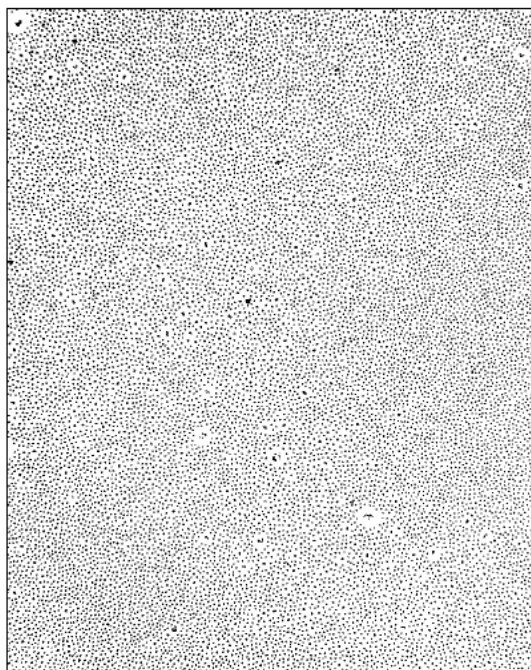


Figura 5 – Imagem de esferas de látex de poliestireno analisadas em uma interface ar-líquido ([QUESADA-PÉREZ et al., 2001](#)).

Dentro do vasto comportamento peculiar da água e sistemas tipo-água, que são sistemas capazes de reproduzir fenômenos presentes na água, é possível classificar as anormalidades em 3 grupos: anomalias estruturais, termodinâmicas e dinâmicas. As anomalias de estrutura são analisadas pela entropia de excesso e por dois parâmetros, um deles de ordem translacional, o qual é capaz de medir o nível de organização entre as moléculas; o outro, de ordem orientacional, que mede como uma partícula está orientada em relação às partículas ao seu redor e pode trazer informação sobre as ligações de hidrogênio. Conforme aumentamos a pressão e a densidade do sistema, fluidos simples tendem a aumentar esses parâmetros; todavia, a água apresenta uma região específica onde esses parâmetros diminuem, ou seja, onde o sistema fica menos ordenado. Com relação à parte dinâmica, observou-se que, conforme a pressão e a densidade assumem valores maiores, fluidos comuns tendem a ter um decréscimo no coeficiente de difusão, que mede o grau de liberdade que as partículas possuem para se mover; já a água apresenta um local no seu diagrama onde esse valor tende a aumentar. Na parte termodinâmica, temos o efeito anormal mais conhecido: um valor máximo da densidade antes do congelamento, proporcionando que a fase sólida da água seja menos densa do que a substância líquida a

baixas temperaturas (VILASECA; FRANZESE, 2010).

Além das formas já descritas para identificar as regiões anômalas, também é possível encontrá-las a partir da análise da entropia de excesso (S_{ex}), a qual se trata da diferença da entropia do sistema estudado e da entropia de um sistema ideal nas mesmas condições de densidade e temperatura (ERRINGTON; TRUSKETT; MITTAL, 2006), com isso, as seguintes condições foram propostas para uma estimativa da ocorrência de anomalias, onde $\Sigma_{ex} = \left(\frac{\partial S_{ex}}{\partial \ln(\rho)} \right)_T$:

Tipo de anomalia	Condição
Estrutural	$\Sigma_{ex} > 0$
Dinâmica	$\Sigma_{ex} > 0.42$
Termodinâmica	$\Sigma_{ex} > 1$

Tabela 1: Condição para a existência de anomalias relacionadas à entropia de excesso.

podemos perceber que existe uma ordem para o início de cada região, conhecida como hierarquia desses fenômenos, e é ilustrada na Figura 6.

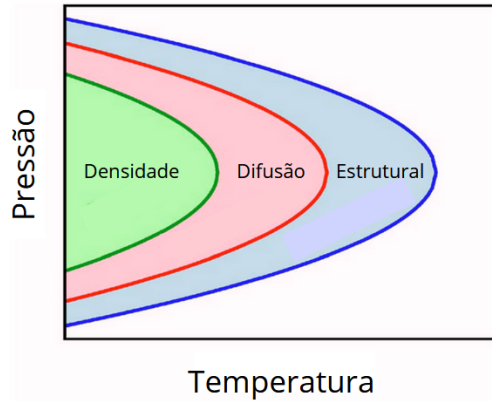


Figura 6 – Representação da hierarquia das anomalias de sistemas tipo água (ERRINGTON; TRUSKETT; MITTAL, 2006)

Anomalias não são uma exclusividade da água: temos sistemas compostos por Enxofre (SAUER; BORST, 1967) e misturas de Germânio e Telúrio (TSUCHIYA, 1991) que também apresentam anomalias tipo-água. Além disso, é possível reproduzir essas anomalias em simulações com Sílica e simulações que utilizam potenciais de duas escalas. O sistema apresentado neste trabalho traz um conjunto de partículas idênticas que interagem, em três dimensões, por um potencial isotrópico de pares com duas escalas de comprimento (MARQUES et al., 2020).

Simulações que levam em conta todas as partículas que compõem uma molécula são chamadas de ‘All-Atoms’ (AA). Simulações do tipo AA, todavia, são caras computacionalmente, limitando o tempo de simulação e restringindo a quantidade de componentes

do sistema significativamente. Devido às questões mencionadas, esforços foram realizados para construir um modelo mais simples e capaz de descrever as propriedades desejadas em um sistema sem o custo de uma representação realista (JOSHI; DESHMUKH, 2021).

A representação utilizada para descrever o sistema deste trabalho é chamada de *Coarse-grained* (CG) e é vantajosa por diminuir os sítios de interação das moléculas, por exemplo, uma molécula de polietilenoglicol (PRASITNOK; WILSON, 2013) é apresentada como uma esfera (Figura 7), dispensando os cálculos das ligações que a compõem e diminuindo a quantidade de vizinhos das partículas. Os benefícios desse modelo estão na economia computacional, proporcionando uma celeridade computacional da ordem de duas a três vezes maior quando comparado as simulações AA, além de proporcionar o uso de mais partículas e aumentar o tempo de simulação para a escala entre micro e milissegundos (INGÓLFSSON et al., 2014).

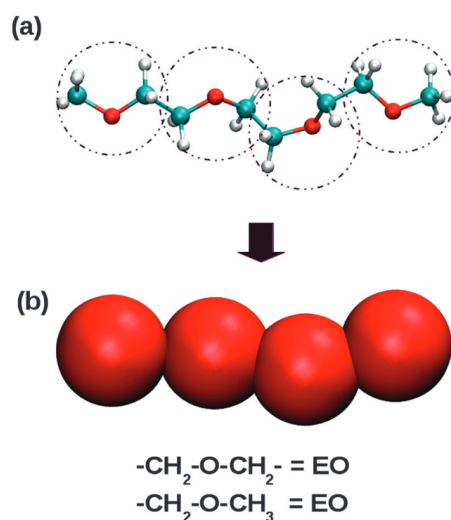


Figura 7 – Representação da molécula de polietilenoglicol. Em (a) o modelo AA que considera todas as interações e em (b) a representação CG, uma redução da quantidade de interações, resultando em uma menor resolução sem perder a capacidade de reproduzir fenômenos de interesse (PRASITNOK; WILSON, 2013).

Descrever macromoléculas em simulações pode ter um alto custo técnico, pois estas são formadas por muitos átomos e consequentemente muitas ligações, tornando a representação CG especialmente interessante para esses casos; por conta disso, líquidos macromoleculares ganharam interesse especial em simulações CG por serem capazes de representar propriedades em grande escala desses sistemas (CLARK; MCCARTY; GUENZA, 2013; JOSHI; DESHMUKH, 2021).

Dentro da representação CG, encontram-se os potenciais Core-Softened (CS), que têm atraído a atenção por oferecer resultados gerais que estão relacionados com o que se obtém utilizando simulações AA; esses potenciais podem ter formato de ombro contínuo (TORRES; JUNIOR; BARBOSA, 2013) ou de rampa (JAGLA, 1999). Sendo

mais econômicos no ponto de vista técnico, esse sistema é capaz de reproduzir anomalias tipo água, desde que exista uma competição entre duas escalas de distância do potencial. Essa disputa acontece entre a energia cinética e a energia potencial das partículas: caso a energia de movimento de uma partícula que esteja passando próxima a outra seja menor que a energia potencial daquela região, a partícula ficará presa e não teremos esse conflito; caso a partícula não fique presa, teremos a competição e consequentemente as anomalias (MARQUES et al., 2020).

Os potenciais CS são capazes de apresentar o ponto crítico líquido-líquido, além do ponto crítico gás-líquido, desde que o potencial apresente duas regiões repulsivas e uma região atrativa. Os locais onde se encontram as áreas atrativas e repulsivas dos potenciais de caroço amolecido, assim como a profundidade dos poços potenciais, influenciam diretamente o território anômalo no diagrama de fases, permitindo que diferentes pressões e temperaturas anômalas sejam analisadas conforme interesse (TORRES et al., 2011).

Ao analisar fluidos de maneira geral, é preciso dar atenção a interações que podem levar o sistema a um estado indesejado, como uma separação de fases. Líquidos e suspensões estão sujeitos a forças que podem atuar nesse sentido, sejam elas atrativas ou repulsivas, e isso pode interferir diretamente nos resultados de uma investigação. A interação de Van Der Waals é atrativa a curtas distâncias e pode resultar na separação de fases da substância, o que pode ser uma desvantagem para a indústria alimentícia e de cosméticos, por exemplo. É comum o uso de alguns métodos para contornar essa questão quando necessário, como o uso da interação DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) que utiliza da blindagem eletrostática, ou a utilização de polímeros enxertados em nanopartículas que se repelem quando estão próximas (TUINIER; LEKKERKERKER, 2011). Em particular, o uso de polímeros enxertados em nanopartículas trouxe desenvolvimento tecnológico favorável para dispositivos eletrônicos, fotônicos e biomédicos devido a propriedades de automontagem (LAFITTE; KUMAR; PANAGIOTOPOULOS, 2014; GU; XU; ZHU, 2022).

O uso de polímeros aderidos às nanopartículas traz ao sistema características anisotrópicas, mesmo sendo um sistema isotrópico, isso advém de uma parte atrativa do potencial que compete com uma escala repulsiva devido à repulsão estérica das cadeias de polímeros, como já demonstrado em experiências com materiais híbridos baseados em copolímeros em bloco (SIMON et al., 2001).

O objetivo do trabalho seguinte é investigar um sistema tridimensional de nanopartículas revestidas com polímeros utilizando dinâmica molecular através do software LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) (PLIMPTON, 1995) e averiguar o comportamento dinâmico, termodinâmico e estrutural apresentado. O potencial utilizado já foi simulado em 2 dimensões (MARQUES et al., 2020) e apresentou todos os 3 tipos de anomalias, sendo assim almeja-se trazer o comparativo com esse artigo bidimensional e com outras publicações semelhantes.

2 Objetivos e Metas

Neste trabalho, o comportamento termodinâmico, dinâmico e estrutural (particularmente o crítico) de sistemas de nanopartículas enxertadas com polímeros fixos (MARQUES et al., 2020; LAFITTE; KUMAR; PANAGIOTOPOULOS, 2014) em 3 dimensões será investigado à luz das simulações por Dinâmica Molecular (ALLEN; TILDESLEY, 2017). Para tal, serão simulados sistemas que interagem via potenciais isotrópicos (potenciais competitivos) em três dimensões, com os seguintes objetivos:

- Verificar a existência de anomalias através da análise do comportamento dinâmico, termodinâmico e estrutural de tais sistemas (VILASECA; FRANZESE, 2010);
- Obter os respectivos diagramas de fase; Pressão-Temperatura, Densidade-Temperatura, entre outros;
- Entender o comportamento do sistema nas possíveis regiões anômalas (SHARMA; CHAKRABORTY; CHAKRAVARTY, 2006);
- Examinar a influência das partes atrativa e repulsiva dos potenciais na obtenção dos resultados (TORRES; JUNIOR; BARBOSA, 2013);
- Comparar os resultados com simulações semelhantes em 2 dimensões que possuem polímeros enxertados fixos e livres para girar e com simulações tridimensionais com polímeros enxertados capazes de se mover pela superfície da nanopartícula (MARQUES et al., 2020; LAFITTE; KUMAR; PANAGIOTOPOULOS, 2014);
- Investigar e discutir como sistemas governados por potenciais anisotrópicos, como os sistemas constituídos por polímeros, podem ser descritos através de um potencial isotrópico de pares com núcleo amolecido (SIMON et al., 2001; OLIVEIRA et al., 2006b; ASAI; CACCIUTO; KUMAR, 2015)

3 Fundamentação Teórica

3.1 Introdução Histórica

Na década de 1940, os cientistas ainda não contavam com as ferramentas das simulações computacionais e a física ainda era dividida apenas entre teoria e experimento. Com os esforços para o desenvolvimento de novas tecnologias para a 2ª Guerra Mundial, os primeiros computadores eletrônicos foram desenvolvidos, tanto para solucionar as mensagens codificadas pelos alemães através da máquina enigma, quanto para compreender a difusão de nêutrons e, conseqüentemente, auxiliarem no desenvolvimento da primeira bomba nuclear. Com o fim da 2ª Guerra Mundial, o uso dos novos computadores eletrônicos ficou dividido entre o uso para o desenvolvimento de armas e o uso para o avanço científico. Em 1953, o físico Nicholas Metropolis apresentou uma versão melhorada da técnica de simulação Monte Carlo (MC), que já havia sido idealizada desde a 2ª Guerra Mundial. A capacidade computacional de realizar uma quantidade enorme de cálculos em curtos períodos possibilitou que o método criasse diversas situações aleatórias de um mesmo sistema e, a partir das médias ponderadas pela densidade de probabilidade, foi possível conseguir informações sobre o sistema: quanto maior a amostra, mais próximos da realidade ficavam os resultados ([METROPOLIS et al., 1953](#); [BATTIMELLI et al., 2020](#)).

Na mesma década que o algoritmo Monte Carlo aprimorado foi desenvolvido, Berni Alder, um químico alemão que se mudou para os Estados Unidos devido à ascensão do nazismo na Europa durante as décadas de 1930 e 1940, desenvolveu um algoritmo capaz de evoluir temporalmente um sistema composto por esferas rígidas a partir das equações clássicas de movimento. Por volta de 1955, um período de tensão mundial devido à guerra fria que se estendeu até o início da década de 1990, Berni Alder teve o privilégio de estudar equações de estado em Livermore, na Califórnia, enquanto outros pesquisadores desenvolviam armas mais eficientes; em 1957, com o auxílio do físico Tom Wainwright, o primeiro artigo sobre transições de fases em um sistema com esferas rígidas foi publicado e, conseqüentemente, abriu caminho para um novo ramo para a ciência ([ALDER; WAINWRIGHT, 1957](#)).

A dinâmica molecular (DM) nasceu em um sistema simples: Berni Alder e Tom Wainwright conseguiram reproduzir uma simulação que contava com 32 partículas ou até 108 partículas que podiam colidir não mais do que algumas milhares de vezes, 7000 ou 2000 vezes respectivamente, como descrito em seu artigo sobre transição de fases em um sistema composto por esferas rígidas, de 1957 ([ALDER; WAINWRIGHT, 1957](#)).

As simulações computacionais de sistemas moleculares (como DM e MC) enfren-

taram certa resistência inicialmente até serem reconhecidas pelo meio científico como ferramentas úteis e necessárias para a ciência. Parte da comunidade científica acreditava que o papel do cientista era entender o comportamento da natureza e desvendar suas leis, e não resolver as equações provenientes destas, como fazem as simulações. Nas décadas seguintes, os algoritmos foram aperfeiçoados por outros pesquisadores da área, permitindo a investigação de fenômenos até então inacessíveis por experiências (CICCOTTI et al., 2022).

O desenvolvimento de novos computadores mais eficientes permitiu o avanço das simulações moleculares de modo que, em 1964, o primeiro artigo de DM de um sistema próximo do real foi publicado por Rahman (RAHMAN, 1964). A simulação era composta por 864 átomos de argônio e o autor utilizou o potencial de interação aditiva de pares de Lennard-Jones em uma caixa de simulação com condições de contorno periódicas. Os resultados obtidos para a difusão e para a função de distribuição radial nessa simulação foram comparados com experiências reais e a concordância entre experiência e simulação foi confirmada: os dados obtidos eram cerca de 20% menores do que os dados experimentais.

Os primeiros resultados de simulações de moléculas, e não apenas átomos, foram publicados em 1971 por Rahman e Stillinger (RAHMAN; STILLINGER, 1971). O sistema proposto pelos autores era composto por 216 esferas rígidas que representavam uma amostra de água líquida e obteve resultados coerentes com os dados de experiências possíveis de se verificar. O trabalho obteve dois resultados principais que ainda eram temas de discussão na comunidade científica: o primeiro sobre a estrutura da água líquida, que não tinha relação com o estado sólido, mas que era formada por redes de ligação de hidrogênio aleatórias; o segundo, sobre o comportamento da difusão das moléculas, a qual ocorria de maneira contínua e não de forma discreta como se assumia na época (CICCOTTI et al., 2022).

O sucesso no trabalho de Rahman e Stillinger com simulações de moléculas de água líquida, que é um solvente universal e peça primordial para o desenvolvimento da vida na Terra, instigou a confiança dos cientistas que ainda eram relutantes quanto às técnicas computacionais: agora tais técnicas poderiam esclarecer situações até então inacessíveis em experiências reais. Com a atenção que as simulações computacionais haviam atraído, em especial a dinâmica molecular, sistemas biológicos passaram a ser um dos focos de cientistas da área, de forma que, em 1977, a primeira proteína simples foi simulada por J. Andrew McCammon e colaboradores (MCCAMMON; GELIN; KARPLUS, 1977; BATTIMELLI et al., 2020).

3.2 Dinâmica molecular

O funcionamento da dinâmica molecular se baseia em evoluir temporalmente as equações clássicas de movimento para um conjunto com N partículas. A partir das condições iniciais de posição e velocidade, que geralmente são atribuídas de maneira aleatória, o algoritmo deve ser capaz de implementar um passo temporal ao estado inicial, calculando a força atuante sobre todas as partículas a partir da derivada da energia potencial (equação 3.1) e, após isso, integrar a equação de Newton, gerando um novo estado de posições e velocidades para o sistema; isso é repetido pelo tempo necessário para a obtenção de médias temporais de dados do sistema (VOLLMAYR-LEE, 2020).

$$f_x(r) = -\frac{\partial U(r)}{\partial x}. \quad (3.1)$$

O algoritmo de integração dentro da técnica computacional para o cálculo das novas posições e velocidades é de grande importância para previsões precisas. Esse algoritmo deve conservar a energia do sistema de forma que exista simetria entre os passos futuros e os passos anteriores, caracterizando assim um algoritmo reversível no tempo. Um algoritmo comumente utilizado para esses casos é o algoritmo Verlet, que carrega o nome de seu idealizador, Loup Verlet (LEVESQUE; VERLET, 1993; VERLET, 1967).

O algoritmo de Verlet é construído a partir de uma expansão em série de Taylor para a posição em relação ao tempo, obtendo-se assim uma equação que descreve o instante passado e o instante seguinte; dessa forma, a soma das duas equações resulta na equação de interesse com um erro da casa dos termos de ordem superiores (equação 3.2). A equação da velocidade (equação 3.3) pode ser derivada a partir da equação (3.2) (FRENKEL; SMIT, 2002).

$$r(t + \Delta t) + r(t - \Delta t) = 2r(t) + \frac{f(t)}{m}\Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^4). \quad (3.2)$$

$$v(t) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2\Delta t} + \mathcal{O}(\Delta t^2). \quad (3.3)$$

Apesar de simples e eficiente, o algoritmo de Verlet atualiza apenas os novos valores de posição diretamente, necessitando de uma derivação temporal para a atualização das novas velocidades, o que pode acarretar erros de aproximação nos cálculos e um maior custo computacional. Com a ideia de criar um novo algoritmo que, além de preservar a simetria e ser reversível no tempo, também atualizasse as velocidades do sistema, para dessa forma compor de maneira mais eficiente o espaço de fases, o algoritmo de integração *Velocity Verlet* foi criado em 1982 por William C. Swope e colaboradores (SWOPE et al., 1982; TUCKERMAN, 2023). O algoritmo de integração *Velocity Verlet* pode ser obtido de maneira parecida com a equação original: a mudança ocorre na expansão de

Taylor, que agora deve ser feita em $x(t + dt)$ em torno de $x(t)$ (equação 3.4 e equação 3.5). O LAMMPS (PLIMPTON, 1995) utiliza o integrador *Velocity Verlet* para atualizar as posições e velocidades das partículas.

$$r(t + \Delta t) \approx r(t) + \Delta t v(t) + \frac{1}{2m} \Delta t^2 f(t), \quad (3.4)$$

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{\Delta t}{2m} [f(t) + f(t + \Delta t)]. \quad (3.5)$$

Sistemas analisados através da dinâmica molecular comumente passam por dois momentos dentro da simulação: inicialmente a etapa chamada de "equilibração", que serve para permitir que as moléculas dispostas aleatoriamente no início da simulação não estejam distribuídas em situações pouco prováveis para a pressão e a temperatura desejadas; a segunda etapa, chamada de etapa de produção, onde obtemos médias das propriedades desejadas. A equilibração pode ser realizada em diversos ensembles dependendo da finalidade da simulação, como o ensemble NVE, quando se deseja reproduzir um sistema isolado, ou o ensemble NVT quando se deseja controlar a temperatura e assim por diante, a depender de cada caso.

Após a verificação do equilíbrio, as médias das propriedades desejadas são obtidas no ensemble adequado para cada tipo de estudo, como o ensemble canônico, onde o número de partículas, volume e temperatura são constantes, simulando um sistema encerrado em uma caixa com paredes fixas, que permitem trocas de calor, ou o ensemble isobárico-isotérmico, no qual o número de partículas, pressão e temperatura são fixas, simulando um sistema com volume variável em contato com um reservatório térmico. É comum na dinâmica molecular o uso de termostatos para garantir que a temperatura seja controlada da forma adequada. Alguns exemplos de termostatos incluem o de Berendsen, o de Langevin e o de Nose-Hoover. A implementação do termostato de Berendsen utiliza a escala de velocidades para chegar à temperatura alvo, porém a forma como a escala das velocidades é construída torna o método incapaz de reproduzir o ensemble canônico, por não reproduzir a distribuição estatística correta, dada pelo fator de Boltzmann (MUDI; CHAKRAVARTY, 2004). O termostato de Langevin implementa corretamente o ensemble canônico (FARAGO, 2019), usando a equação (3.6), que tem a forma da 2ª lei de Newton com a adição de termos que correspondem à interação do sistema com um banho térmico: o termo αv introduz o atrito e o termo $\beta(t)$ introduz um ruído branco gaussiano. Apesar de realizar o controle correto da temperatura, esse modelo pode acabar introduzindo ruídos artificiais ao sistema, além de levar mais tempo para alcançar a temperatura desejada quando comparado com o termostato de Nose-Hoover.

$$m\ddot{x} = f - \alpha v + \beta(t). \quad (3.6)$$

O termostato de Nose-Hoover ([HOOVER, 1985](#)) garante de forma eficiente que a temperatura seja mantida fixa, sendo utilizado pelo programa de simulação utilizado neste trabalho para a manutenção da temperatura e também de outras grandezas com as modificações corretas. Nose propôs o uso de uma lagrangiana estendida (equação 3.7) para a descrição do sistema, adicionando a variável s , que tem característica temporal e corrige a velocidade das partículas, e uma variável Q , a qual está relacionada ao acoplamento do sistema ao termostato, de forma a permitir a descrição da Hamiltoniana estendida conforme a equação (3.8).

$$\mathcal{L} = \sum_i^N \frac{m_i s^2 \dot{\mathbf{r}}_i^2}{2} - U(\mathbf{r}^N) + \frac{Q}{2} \dot{s}^2 - L K_B T \ln(s), \quad (3.7)$$

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + U(\mathbf{r}^N) + \frac{\xi^2 Q}{2} + L \frac{\ln(s)}{\beta}, \quad (3.8)$$

onde ξ é o termo de atrito termodinâmico e tem relação com s , p_s e Q . L está relacionado com os graus de liberdade do sistema e $\beta = 1/k_B T$. De forma geral, os dois primeiros termos do lado direito das equações (3.7) e (3.8) representam a energia cinética e a energia potencial do sistema, respectivamente. O terceiro termo do lado direito das mesmas equações está associado com a massa fictícia Q do termostato e representa algo semelhante à energia cinética do termostato. O último termo em ambas as equações está relacionado com a entropia do sistema.

A Hamiltoniana estendida de Nose-Hoover (equação 3.8) é capaz de manter de forma eficiente a temperatura fixa para sistemas que conservam apenas uma quantidade e também consegue descrever bem sistemas com mais de uma quantidade conservada, desde que o centro de massa do sistema não se mova. Devido às suas limitações, melhorias foram propostas à formulação de Nose-Hoover: Martyna e colaboradores ([MARTYNA; TOBIAS; KLEIN, 1994](#)) propuseram a adição de M termostatos que seriam capazes de descrever de forma eficiente sistemas que conservam mais de uma quantidade e podem mover seu centro de massa. A quantidade conservada é descrita pela Hamiltoniana (3.9).

$$H_{CNH} = \mathcal{H}(r, p) + \sum_{k=1}^M \frac{p_{\xi_k}^2}{2Q_k} + L K_B T \xi_1 + \sum_{k=2}^M K_B T \xi_k. \quad (3.9)$$

O primeiro termo do lado direito da equação (3.9) está associado à energia cinética e potencial do sistema. O segundo termo representa um somatório da energia cinética dos M termostatos e está relacionada com o termo de acoplamento ξ_k e a massa fictícia de cada termostato Q_k , o terceiro termo do lado direito mostra como os demais termostatos estão relacionados com o primeiro termostato e a temperatura alvo. O último termo mostra como os termostatos, a partir do segundo até o termostato M , estão acoplados e como eles ajustam sua energia para manter a temperatura.

A Hamiltoniana para o ensemble Isobárico-isotérmico (NPT), que descreve um sistema onde os componentes estão encerrados em um recipiente que permite a variação de volume é semelhante à H_{CNH} (MARTYNA; TOBIAS; KLEIN, 1994) e também conta com a contribuição de Martyna (eq. 3.10).

$$H_{N,P_{ext},T} = \mathcal{H}(r, p) + \frac{p_\epsilon^2}{W} + \sum_{k=1}^M \frac{p_{\xi_k}^2}{Q_k} + (dN + 1)k_B T \xi_1 + k_B T \sum_{k=1}^M \xi_k + P_{ext} V, \quad (3.10)$$

onde os termos ξ , P_ξ e Q são termos mantidos do termostato, enquanto ϵ , p_ϵ e W são termos relacionados à manutenção da pressão constante. ϵ é construído para descrever a variação de volume do sistema e W é o termo de acoplamento do sistema com o barostato, assim como Q é para o termostato.

3.3 Propriedades extraídas das simulações

Durante a fase de produção, onde as médias das propriedades de interesse são geradas, diversas grandezas podem ser obtidas para a caracterização de fases, identificação de possíveis fenômenos anômalos ou regiões críticas, dependendo da especificidade de cada sistema, assim como também podemos obter informações sobre como determinadas substâncias interagem com sistemas biológicos específicos ou como determinados materiais se comportam em situações específicas de interesse. Propriedades como a função de distribuição radial (RDF), o deslocamento quadrático médio (MSD), o calor específico à pressão constante (cp), coeficiente de expansão térmica e outros, são resultados importantes obtidos com o uso da dinâmica molecular para a análise de sistemas físicos, químicos, biológicos ou outros.

3.3.1 Função de distribuição radial

A função de distribuição radial (RDF ou $g(r)$) descreve a probabilidade de encontrar partículas a uma determinada distância de outra partícula, sendo capaz de descrever a densidade local do sistema. É de grande interesse em simulações por poder ser analisada também em experimentos reais, por exemplo, com o espalhamento de nêutrons e raio-x (RODRÍGUEZ et al., 2020). A figura (8) ilustra como o gráfico da $g(r)$ é construído em relação à distância, representando o grau de ocupação dos anéis (2 dimensões) ou cascas esféricas (3 dimensões) em torno da partícula. Quando o valor de $g(r)$ tende a 1, pode-se avaliar que aquela densidade de partículas é a densidade média do sistema. Diferentes fases da matéria possuem RDF's distintas; sistemas sólidos apresentam picos espaçados com certa ordem, já que as partículas não se movem; sistemas líquidos apresentam alguns picos na $g(r)$ que antecedem uma tendência à normalização, e sistemas compostos por

gás ou vapor apresentam comumente apenas um pico, com normalização subsequente. (VOLLMAYR-LEE, 2020).

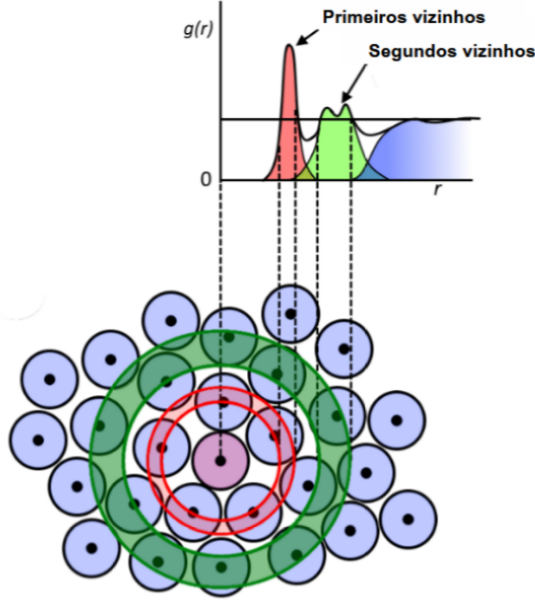


Figura 8 – Ilustração da função de distribuição radial em um sistema de partículas (RO-DRÍGUEZ et al., 2020).

A RDF pode ser calculada pelo quociente entre a densidade local e a densidade média do sistema (HANSEN; MCDONALD, 2013), como mostrado na equação (3.11).

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho}. \quad (3.11)$$

Considerando que existam N partículas em um recipiente de volume V e que os componentes desse sistema sejam partículas do mesmo tipo e assumindo que a partícula i esteja relacionada com a distância r_i , a densidade numérica pode ser calculada conforme a equação (3.12) e essa relação pode ser usada para mapear a posição das partículas dentro de um sistema tridimensional. Uma propriedade (χ) que depende apenas da distância radial pode ser calculada conforme indicado na equação (3.13), o que permite integrar ρ no volume V e obter a quantidade de partículas do sistema (equação 3.14). Com isso é possível calcular a densidade média do sistema dividindo a equação (3.14) pelo volume, como descrito na equação (3.15) (HANSEN; MCDONALD, 2013).

$$\rho(\bar{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\bar{r} - \bar{r}_i). \quad (3.12)$$

$$\langle \chi(r) \rangle = \frac{1}{V} \int_V \chi(r) 4\pi r^2 dr. \quad (3.13)$$

$$\int_V \rho(r) 4\pi r^2 dr = N. \quad (3.14)$$

$$\frac{1}{V} \int_0^\infty \rho(r) 4\pi r^2 dr = \frac{N}{V} = \rho. \quad (3.15)$$

Aplicando a equação (3.15) na equação (3.11), a função $g(r)$ pode ser escrita como:

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho} = \frac{V}{4\pi} \frac{\rho(r)}{\int_0^\infty \rho(r) r^2 dr}. \quad (3.16)$$

A $g(r)$ é uma função que depende da distância, logo, softwares como o LAMMPS, que possuem informação sobre a posição e o movimento das partículas, utilizam isso para realizar os cálculos do RDF: selecionando uma partícula aleatória e definindo um raio para analisar a concentração de partículas, o programa conta quantas partículas estão dentro do raio especificado. Quando o número de partículas é elevado em relação à densidade média do sistema, surgem os picos apresentados nos gráficos dessa função; quando a função assume o valor unitário, significa que esse é o valor médio do sistema; e quando os valores são menores que a unidade, significa que existe uma correlação negativa entre as partículas, pois existem menos partículas no raio observado do que o esperado aleatoriamente (ALLEN; TILDESLEY, 2017).

3.3.2 Difusão e Deslocamento quadrático médio

Em sistemas fluidos, as partículas constituintes estão em constante movimento, mesmo na ausência de um fluxo ou agitação externa. Esse fenômeno é conhecido como difusão, sendo facilmente visualizado, por exemplo, quando uma gota de tinta é adicionada em um recipiente com água: em pouco tempo as partículas de tinta irão se espalhar por toda a água. A descrição desse fenômeno é feita pela lei de Fick (equação 3.17), onde j representa o fluxo das partículas em difusão, sendo proporcional ao negativo do gradiente dessa concentração de partículas; D é o coeficiente de proporcionalidade, conhecido também como coeficiente de difusão (TYRRELL, 1964; SALINAS, 2005; FRENKEL; SMIT, 2002).

$$j = -D\nabla c. \quad (3.17)$$

O deslocamento quadrático médio (MSD), representado na equação (3.18), é uma medida do grau de liberdade que as partículas de um sistema possuem. Assim como o RDF, o MSD também possui características próprias para cada fase (Figura 9). Em sólidos, as partículas estão presas em suas posições e podem no máximo oscilar em torno de um ponto; por conta disso, o gráfico do MSD apenas varia em torno de um valor. Para líquidos, o gráfico possui inclinação positiva e para gases essa inclinação aumenta, pois as

partículas de um gás possuem mais liberdade de movimento. A partir das médias obtidas nas simulações, é possível encontrar um valor para $\langle (r - r_0)^2 \rangle$ e a partir da equação (3.18), pode-se calcular o coeficiente de difusão D , o qual pode ser utilizado na averiguação da presença de anomalias dinâmicas (GERSTNER, 2012; ALLEN; TILDESLEY, 2017; FRENKEL; SMIT, 2002).

$$\langle (r - r_0)^2 \rangle = 2dD\Delta t. \quad (3.18)$$

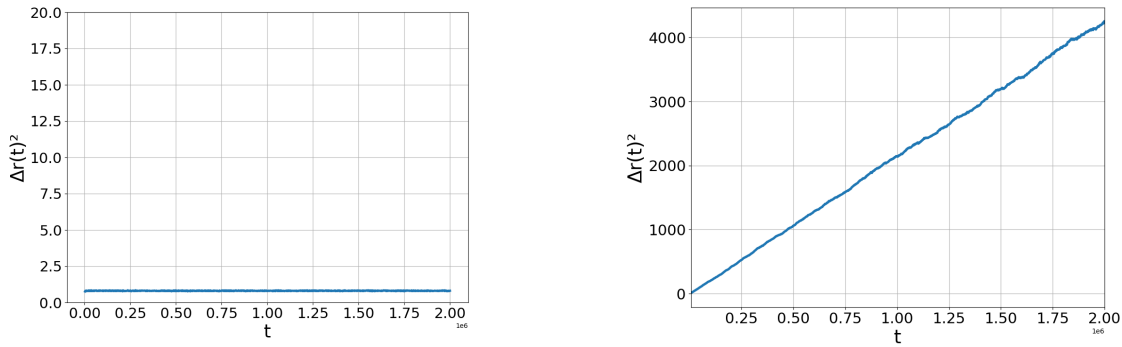


Figura 9 – MSD para um sólido com $P^* = 0.20$ e $T^* = 0.10$ à esquerda e MSD para um fluido com $P^* = 0.20$ e $T^* = 0.40$ à direita. Fonte: elaborado pelo autor (2025).

3.3.3 Propriedades termodinâmicas de resposta

Existem propriedades termodinâmicas capazes de relacionar como um sistema reage a determinado estímulo; mudanças na temperatura podem ser relacionadas com a capacidade térmica do sistema, alterações no volume provenientes da alteração da temperatura em um processo isobárico estão relacionados com o coeficiente de expansão, dentre outras propriedades discutidas ao longo desta seção. Essas relações podem ser obtidas tanto por derivadas de propriedades fundamentais do sistema, quanto por meio das flutuações de determinadas quantidades e são de suma importância para a compreensão física do comportamento de sistemas termodinâmicos (OLIVEIRA, 2005).

A capacidade térmica de um sistema quantifica o calor necessário que esse sistema precisa receber para alterar sua temperatura em certa quantidade; essa descrição pode ser traduzida para o quociente entre o calor (Q) e a variação de temperatura (ΔT). Quando o incremento na temperatura é pequeno, ou seja, quando $\Delta T \rightarrow 0$, Q pode ser escrito como a equação (3.19), onde S representa a entropia do sistema, o que resulta em uma descrição da capacidade térmica como descrito na equação (3.20) (CALLEN, 1960).

$$Q = T\Delta S. \quad (3.19)$$

$$c = T \frac{dS}{dT}. \quad (3.20)$$

A capacidade térmica pode ser avaliada a volume constante (equação 3.21); neste caso, o sistema é capaz de converter todo o calor recebido em mudança de sua temperatura. Também é possível avaliar a capacidade térmica à pressão constante (equação 3.22): como o volume é alterado durante o processo, o sistema usa parte da energia térmica recebida para realizar trabalho, o que torna alterar a temperatura de tal sistema mais difícil (OLIVEIRA, 2005).

$$c_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V. \quad (3.21)$$

$$c_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P. \quad (3.22)$$

A água apresenta o comportamento do calor específico à pressão constante (c_p) incomum quando comparado com outros líquidos: os valores desse parâmetro são em média mais altos e a diferença aumenta conforme a temperatura diminui, como ilustrado na figura (10 b). Pode-se notar também, uma região de mínimo no gráfico a $35^\circ C$ (DEBENEDETTI; STANLEY, 2003).

A compressibilidade é outra função resposta obtível variando os parâmetros do sistema. Tal propriedade está relacionada a diminuição do volume com o aumento da pressão, podendo ser analisada em processos adiabáticos (κ_s , equação 3.23) ou isotérmicos (κ_T , equação 3.24). Na água, assim como c_p , a compressibilidade isotérmica também apresenta comportamento diferente dos líquidos comuns: seus valores são em média duas vezes maiores do que a maioria dos fluidos. Com uma região de mínimo aos $46^\circ C$, os valores da compressibilidade isotérmica tendem a aumentar para temperaturas menores (figura 10a) (STANLEY et al., 2007).

$$\kappa_s = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_s. \quad (3.23)$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T. \quad (3.24)$$

O coeficiente de expansão térmica é outra importante função de resposta termodinâmica que traz informações relevantes sobre o sistema. Trata-se de uma propriedade obtida através da análise da variação do volume com a alteração da temperatura em um processo isobárico (equação 3.25). O comportamento normal de fluidos típicos estão relacionados com coeficientes de expansão térmica positivos, ou seja, a tendência desses fluidos

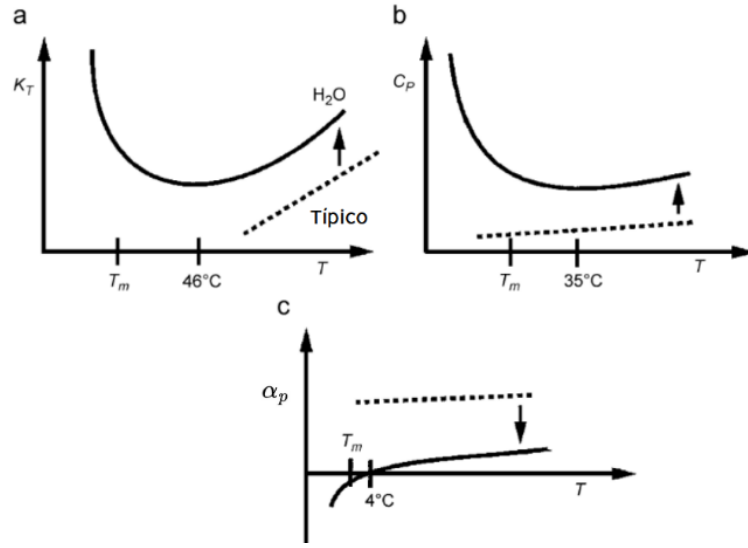


Figura 10 – Comportamento das propriedades termodinâmicas de respostas da água e de substâncias comuns (STANLEY et al., 2007).

é expandir com o aumento da temperatura; porém, um fluido composto por moléculas de H_2O apresenta valores negativos desse coeficiente para temperaturas menores que $4^\circ C$ (figura 10c) (OLIVEIRA, 2005).

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (3.25)$$

Uma forma de obter propriedades de resposta a partir dos resultados das simulações envolve analisar as flutuações de grandezas (ALLEN; TILDESLEY, 2017), por exemplo, a flutuação da entalpia (H) instantânea nos fornece informações sobre o calor específico à pressão constante (c_p), conforme a equação (3.27); as flutuações no volume do sistema fornecem informações sobre a compressibilidade isotérmica (equação 3.26) e as variações combinadas de entalpia e volume nos fornecem informações sobre o coeficiente de expansão térmica (equação 3.28).

$$\langle \delta V^2 \rangle_{NPT} = V K_B T \beta_T. \quad (3.26)$$

$$\langle \delta H^2 \rangle_{NPT} = K_B T^2 c_p. \quad (3.27)$$

$$\langle \delta V \delta H \rangle_{NPT} = K_B T^2 V \alpha_p. \quad (3.28)$$

3.3.4 Entropia de excesso e cumulante da entropia de excesso

A entropia de excesso (S_{ex}) é uma quantidade que compara a diferença entre a entropia de um gás ideal com a entropia de um fluido real (equação 3.29), servindo como uma conexão entre efeitos termodinâmicos e estruturais. Tal parâmetro mede a entropia que o sistema deixa de possuir devido às interações e correlações entre os componentes de um fluido; as partículas do gás ideal não interagem, dessa forma possuem mais microestados acessíveis, resultando em uma maior entropia (BARANYAI; EVANS, 1989; BORDIN; KROTT, 2023).

A entropia de excesso pode ser usada para identificar regiões anômalas, uma vez que, S_{ex} para fluidos comuns está sempre diminuindo com o aumento da densidade a uma temperatura constante e, em fluidos anômalos, é possível identificar regiões onde S_{ex} cresce com o aumento da densidade isotermicamente (VILASECA; FRANZESE, 2010; ERRINGTON; TRUSKETT; MITTAL, 2006). S_{ex} pode ser calculada pela soma entre os termos de pares de partículas, de tripletos e assim por diante (equação 3.30); porém a maior contribuição é proveniente do termo de pares, entre 85% a 95% para sistemas Lennard-Jones (CHAKRABORTY; CHAKRAVARTY, 2006; BORDIN; KROTT, 2023) e pode ser calculada a partir da função de distribuição radial (3.31).

$$S_{ex} = S_{real} - S_{ideal}. \quad (3.29)$$

$$S_{ex} = S_2 + S_3 + S_4 + (\dots). \quad (3.30)$$

$$S_2 = -2\pi\rho \int_0^\infty [g(r)\ln(g(r)) - g(r) + 1]r^2 dr. \quad (3.31)$$

Alterando o limite superior da equação (3.31) para uma integração limitada a uma distância r , é possível obter informações sobre a ordem estrutural do sistema a distâncias menores do que r ; a entropia de ordem cumulativa de dois corpos (equação 3.32) é uma ferramenta importante para compreender como as camadas de coordenação se comportam (CARDOSO et al., 2021; KREKELBERG et al., 2007; KLUMOV; KHRAPAK, 2020).

$$C_{s2} = -2\pi\rho \int_0^r [g(r)\ln(g(r)) - g(r) + 1]r^2 dr. \quad (3.32)$$

3.3.5 Parâmetro de ordem translacional e orientacional

Além do uso da entropia de excesso e do cumulante de entropia de excesso, a organização estrutural dos componentes do sistema pode ser medida mediante os seguintes parâmetros: um parâmetro de ordem translacional (τ) e outro de ordem orientacional

(q_i) . O parâmetro de ordem translacional quantifica a propensão de pares de moléculas adotarem distâncias preferenciais e pode ser calculado pela equação (3.33), onde $\xi = r\rho^{1/3}$ é um termo de distância em unidades adimensionais, sendo ρ a densidade numérica, ξ_c representa o raio de corte e g a função de correlação de pares. O parâmetro τ possui valores altos quando analisado em sistemas sólidos e, quando analisado para o gás ideal, se torna nulo devido à função de distribuição radial para o gás ideal ser normalizada (SHELL; DEBENEDETTI; PANAGIOTOPOULOS, 2002; ERRINGTON; DEBENEDETTI, 2001).

$$\tau = \frac{1}{\xi_c} \int_0^{\xi_c} |g(\xi) - 1| d\xi. \quad (3.33)$$

O parâmetro de ordem orientacional (q_i) calcula a tendência das partículas mais próximas de uma molécula central assumirem um arranjo preferencial, formando assim um arranjo local. Os valores de q_i são definidos para cada conjunto de partículas, portanto é possível observar uma distribuição dos valores do parâmetro. Esse parâmetro assume valores entre 0 e 1, onde o valor 1 indica que todas as partículas estão orientadas na mesma direção e o valor 0 que todas estão orientadas aleatoriamente (SHELL; DEBENEDETTI; PANAGIOTOPOULOS, 2002).

O cálculo de q_i (equação 3.34) é feito a partir de funções harmônicas esféricas, que indicam as orientações das partículas vizinhas da partícula tomada como referência (TRUSKETT; TORQUATO; DEBENEDETTI, 2000; OLIVEIRA et al., 2006a), onde N_b é o número de vizinhos, Y_{lm} são os harmônicos esféricos com ordem l e $\vec{r}_{ij}$ a distância entre pares de partículas. Existem outras formas de obter o parâmetro de ordem orientacional de um sistema, a depender do tipo de análise desejada como, por exemplo, um cálculo voltado para a análise de estruturas tetraédricas (CHAU; HARDWICK, 1998).

$$q_l(i) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l |q_{lm}|^2}. \quad (3.34)$$

$$q_{lm}(i) = \sqrt{\frac{1}{N_b} \sum_{j=1}^{N_b} Y_{lm}(\theta(\vec{r}_{ij}), \phi(\vec{r}_{ij}))}. \quad (3.35)$$

4 Metodologia

É possível representar a natureza de diversas formas, sendo normal dentro dos estudos científicos o uso de simplificações para tornar as investigações possíveis. Dentro de simulações de dinâmica molecular existem formas diversas de representar átomos e moléculas que vão desde representações detalhadas até aproximações grosseiras. Quando o grau da resolução do sistema é alterado, a escala temporal precisa acompanhar essa mudança, afinal, diferentes fenômenos na natureza acontecem com diferentes escalas de tempo (MÜLLER-PLATHE, 2002).

Sistemas tipo água podem ser estudados a partir de representações menos detalhadas - quando se deseja analisar propriedades que não precisam necessariamente de determinados detalhes. Acredita-se que as anomalias presentes na água estão associadas à construção e destruição das ligações de hidrogênio devido à competição entre as estruturas formadas com densidades diferentes, então, como diminuir a resolução de uma simulação em que se deseja estudar esses fenômenos? Dado que a competição entre estruturas acontece entre os segundos vizinhos, como ilustrado na figura (8), é possível relacionar esse comportamento com uma competição entre duas distâncias preferenciais para um potencial intermolecular com simetria esférica (TORRES et al., 2011).

Os potenciais de núcleo amolecido (Core-Softened: CS) foram desenvolvidos visando a obtenção de um potencial de par isotrópico simples, capaz de apresentar o comportamento peculiar como o de sistemas tipo-água (OLIVEIRA et al., 2006b). As interações de núcleo amolecido CS possuem uma cauda atrativa a longas distâncias e um ombro repulsivo a uma distância menor, a profundidade do poço potencial próximo ao ombro repulsivo pode moderar a estabilidade do sistema em relação ao comportamento crítico, permitindo a análise desses fenômenos em diferentes pressões e temperaturas (HEMMER; STELL, 1970).

As anomalias não estão restritas a sistemas compostos por água (SAUER; BORST, 1967; TSUCHIYA, 1991; SHARMA; CHAKRABORTY; CHAKRAVARTY, 2006), desta forma, é possível estudar líquidos anômalos diversos utilizando potenciais CS. Sistemas compostos por polímeros são governados por interações anisotrópicas, no entanto, a descrição utilizando potenciais isotrópicos que representam polímeros como esferas já se mostrou eficiente (ASAI; CACCIUTO; KUMAR, 2015). Propriedades fundamentais de nanopartículas enxertadas com polímeros podem ser exploradas a um baixo custo computacional utilizando uma combinação de um modelo Coarse-grained com potencial Core-Softened, como anomalias dinâmicas, termodinâmicas e estruturais (LAFITTE; KUMAR; PANAGIOTOPOULOS, 2014).

Com o propósito de investigar as propriedades de um sistema composto de nanopartículas enxertadas com polímeros em 3 dimensões, estudamos os diagramas de fase e as funções resposta de um sistema já simulado em 2 dimensões (MARQUES et al., 2020). O conjunto em questão aproxima grupos de átomos para esferas, diminuindo a resolução em comparação a sistemas atomísticos e permitindo o uso de escalas de tempo maiores.

Em trabalhos que utilizam a dinâmica molecular, é frequente expressar quantidades como temperatura, pressão, densidade e outras em unidades reduzidas adimensionais. A principal vantagem em utilizar unidades reduzidas está relacionada à escala dos resultados, simulações em unidades reais possuem escalas distintas, o que pode dificultar comparações entre sistemas, enquanto em unidades reduzidas, quase todas as quantidades de interesse apresentam resultados da ordem de 10^{-3} até 10^3 (FRENKEL; SMIT, 2002), de modo que um resultado que difere demasiadamente dessa ordem indica algum equívoco na simulação.

A conversão de unidades reduzidas para unidades reais pode ser realizada quando se têm interesse em estimar essa comparação, por exemplo, para unidades reduzidas Lennard-Jones para o argônio, a conversão pode ser feita da seguinte forma (FRENKEL; SMIT, 2002):

Quantidade	Unidades reduzidas	Unidades reais
Temperatura	$T^*=1$	$T=119.8 \text{ K}$
Densidade	$\rho^*=1$	$\rho=1680 \text{ kg/m}^3$
Tempo	$\Delta t=0.005$	$\Delta t=1.09 \cdot 10^{-14} \text{ s}$
Pressão	$P^*=1$	$P=41.9 \text{ MPa}$

Tabela 2: Relação entre unidades reduzidas LJ para o argônio e unidades reais.

Nas simulações analisadas neste trabalho, as quantidades: temperatura, tempo, densidade, pressão e distância são representadas em unidades reduzidas conforme a equação (4.1).

$$\begin{aligned}
 T^* &\equiv \frac{k_B T}{\epsilon_{\text{núcleo}}}, & t^* &\equiv t \left(\frac{\epsilon_{\text{núcleo}}}{m \sigma_{\text{núcleo}}^3} \right)^{1/2}, & \rho^* &\equiv \rho \sigma_{\text{núcleo}}^3, \\
 p^* &\equiv \frac{p \sigma_{\text{núcleo}}^3}{\epsilon_{\text{núcleo}}}, & r^* &\equiv \frac{r}{\sigma_{\text{núcleo}}}.
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

A simulação realizada no seguinte trabalho possui nanopartículas representadas como mostrado na figura (11), uma esfera maior que representa o núcleo com diâmetro $\sigma_{\text{núcleo}}$ e 4 conjuntos de esferas menores com diâmetro σ_{pol} , as quais estão unidas formando uma estrutura que se assemelham a um fio de cabelo e representam os polímeros enxertados. As esferas menores estão unidas por uma ligação harmônica representada na equação 4.2, com $k = 5000$ em unidades reduzidas LJ; as cadeias de polímeros interagem entre si via um potencial Lennard-Jones padrão, com os valores das exponenciais sendo 12 e 6 (LJ

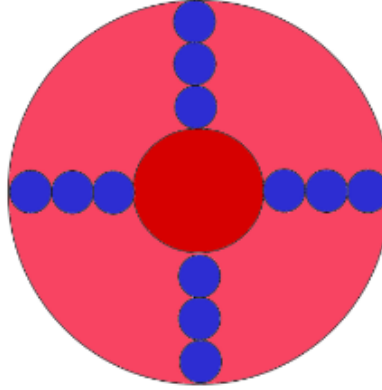


Figura 11 – Ilustração das nanopartículas efetivas, possuindo núcleo central rígido (esfera vermelha) e uma coroa mole (a esfera vermelha mais clara) (MARQUES et al., 2020).

12-6), conforme equação (4.3), onde $r_{corte} = 2.5\sigma_{pol}$ e $\epsilon = \epsilon_{nucleo}/9$. As esferas maiores (núcleo) interagem entre si mediante um potencial de LJ 14 – 7 (eq. 4.4), e as esferas maiores interagem com as cadeias de polímeros através de um potencial LJ 13.5 – 6.5 (Equação 4.5), como descrito por Murilo Sodre e colaboradores (MARQUES et al., 2020).

$$U_{lig}(r_{ij}) = k(r_{ij} - \sigma_{pol})^2. \quad (4.2)$$

$$U_{pp}(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] - U_{lj}(r_{corte}). \quad (4.3)$$

$$U_{nn}(r_{ij}) = 4\epsilon_{nucleo} \left[\left(\frac{\sigma_{nucleo}}{r_{ij}} \right)^{14} - \left(\frac{\sigma_{nucleo}}{r_{ij}} \right)^7 \right] - U_{nn}(r_{corte}). \quad (4.4)$$

$$U_{cp}(r_{ij}) = 4\epsilon_{cp} \left[\left(\frac{\sigma_{cp}}{r_{ij}} \right)^{13.5} - \left(\frac{\sigma_{cp}}{r_{ij}} \right)^{6.5} \right] - U_{cp}(r_{corte}). \quad (4.5)$$

A metodologia de estudo envolve simulações de dinâmica molecular utilizando o LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) (PLIMPTON, 1995). O sistema possui 864 partículas, organizadas através do parâmetro de rede cúbica de face-centrada (fcc) da seguinte forma: 4 átomos na base, 1 no centro e 3 nos centros das faces do cubo.

Mesmo utilizando uma quantidade razoável de partículas, essa quantidade ainda é limitada quando comparada a sistemas reais, visto que um mol de uma substância possui a quantidade de partículas da ordem do número de avogadro: 10^{23} (ATKINS; JONES; LAVERMAN, 2018). Na tentativa de aproximar os resultados da realidade, é comum

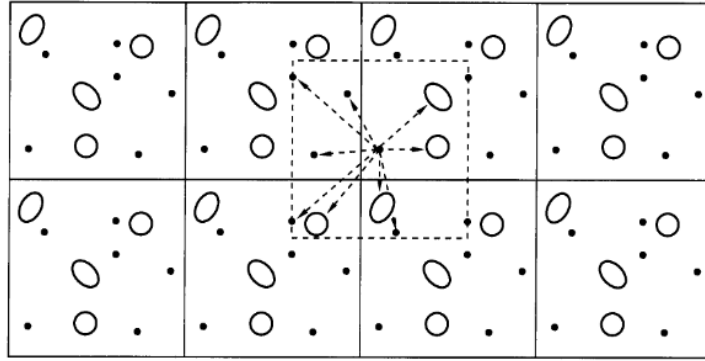


Figura 12 – Representação das condições de contorno periódicas (FRENKEL; SMIT, 2002).

fazer o uso de condições de contorno periódicas nas simulações. Esta técnica consiste em fazer cópias do sistema em questão e reproduzi-lo nas fronteiras que se têm interesse, dessa forma, quando uma partícula encontra um limite da caixa de simulação, ao invés de colidir com a parede, ela sai da caixa e, ao mesmo tempo, outra partícula das caixas copiadas entra por outra fronteira, como mostra a figura (12). Assim, o sistema consegue se comportar como se tivesse um tamanho maior do que realmente tem. No trabalho atual, foram utilizadas condições de contorno periódicas em todas as direções da caixa simulada.

O passo temporal utilizado foi de $\delta t=0.001$ e foram necessários $5 \cdot 10^5$ para equilibrar o sistema inicialmente no ensemble microcanônico (NVE), porém, conforme a pressão foi acrescida, mais passos foram necessários para a equilibração. A análise da situação de equilíbrio do sistema foi feita através da análise dos gráficos de energia potencial e cinética em relação ao passo temporal (Figura 13) e também através da análise dos arquivos de trajetória, que permitem visualizar o comportamento do sistema com o uso de programas auxiliares, como o VMD (Visual Molecular Dynamics) e o OVITO (Open Visualization Tool). Após garantir o equilíbrio, os resultados foram obtidos a partir de médias de uma simulação com $2 \cdot 10^6$ passos temporais no ensemble isobárico-isotérmico, onde a pressão foi mantida fixa através do barostato de Nose-Hoover (HOOVER, 1985).

A interação tratada aqui dispõe de um ombro repulsivo na primeira escala de comprimento e uma calda atrativa para distâncias maiores:

$$U(r_{ij}) = 4\epsilon_{nucleo} \left[\left(\frac{\sigma_{nucleo}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{nucleo}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_{j=1}^3 h_j \exp \left[- \left(\frac{r_{ij} - c_j}{w_j} \right)^2 \right], \quad (4.6)$$

onde $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ representa a distância entre duas partículas i e j . O potencial é representado na figura (14) em um gráfico que mede a energia potencial em relação à distância. O raio de corte atribuído para a interação potencial na simulação foi de 3.0σ , esse raio define uma distância máxima que uma partícula consegue interagir com outra. Os parâmetros da equação (4.6) são descritos na Tabela 3.

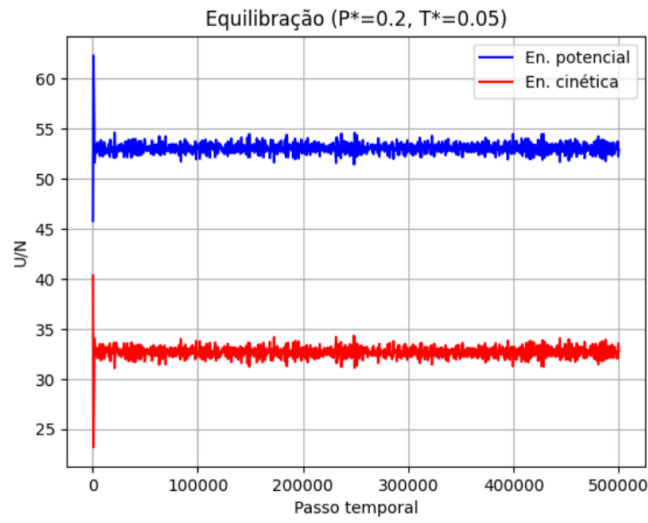


Figura 13 – Análise da energia potencial e cinética versus o passo temporal realizada no ensemble microcanônico.

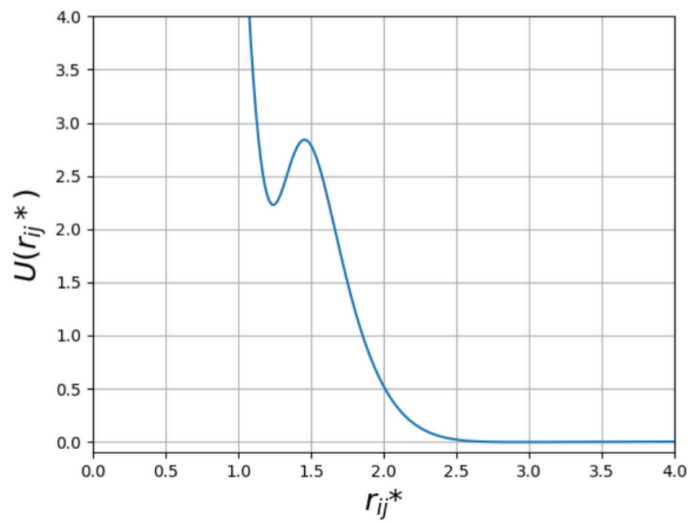


Figura 14 – Potencial para partículas enxertadas com polímeros em relação a separação entre dois núcleos.

Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
h_1	2.1895	w_2	0.7197
c_1	0.8199	h_3	-3.8685
w_1	0.042	c_3	1.1684
h_2	9.624	w_3	0.2400
c_2	0.7947		

Tabela 3: Parâmetros utilizados no cálculo do potencial em unidades reduzidas (MARQUES et al., 2020).

A estrutura do sistema foi descrita através da função de distribuição radial (RDF),

esta função mapeia a densidade local das partículas ao redor de uma partícula escolhida aleatoriamente em relação à distância (KIRKWOOD, 1935). Para longas distâncias, a RDF de fluidos tende à normalização, ou seja, a densidade local tende a ser a densidade média de partículas do sistema (MADEIRA; VITIELLO, 2013). Estados da matéria diferentes possuem diferentes tipos de RDF; sólidos são caracterizados por picos geralmente simétricos, enquanto fluidos possuem alguns picos iniciais e depois a $g(r)$ propende a normalização e a relação entre o primeiro e segundo pico pode indicar se há ou não competição entre escalas de comprimento.

O comportamento de difusão do sistema foi analisado através do deslocamento médio quadrado (MSD) (GERSTNER, 2012), que foi modelado por Einstein como uma função linear do tempo da seguinte forma:

$$\langle (\vec{r} - \vec{r}_0)^2 \rangle = 2dD\Delta t, \quad (4.7)$$

onde d é o número de dimensões e D o coeficiente de difusão. A medida do MSD é obtida diretamente das simulações, permitindo a obtenção do coeficiente D para o sistema e consequentemente a identificação de anomalias dinâmicas.

5 Resultados

Com o intuito de verificar a existência de anomalias termodinâmicas, dinâmicas e estruturais em um sistema semelhante à água, composto por nanopartículas enxertadas com polímeros, que utiliza modelo Coarse-grained (CG) como representação das partículas e um potencial do tipo caroço amolecido (figura 14), simulações foram realizadas, utilizando um sistema com 864 partículas em uma caixa com condições de contorno periódicas no ensemble isobárico-isotérmico. Médias de propriedades de interesse como a densidade, temperatura, pressão e outras foram obtidas e os resultados e discussões compõem as seções a seguir.

5.1 Função de distribuição radial

Em simulações de dinâmica molecular que utilizam o modelo CG, anomalias tipo água podem ser observadas quando o potencial utilizado apresenta competição entre escalas de comprimento. A função de distribuição radial é capaz de descrever como as partículas se comportam em um sistema e serve como parâmetro para verificar se há no sistema uma distância preferencial entre as partículas. Em trabalhos anteriores a relação entre essa competição e o surgimento de anomalias já foi verificada (VILASECA; FRANZESE, 2011; GALLO et al., 2016).

Para averiguar se esse fenômeno ocorre no sistema simulado neste trabalho, dados da RDF foram produzidos para tal análise (Figura 15). É possível notar uma competição entre escalas de comprimento para as temperaturas iniciais, com pressões entre 0.10 e 0.80. Para temperaturas elevadas a competição chegou até a pressão 1.00. Pressões altas não apresentaram essa competição, o que corrobora trabalhos anteriores que demonstram que potenciais competitivos apresentam maior concentração de partículas na segunda escala de comprimento (segundo pico da $g(r)$, r_2) para pressões baixas e com o aumento da pressão as partículas tendem a concentrar-se na primeira escala de distância (primeiro pico da $g(r)$, r_1). A competição entre escalas de comprimento pode ser descrita através da equação (5.1), que analisa como a alteração da densidade altera as regiões r_1 e r_2 . A competição é verificada para o caso em que $\Pi_{r_1 r_2} < 0$, apresentando uma correlação negativa (VILASECA; FRANZESE, 2010; TORRES; JUNIOR; BARBOSA, 2013; MARQUES et al., 2020).

$$\Pi_{12} = \left. \frac{\partial g(r)}{\partial \rho} \right|_{r_1} \times \left. \frac{\partial g(r)}{\partial \rho} \right|_{r_2}. \quad (5.1)$$

Em simulações que utilizam modelos realistas, o primeiro pico da $g(r)$ é ocupado

mesmo com pressões baixas, devido à ligação entre as moléculas de água ou outras. Com o aumento da pressão em sistemas realistas, uma molécula adicional de água é inserida na composição das ligações. A ausência ou quase ausência do primeiro pico no RDF para sistemas com menor resolução regido por um potencial de núcleo amolecido em baixas pressões é resultado da incapacidade das moléculas ultrapassarem o primeiro grau repulsivo do potencial e o aumento da concentração de partículas na primeira escala de distância, com o aumento da pressão, representa um fenômeno semelhante à penetração de moléculas adicionais em sistemas realistas (KREKELBERG et al., 2008).

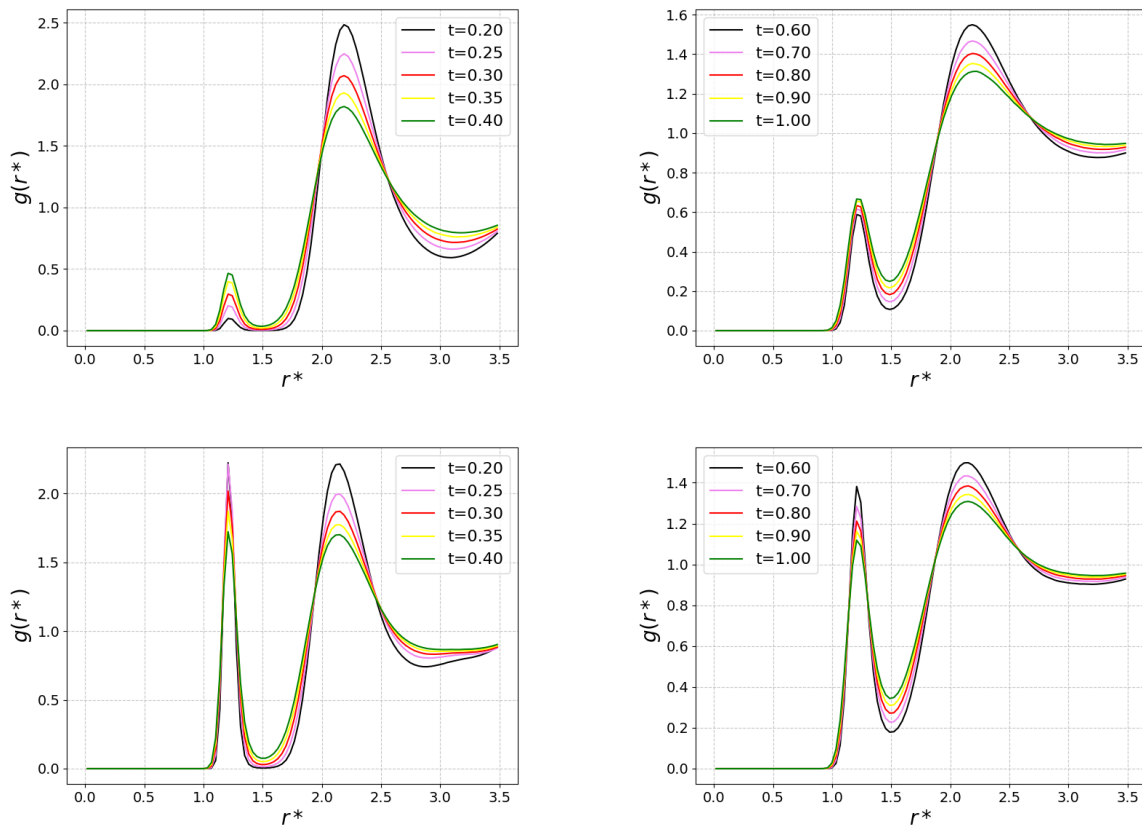


Figura 15 – Gráficos da Função de Distribuição Radial. Os gráficos superiores se referem à pressão 0.40 e os gráficos inferiores à pressão 0.80.

5.2 Temperatura de máxima densidade

O diagrama de fases $T^* \times \rho^*$, apresentado na figura (16), mostra o início e o fim da curva de densidade máxima (TMD). Os pontos da TMD deslocados do ponto com temperatura mais baixa caracterizam uma anomalia termodinâmica associada à água e a sistemas semelhantes à água, característica também de potenciais com competição entre escalas de comprimento (TORRES et al., 2011).

O início da TMD em torno da pressão reduzida 0.80 marca a inversão da concentração de partículas; o segundo pico deixa de ser o maior e o primeiro pico passa a dominar o acúmulo de partículas na função de distribuição radial. Em todos os pontos da TMD a primeira escala de distância possui valores maiores de $g(r)$ devido ao aumento da pressão.

A temperatura de máxima densidade se estende até pressões altas, próximo à $P^* = 6.00$. Os valores de ρ^* percorrem valores entre 0.07 e 0.20, um sistema semelhante simulado em duas dimensões encontrou uma extensão de densidades que apresenta TMD semelhante (MARQUES et al., 2020), porém com valores mais elevados que vão de 0.25 até 0.40. Outro sistema que estudou as anomalias semelhantes à água em 2 dimensões utilizando um sistema que representa as partículas como discos e utiliza um potencial de núcleo suavizado encontrou uma TMD entre valores de densidade entre 0.50 e 0.80 (BORDIN; BARBOSA, 2018). A diferença pode estar relacionada com o aumento do volume da caixa de simulação devido a adição de uma terceira dimensão sem a alteração significativa do número de partículas. Outro trabalho que utiliza o modelo CG com um potencial de núcleo amolecido em 3 dimensões encontrou valores relativamente baixos para a densidade, entre 0.10 e 0.15 (BORDIN; KROTT, 2023).

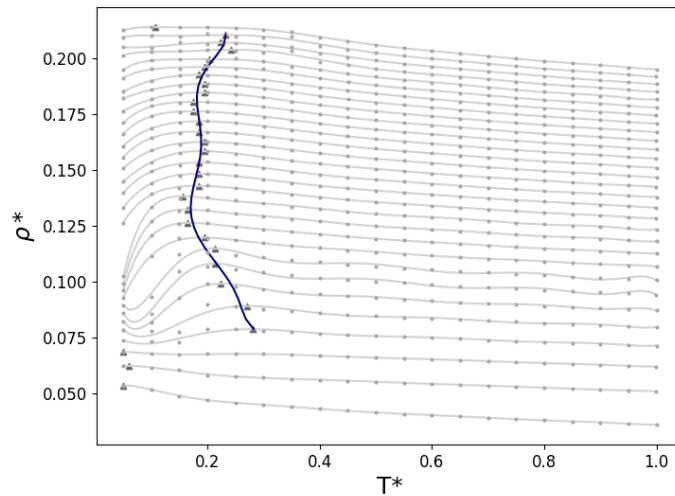


Figura 16 – Comportamento da densidade com a variação da temperatura para pressões entre 0.20 e 6.00. Os triângulos representam os pontos de máximo de cada curva de pressão constante (curvas em cinza claro) e a curva em azul escuro é uma curva ajustada para esses pontos representando a temperatura de máxima densidade.

5.3 Transição de fases e análise das fases

O modelo que descreve um sistema composto por um gás ideal não é capaz de descrever uma transição de fases, pois as partículas são tratadas como pontuais e não interagem; pensando nisso, Van der Waals propôs, em 1881, um modelo onde as partículas

poderiam interagir de forma atrativa em certas distâncias e se repelir no limite de sua superfície (equação 5.2), sendo assim impenetráveis, e também considerou um volume finito para cada partícula. O modelo de Van der Waals descrevia isotermas no diagrama $P^* \times T^*$ que se comportavam de maneira esperada para temperaturas altas, porém, para temperaturas baixas o sistema aumentava ao mesmo tempo os valores de pressão e volume, o que não é comum de se ver (Gráfico à direita da figura 17). Por meio da análise da energia livre de Gibbs (Gráfico à esquerda da figura 17), que é escrita em termos de N , P e T e portanto a energia ideal para analisar uma mudança de fase, é possível notar que a região onde a pressão aumenta com o volume apresenta mais de um valor da energia livre de Gibbs para uma mesma pressão. Considerando que apenas a menor energia livre de Gibbs representa um ponto de equilíbrio estável, podemos dizer que quantitativamente esse modelo está equivocado, porém descreve qualitativamente bem a mudança de fases (SCHROEDER, 1999).

$$\left(P + \frac{aN^2}{V^2}\right)(V - Nb) = NkT, \quad (5.2)$$

onde o termo a representa a intensidade da interação atrativa entre as partículas e o termo b se refere ao volume de cada partícula.

Maxwell propôs que as regiões sob a curva, região entre os pontos 6-5-4-3-2 no gráfico $P \times V$ na figura (17), deveriam ter a mesma área, de forma que uma integral entre os pontos 2 e 6 deveria ser nula (equação 5.3). Dessa forma, durante uma transição de fases, o sistema apresenta um salto nos valores de densidade e volume para uma mesma pressão, considerando que os pontos 3, 4 e 5 não minimizam a energia livre de Gibbs. Com isso, a maneira correta de representar a transição de fase no diagrama $P \times V$ seria por uma reta entre os pontos que minimizam a energia livre de Gibbs (CALLEN, 1960).

$$0 = \int_{loop} dG = \int_{loop} \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP = \int_{loop} V dP. \quad (5.3)$$

No trabalho atual, para temperaturas entre 0.02 e 0.20, é possível notar uma transição de fase de primeira ordem de acordo com a construção de Maxwell, observando o comportamento dos gráficos da densidade em relação à pressão e do volume em relação à pressão (figura 18). O comportamento normal para uma isoterma seria crescer com o aumento da densidade e da pressão, porém devido à transição de fase, ocorre uma mudança abrupta nos valores da densidade e nos valores de volume, descrevendo uma reta em meio a curva de temperatura constante.

O comportamento do volume também pode trazer informações sobre a transição de fase, considerando que sistemas tipo água se expandem ao congelar, ou seja, ao aumentarmos a temperatura durante uma simulação devemos notar uma diminuição no

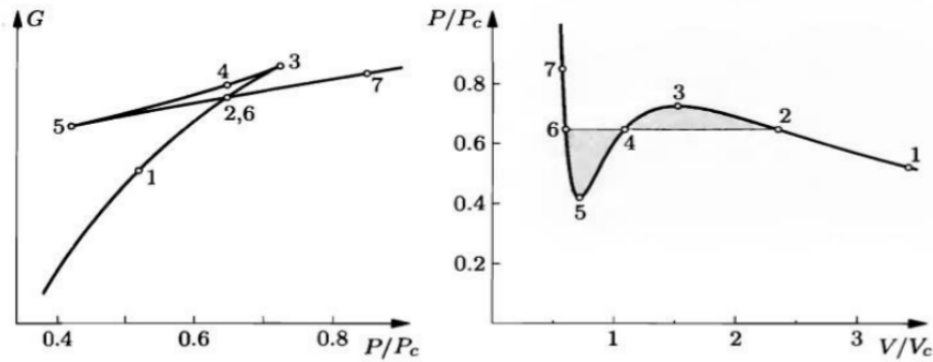


Figura 17 – À esquerda temos o comportamento da energia livre de Gibbs para uma transição de fase, é possível notar um comportamento de laço no gráfico. À direita temos o diagrama $P \times V$, a linha mais escura representa a descrição de Van Der Waals para a transição de fase e a linha reta entre os pontos 2 e 6, a construção de Maxwell (SCHROEDER, 1999)

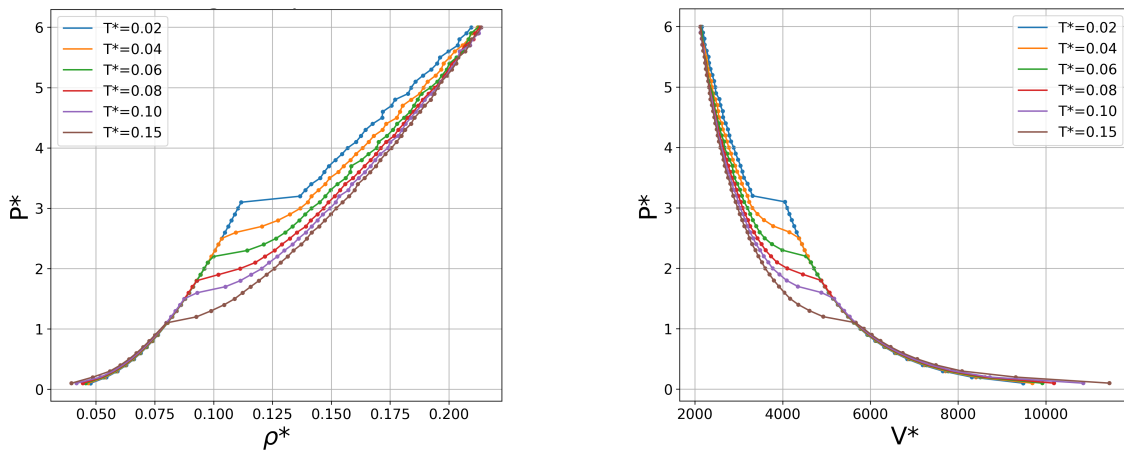


Figura 18 – Comportamento da densidade e do volume em relação à pressão, para diferentes temperaturas.

volume nessas regiões de transição, como observado em trabalhos anteriores com polímeros (SOMMER; LUO, 2010; MEYER; MÜLLER-PLATHE, 2001; VETTOREL; MEYER, 2006) e conforme vemos na figura 19.

No diagrama da $P^* \times T^*$ (Figura 21) as regiões sólidas e fluidas são representadas. A construção foi realizada pela análise dos arquivos de trajetória usando os softwares VMD (HUMPHREY; DALKE; SCHULTEN, 1996) e OVITO (STUKOWSKI, 2009). Simulações de dinâmica molecular como esta, estão sujeitas a um fenômeno chamado "efeito gaiola", onde devido a natureza impenetrável das esferas, com o aumento da densidade, as partículas podem ficar presas sem conseguir se mover, mesmo ainda possuindo energia cinética para isso e apresentam um deslocamento médio quadrado que cresce lentamente com o tempo, caracterizando um comportamento sub difusivo (DZUGUTOV, 1996). Dessa forma, regiões com maior densidade podem aparentar um estado sólido quando observados por arquivos

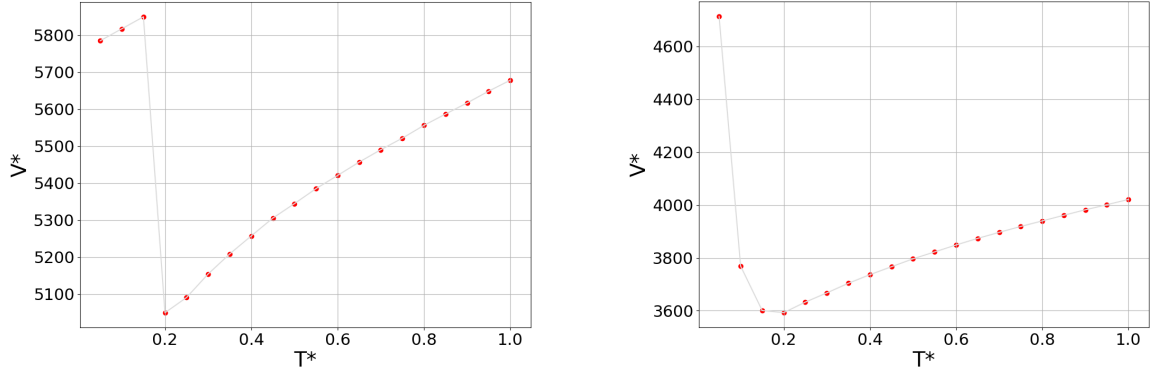


Figura 19 – Comportamento do volume em relação à temperatura para diferentes pressões. À esquerda é apresentado uma região com transição fase sólido-fluido, à direita é apresentado uma região sem transição.

de visualização ou pelo MSD. Os dados obtidos nos gráficos $P^* \times \rho^*$, $P^* \times V^*$, análise do calor específico à pressão constante (c_p) e a compressibilidade isotérmica (β_T), ajudaram a contornar essa questão.

No diagrama $P^* \times T^*$ (Figura 21) foram identificadas 3 tipos de estruturas; Uma estrutura sólida cúbica de face centrada (FCC) (figura 20 à esquerda), um líquido denso com estrutura hexagonal compacta (HCP) (figura 20 à direita) e uma fase líquida tradicional. A transição de fase sólido-líquido fica evidente através do uso de ferramentas que identificam estruturas no OVITO (LARSEN; SCHMIDT; SCHIÖTZ, 2016), corroborando a transição de fases indicada pelos diagramas anteriores (Figura 18). É visível que o incremento da pressão reduz a temperatura de fusão, pois assim como em sistemas compostos por água, a fase líquida é mais densa do que a fase sólida e o aumento da pressão favorece a transição para o líquido com o aumento da densidade do sólido, resultando em uma linha de coexistência de fases com inclinação negativa, conforme descrito pela equação de Clausius-Clapeyron (equação 5.4), onde a mudança de fases do sólido para o líquido faz a entropia do sistema aumentar, enquanto o volume diminui (SCHROEDER, 1999).

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{S_{Liquido} - S_{Sólido}}{V_{Liquido} - V_{Sólido}}. \quad (5.4)$$

O comportamento da entalpia em relação à temperatura para diferentes pressões também foi analisado, é possível notar algumas regiões de mínimo para alguns valores de pressão próximas da curva TMD, em torno da temperatura 0.20 para a maioria dos casos (figura 22).

O calor específico à pressão constante (c_p) é um importante fator de análise de transições de fase, essa função resposta pode ser obtida com as flutuações de entalpia do sistema, como mostrado na equação (3.27) ou derivando a entalpia em relação à temperatura; porém, devido à inclinação negativa nos gráficos de entalpia, alguns valores

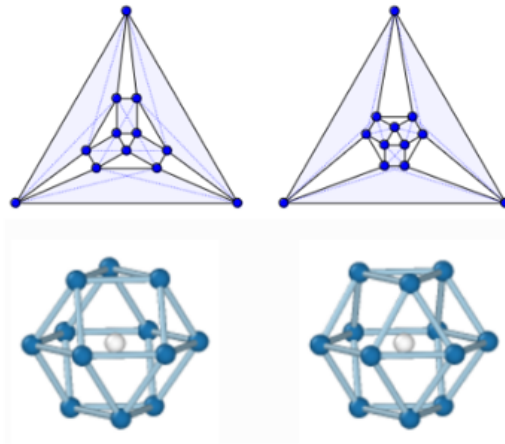


Figura 20 – À esquerda temos a representação do sólido cúbico de face centrada e à direita uma estrutura hexagonal compacta. As representações superiores ilustram as estruturas em tetraedros para mostrar como funciona cada tipo de empacotamento (LARSEN; SCHMIDT; SCHIÖTZ, 2016).

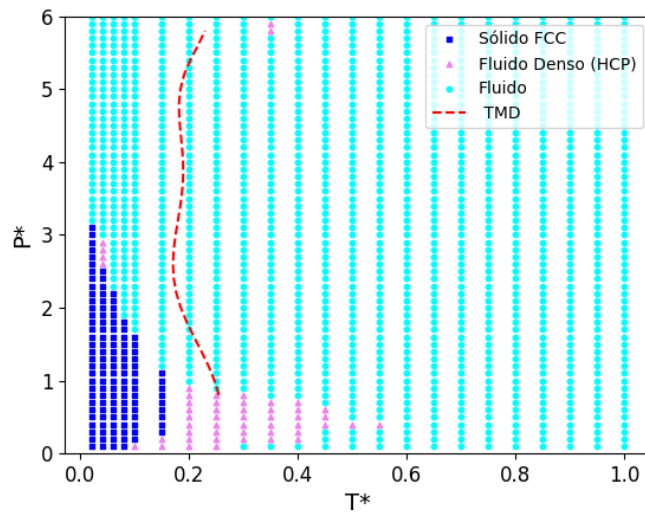


Figura 21 – Comportamento das fases do sistema para combinações entre pressão e temperatura. As marcações em azul-claro representam a fase sólida, enquanto as marcações em azul escura representam a fase líquida e regiões em laranjas representam um fluido denso. A TMD é apresentada como a curva vermelha pontilhada.

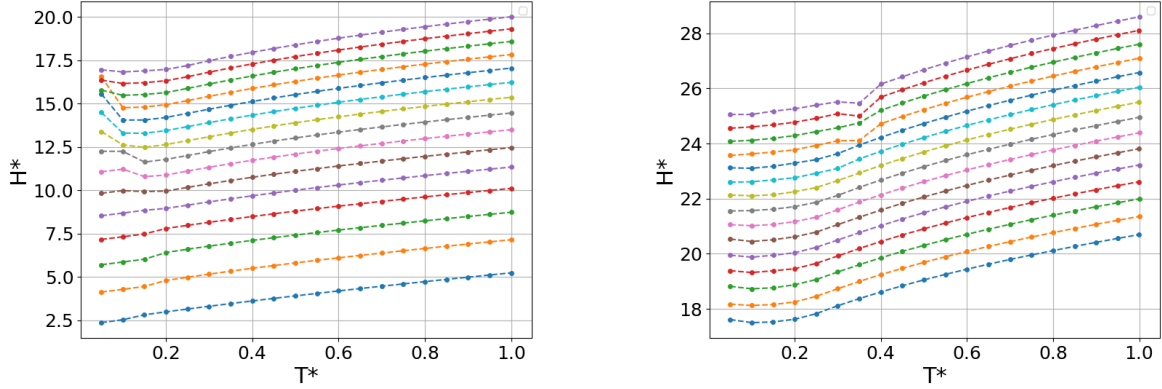


Figura 22 – Comportamento da entalpia em relação à temperatura para diferentes pressões.

de c_p podem ser apresentados com valores negativos. Os gráficos mostrados a seguir (Figura 23) foram obtidos através da flutuação da entalpia (equação 3.27). Para as temperaturas iniciais o comportamento apresenta picos pronunciados, indicando uma transição de fase de primeira ordem até as proximidades da temperatura 0.20. Para temperaturas maiores, não é possível ver picos bem pronunciados.

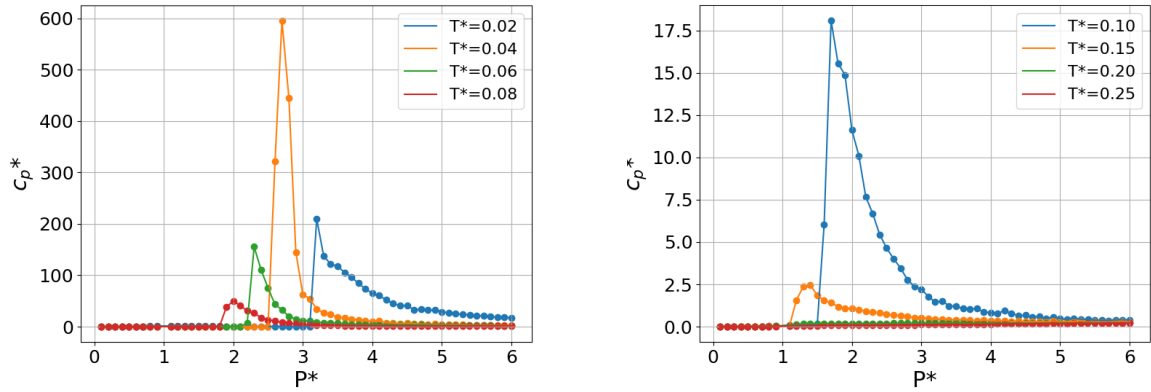


Figura 23 – Comportamento de c_p em relação a pressão para diferentes temperaturas.

O comportamento do coeficiente de expansão térmica (α_p) foi calculado a partir do método das flutuações (equação 3.28); essa função resposta apresentou comportamento decrescente para as primeiras pressões, porém com valores apenas positivos, indicando que o aumento da temperatura resulta em uma expansão do sistema, como esperado de fluidos comuns. Para pressões a partir da 0.70, início da TMD, para temperaturas anteriores à TMD, o coeficiente de expansão térmica apresentou valores negativos, característico de fluidos anômalos, indicando uma compressão do sistema com o aumento da temperatura. Valores tendendo a zero foram encontrados para as temperaturas de TMD, $T_{TMD}^*=0.20$ para a maioria dos casos; para temperaturas superiores, o fluido volta a se comportar normalmente, expandindo com o aquecimento (figura 24).

O coeficiente de compressibilidade isotérmica (β_T) apresentou uma tendência decrescente com o aumento da temperatura, comportamento comum para fluidos. É

possível notar regiões de máximo para as primeiras temperaturas, que estão relacionadas com a transição de fase sólido-líquido. Com o aumento da pressão os valores de β_T diminuem, pois conforme a pressão aumenta as partículas estão mais próximas e mais organizadas, fazendo a compressão se tornar mais difícil (figura 25).

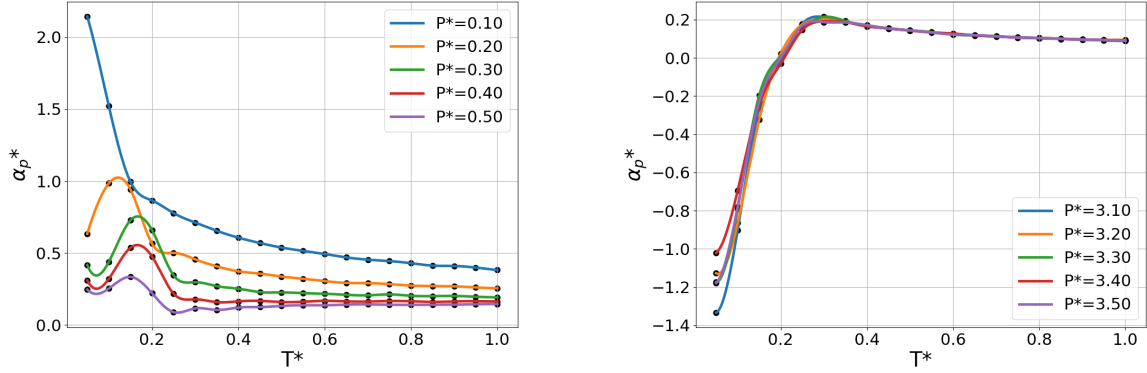


Figura 24 – Comportamento do coeficiente de expansão térmica em relação à temperatura para diferentes pressões.

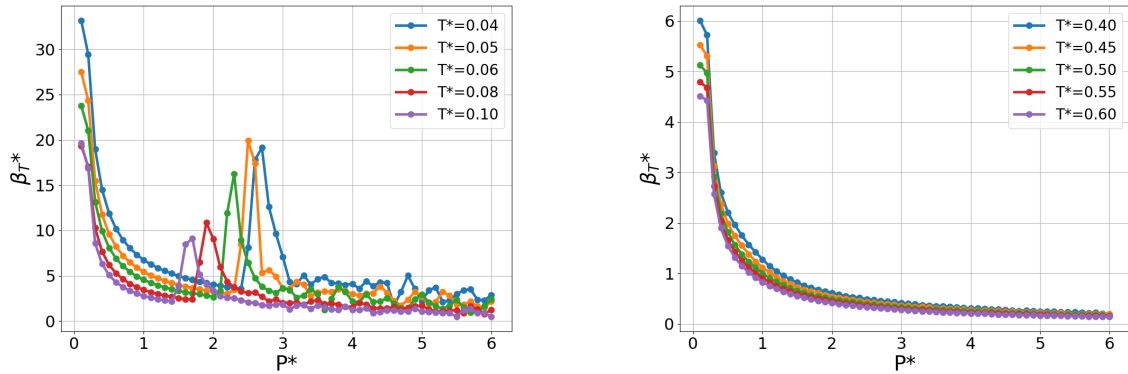


Figura 25 – Comportamento de β_T em relação à temperatura para diferentes pressões.

5.4 Anomalias estruturais e dinâmicas

A entropia de excesso (equação 3.31) é uma quantidade com valores negativos e sua tendência normal é ficar mais negativa com o aumento da pressão (BORDIN; KROTT, 2023). A partir dos gráficos (figura 26) é possível verificar uma região onde a entropia de excesso diminui com o aumento da pressão. Esse comportamento anormal foi verificado para as temperaturas reduzidas iniciais entre 0.02 e 0.25, próximo à transição de fase. Essa região com comportamento atípico da entropia de excesso pode estar relacionada com anomalias de caráter estrutural no sistema e também com comportamentos incomuns devido à transição de fase sólido líquido.

O cumulante de entropia (equação 3.32) foi utilizado para observar o comportamento das escalas de coordenação do sistema, esse parâmetro que deve aumentar com o aumento da pressão/densidade, apresentou comportamento anormal em regiões próximas às regiões de transição de fase e regiões de líquidos com altas densidades para as camadas de coordenação mais distantes. É comum que, em uma transição de fase de um sólido para um líquido, o sistema apresente uma maior desordem; porém foram observadas regiões onde para uma mesma fase, o aumento da pressão resultou em uma maior desordem das partículas do sistema entre as isotermas 0.02 e 0.35 (figura 27).

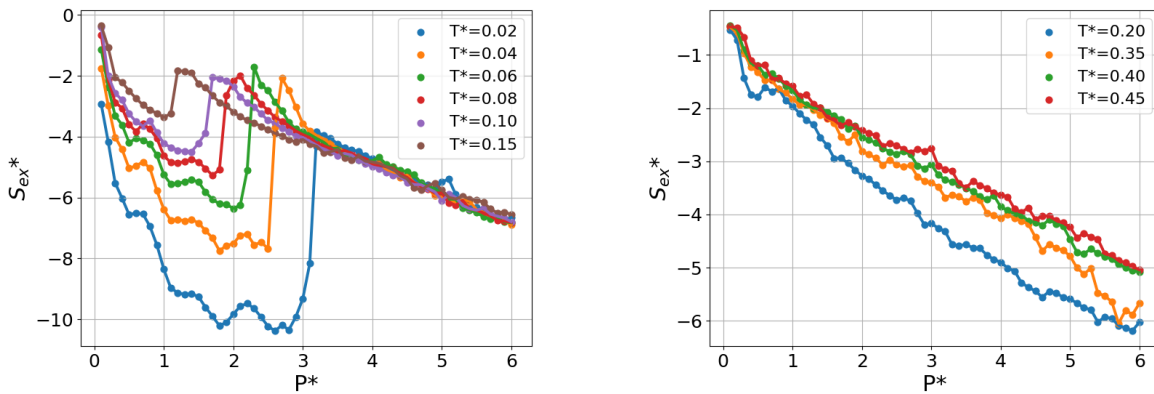


Figura 26 – Comportamento da entropia de excesso em relação à pressão para diferentes temperaturas.

O parâmetro de ordem translacional (equação 3.33) apresentou anomalias em todas as isotermas simuladas, em diferentes valores de pressão. Esse parâmetro identificou a transição de fase de primeira ordem para as menores temperaturas na imagem à esquerda da figura (28), com valores altos para a fase sólida, como esperado, seguido de uma diminuição na região de transição de fase, seguido de uma região de crescimento conforme a pressão é acrescida na fase líquida. Na figura (28) à direita, são representadas isotermas com valores mais elevados que não passam por uma transição de fases; com isso, o comportamento esperado para um fluido normal seria o aumento dos valores de τ com o aumento da pressão, porém o gráfico apresenta uma região nas primeiras pressões onde o aumento da pressão reduz os valores do parâmetro, caracterizando assim uma região de anomalia estrutural.

O parâmetro de ordem orientacional é uma métrica usada para aferir o grau de alinhamento direcional dos componentes do sistema, capaz de medir valores entre 0 e 1, onde o valor 1 indica que as partículas estão completamente alinhadas e o valor 0 indica que as partículas estão dispostas de forma totalmente aleatória. É esperado que os valores desse parâmetro sejam maiores na fase sólida, conforme a figura (29), e que diminuam na fase líquida. Anomalias neste parâmetro podem ser verificadas se os valores apresentarem regiões de máximo, conforme observado em trabalhos anteriores (BORDIN; KROTT, 2023; OLIVEIRA et al., 2006a), porém não observamos comportamentos anormais nos

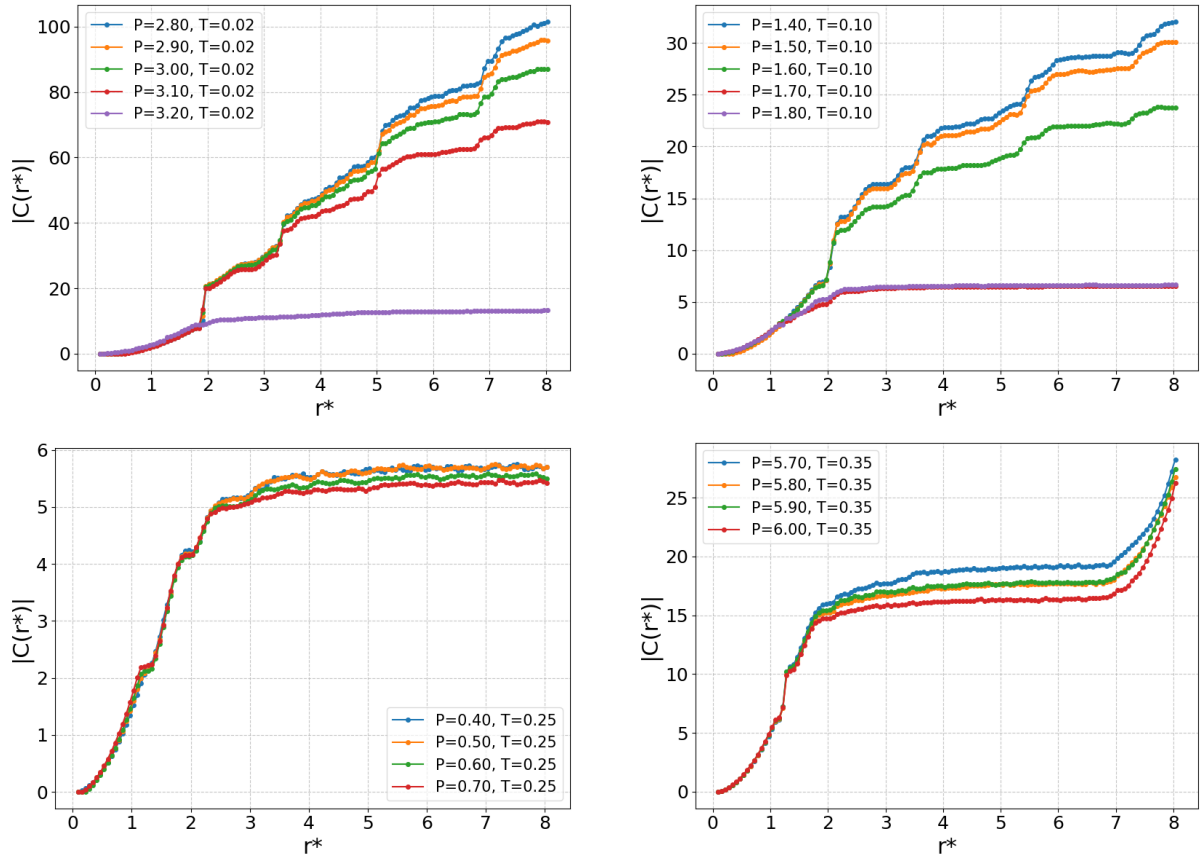


Figura 27 – Comportamento anômalo do cumulante de entropia para diferentes valores de pressão e temperatura.

gráficos para regiões que estão na mesma fase. A fase hexagonal compacta encontrada apresenta valores para o parâmetro de ordem orientacional próximos de 0.25, valor próximo ao encontrado Fujiwara e colaboradores (FUJIWARA et al., 2011) em um trabalho onde analisaram a automontagem em sistemas com partículas anfífilas.

O coeficiente de difusão é capaz de medir o grau de liberdade das partículas, identificando regiões onde as partículas se movimentam mais ou menos e pode ser obtido a partir da equação (4.7). O comportamento normal para esse coeficiente é diminuir com o aumento da pressão, já que sistemas comuns tendem a se organizar nesses casos. Uma anomalia de difusão foi identificada para regiões de fluido de alta densidade próximo à região de transição de fase, onde, com o aumento da pressão, as partículas passam a se mover mais do que para pressões menores, conforme a figura (30).

A hierarquia das anomalias para o sistema simulado apresentou uma sequência diferente do que é visto para a água, porém a quebra desse padrão já foi observado em sistemas compostos por sílica, misturas de flúor e berílio ou simulações com potenciais multi-escala (NAYAR; CHAKRAVARTY, 2013; SHELL; DEBENEDETTI; PANAGIOTOPOULOS, 2002; JABES; AGARWAL; CHAKRAVARTY, 2010; OGRIN; URBIC, 2023).

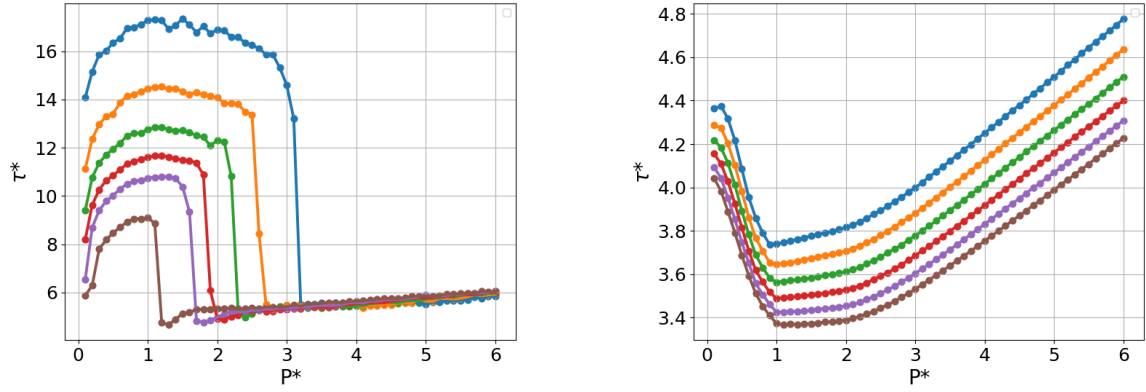


Figura 28 – Comportamento do parâmetro de ordem translacional em relação à pressão para diferentes temperaturas. À esquerda temperatura vai de 0.02 até 0.15 de cima para baixo e à direita as curvas começam na temperatura 0.55 e vão até a temperatura 0.80, também de cima para baixo.

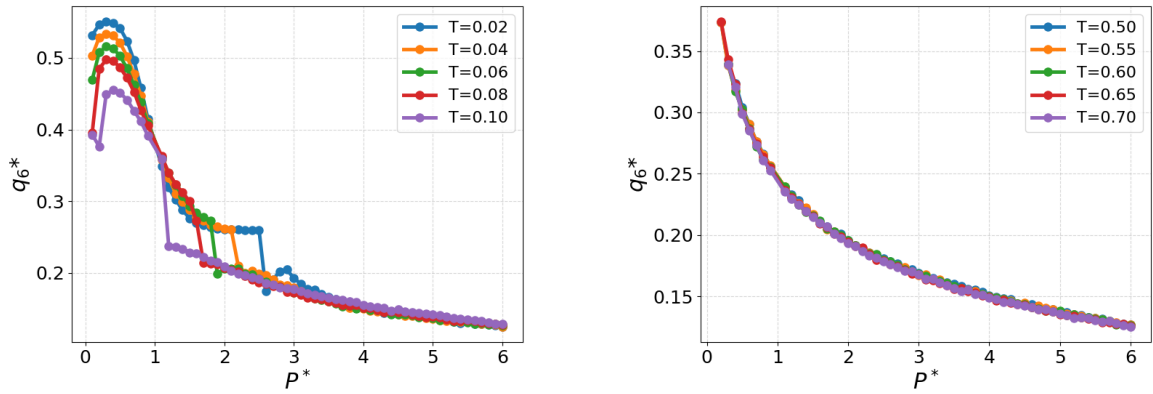


Figura 29 – Comportamento do parâmetro de ordem orientacional em relação à pressão para diferentes temperaturas.

A anomalia dinâmica está dentro da região de anomalia estrutural, como esperado. A temperatura de máxima densidade, no entanto, se estendeu por praticamente todo o diagrama $P^* \times T^*$ (figura 31). O início da anomalia termodinâmica está claramente relacionado com a inversão no domínio entre o primeiro e o segundo pico da $g(r)$ e essa maior concentração na primeira escala de distância é mantida por toda a extensão da curva TMD por conta dos efeitos do aumento da pressão no sistema. Para além da curvatura observada no diagrama $T^* \times \rho^*$ (figura 16), que indica uma densidade máxima do sistema deslocada da menor temperatura, o coeficiente de expansão térmica também indica comportamentos anormais para todos os pontos de máxima densidade, onde o sistema se comprime com o aquecimento e encontra seu valor máximo de compressão justamente nos pontos de TMD. Outro fator relevante a ser considerado para esse comportamento peculiar da região de máxima densidade é a influência dos polímeros fixos aderidos na superfície das partículas, pois, ao mesmo tempo que os efeitos de pressão induzem a aproximação entre as partículas, a repulsão proveniente da impenetrabilidade das esferas tende a aumentar, sendo assim

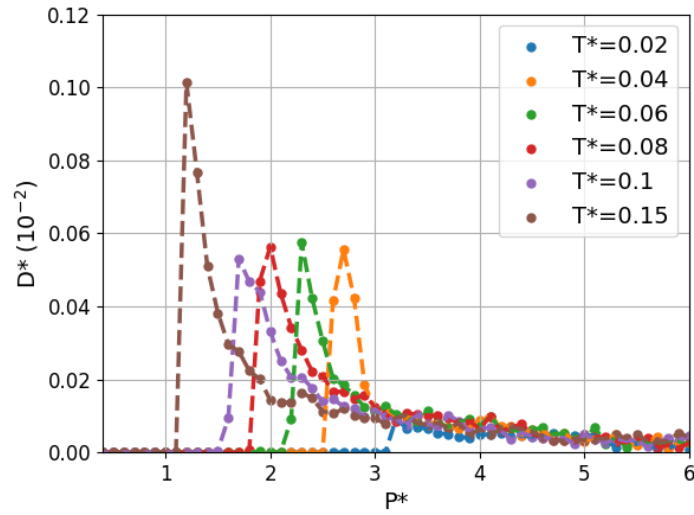


Figura 30 – Comportamento do coeficiente de difusão em relação à pressão para diferentes temperaturas.

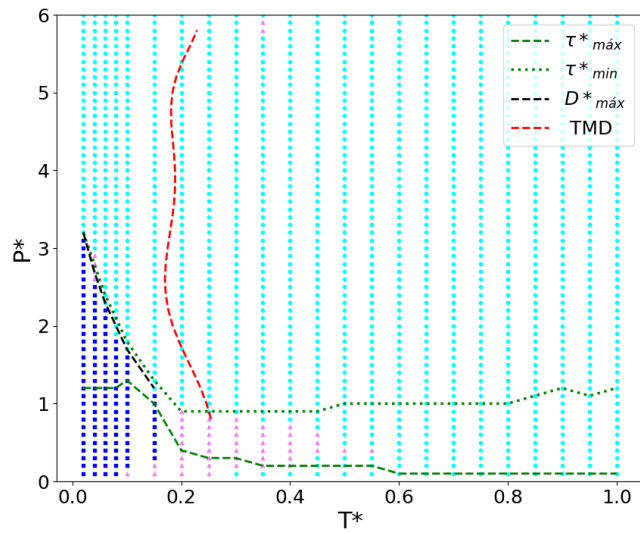


Figura 31 – A hierarquia entre as anomalias encontrada para o sistema.

essa "disputa" entre repulsividade e atratividade pode influenciar na extensão da região da anomalia termodinâmica.

6 Considerações Finais

A partir dos dados obtidos, foi possível verificar os 3 tipos de anomalias para um sistema de nanopartículas enxertadas com polímeros fixos em 3 dimensões. O sistema apresentou uma competição entre escalas de comprimento, característica de sistemas com potenciais de ombro ou de rampa. O fim da competição entre escalas de comprimento marca o início da TMD, que se estendeu por praticamente todas as pressões simuladas no diagrama de fases ($P^* \times T^*$).

A anomalia de caráter estrutural foi bem definida pelo parâmetro de ordem translacional, delimitando uma região onde o sistema se desorganiza com o aumento da pressão. O parâmetro de ordem orientacional não apresentou comportamento anômalo significativo dentro das temperaturas e pressões simuladas, porém apresentou, na fase hexagonal compacta, valores semelhantes aos resultados obtidos em simulações de sistemas anfífilos que apresentam automontagem.

A hierarquia das anomalias típica de sistemas semelhantes à água não foi verificada, pois a curva de temperatura de máxima densidade se estendeu para além da região das demais anomalias. Apesar de estar fora da região das outras anomalias, a TMD se manteve dentro dos valores esperados a partir da comparação com simulações semelhantes.

O sistema simulado neste trabalho já havia sido simulado em duas dimensões, dessa forma obtemos os resultados associados à adição de uma dimensão ao sistema. Os resultados obtidos em 2D apresentaram valores mais elevados de densidade e uma região sólida mais abrangente no diagrama $T^* \times P^*$ quando comparados com os resultados em 3D. O sistema tridimensional apresentou uma extensão da TMD semelhante ao caso bidimensional.

Diante do exposto, pode-se verificar que o sistema em questão apresenta comportamentos não triviais, revelando um diagrama de fases rico em informações com pelo menos 3 (três) fases distintas e 1 (uma) transição de fase de primeira ordem, além de anomalias semelhantes à água. Futuras investigações ainda são necessárias para explorar aspectos do fluido de alta densidade (HCP) próximos à transição de fase, região onde foi observada a anomalia dinâmica. Outra perspectiva futura pode estar relacionada com explorar os motivos da quebra da hierarquia das anomalias para este sistema.

Referências

- ALDER, B. J.; WAINWRIGHT, T. E. Phase transition for a hard sphere system. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 27, n. 5, p. 1208–1209, 1957. [15](#)
- ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. *Computer simulation of liquids*. [S.l.]: Oxford university press, 2017. [14](#), [22](#), [23](#), [25](#)
- ASAI, M.; CACCIUTO, A.; KUMAR, S. K. Quantitative analogy between polymer-grafted nanoparticles and patchy particles. *Soft Matter*, Royal Society of Chemistry, v. 11, n. 4, p. 793–797, 2015. [14](#), [28](#)
- ATKINS, P.; JONES, L.; LAVERMAN, L. *Princípios de Química-: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente*. [S.l.]: Bookman Editora, 2018. [6](#), [30](#)
- BARANYAI, A.; EVANS, D. J. Direct entropy calculation from computer simulation of liquids. *Physical Review A*, APS, v. 40, n. 7, p. 3817, 1989. [26](#)
- BATTIMELLI, G. et al. *Computer meets theoretical physics*. [S.l.]: Springer, 2020. [15](#), [16](#)
- BERTOLAZZO, A. A. Anomalias dinâmicas e termodinâmicas em um modelo puramente repulsivo de gás de rede. 2014. [6](#)
- BINDER, K. Monte carlo simulations in polymer science. Elsevier, 2012. [10](#)
- BORDIN, J. R.; BARBOSA, M. C. Waterlike anomalies in a two-dimensional core-softened potential. *Physical Review E*, APS, v. 97, n. 2, p. 022604, 2018. [36](#)
- BORDIN, J. R.; KROTT, L. B. Solid-amorphous transition is related to the waterlike anomalies in a fluid without liquid–liquid phase transition. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 158, n. 13, 2023. [26](#), [36](#), [42](#), [43](#)
- BOSCHIERO, L. *Experiment and natural philosophy in seventeenth-century Tuscany: The history of the Accademia del Cimento*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2007. v. 21. [8](#)
- CALLEN, H. B. Thermodynamics and an introduction to thermostatistics. *John Wiley & Sons, New York*, 1960. [23](#), [37](#)
- CARDOSO, D. S. et al. Structural behavior of a two length scale core-softened fluid in two dimensions. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, Elsevier, v. 566, p. 125628, 2021. [26](#)
- CHAKRABORTY, S. N.; CHAKRAVARTY, C. Diffusivity, excess entropy, and the potential-energy landscape of monatomic liquids. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 124, n. 1, 2006. [26](#)
- CHAU, P.-L.; HARDWICK, A. A new order parameter for tetrahedral configurations. *Molecular Physics*, Taylor & Francis, v. 93, n. 3, p. 511–518, 1998. [27](#)
- CICCOTTI, G. et al. Molecular simulations: past, present, and future (a topical issue in epjb). *The European Physical Journal B*, Springer, v. 95, n. 1, p. 3, 2022. [16](#)

- CLARK, A.; MCCARTY, J.; GUENZA, M. Effective potentials for representing polymers in melts as chains of interacting soft particles. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 139, n. 12, 2013. [12](#)
- DEBENEDETTI, P. G.; STANLEY, H. E. Supercooled and glassy water. *Physics Today*, American Institute of Physics, v. 56, n. 6, p. 40–46, 2003. [24](#)
- DOUGHERTY, R. C.; HOWARD, L. N. Equilibrium structural model of liquid water: Evidence from heat capacity, spectra, density, and other properties. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 109, n. 17, p. 7379–7393, 1998. [7](#)
- DZUGUTOV, M. A universal scaling law for atomic diffusion in condensed matter. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 381, n. 6578, p. 137–139, 1996. [38](#)
- ERRINGTON, J. R.; DEBENEDETTI, P. G. Relationship between structural order and the anomalies of liquid water. *Nature*, Nature Publishing Group UK London, v. 409, n. 6818, p. 318–321, 2001. [27](#)
- ERRINGTON, J. R.; TRUSKETT, T. M.; MITTAL, J. Excess-entropy-based anomalies for a waterlike fluid. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 125, n. 24, 2006. [11](#), [26](#)
- EVERETT, D.; HAYNES, J.; MCELROY, P. The story of anomalous water. *Science Progress (1933-)*, JSTOR, v. 59, n. 235, p. 279–308, 1971. [7](#)
- FARAGO, O. Langevin thermostat for robust configurational and kinetic sampling. *Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications*, Elsevier, v. 534, p. 122210, 2019. [18](#)
- FISHER, M. E. Correlation functions and the critical region of simple fluids. *Journal of Mathematical Physics*, American Institute of Physics, v. 5, n. 7, p. 944–962, 1964. [9](#)
- FRANKS, F. Water a comprehensive treatise: volume 4: aqueous solutions of amphiphiles and macromolecules. Springer Science & Business Media, 2013. [6](#)
- FRENKEL, D.; SMIT, B. *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*. [S.l.]: Academic Press San Diego, 2002. v. 2. [17](#), [22](#), [23](#), [29](#), [31](#)
- FUJIWARA, S. et al. Molecular dynamics simulation for phase behavior of amphiphilic solution. *Computer Physics Communications*, Elsevier, v. 182, n. 1, p. 192–194, 2011. [44](#)
- GALLO, P. et al. Water: A tale of two liquids. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 116, n. 13, p. 7463–7500, 2016. [34](#)
- GERSTNER, E. Liquids in no man’s land. *Nature Physics*, Nature Publishing Group UK London, v. 8, n. 4, p. 252–252, 2012. [8](#), [23](#), [33](#)
- GS, K. Density, thermal expansivity, and compressibility of liquid water from 0°C to 150°C: Correlations and tables for atmospheric pressure and saturation reviewed and expressed on 1968 temperature scale. *J Chem Eng Data*, v. 20, n. 1, p. 97–105, 1975. [7](#)
- GU, P.; XU, J.; ZHU, J. Self-assembly of polymer-grafted inorganic nanoparticles into three-dimensional superlattices. *Giant*, Elsevier, v. 12, p. 100123, 2022. [13](#)
- HANSEN, J.-P.; MCDONALD, I. R. *Theory of simple liquids: with applications to soft matter*. [S.l.]: Academic press, 2013. [21](#)

- HEMMER, P.; STELL, G. Fluids with several phase transitions. *Physical Review Letters*, APS, v. 24, n. 23, p. 1284, 1970. [8](#), [28](#)
- HOOVER, W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Physical review A*, APS, v. 31, n. 3, p. 1695, 1985. [19](#), [31](#)
- HUMPHREY, W.; DALKE, A.; SCHULTEN, K. Vmd: visual molecular dynamics. *Journal of molecular graphics*, Elsevier, v. 14, n. 1, p. 33–38, 1996. [38](#)
- INGÓLFSSON, H. I. et al. The power of coarse graining in biomolecular simulations. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, Wiley Online Library, v. 4, n. 3, p. 225–248, 2014. [12](#)
- JABES, B. S.; AGARWAL, M.; CHAKRAVARTY, C. Tetrahedral order, pair correlation entropy, and waterlike liquid state anomalies: Comparison of geo2 with bef2, sio2, and h2o. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 132, n. 23, 2010. [44](#)
- JAGLA, E. Core-softened potentials and the anomalous properties of water. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 111, n. 19, p. 8980–8986, 1999. [12](#)
- JOSHI, S. Y.; DESHMUKH, S. A. A review of advancements in coarse-grained molecular dynamics simulations. *Molecular Simulation*, Taylor & Francis, v. 47, n. 10-11, p. 786–803, 2021. [12](#)
- KIRKWOOD, J. G. Statistical mechanics of fluid mixtures. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 3, n. 5, p. 300–313, 1935. [33](#)
- KLUMOV, B. A.; KHRAPAK, S. A. Two-body entropy of two-dimensional fluids. *Results in Physics*, Elsevier, v. 17, p. 103020, 2020. [26](#)
- KREKELBERG, W. P. et al. How short-range attractions impact the structural order, self-diffusivity, and viscosity of a fluid. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 127, n. 4, 2007. [26](#)
- KREKELBERG, W. P. et al. Structural anomalies of fluids: Origins in second and higher coordination shells. *Physical Review E—Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, APS, v. 77, n. 4, p. 041201, 2008. [35](#)
- LAFITTE, T.; KUMAR, S. K.; PANAGIOTOPOULOS, A. Z. Self-assembly of polymer-grafted nanoparticles in thin films. *Soft Matter*, Royal Society of Chemistry, v. 10, n. 5, p. 786–794, 2014. [13](#), [14](#), [28](#)
- LARSEN, P. M.; SCHMIDT, S.; SCHIØTZ, J. Robust structural identification via polyhedral template matching. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, IOP Publishing, v. 24, n. 5, p. 055007, 2016. [39](#), [40](#)
- LEVESQUE, D.; VERLET, L. Molecular dynamics and time reversibility. *Journal of Statistical Physics*, Springer, v. 72, p. 519–537, 1993. [17](#)
- MADEIRA, L.; VITIELLO, S. A. A função radial de distribuição de pares para sistemas lennard-jones bidimensionais. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, SciELO Brasil, v. 34, p. 4303, 2013. [33](#)

- MARQUES, M. S. et al. Waterlike anomalies in hard core–soft shell nanoparticles using an effective potential approach: Pinned vs adsorbed polymers. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 127, n. 5, 2020. 11, 13, 14, 29, 30, 32, 34, 36
- MARTYNA, G. J.; TOBIAS, D. J.; KLEIN, M. L. Constant pressure molecular dynamics algorithms. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 101, n. 5, p. 4177–4189, 1994. 19, 20
- MCCAMMON, J. A.; GELIN, B. R.; KARPLUS, M. Dynamics of folded proteins. *nature*, Nature Publishing Group UK London, v. 267, n. 5612, p. 585–590, 1977. 16
- METROPOLIS, N. et al. Equation of state calculations by fast computing machines. *The journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 21, n. 6, p. 1087–1092, 1953. 15
- MEYER, H.; MÜLLER-PLATHE, F. Formation of chain-folded structures in supercooled polymer melts. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 115, n. 17, p. 7807–7810, 2001. 38
- MISHIMA, O. Polyamorphism in water. *Proceedings of the Japan Academy, Series B*, The Japan Academy, v. 86, n. 3, p. 165–175, 2010. 8, 9
- MISHIMA, O.; STANLEY, H. E. The relationship between liquid, supercooled and glassy water. *Nature*, Nature Publishing Group UK London, v. 396, n. 6709, p. 329–335, 1998. 8
- MUDI, A.; CHAKRAVARTY, C. Effect of the berendsen thermostat on the dynamical properties of water. *Molecular Physics*, Taylor & Francis, v. 102, n. 7, p. 681–685, 2004. 18
- MÜLLER-PLATHE, F. Coarse-graining in polymer simulation: from the atomistic to the mesoscopic scale and back. *ChemPhysChem*, Wiley Online Library, v. 3, n. 9, p. 754–769, 2002. 28
- NAYAR, D.; CHAKRAVARTY, C. Water and water-like liquids: relationships between structure, entropy and mobility. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 15, n. 34, p. 14162–14177, 2013. 44
- NELSON, D.; COX, M. *Princípios de Bioquímica de Lehninger*. Artmed Editora, 2022. ISBN 9786558820703. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=HVSbEAAAQBAJ>>. 7
- NETZ, P. A. et al. Computer simulation of dynamical anomalies in stretched water. *Brazilian Journal of Physics*, SciELO Brasil, v. 34, p. 24–31, 2004. 6
- OGRIN, P.; URBIC, T. Hierarchy of anomalies in the simple rose model of water. *Journal of Molecular Liquids*, Elsevier, v. 384, p. 122274, 2023. 44
- OLIVEIRA, A. B. D. et al. Structural anomalies for a three dimensional isotropic core-softened potential. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 125, n. 12, 2006. 27, 43
- OLIVEIRA, A. Barros de et al. Thermodynamic and dynamic anomalies for a three-dimensional isotropic core-softened potential. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 124, n. 8, 2006. 14, 28

- OLIVEIRA, M. J. de. *Termodinâmica*. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2005. 23, 24, 25
- PETSEV, D. Chapter 12 - statistical mechanics of dense emulsions. In: PETSEV, D. (Ed.). *Emulsions: Structure Stability and Interactions*. Elsevier, 2004, (Interface Science and Technology, v. 4). p. 479–510. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1573428504800140>>. 9
- PINHEIRO, L. Pontos críticos, transições de fase e anomalias tipo água para potencial isotrópico de duas escalas com aumento do poço atrativo. 2017. 7
- PLIMPTON, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of computational physics*, Elsevier, v. 117, n. 1, p. 1–19, 1995. 13, 18, 30
- PRASITNOK, K.; WILSON, M. R. A coarse-grained model for polyethylene glycol in bulk water and at a water/air interface. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 15, n. 40, p. 17093–17104, 2013. 12
- QUESADA-PÉREZ, M. et al. Probing interaction forces in colloidal monolayers: Inversion of structural data. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 115, n. 23, p. 10897–10902, 2001. 9, 10
- RAHMAN, A. Correlations in the motion of atoms in liquid argon. *Physical review*, APS, v. 136, n. 2A, p. A405, 1964. 16
- RAHMAN, A.; STILLINGER, F. H. Molecular dynamics study of liquid water. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 55, n. 7, p. 3336–3359, 1971. 16
- RODRÍGUEZ, I. et al. Correlation: An analyzing tool for liquids and for amorphous solids. *arXiv preprint arXiv:2012.05494*, 2020. 20, 21
- SALINAS, S. R. Einstein e a teoria do movimento browniano. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, SciELO Brasil, v. 27, p. 263–269, 2005. 22
- SARGEN, M.; UTTER, D. *Science in the news*. 2019. Disponível em: <<https://sitn.hms.harvard.edu/uncategorized/2019/biological-roles-of-water-why-is-water-necessary-for-life/>>. 6
- SAUER, G.; BORST, L. Lambda transition in liquid sulfur. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 158, n. 3808, p. 1567–1569, 1967. 11, 28
- SCHROEDER, D. V. *An introduction to thermal physics*. [S.l.]: Oxford University Press, 1999. 37, 38, 39
- SHARMA, R.; CHAKRABORTY, S. N.; CHAKRAVARTY, C. Entropy, diffusivity, and structural order in liquids with waterlike anomalies. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 125, n. 20, 2006. 14, 28
- SHELL, M. S.; DEBENEDETTI, P. G.; PANAGIOTOPOULOS, A. Z. Molecular structural order and anomalies in liquid silica. *Physical Review E*, APS, v. 66, n. 1, p. 011202, 2002. 27, 44
- SIMON, P. F. et al. Block copolymer- ceramic hybrid materials from organically modified ceramic precursors. *Chemistry of materials*, ACS Publications, v. 13, n. 10, p. 3464–3486, 2001. 13, 14

- SOMMER, J.-U.; LUO, C. Molecular dynamics simulations of semicrystalline polymers: Crystallization, melting, and reorganization. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Wiley Online Library, v. 48, n. 21, p. 2222–2232, 2010. [38](#)
- STANLEY, H. et al. The puzzling unsolved mysteries of liquid water: Some recent progress. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, Elsevier, v. 386, n. 2, p. 729–743, 2007. [24](#), [25](#)
- STUKOWSKI, A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with ovito—the open visualization tool. *Modelling and simulation in materials science and engineering*, IOP Publishing, v. 18, n. 1, p. 015012, 2009. [38](#)
- SWOPE, W. C. et al. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 76, n. 1, p. 637–649, 1982. [17](#)
- TORRES, E. A. S.; JUNIOR, N. M. B.; BARBOSA, M. C. B. Relation between occupation in the first coordination shells and widom line in core-softened potentials. *The journal of chemical physics. New York. Vol. 138, no. 16 (Apr. 2013), 164502, 10 p.*, 2013. [12](#), [14](#), [34](#)
- TORRES, E. A. S. et al. Core-softened fluids, water-like anomalies, and the liquid-liquid critical points. *The journal of chemical physics. New York. Vol. 135, no. 4 (July 2011), 044517, 9 p.*, 2011. [13](#), [28](#), [35](#)
- TRUSKETT, T. M.; TORQUATO, S.; DEBENEDETTI, P. G. Towards a quantification of disorder in materials: Distinguishing equilibrium and glassy sphere packings. *Physical Review E*, APS, v. 62, n. 1, p. 993, 2000. [27](#)
- TSUCHIYA, Y. The anomalous negative thermal expansion and the compressibility maximum of molten ge-te alloys. *Journal of the physical society of Japan*, The Physical Society of Japan, v. 60, n. 1, p. 227–234, 1991. [11](#), [28](#)
- TUCKERMAN, M. E. *Statistical mechanics: theory and molecular simulation*. [S.l.]: Oxford university press, 2023. [17](#)
- TUINIER, R.; LEKKERKERKER, H. N. *Colloids and the depletion interaction*. [S.l.]: Springer Netherlands, 2011. [13](#)
- TYRRELL, H. The origin and present status of fick's diffusion law. *Journal of chemical education*, ACS Publications, v. 41, n. 7, p. 397, 1964. [22](#)
- VERLET, L. Computer"experiments"on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Physical review*, APS, v. 159, n. 1, p. 98, 1967. [17](#)
- VETTOREL, T.; MEYER, H. Coarse graining of short polyethylene chains for studying polymer crystallization. *Journal of chemical theory and computation*, ACS Publications, v. 2, n. 3, p. 616–629, 2006. [38](#)
- VILASECA, P.; FRANZESE, G. Softness dependence of the anomalies for the continuous shouldered well potential. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 133, n. 8, 2010. [11](#), [14](#), [26](#), [34](#)

VILASECA, P.; FRANZESE, G. Isotropic soft-core potentials with two characteristic length scales and anomalous behaviour. *Journal of non-crystalline solids*, Elsevier, v. 357, n. 2, p. 419–426, 2011. [34](#)

VOLLMAYR-LEE, K. Introduction to molecular dynamics simulations. *American Journal of Physics*, AIP Publishing, v. 88, n. 5, p. 401–422, 2020. [17](#), [21](#)

APÊNDICE A – Código da simulação

```

#3d table
#Create a simulation box

units lj
atom_style sphere
boundary p p p
lattice fcc 0.08
region box block 0 6 0 6 0 6
create_box 1 box create_atoms 1 box

#interaction potential

pair_style table linear 1001
pair_coeff 1 1 pot_U_no_04pol.dat LJGauss
pair_modify tail no
neighbor 0.3 bin
neigh_modify every 20 delay 0 check no

#Pressoes e Temperaturas

variable b loop 10
variable p index 4.10 4.20 4.30 4.40 4.50 4.60 4.70 4.80 4.90 5.00
variable a loop 23
variable t index 0.02 0.04 0.06 0.08 0.10 0.15 0.20 0.25 0.30 0.35 0.40 0.45 0.50 0.55 0.60
0.65 0.70 0.75 0.80 0.85 0.90 0.95 1.00
velocity all create $ t 87287

# equilibrate

compute k all ke
compute p all pe

```

```
fix 1 all nve
fix 2 all ave/time 100 5 500 c_p c_k
file Thermoeq/thermo_eq_p$p_t$t.dat
timestep 0.001
thermo 500
thermo_style custom step temp press pe vol density enthalpy
run 2500000

#Produção

unfix 1
unfix 2

reset_timestep 0

variable volume equal vol
variable densidade equal density
variable entalpia equal enthalpy

compute t all temp
compute pp all pressure t
compute en all pe pair
compute srdf all rdf 100 1 1 cutoff 3.0
compute msd all msd

fix 3 all npt temp $t $t 0.1 iso $p $p 1
fix 4 all ave/time 100 5 500 c_t c_pp c_en v_volume v_densidade v_entalpia file
Thermo/thermodynamics_p$p_t$t.dat
fix 5 all ave/time 100 20000 2000000 c_srdf[*] file RDF/rdf_lj_p$p_t$t.txt mode vector
fix 6 all ave/time 10 200 2000 c_msd[4] file MSD/msd_p$p_t$t.txt

shell mkdir P_$p/trajs
timestep 0.001
thermo 500
```

```
dump trj all custom 400 P_$p/trajs/P_$pT$t.lammpstrj id type x y z vx vy vz  
run 2000000
```

```
clear
```

```
next t
```

```
next a
```

```
jump P4.lj
```

```
next p
```

```
next b
```

```
jump P4.lj
```