



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

Lucas Axel Ramalho Santana

Nanopartículas enxertadas com polímeros com liberdade rotacional em 3D

Barreiras, Bahia

13/09/2024

Lucas Axel Ramalho Santana

Nanopartículas enxertadas com polímeros com liberdade rotacional em 3D

Monografia apresentado ao curso de Bacharelado em Física, como requisito para a aprovação na componente curricular CET0318-Trabalho de Conclusão de Curso III e 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, Bahia

13/09/2024

FICHA CATALOGRÁFICA

S232 Santana, Lucas Axel Ramalho.

Nanopartículas enxertadas com polímeros com liberdade rotacional em 3D. / Lucas Axel Ramalho Santana. – 2024.

74f.

Orientador: Prof. Dr. Murilo Sodré Marques.

Monografia (Graduação) – Bacharelado em Física. Universidade Federal do Oeste da Bahia. Centro das Ciências Exatas e das Tecnologias. Barreiras, BA, 2024.

1. Simulações computacionais. 2. Dinâmica molecular. 3. Anomalias do tipo água. 4. Nanopartículas enxertadas. 5. Propriedades termodinâmicas. I. Marques, Murilo Sodré. II. Universidade Federal do Oeste da Bahia - Centro das Ciências Exatas e das Tecnologias. III. Título.

CDD 530

Biblioteca Universitária de Barreiras - UFOB

Lucas Axel Ramalho Santana

Nanopartículas enxertadas com polímeros com liberdade rotacional em 3D

Monografia apresentado ao curso de Bacharelado em Física, como requisito para a aprovação na componente curricular CET0318-Trabalho de Conclusão de Curso III e 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, Bahia, 13/09/2024:

Murilo Sodré Marques

Orientador

João Pedro Kleinubing Abal

Convidado 1

Clebson dos Santos Cruz

Prof. Clebson dos Santos Cruz
SIAPE: 3067463

Clebson dos Santos Cruz

Convidado 2

Barreiras, Bahia

13/09/2024

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a Deus por essa conquista, que levou tantos anos para ser concretizada. Gostaria de agradecer à minha mãe, Elicimone Fernandes, ao meu pai, Anderson Pereira, ao meu irmão, Aquiles Ramalho, e à minha amada companheira, Ana Clara, por terem me dado todo o apoio necessário para que eu pudesse concluir essa longa jornada. Agradeço também aos meus professores pelo conhecimento compartilhado e por desempenharem tão bem seus respectivos trabalhos. Sou grato à banca, composta por João Abal e Clebson dos Santos, por terem aceitado participar como membros e avaliar o meu trabalho. Agradeço ao meu orientador, Murilo Sodré, por sua disponibilidade, paciência e por seus conselhos, tanto acadêmicos quanto pessoais. Gostaria de agradecer à rede DSBR, especialmente ao coordenador do projeto, Poty Rodrigues, por todos esses anos de ajuda, tanto financeira quanto em compartilhamento de conhecimento. Agradeço também aos grandes amigos que fiz durante a graduação, Frankle Gabriel, Anna Beatriz, Gabriel San e Matheus Miller, por todos os bons momentos que passamos juntos. Não posso deixar de agradecer ao meu grande amigo Pedro Lima e aos seus pais, Fátima e Ari, pois sem eles eu sequer teria conseguido iniciar este curso.

"Seja como a água que abre caminho através das pedras: não se oponha ao obstáculo;
contorne-o!"

Bruce Lee

Resumo

Neste trabalho de conclusão de curso, foi realizada a análise por meio de técnicas de dinâmica molecular de um sistema composto por nanopartículas enxertadas com polímeros, com liberdade rotacional em três dimensões. Foram utilizadas unidades de medida reduzidas para capturar os comportamentos qualitativos do sistema, com o objetivo de caracterizá-lo e identificar anomalias do tipo água. Dessa forma, foram obtidos resultados sobre a dinâmica, estrutura e termodinâmica do sistema, utilizando o ensemble isotérmico-isobárico (NPT). Para o estudo e caracterização do sistema, foram construídos diagramas de fase ($\rho \times T$), com o intuito de constatar a presença da anomalia de densidade. Também foi gerado o diagrama de fases ($P \times T$) para caracterizar o sistema em suas diferentes fases e identificar em quais regiões ocorrem as anomalias. Como ferramentas auxiliares, foram gerados o deslocamento quadrático médio (MSD), a função de distribuição radial (RDF) e arquivos de visualização das trajetórias das partículas, para identificar o estado da matéria do sistema, onde também foram utilizados para calcular os parâmetros de ordem orientacional, translacional e entropia de excesso. Além disso, foram construídos diagramas de fase ($H \times T$) para calcular o calor específico a pressão constante (c_p) e outras funções de resposta termodinâmica, como o coeficiente de compressibilidade isotérmica (β_T) e o coeficiente de expansão térmica (α_P), com o objetivo de compreender os pontos anômalos do sistema e auxiliar na identificação de transições de fase. Por fim, foram determinados pontos de transição de fase de primeira ordem utilizando a construção de Maxwell.

Palavras-chave: simulações computacionais. dinâmica molecular. anomalias do tipo água. nanopartículas enxertadas. propriedades termodinâmicas.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	8
2	OBJETIVOS E METAS	17
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
3.1	Princípios da Dinâmica Molecular	18
3.2	Funções de Distribuição	24
3.3	Difusão	31
3.4	Funções Resposta Termodinâmicas	35
3.5	Construção de Maxwell	41
4	METODOLOGIA	46
4.1	Descrição do Modelo	46
4.2	Configuração do Sistema	48
5	RESULTADOS	51
5.1	Diagrama de fases $\rho^* \times T^*$	51
5.2	Análise Sobre a Dinâmica e a Estrutura do Sistema	52
5.3	Entalpia e Capacidade Térmica	54
5.4	Coeficientes de Compressibilidade Isotérmica e Expansão Isobárica	57
5.5	Construção de Maxwell	60
5.6	Diagrama de fases $P^* \times T^*$	61
6	CONCLUSÃO	63
	REFERÊNCIAS	64
	APÊNDICE A – INPUT UTILIZADO NA SIMULAÇÃO	71

1 Introdução

A modelagem molecular é amplamente aplicada em diversas áreas da ciência, como o design de medicamentos, a investigação de propriedades biomoleculares, o desenvolvimento de novos materiais e a previsão de experimentos em materiais específicos. No entanto, quando lidamos com sistemas biológicos, é de extrema importância que sejamos capazes de reproduzir com precisão as propriedades da água (IZADI; ONUFRIEV, 2016). Isso se deve ao fato de que a água está presente em praticamente todos os seres vivos neste planeta e desempenha um papel fundamental em uma variedade de processos biológicos essenciais, como transporte de nutrientes, regulação térmica e manutenção da estrutura celular.

A água é uma das substâncias mais comuns em nosso cotidiano, sendo incrivelmente abundante em nosso planeta. Nosso corpo é composto por aproximadamente 60% de água (CLEGG, 2020), o que demonstra sua importância vital para a vida na Terra. Apesar de estarmos constantemente em contato com esse líquido único, que possui diversas propriedades singulares, ainda enfrentamos desafios em reproduzi-lo com precisão em nossos computadores. Isso ocorre por uma série de razões, incluindo limitações computacionais, complexidades presentes no diagrama de fases da água e modelagens computacionais ainda pouco eficazes.

Uma das questões intrigantes na descrição da água está relacionada à sua anomalia de densidade, que pode ser observada de forma prática ao analisar como a água se comporta a 4°C , apresentando uma densidade maior do que a 0°C , sua temperatura de congelamento. Quando a anomalia da água começou a ser investigada, foram propostas várias teorias (YASUTOMI, 2015). Röntgen sugeriu que a água poderia ser uma mistura de complexos moleculares, alguns desses complexos seriam mais densos, e outros menos densos (RÖNTGEN, 1892). Se a água fosse uma mistura desses dois tipos de complexos, então uma mudança nas proporções com a temperatura poderia explicar a anomalia observada (YASUTOMI, 2015). No entanto, Röntgen não conseguiu explicar o que causa essa mudança nas proporções (YASUTOMI, 2015).

Alguns pesquisadores, como Bernal e Fowler (BERNAL; FOWLER et al., 1933), buscaram reafirmar as ideias de Röntgen de que a água consistia em uma mistura de dois complexos. Eles fizeram isso supondo que a água líquida pudesse conter uma rede tridimensional. Durante as décadas de 1950 e 1960, surgiram dois grupos distintos (YASUTOMI, 2015). O primeiro grupo propôs uma rede semelhante à do gelo, conforme sugerido por Samoilov (SAMOILOV, 1957) as cavidades da rede seriam preenchidas por moléculas através de uma perturbação da rede gerada pelo movimento térmico. Por outro lado, o segundo grupo buscou desenvolver a ideia de Röntgen de que a água poderia ser

um sistema de duas microfases simultâneas, conforme sugerido por Némety e Scheraga (NÉMETHY; SCHERAGA, 1962).

A concepção da água como uma rede tridimensional continuou a existir até as vésperas das simulações computacionais (YASUTOMI, 2015), porém a teoria proposta pelo grupo de Samoilov foi impossibilitada quando surgiram modelos baseados na percolação aplicados à água. Esses modelos sugeriram que os espaços vazios poderiam ser preenchidos de maneira completamente aleatória (STANLEY, 1979).

Embora esse comportamento anômalo tenha complicado a descrição desse fluido, a existência dessa propriedade possibilita a sobrevivência da vida marinha em regiões de baixas temperaturas. Isso ocorre porque, devido à densidade do líquido ser maior que a do sólido, as placas de gelo formadas permanecem na superfície da água, evitando o congelamento dos oceanos e proporcionando um ambiente habitável para diversas formas de vida aquática.

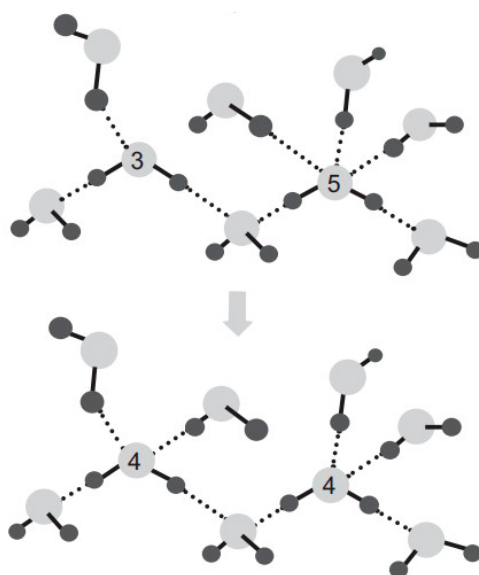


Figura 1 – Exemplo do funcionamento da formação de moléculas de água de 3 e 5 coordenadas em moléculas de 4 coordenadas. o termo *coordenadas* neste contexto se refere a quantidade de ligações de hidrogênio com um átomo de oxigênio de uma molécula vizinha. Imagem editada para facilitar a compreensão dos termos utilizados. Fonte: (BAGCHI, 2013b).

Tal anomalia pode ser explicada via formação das ligações de hidrogênio, conforme figura 1. À medida que a temperatura diminui por exemplo de 25°C para 0°C , as moléculas de água que possuem 3 e 2 coordenadas, ou seja que possuem 3 e 2 ligações de hidrogênio com moléculas de água vizinhas, são substituídas em partes por moléculas de 4 coordenadas que são mais estáveis, aumentando assim o número de ligações de hidrogênio (BAGCHI, 2013a). A conversão das moléculas de água de 2 e 3 coordenadas em moléculas de 4 coordenadas é o principal motivo do aumento da densidade da água com a diminuição da

temperatura. Abaixo de 4°C , a energia de ligação entre os átomos de hidrogênio é maior do que a energia cinética entre os átomos, resultando na formação de várias ligações de hidrogênio que começam a criar espaços entre as moléculas de água, ocasionando uma expansão no volume e, conseqüentemente, uma diminuição na densidade.

Também podemos explicar essa anomalia através dos tetrâmeros, que são agrupamentos de quatro moléculas de água (PIVETTA, 2013). Em sua forma líquida, a água é composta por dois tipos distintos de agrupamentos de tetrâmeros: um fechado e mais estável, no qual as moléculas estão mais próximas umas das outras, resultando em maior densidade (BARBOSA; BARBOSA, 2015), e outro aberto e menos estável, com moléculas mais distantes e, portanto, menor densidade (BERTOLAZZO; BARBOSA, 2014). A existência dessa competição entre a formação dessas duas estruturas gera anomalias na densidade e difusividade da água (BARBOSA; BARBOSA, 2015).

A anomalia da difusividade da água foi observada experimentalmente, mostrando um aumento na difusão com a compressão crescente do sistema (OLIVEIRA; NETZ; BARBOSA, 2008). Este comportamento está dentro do espectro de anomalias dinâmicas da água (ERRINGTON; DEBENEDETTI, 2001). O estudo deste fenômeno levou à pesquisa sobre a água confinada em nanotubos. Ao confinar a água e diminuir gradativamente o diâmetro dos nanotubos, constatou-se um aumento no fluxo de água muito maior do que o esperado (MENDONÇA et al., 2023). Uma hipótese para explicar essa observação envolve os tetrâmeros. Quando confinada, a água forma uma estrutura mais densa e de menor temperatura, revestindo as paredes do nanotubo, o que facilita o movimento da estrutura menos densa que está localizada mais ao centro, auxiliando assim no aumento do fluxo de água (PIVETTA, 2013).

Podemos encontrar anomalias associadas às funções resposta termodinâmicas da água (GALLO et al., 2016). O calor específico da água, apresenta valores divergentes para valores de temperatura próximos ao ponto de fusão, possivelmente associadas a um estranho aumento de entropia no resfriamento do líquido (BAGCHI, 2013a). Em relação ao coeficiente de expansão térmica, os valores são nulos na TMD (temperatura de máxima densidade) e se tornam negativos à medida que diminuimos a temperatura a partir da TMD. Esse comportamento, associado à forma como este coeficiente é definido, indica o aumento da entropia que afeta o comportamento anômalo do calor específico (BAGCHI, 2013a). Assim como o calor específico, o coeficiente de compressibilidade isotérmica da água também apresenta valores divergentes conforme diminuimos a temperatura abaixo de 46°C (STEFANUTTI, 2017). Podemos ver a comparação do comportamento das funções resposta da água em relação a um líquido simples na figura 2.

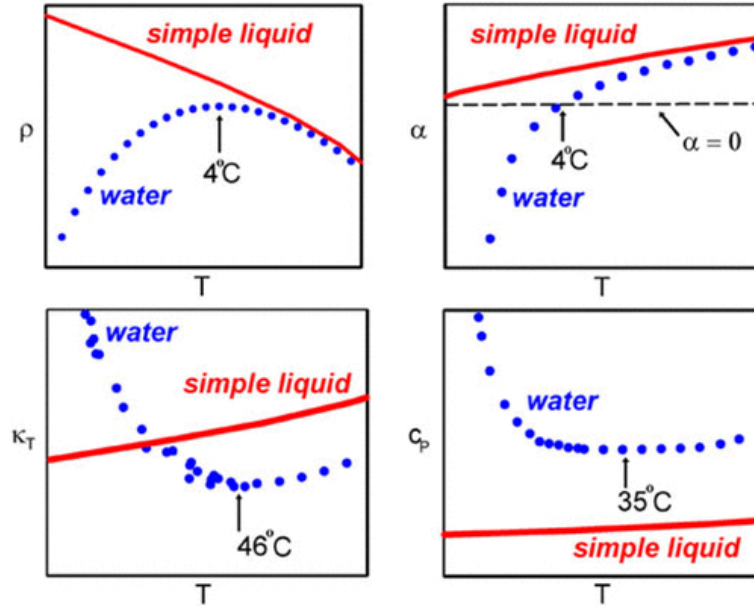


Figura 2 – Comparação do comportamento das funções resposta da água com líquidos convencionais. A imagem apresenta o comportamento da densidade (ρ), coeficiente de compressibilidade isotérmica (κ_t), coeficiente de expansão térmica (α) e a capacidade térmica (C_p), em termos da temperatura T . Fonte: *Water: A Tale of Two Liquids* (GALLO et al., 2016).

Ao longo dos anos, diversos modelos foram desenvolvidos para descrever as propriedades da água, cada um focando em diferentes regiões do diagrama de fases e aspectos específicos do líquido. Por exemplo, modelos de dois sítios, derivados de modelos de três sítios como o SPC (*Simple Point Charge*), foram introduzidos para simplificar as simulações de líquidos. Esse modelo de dois sítios apresentou resultados satisfatórios acerca da constante dielétrica para a água no estado líquido (DYER et al., 2009).

A inclusão de um termo de correção de energia proporciona uma descrição mais precisa das propriedades da água. Isso levou ao desenvolvimento de um modelo de três sítios conhecido como SPC/E (*extended simple point charge*) (BERENDSEN; GRIGERA; STRAATSMAN, 1987). Os modelos de três sítios, como o TIP3P (*transferable intermolecular potential 3P*) e o SPC/E, são amplamente utilizados devido à sua alta eficiência computacional na descrição do calor específico da água (MAO; ZHANG, 2012). No entanto, apesar de sua popularidade, esses modelos apresentam deficiências em suas descrições. Por exemplo, o modelo TIP3P demonstra bons resultados em propriedades dielétricas e na entalpia de vaporização. No entanto, em condições de temperatura de 298K e pressão de 1 bar, ele não contém uma informação confiável acerca da densidade e do coeficiente de autodifusão da água (IZADI; ONUFRIEV, 2016).

O aumento do número de sítios nos modelos da água demandam uma maior capacidade computacional, em detrimento do detalhamento que cada modelo apresenta em relação a outros. Na literatura, é possível encontrar modelos desenvolvidos com 6

sítios com o intuito de simular gelo e água líquida próximas ao ponto de fusão (NADA; EERDEN, 2003). É possível observar o funcionamento dessa inserção de sítios a partir da figura 3.

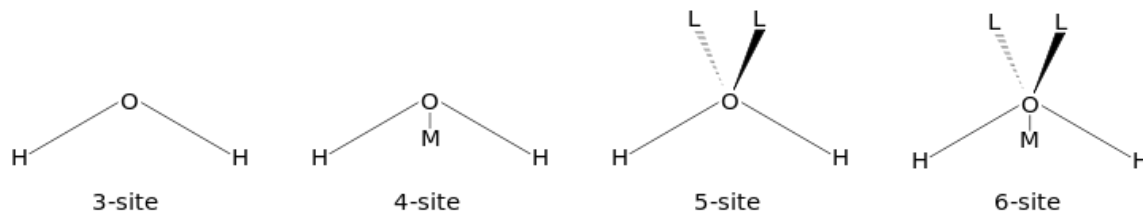


Figura 3 – Modelos de simulação molecular das moléculas de água. Cada diagrama representa um tipo de representação com seus respectivos números de sítios de interação. Fonte: [Water Models](#)

Assim, surgem modelos que visam simplificar o cálculo de propriedades de sistemas macroscópicos. Esses modelos pertencem a uma família de potenciais conhecida como *Coarse-grained* (TOZZINI, 2005). Quando lidamos com sistemas que demandam grandes escalas espaciais e temporais, é necessário realizar algumas simplificações. Esses modelos, em sua maioria, baseiam-se na força de interação entre pares de partículas, realizada através da modelagem de um potencial que descreve bem o sistema de interesse (ALLEN; TILDESLEY, 2017). Essa abordagem não apenas simplifica o custo computacional, mas também ajuda a compreender melhor os processos que ocorrem em larga escala (INGÓLFSSON et al., 2014). Anteriormente, esses processos seriam inviáveis devido à complexidade dos modelos atomísticos.

De maneira geral, modelos *coarse-grained* representam uma simplificação dos sistemas, onde as partículas individuais são agrupadas em macromoléculas (ALLEN; TILDESLEY, 2017). Esses modelos utilizam uma abordagem onde grandes partículas denominadas *pseudo-átomos* que representam um conjunto de partículas individuais. Ao contrário dos modelos atomísticos, onde cada partícula é tratada individualmente, os modelos *coarse-grained* consideram interações entre grupos de partículas que são modelados a partir das interações entre pares. A Figura 4 ilustra o funcionamento desse tipo de modelo.

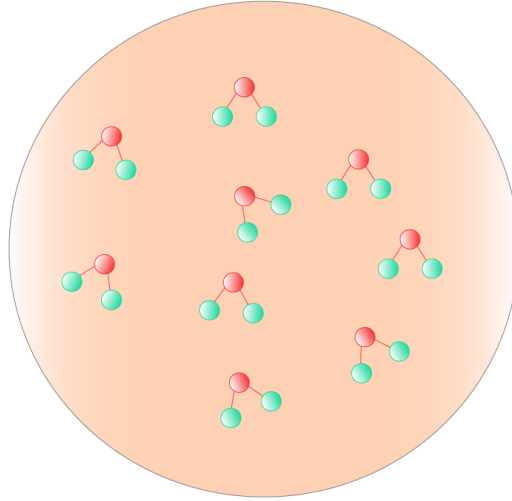


Figura 4 – Representação de um modelo *coarsened-grained*. A esfera em laranja representa um *pseudo-átomo* e as moléculas no seu interior representam um grupo encerrado na partícula. Fonte: elaborado pelo autor (2024)

Uma das formas de utilizar esses modelos em simulações de líquidos via dinâmica molecular é através dos potenciais de interação do tipo *Core-Softened* (núcleo amolecido), cuja principal característica é a presença de duas escalas (SALCEDO et al., 2011). Nesses modelos, o potencial de interação entre as partículas inclui uma região atrativa, definida por um poço, e uma região repulsiva, que geralmente assume a forma de um ombro ou uma rampa (MARQUES et al., 2020). De forma semelhante, existem os potenciais de interação SALR, caracterizados por uma atração de curto alcance e uma repulsão de longo alcance. Em alguns casos, é possível obter potenciais do tipo SALR a partir de potenciais *Core-Softened* (BORDIN, 2018). Ambos são potenciais de duas escalas e acabam apresentando anomalias do tipo água.

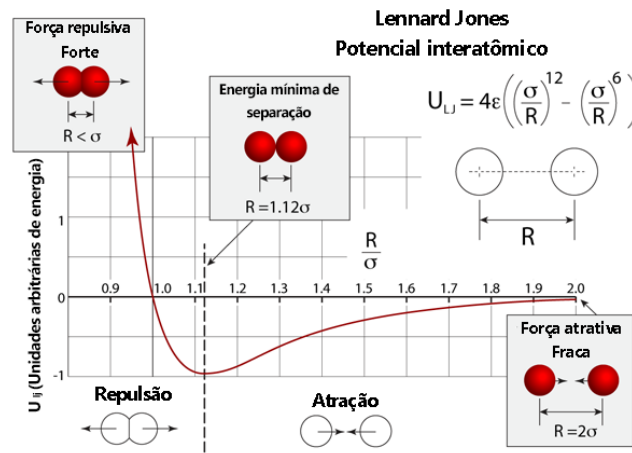


Figura 5 – Potencial de Lennard-Jones. Exemplo de potencial de interação entre as partículas. Aqui temos uma interação repulsiva de curto alcance e uma atração de longo alcance. Fonte: (BAIERLEIN et al., 2024)

A parametrização é realizada a partir do potencial de Lennard-Jones acrescido de multi-Gaussianas. Uma das primeiras propostas foi desenvolvido por Hemmer em 1970, utilizado para a resolução de problemas envolvendo fluidos com mais de uma transições de fase (HEMMER; STELL, 1970). Podemos obter anomalias do tipo água, com potenciais do tipo SALR, ocorrem o aparecimento da TMD, que é o maior indicio da presença da anomalia da densidade (MARQUES et al., 2020). Além da capacidade da descrição de propriedades anômalas da água esses potenciais de interação foram utilizados na descrição de silício, BeF_2 , sílica (MEDOS; URBIC, 2022). A sílica foi estudada em seu estado líquido através da entropia de excesso. A entropia de excesso é definida como a diferença entre a entropia do líquido e do gás ideal sob iguais condições de densidade e temperatura (SHARMA; CHAKRABORTY; CHAKRAVARTY, 2006). A motivação para o estudo da sílica deve-se ao fato de ela também apresentar anomalias de densidade (SHARMA; CHAKRABORTY; CHAKRAVARTY, 2006). No caso do silício em sua forma líquida, ele também apresenta uma rede tetraédrica de formação semelhante à da água, algo que proporciona o estudo da anomalia de densidade, através da TMD (Temperatura de Máxima Densidade) (SASTRY; ANGELL, 2003). Para o BeF_2 , seu uso se deve ao fato de apresentar anomalias semelhantes às da água, mas em uma região de mais fácil acesso experimental. O BeF_2 apresenta não apenas anomalias de densidade, mas também anomalias associadas à capacidade térmica do tipo *smearred lambda* (ANGELL et al., 2000).

Com essas características, os potenciais de interação do tipo *Core-Softened* e SALR conseguem representar as propriedades anômalas do tipo água qualitativamente (MARQUES et al., 2020). Embora não lidemos diretamente com moléculas de água, ou seja, uma estrutura tetraédrica mas sim com grandes esferas contendo grupos de partículas, esses modelos capturam qualitativamente esse comportamento por meio da competição entre os poços atrativos e rampas repulsivas, algo que simplifica os custos computacionais, pois, modelos *coarse-grained* diminuem os graus de liberdade do sistema, facilitando o processamento de informações durante a simulação (BARNOUD; MONTICELLI, 2015).

Essencialmente, a competição entre os poços de energia atrativos e as rampas/ombros repulsivos depende diretamente da energia cinética das partículas. Se uma partícula não possuir energia cinética suficiente para transitar de uma região atrativa para uma repulsiva, a mesma ficará presa no poço atrativo e, conseqüentemente, não apresentará o comportamento anômalo de sistemas tipo água (MARQUES et al., 2020). Essa competição entre escalas nos remete ao caso dos tetrâmeros. Quando esse comportamento está presente no sistema, conseguimos reproduzir a composição de estruturas abertas e fechadas dos tetrâmeros que alternam constantemente na água, o que, por sua vez, habilita a existência de propriedades anômalas (PIVETTA, 2013).

Ao estudarmos sistemas poliméricos, nos deparamos com uma ampla gama de aplicações. Destacam-se não apenas os materiais inorgânicos, como plásticos e suas diversas

utilizações em nosso cotidiano, mas também a presença dos polímeros em nossa própria composição corporal, exemplificada pelas cadeias polinucleotídicas que formam nosso DNA. Na modelagem computacional de sistemas de grande dimensão, boas aproximações são essenciais. Nesse contexto, os modelos *coarse-grained* apresentam uma vasta gama de aplicações, permitindo uma análise criteriosa em escala de tempo mesoscópica (SAUNDERS; VOTH, 2013). O principal objetivo desse tipo de modelo é capturar a física subjacente do sistema utilizando o menor número possível de graus de liberdade (DHAMANKAR; WEBB, 2021).

Utilizando modelos *coarse-grained* (CG), foi possível reproduzir com precisão as características do poliestireno, obtendo resultados fidedignos das suas propriedades dinâmicas e estruturais (ZHANG et al., 2024). Modelos poliméricos são aplicados no estudo de transições vítreas, oferecendo uma nova ferramenta para analisar as propriedades viscoelásticas dos materiais (HSU; KREMER, 2019). Além disso, existem modelos para estruturas biológicas, como o modelo UNRES, que é usado para simular cadeias polipeptídicas (ARŁUKOWICZ et al., 1997). Também há modelos para a simulação de lipídios, como o modelo MARTINI (MARRINK; VRIES; MARK, 2004).

Ainda no campo da *soft matter*, algumas pesquisas se dedicam a analisar anomalias semelhantes às da água em polímeros. Por exemplo, pesquisadores investigaram propriedades anômalas de polímeros utilizando modelos (CG). Eles examinaram desde o comprimento de uma cadeia partindo de um monômero anômalo até cadeias de 32 monômeros, descobrindo que as cadeias poliméricas apresentam uma maior região de anomalias em comparação com os monômeros (BATISTA et al., 2017).

Apesar da ampla aplicabilidade nas simulações, os modelos (CG) enfrentam dificuldades no desenvolvimento de campos de força realistas. Para superar essa limitação, estão sendo desenvolvidas técnicas como a otimização Bayesiana. Esta técnica busca aprimorar os parâmetros dos modelos CG para se aproximarem o máximo possível dos modelos atomísticos (KEMPFER et al., 2019). A comparação entre modelos CG e atomísticos é realizada a partir das trajetórias das partículas, seguido de um tratamento estatístico comparativo. Esse processo permite incorporar ao modelo CG os melhores parâmetros, possibilitando interpretações mais precisas do sistema estudado (KEMPFER et al., 2019).

Ao estudarmos sistemas poliméricos, além dessas anomalias, também podemos explorar as novas propriedades resultantes do enxerto. É válido ressaltar que o enxerto refere-se à incorporação de uma cadeia polimérica a outra, resultando em uma variedade de efeitos e propriedades. Em estudos que investigaram a cristalização de fases com a adição de nanopartículas em polímeros, observou-se a formação de mesófases com boa mobilidade. Essas mesófases, por definição, são estados intermediários entre fases líquidas e cristalinas. Devido ao enxerto, as características da mesófase foram combinadas com as propriedades magnéticas, eletrônicas e ópticas das nanopartículas, resultando boas

descobertas acerca do sistema, podendo ser um grande aliado no contexto do design de medicamentos (KUMAR; MOLINERO, 2017).

No contexto da parametrização de potenciais do tipo *coarse-grained*, o estudo do enxerto de polímeros é de grande importância, visto que o interesse na análise de processos macroscópicos é muito bem descrito por este tipo de potencial. Trabalhos realizados sobre as propriedades de automontagem de polímeros têm apresentado resultados expressivos, como a automontagem espontânea de cadeias, que pode levar a várias morfologias diferentes, tais como cadeias longas, faixas finitas, partículas dispersas, entre outras (LAFITTE; KUMAR; PANAGIOTOPOULOS, 2014).

O enxerto de polímeros em superfícies de nanopartículas desempenha um papel crucial em diversos processos, desde a formação de longas cadeias poliméricas até a automontagem e dispersão de nanopartículas em determinadas superfícies (HORE, 2019). Ao combinar polímeros e nanopartículas, dois cenários podem ocorrer: no primeiro caso, os polímeros são adsorvidos em uma nanopartícula para revestir a superfície; no segundo caso, os polímeros podem ser enxertados em ou a partir de uma superfície de nanopartículas (HORE, 2019).

As nanopartículas com polímeros na superfície, seja por enxerto ou adsorção, têm sido objeto de extensos estudos devido às suas diversas aplicações. Geralmente, o núcleo de uma nanopartícula possui propriedades ou funcionalidades específicas, como no caso das nanopartículas de Fe_3O_4 (óxido de ferro), que geram calor em resposta a campos magnéticos alternados, ou das nanopartículas de Au (ouro), que dispersam e absorvem luz em comprimentos de onda e polarizações específicas (HORE, 2019). Essas características tornam as nanopartículas uma ferramenta valiosa em uma ampla gama de aplicações, desde a medicina até a tecnologia de materiais.

Dito isso, este trabalho tem como objetivo descrever termodinamicamente um sistema de polímeros enxertados com grau de liberdade de rotação em três dimensões, com o intuito de investigar anomalias semelhantes às da água (MARQUES et al., 2020). Também serão investigadas as funções resposta do sistema, bem como o desenvolvimento de diagramas de fase. Para isso, foram realizadas simulações de Dinâmica Molecular utilizando o programa LAMMPS (*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*) (THOMPSON et al., 2022) e o tratamento de dados foi realizado por meio da linguagem de programação Python (ROSSUM; DRAKE, 2009). As visualizações foram obtidas utilizando o software OVITO (*Open Visualization Tool*) (STUKOWSKI, 2009).

2 Objetivos e Metas

Este trabalho tem como objetivo explorar as propriedades termodinâmicas de um sistema tridimensional de nanopartículas enxertadas com polímeros que possuem liberdade de rotação (MARQUES et al., 2020). Para tanto, será utilizado o potencial conhecido como SALR (short-range attractive - long-range repulsive), que contém uma atração de curto alcance e uma repulsão de longo alcance, como podemos ver na figura 18. O foco é investigar anomalias semelhantes às da água por meio de simulações de Dinâmica Molecular (ALLEN; TILDESLEY, 2017). Assim, pretende-se:

- Obter os Diagramas de fase: Densidade *vs.* Temperatura ($\rho \times T$), Pressão *vs.* Temperatura ($P \times T$) e Entalpia *vs.* Temperatura ($H \times T$);
- Entender a estruturação do sistema mediante cálculo da Função de distribuição radial em todos os pontos do diagrama de fases;
- Analisar o comportamento dinâmico via determinação do Desvio quadrático médio em todos os pontos do diagrama de fases;
- Avaliar as funções de resposta termodinâmica do sistema, tais como o coeficiente de compressibilidade isotérmica (β_t), o coeficiente de expansão térmica (α_p) e o calor específico a pressão constante (c_p), em diferentes pontos do diagrama de fases;
- Realizar a análise das transições de fase tanto pela construção de Maxwell quanto pelo comportamento das funções-resposta termodinâmicas, com o objetivo de auxiliar na construção do diagrama de fases: Pressão *vs.* Temperatura ($P \times T$).

3 Fundamentação Teórica

3.1 Princípios da Dinâmica Molecular

Simulações de dinâmica molecular são uma técnica utilizada para o cálculo de propriedades de sistemas de muitos corpos. Podemos comparar essa técnica aos experimentos realizados em laboratório (SMIT, 1996). Quando realizamos experimentos sobre um objeto de estudo, começamos pela preparação do sistema. Passada esta etapa, utilizamos diversos instrumentos para medir as propriedades de interesse, como um termômetro para medir a temperatura, uma balança para medir a massa, um viscosímetro para medir a viscosidade, entre outros. A partir das medições realizadas em um determinado intervalo de tempo, são efetuados os devidos tratamentos estatísticos, pois qualquer medida realizada sempre terá um erro associado, sejam erros ambientais, de leitura, teóricos ou observacionais (TAYLOR; THOMPSON, 1982). Logo após, conseguimos obter resultados sobre a propriedade que estamos interessados em estudar.

Na dinâmica molecular isso não é diferente: inicialmente selecionamos o sistema de interesse, designamos o número de partículas e, em seguida, realizamos a resolução das equações de movimento de Newton para o sistema escolhido, até que as propriedades desse sistema não mudem mais com o tempo (SMIT, 1996). Esse processo é conhecido como equilíbrio do sistema. Após essa etapa, passamos para a produção, onde de fato realizamos as medições. É importante destacar que, mesmo sendo um computador a realizar as medições, os erros cometidos na utilização dos métodos de dinâmica molecular são bastante semelhantes aos erros experimentais, já que precisamos calibrar o sistema de maneira correta, realizar medições em um tempo adequado, além disso, podem ocorrer erros na seleção do método mais indicado para o tratamento do sistema de interesse (SMIT, 1996).

Equações de Movimento

Um sistema contendo muitas partículas realiza um grande número de interações devido à energia cinética e potencial associadas a elas. É importante ressaltar que, quando lidamos com um grande número de partículas, devido ao fato de suas interações serem modeladas por um potencial que depende das distâncias, a cada novo passo temporal é necessário atualizar o cálculo das forças. Ou seja, à medida que aumentamos o número de partículas, o custo computacional das simulações também aumenta. Essas interações permitem calcular grandezas extensivas e intensivas do sistema, possibilitando a obtenção de informações características do objeto de estudo. A quantidade de movimento associada a

cada partícula pode nos fornecer informações sobre os estados físicos do sistema, revelando suas peculiaridades e as condições necessárias para a existência das mesmas.

Existem várias formas de calcular as equações de movimento das partículas (ALLEN; TILDESLEY, 2017); normalmente o formalismo mais adequado irá depender do problema que está sendo explorado utilizando a dinâmica molecular. Dessa forma, podemos empregar o formalismo newtoniano, lagrangiano ou hamiltoniano. Uma das abordagens mais fundamentais para as equações de movimento é a lagrangiana $\mathcal{L}(q, \dot{q}; t)$ (ALLEN; TILDESLEY, 2017):

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q} = \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}} \right). \quad (3.1)$$

A lagrangiana é geralmente escrita em termos de coordenadas generalizadas de posição (q_i) e velocidade ($\dot{q}_i$). Os índices i representam os diferentes tipos de sistemas de coordenadas que as coordenadas generalizadas podem assumir, como cartesianas, polares, esféricas, cilíndricas, entre outras:

$$\begin{cases} q_i = (x, y, z), (r, \theta), (r, \theta, \phi), (r, \theta, z) \\ \dot{q}_i = (\dot{x}, \dot{y}, \dot{z}), (\dot{r}, \dot{\theta}), (\dot{r}, \dot{\theta}, \dot{\phi}), (\dot{r}, \dot{\theta}, \dot{z}). \end{cases} \quad (3.2)$$

Desta forma, podemos definir a lagrangiana como a seguinte grandeza:

$$\mathcal{L} = \mathcal{T} - \mathcal{U}, \quad (3.3)$$

Com $\mathcal{T}$ sendo a energia cinética e $\mathcal{U}$ a energia potencial. Podemos então definir as equações de Lagrange da seguinte forma (LEMONS, 2004):

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} = p_i \quad e \quad \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} = \dot{p}_i. \quad (3.4)$$

Considerando um sistema cartesiano de r_i coordenadas generalizadas, e utilizando as seguintes formas para $\mathcal{T}$ e $\mathcal{U}$:

$$\mathcal{T} = \frac{p_i^2}{2m} \quad e \quad \mathcal{U} = u_1 r_i, \quad (3.5)$$

podemos escrever a equação 3.1, como a 2ª lei de Newton:

$$F_i = m_i \ddot{r}_i, \quad (3.6)$$

como normalmente trabalhamos com campos conservativos, por definição podemos relacionar F_i com o negativo do gradiente da energia potencial da seguinte forma (ALLEN; TILDESLEY, 2017):

$$F_i = \nabla_{r_i} \mathcal{L} = -\nabla_{r_i} U. \quad (3.7)$$

A partir dessas informações, podemos recontextualizar o sistema utilizando o formalismo lagrangiano para derivar o formalismo hamiltoniano. Assim, a segunda lei de Newton pode ser expressa em termos dos momentos da seguinte maneira:

$$\frac{dp_i}{dt} = F_i, \quad (3.8)$$

nesse contexto, o momento é tratado em função das coordenadas generalizadas, denominado momento generalizado, podendo ser representado como na equação 3.4, ou seja, da seguinte forma:

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} = p_i. \quad (3.9)$$

A Hamiltoniana $\mathcal{H}(q, p; t)$, semelhante à lagrangiana, é fundamental para descrever sistemas mecânicos de forma abrangente. Enquanto a lagrangiana nos dá acesso ao espaço de configuração, a Hamiltoniana nos permite explorar o espaço de fases do sistema. O espaço de configuração representa todas as possíveis configurações do sistema, especificadas pelas coordenadas generalizadas q_i e $\dot{q}_i$. Já o espaço de fase inclui não apenas as coordenadas generalizadas, de posição, mas também os respectivos momentos conjugados p_i .

Podemos identificar a Hamiltoniana $\mathcal{H}$ como sendo ou não a energia total do sistema. Temos dois casos: em um $\mathcal{H}$ depende explicitamente do tempo, e podemos defini-la como uma constante de movimento, e no segundo caso $\mathcal{H}$ não depende explicitamente do tempo tornando-o a energia total do sistema. Diferentemente da lagrangiana em que a mudança do sistema de coordenadas irá no máximo alterar o formato da função, a escolha do sistema de coordenadas generalizadas para o Hamiltoniano pode alterar a forma com que o interpretamos (GOLDSTEIN, 2011). Para o caso que trataremos a seguir, consideramos a Hamiltoniana como a energia total do sistema, expressa da seguinte forma:

$$\mathcal{H} = \mathcal{T} + \mathcal{U}. \quad (3.10)$$

De forma geral, a Hamiltoniana é definida como (LEMONS, 2004):

$$\mathcal{H}(q, p; t) = \sum_{i=1}^n p_i \dot{q}_i - \mathcal{L}(q, \dot{q}; t), \quad (3.11)$$

tomando o diferencial da equação 3.11:

$$\mathcal{H}(q, p; t) = p_i d\dot{q}_i + dp_i \dot{q}_i - \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q} dq + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}} d\dot{q} \right) + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial t} dt, \quad (3.12)$$

com isso, podemos substituir as equações 3.4, obtendo:

$$d\mathcal{H}(q, p; t) = \dot{q}_i dp_i - \dot{p} dq_i - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial t} dt, \quad (3.13)$$

portando, $\mathcal{H}$ só depende dos q_s e p_s , escrevendo o diferencial $\mathcal{H}(q, p; t)$, temos:

$$d\mathcal{H}(q, p; t) = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q} dq + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} dp + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t} dt. \quad (3.14)$$

Comparando as equações 3.13 e 3.14, obtemos as equações conhecidas como equações de Hamilton:

$$\frac{\partial H}{\partial q_i} = -\dot{p}_i \quad \frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{q}_i. \quad (3.15)$$

Onde as ultimas parcelas referentes ao tempo, não são necessariamente equações de movimento, mas apresentam a relação entre a lagrangiana e a hamiltoniana com o tempo (LEMOS, 2004):

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t} = -\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial t}. \quad (3.16)$$

Método de Verlet

Um método de extrema importância na dinâmica molecular, conhecido como método de Verlet, tem sido amplamente utilizado em uma variedade de programas. Sua origem remonta a 1967. Este método foi desenvolvido durante a investigação da simulação de um conjunto de partículas interagindo por meio do potencial de Lennard-Jones (ALMEIDA, 2019). O método de Verlet é especialmente valioso na resolução de equações diferenciais, particularmente as equações de movimento na dinâmica molecular. Conhecendo o potencial de interação entre as partículas em um sistema conservativo, podemos definir suas equações de movimento através da seguinte expressão:

$$-\nabla U = F. \quad (3.17)$$

Dedução do Algoritmo de Verlet

Vamos generalizar, aplicando uma expansão de Taylor em uma equação de movimento temos o seguinte formato de equação:

$$x = x_0 + \dot{x}t + \frac{\ddot{x}t^2}{2!} + \frac{\zeta t^3}{3!} + \dots, \quad (3.18)$$

onde $\mathbf{x}$, $\dot{\mathbf{x}}$ e $\ddot{\mathbf{x}}$ são, respectivamente, a posição, velocidade e aceleração. O termo ζ seria a terceira derivada de $\mathbf{x}$ no tempo, mas vamos adotá-lo apenas como uma variável genérica

que geralmente não é calculada, e sua ordem de grandeza representa a ordem do erro obtido utilizando o método (SCHERER, 2005). Dito isso, imagine que desejamos saber qual será a posição $\mathbf{x}$ de uma partícula após um certo tempo. Para isso, utilizaremos um pequeno incremento de tempo Δt , que chamaremos de *timestep* (passo temporal). Dessa forma, nossa equação ficará da seguinte forma:

$$x(t + \Delta t) = x(t) + \dot{x}\Delta t + \frac{1}{2}\ddot{x}\Delta t^2 + \frac{1}{6}\zeta(t)\Delta t^3, \quad (3.19)$$

a equação 3.19 mostra que, para calcular o próximo passo da partícula, precisamos conhecer sua posição, velocidade e aceleração. Isso torna o método pouco eficiente. Para contornar isso, calcularemos a posição da partícula em um passo anterior. A equação ficará escrita da seguinte forma:

$$x(t - \Delta t) = x(t) - \dot{x}\Delta t + \frac{1}{2}\ddot{x}\Delta t^2 - \frac{1}{6}\zeta\Delta t^3 + k\Delta t^4, \quad (3.20)$$

feito isso, somando as equações 3.19 e 3.20, obtemos:

$$x(t + \Delta t) = 2x(t) - x(t - \Delta t) + \ddot{x}\Delta t^2 + k(\Delta t^4). \quad (3.21)$$

Ao analisarmos as equações 3.19 e 3.21, torna-se evidente que podemos obter resultados com um erro de medida menor, mesmo utilizando menos informações. Esse método é conhecido como Método de Verlet, onde precisamos apenas da posição e da aceleração para definir o próximo passo da partícula. No entanto, isso nos leva a um problema: a determinação de grandezas que dependem da velocidade (SCHLOSS, 2023).

Para realizar esta correção, utilizaremos mais um pequeno artifício. Ao invés de somar as equações 3.19 e 3.20, como fizemos anteriormente, iremos subtrai-las. Isso nos permitirá eliminar a informação sobre a aceleração da equação resultante, obtendo uma expressão que depende apenas da posição e da velocidade da partícula. Dessa forma, obtemos:

$$\dot{x} = \frac{x(t + \Delta t) - x(t - \Delta t)}{2\Delta t} - \alpha(\Delta t^2). \quad (3.22)$$

Velocity-verlet

Trata-se de uma extensão do método de Verlet, no qual calculamos as velocidades e posições simultaneamente, dispensando a necessidade de inicialização, sendo considerado relativamente mais simples (SCHERER, 2005). Tomando a derivada da velocidade pela direita com $\Delta T/2$, temos:

$$\ddot{x} \approx \frac{\dot{x}(t + \Delta t/2) - \dot{x}}{\Delta t/2}, \quad (3.23)$$

com isso:

$$\dot{x}(t + \Delta t/2) = \dot{x} + \frac{\ddot{x}\Delta t}{2}. \quad (3.24)$$

Agora iremos aplicar a mesma lógica de derivada por definição, porém, agora para a posição, obtendo:

$$\dot{x}(t + \Delta t/2) \approx \frac{x(t + \Delta t) - x(t)}{\Delta t}, \quad (3.25)$$

portanto:

$$x(t + \Delta t) = x(t) + \dot{x}(t + \Delta t)\Delta t. \quad (3.26)$$

Ao realizarmos essa operação, a equação 3.26 nos retorna a posição da partícula após um *timestep* Δt ; precisamos definir agora uma equação para a velocidade que seja condizente com a equação de posição (Física Computacional - UFRGS, 2022). Para isso, utilizaremos as equações 3.21 e 3.22 do Método de Verlet. Reescrevendo a equação 3.22 acrescido de um *timestep* Δt , obtemos:

$$\dot{x}(t + \Delta t) = \frac{x(t + 2\Delta t) - x(t)}{2\Delta t}. \quad (3.27)$$

Feito isso, agora iremos reescrever a equação 3.21, acrescida de uma *timestep* $2\Delta t$, obtendo:

$$x(t + 2\Delta t) = \ddot{x}(t + \Delta t)\Delta t^2 - x(t) + 2x(t + \Delta t). \quad (3.28)$$

Substituindo a equação 3.27 em 3.28, obtemos:

$$\dot{x}(t + \Delta t) = \frac{\ddot{x}(t + \Delta t)\Delta t^2 + 2x(t + \Delta t) - 2x(t)}{2\Delta t}. \quad (3.29)$$

Ou ainda, separando em duas parcelas:

$$\dot{x}(t + \Delta t) = \ddot{x}(t + \Delta t)\Delta t/2 + \frac{x(t + \Delta t) - x(t)}{\Delta t}. \quad (3.30)$$

Notemos que o segundo termo da equação 3.30, é justamente a equação 3.25, substituindo obtemos:

$$\dot{x}(t + \Delta t) = \ddot{x}(t + \Delta t)\Delta t/2 + v(t + \Delta t/2). \quad (3.31)$$

Com isso, chegamos nas duas equações principais do algoritmo de *velocity Verlet*:

$$\begin{cases} x(t + \Delta T) = x(t) + v(t + \Delta T)\Delta T \\ v(t + \Delta t) = a(t + \Delta t)\Delta t/2 + v(t + \Delta t/2) \end{cases} \quad (3.32)$$

3.2 Funções de Distribuição

Quando falamos em funções de distribuição, buscamos entender a relação entre uma variável aleatória e suas respectivas probabilidades. Na mecânica estatística, essas funções podem quantificar o quanto a estrutura de um fluido se desvia da aleatoriedade total, revelando padrões que podemos explorar (HANSEN; MCDONALD, 2013). Neste contexto, estamos interessados em compreender o comportamento do sistema como um todo, portanto, a análise dos padrões gerados por recortes de partículas é essencial para entender como comportamentos macroscópicos emergem das interações microscópicas (CHANDLER, 1987).

Enquanto a análise de uma única partícula pode fornecer informações limitadas, as funções de distribuição permitem o estudo de comportamentos coletivos em sistemas com um grande número de partículas, na ordem de 10^{23} . Dessa forma, elas são cruciais para conectar as propriedades microscópicas de um sistema aos seus efeitos macroscópicos, como temperatura e pressão. Uma das funções de distribuição mais conhecidas é a função de distribuição generica a, que definimos da seguinte forma (CHANDLER, 1987):

$$\rho^{(\frac{n}{N})}(r_1, r_2, \dots, r_n), \quad (3.33)$$

onde n é a quantidade de partículas de interesse em um sistema de N partículas, com posições definidas pelos vetores r_n . Esta função de distribuição apresenta N maneiras diferentes de escolher a primeira partícula e $N - 1$ maneiras de escolher a segunda partícula, cuja escolha ajudará na análise da distribuição. De forma mais geral, temos tal distribuição definida da seguinte maneira (HANSEN; MCDONALD, 2013):

$$\rho_N^n(r^n) = \frac{N!}{(N-n)!} \frac{1}{Z_N} \int \exp(-\beta V_N) d\mathbf{r}^{(N-n)}, \quad (3.34)$$

onde, por definição a densidade média de n partículas é dada por:

$$\int \rho_N^{(n)}(r^n) dr^n = \frac{N!}{(N-n)!} \rightarrow \int \rho_N^{(1)}(r) dr = N \quad (3.35)$$

com Z sendo a função de partição do ensemble canônico, responsável pela descrição estatística das propriedades de um sistema com número de partículas N , volume V e temperatura T constantes. Além disso, $\beta = \frac{1}{k_B T}$. Quando estamos lidando com um fluido isotrópico, ou seja, um fluido que apresenta igualdade de suas propriedades independentemente da direção na qual estamos observando (HORWOOD; CHOCKALINGAM,

2023). A função de distribuição genérica para sistemas com N partículas distinguíveis requerem que utilizemos uma partícula específica como referência para a medição. Por exemplo, a primeira partícula será caracterizada por sua posição r_1 , e a segunda partícula por r_2 . No entanto, em casos em que as partículas são indistinguíveis, como em um gás ideal, precisamos estabelecer uma abordagem diferente para realizar medições do sistema (CHANDLER, 1987). Nesses casos, a distinção entre as partículas deixa de existir, como podemos observar na seguinte expressão, que calcula a densidade das partículas:

$$\rho_{r_1}^{\frac{1}{N}} = \rho = \frac{N}{V}. \quad (3.36)$$

Dessa forma, se tivermos um gás ideal com dois tipos de partículas, podemos expressar a distribuição de probabilidade conjunta das partículas como o produto das distribuições individuais, já que a probabilidade total de duas variáveis aleatórias independentes é dada pelo produto de suas respectivas probabilidades:

$$P^{(2/N)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = P^{(1/N)}(\mathbf{r}_1)P^{(1/N)}(\mathbf{r}_2), \quad (3.37)$$

onde as partículas são não correlacionadas, essa expressão pode ser reescrita como:

$$\rho^{(2/N)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{N(N-1)}{V^2} = \rho^2(1 - N^{-1}) \approx \rho^2, \quad (3.38)$$

notemos que a última igualdade negligencia a diferença entre $N-1$ e N , o que gera um conflito quando estamos tratando da análise de alguns sistemas em que essa distinção é importante (CHANDLER, 1987). Um exemplo disso são as simulações computacionais que apresentam poucas partículas comparadas com situações reais, onde o número de partículas é da ordem de 10^{23} . Para esses casos, introduzimos a função de distribuição radial (CHANDLER, 1987):

$$g(r_1, r_2) = \frac{\rho^{\frac{2}{N}}(r_1, r_2)}{\rho^2}. \quad (3.39)$$

Função de Distribuição Radial (RDF)

Uma das principais utilidades da função de distribuição radial (RDF) é definir a disposição estrutural de um sistema sob determinadas condições. Ela desempenha um papel crucial na descrição de líquidos monoatômicos, permitindo comparações significativas entre simulações de dinâmica molecular e experimentos laboratoriais, como no caso do argônio (HANSEN; MCDONALD, 2013). Além disso, o formato da RDF facilita a compreensão da disposição das partículas, possibilitando a inferência da fase do material estudado (HANSEN; MCDONALD, 2013). Outra característica importante é que sua implementação

computacional é simples, pois considera apenas a posição das partículas (MADEIRA; VITIELLO, 2013). Outra notação possível para $g(r)$ é (TOKMAKOFF, 2021):

$$g(r) = \frac{\langle \rho(r) \rangle}{\rho}. \quad (3.40)$$

Vamos compreender seu funcionamento matemático. Caso estivermos tratando de um fluido isotrópico, nossa função $g_N^2(r_1, r_2)$ definida como sendo a função de distribuição radial entre duas partículas de posição r_1 e r_2 é meramente uma função de separação e, podemos utilizar $r_{12} = |r_2 - r_1|$ (HANSEN; MCDONALD, 2013), onde normalmente escrevemos na forma da equação 3.40. A expressão da equação 3.34 em termos da função delta de Dirac é conveniente, pois ela toma uma partícula como referência para realizar a integração de posição sobre o espaço restante. Dessa forma, introduzindo a definição da função Delta de Dirac (HANSEN; MCDONALD, 2013):

$$\langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) \rangle = \frac{1}{Z_N} \int \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) \exp[-\beta V_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)] d\mathbf{r}^N. \quad (3.41)$$

Podemos reescrever a equação da seguinte maneira:

$$\langle \delta(r - r_1) \rangle = \frac{1}{Z_N} \int \dots \int \exp[-\beta V_N(r, r_2, \dots, r_N)] dr_2 \dots dr_N. \quad (3.42)$$

Essa equação representa a média em um ensemble. Note que esta equação é dependente apenas da coordenada r , sendo independente do subíndice da partícula da qual estamos tratando. O que importa, de fato, é a posição r , já que estamos tratando de uma distribuição espacial de partículas (HANSEN; MCDONALD, 2013). Quando lidamos com distribuições, é comum tratarmos as partículas em termos de densidade; neste contexto, é utilizado o subíndice 1 para denotar uma partícula qualquer. A soma de todos os tipos de partículas pode ser escrita como a multiplicação de N vezes a contribuição de qualquer partícula (HANSEN; MCDONALD, 2013). Comparando a expressão obtida em 3.42 com a 3.34, obtemos a seguinte relação que representa a média do conjunto de uma densidade de partícula microscópica $\rho(r)$:

$$\rho_N(r) = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(r - r_i) \right\rangle. \quad (3.43)$$

Passando a tratar de forma radial, utilizaremos a variável χ para representar uma média radial, a qual é definida da seguinte maneira (TOKMAKOFF, 2021):

$$\langle \chi(r) \rangle = \frac{4\pi}{V} \int_V \chi(r) r^2 dr. \quad (3.44)$$

Utilizando a equação 3.43 e integrando em todo o volume, obtemos o número de partículas sobre esse determinado recorte de volume (TOKMAKOFF, 2021):

$$4\pi \int_V \rho(r) r^2 dr = N. \quad (3.45)$$

Quando realizamos a integração sobre todo o volume, podemos utilizar a definição apresentada na equação 3.44 para calcular a densidade de todas as partículas da seguinte maneira (TOKMAKOFF, 2021):

$$\frac{4\pi}{V} \int_V \rho(r) r^2 dr = \frac{N}{V} = \rho. \quad (3.46)$$

Com isso, podemos retornar à definição apresentada na equação 3.40. Dessa forma, substituindo os resultados obtidos, temos:

$$g(r) = \frac{\langle \rho(r) \rangle}{\rho} = \frac{\rho(r)}{\frac{4\pi}{V} \int_V \rho(r) r^2 dr}. \quad (3.47)$$

Interpretação da RDF

Podemos entender a função de distribuição radial de forma mais visual, conforme ilustrado na figura 6. O primeiro pico da $g(r)$ representa a probabilidade de encontrarmos uma partícula na primeira casca esférica a uma distância σ da origem. Um segundo pico indica a probabilidade de encontrarmos uma partícula a uma distância 2σ , e assim por diante. Portanto, a função $g(r)$ descreve a distribuição estrutural das partículas por meio do comportamento dos seus picos.

Quando observamos picos com alturas regulares, isso significa que a probabilidade de encontrar partículas na primeira vizinhança é semelhante a de encontrarmos na segunda vizinhança, o que geralmente indica uma estrutura sólida com átomos em posições bem definidas. Em uma estrutura líquida, os picos apresentam variações maiores entre suas alturas; isto é, os picos diminuem gradativamente conforme aumentamos a distância de análise.

Em gases, é comum observarmos um primeiro pico acentuado, enquanto outros picos são praticamente inexistentes. Isso ocorre devido à estrutura desordenada dos gases, aliado a uma baixa densidade. Quando analisamos a natureza utilizando uma distribuição de probabilidades, podemos dizer que é menos provável encontrarmos uma estrutura ordenada em um estado gasoso do que em um estado sólido.

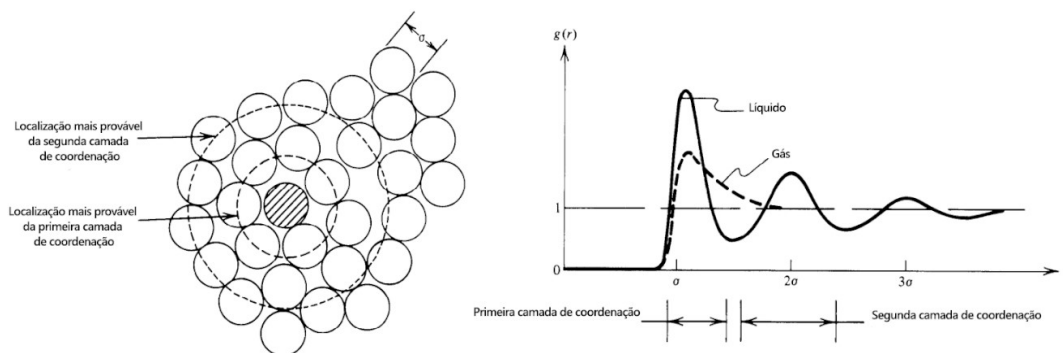


Figura 6 – A figura à esquerda é uma representação esquemática de um sistema líquido, cujas partículas têm um diâmetro σ . Devido à alta densidade, é possível visualizar que a posição mais provável de encontrarmos as partículas na primeira camada de coordenação é em $r = \sigma$. Na figura à direita, temos o comportamento de um fluido nas fases líquida e gasosa. Fonte: (CHANDLER, 1987).

Para facilitar a visualização do que é a RDF, usaremos uma analogia com uma árvore típica da região nordestina, o umbuzeiro. Imagine essa árvore em duas fases distintas: uma em que está iniciando o período de frutificação e outra em que está carregada de frutos. Podemos imaginar cascas esféricas ao redor da árvore, cujo raio representa a distância do tronco até a borda da casca esférica. O objetivo dessa RDF hipotética é determinar a densidade de umbus no chão, permitindo identificar em qual fase o pé de umbu se encontra. Ou seja, se está no início da frutificação ou em um período de frutificação completa.

Para ilustrar a analogia com as fases de substâncias, podemos comparar a fase em que o pé de umbu está carregado de frutos com a fase líquida de um sistema. Em um líquido, temos uma ordenação de curto alcance (MADEIRA; VITIELLO, 2013), que seria representada por um solo repleto de umbus. Por outro lado, durante o período de início da frutificação, quando há poucos umbus no pé e apenas alguns poucos no solo, derrubados eventualmente por pássaros, temos uma representação de um gás que por definição não possui ordenamento espacial e contém uma baixa densidade em comparação ao volume do sistema. Veja a figura 7 para uma melhor visualização dessa analogia.

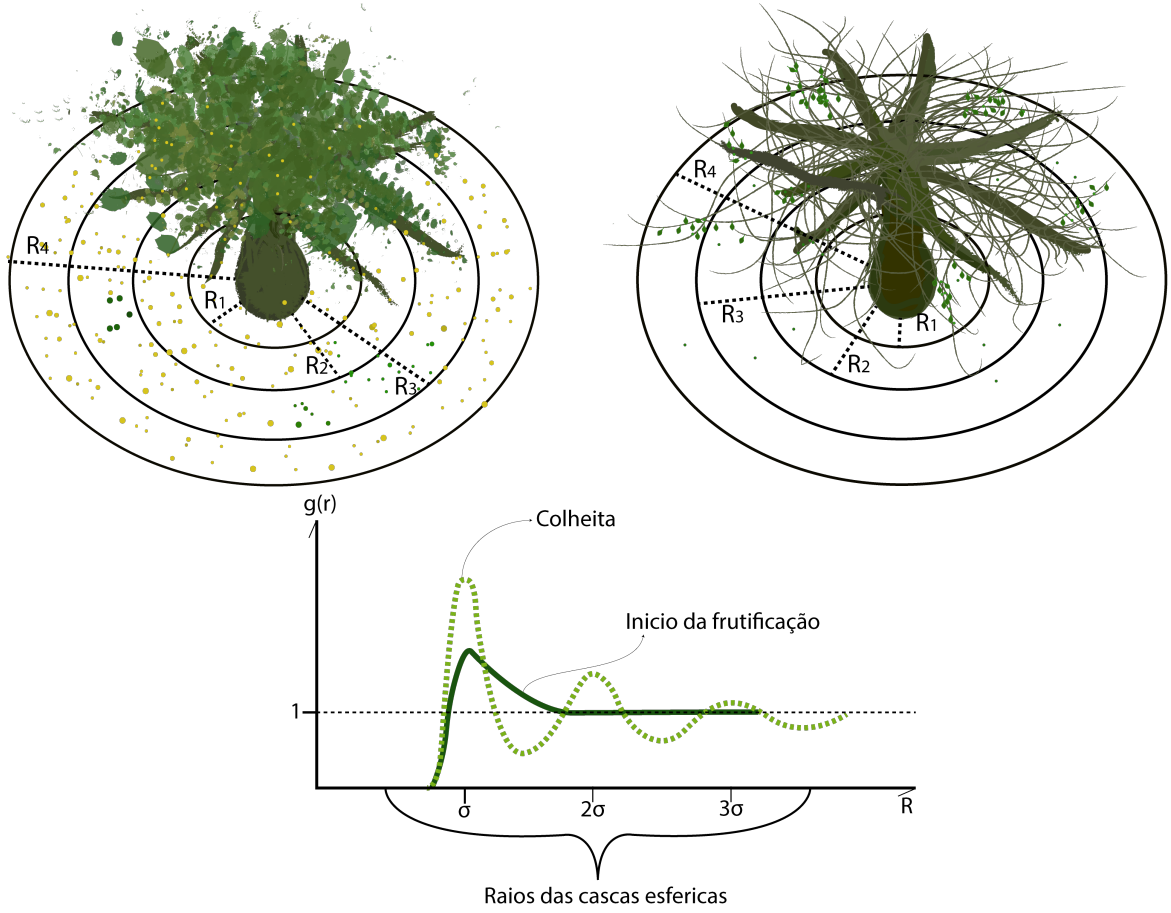


Figura 7 – A figura do pé de umbu à esquerda representa a época de colheita, onde o pé está carregado de frutos. O pé de umbu à direita está no início do processo de frutificação. Abaixo, temos o gráfico de uma RDF hipotética, cujo formato foi retirado do livro *Introduction to Modern Statistical Mechanics*. Fonte: elaborado pelo autor (2024)

Parâmetros de ordem translacional e orientacional

Como vimos, a RDF é eficaz em modelar a disposição das moléculas em um sistema. No entanto, quando buscamos mais detalhes sobre disposições locais, utilizamos outros métodos (BAGCHI, 2013a). Inicialmente, podemos introduzir o parâmetro de ordem translacional τ . Este parâmetro pode ser obtido a partir da função $g(r)$. Onde, calculamos a média de $g(r)$ em relação à separação r . Podemos expressar τ matematicamente da seguinte forma (SHELL; DEBENEDETTI; PANAGIOTOPOULOS, 2002):

$$\tau = \frac{1}{\xi_c} \int_0^{\xi_c} |g(\xi) - 1| d\xi, \quad (3.48)$$

onde g é a nossa função de distribuição radial, $\xi = r\rho^{1/3}$ é uma distância adimensional expressa em unidades da separação intermolecular média, ξ_c é uma distância de corte, e ρ é a densidade numérica. Existem outras maneiras de definir o parâmetro de ordem translacional, que são independentes da função de distribuição radial. No entanto, é necessário

compreender a estrutura cristalina em questão, bem como a sua coordenação. Dessa maneira, podemos afirmar que a forma apresentada é mais geral e tem a capacidade de fornecer as mesmas grandezas físicas de forma qualitativa (SHELL; DEBENEDETTI; PANAGIOTOPOULOS, 2002). Podemos definir τ , como um parâmetro que quantifica a tendência de pares de moléculas adotarem separações preferenciais (VILASECA; FRANZESE, 2010).

Ao utilizarmos a função de distribuição radial $g(r)$, obtemos informações sobre arranjos compostos por pares de partículas. No entanto, para uma análise mais detalhada do sistema, é necessário considerar arranjos de partículas de ordem superior (BAGCHI, 2013a). Para isso, podemos introduzir um parâmetro adicional que nos auxilia a compreender melhor a disposição das partículas em nosso sistema: o coeficiente de ordem orientacional (q). Este parâmetro pode ser definido como a tendência de uma partícula e seus vizinhos mais próximos em assumirem um arranjo local (VILASECA; FRANZESE, 2010). Podemos expressar q da seguinte forma:

$$Q_l^i \equiv \left[\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^{m=l} \left(|\overline{Y_{lm}^i}| k^2 \right) \right]^{1/2}, \quad (3.49)$$

onde k é o número fixo de partículas vizinhas mais próximas e $\left(\overline{Y_{lm}^i} \right)_k \equiv \frac{1}{k} \sum_{j=1}^k Y_{lm}(r_{ij})$ é a média dos harmônicos esféricos Y_{lm} com índices l e m , avaliados sobre a distância vetorial r_{ij} entre as partículas i e j (VILASECA; FRANZESE, 2010). Existem outras maneiras de expressar esse parâmetro de ordem orientacional. Por exemplo, no caso da água, podemos definir o parâmetro de ordem da seguinte forma (BAGCHI, 2013a):

$$q = 1 - \frac{3}{8} \sum_{j=1}^3 \sum_{k=j+1}^4 \left(\cos \psi_{jk} + \frac{1}{3} \right)^2, \quad (3.50)$$

onde ψ_{jk} é o ângulo entre os oxigênios de três moléculas de água ligadas. Nos líquidos normais, a estrutura tende a se organizar melhor à medida que aumentamos a pressão. Dessa forma, os parâmetros de ordem translacional e orientacional tendem a atingir valores mais elevados com o aumento da pressão. No entanto, para o caso da água, isso não ocorre, caracterizando uma anomalia estrutural, como pode ser observado na Figura 8. Para a água, os parâmetros τ e q atingem máximos e mínimos em regiões não convencionais.

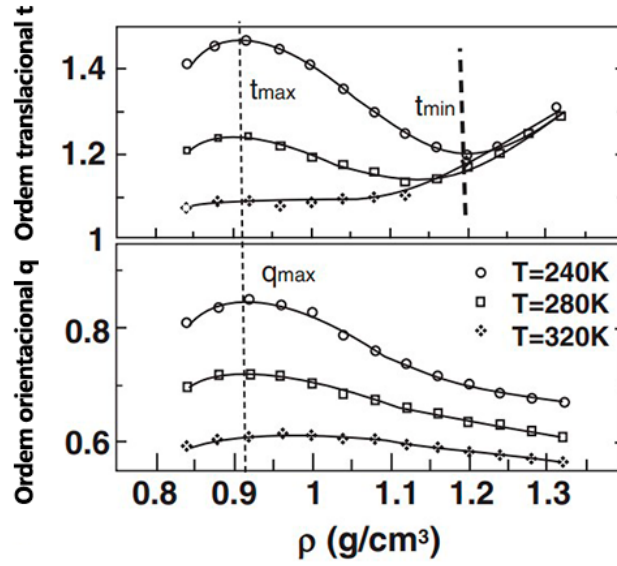


Figura 8 – Parâmetros de ordem translacional τ e q em função da densidade, apresentando comportamento anômalo na água. Observa-se que seus valores máximos ocorrem em pressões mais baixas, enquanto os mínimos se encontram em pressões mais altas. Fonte: (BAGCHI, 2013a)

Uma das grandezas utilizadas para identificar regiões anômalas é a entropia de excesso, definida como a diferença entre a entropia de um gás ideal e a entropia do sistema real $S_{ex} = S_{real} - S_{ideal}$ (VILASECA; FRANZESE, 2010). Em essência, essa grandeza ajuda a medir a entropia perdida devido a interação entre as partículas. A entropia de excesso é útil para entender a relação entre a estrutura microscópica de um sistema (como as correlações nas posições das partículas) e suas propriedades termodinâmicas. Em particular, podemos associá-la a propriedades como orientação estrutural, difusividade e comportamento de transição de fase. Para ilustrar seu funcionamento, podemos considerar um gás de baixa densidade: ao aumentar a pressão, as partículas se aproximam, reduzindo a entropia do sistema. No entanto, para um gás ideal, em que as partículas não interagem, a entropia tende a ter uma variação menor, como consequência a diferença entre os valores de entropia do sistema real e do gás ideal se torna negativa. Podemos calcular a entropia de excesso a partir da $g(r)$ da seguinte forma (VILASECA; FRANZESE, 2010):

$$S_{ex} \equiv -2\pi\rho \int [g(r) \ln g(r) - g(r) + 1] r^2 dr \quad (3.51)$$

3.3 Difusão

O processo de difusão é definido como o transporte de massa ou energia que ocorre em regiões com diferenças de concentração. Esse processo pode ser observado na natureza de diversas formas, como no transporte de moléculas através da membrana plasmática sem

a utilização de ATP (adenosina trifosfato), na dispersão de moléculas de um corante em um meio líquido, ou até mesmo no deslocamento de pessoas em uma multidão assistindo à apresentação de uma banda musical. Para descrever matematicamente esse processo, utilizamos a lei do físico médico alemão Adolf Eugen Fick, conhecida popularmente como *primeira lei de Fick* (SMIT, 1996).

Deslocamento Médio Quadrado

A primeira lei de Fick nos traz a concepção de que, caso tenhamos um material j , que contém uma concentração c , essas grandezas estarão relacionadas por meio da seguinte expressão:

$$\vec{j} = -D \nabla c. \quad (3.52)$$

Portanto, o fluxo de material j é proporcional ao gradiente negativo da concentração c do material, sendo a constante de proporcionalidade D conhecida como coeficiente de difusão (FRISCH; STERN, 1983). Supondo um sistema em autodifusão, ou seja, que realiza um processo de difusão entre os próprios constituintes do sistema, os quais são partículas muito semelhantes, como no caso de isótopos de um mesmo elemento (KREMER, 1996). Para calcular a difusão, é necessário utilizar uma equação que expresse a conservação da quantidade total do material de interesse, combinada com a lei de Fick (SMIT, 1996).

$$\frac{\partial c(r, t)}{\partial t} + \nabla \cdot j(r, t) = 0, \quad (3.53)$$

substituindo a equação 3.52 na equação 3.53, obtemos:

$$\frac{\partial c(r, t)}{\partial t} - D \nabla^2 c(r, t) = 0. \quad (3.54)$$

Podemos calcular o coeficiente de difusão propondo que, em um instante de tempo inicial, todas as moléculas estarão na origem do sistema. Para satisfazer essa condição, podemos utilizar a função delta de Dirac centrada na origem. Com isso, teremos a seguinte condição de contorno (SMIT, 1996):

$$c(r, 0) = \delta(r). \quad (3.55)$$

Resolvendo a EDP linear de segunda ordem 3.54, obtemos:

$$c(r, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{\frac{d}{2}}} \exp -\frac{r^2}{4Dt}, \quad (3.56)$$

onde a constante d indica a dimensionalidade do sistema que estamos considerando. Em muitos casos, não precisamos conhecer a concentração $c(r, t)$ em todos os detalhes, mas

sim como ela varia ao longo do tempo (SMIT, 1996). Dessa forma, podemos calcular o segundo momento da distribuição (ou variância) da posição, que é dado pela seguinte equação:

$$\langle r^2(t) \rangle \equiv \int c(r, t) r^2 dr. \quad (3.57)$$

Sabendo que, pela conservação da probabilidade a condição de normalização nos traz que:

$$\int c(r, t) dr = 1. \quad (3.58)$$

Se nós multiplicarmos a equação 3.54 por r^2 e integrarmos em todo o espaço, obtemos a seguinte expressão:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int c(r, t) r^2 dr = \int r^2 D \nabla^2 c(r, t) dr. \quad (3.59)$$

Notemos que o lado esquerdo da equação 3.59 é igual à equação 3.57, portanto, podemos reescrever nossa equação da seguinte forma (SMIT, 1996):

$$\frac{\partial \langle r^2(t) \rangle}{\partial t} = \int r^2 D \nabla^2 c(r, t) dr. \quad (3.60)$$

A resolução da integral à direita nos resultará na seguinte igualdade (SMIT, 1996):

$$\frac{\partial \langle r^2(t) \rangle}{\partial t} = 2dD. \quad (3.61)$$

Notemos como o coeficiente de difusão está relacionado com a variância das posições. Em 1905 Einstein publicou um artigo discutindo o movimento browniano das partículas, que discute o movimento aleatório das partículas dispareças em um fluido. A partir deste trabalho Einstein descreveu a relação linear dependente do tempo entre o MSD e o coeficiente de difusão D (ROSEN; GRANT; DALLON, 2021). Nesta equação, temos a conexão entre parâmetros macroscópicos, o coeficiente de difusividade D , e parâmetros microscópicos do sistema, que é a distância quadrática média $\langle r^2(t) \rangle$ (SMIT, 1996).

Trazendo para o contexto de simulações computacionais, o coeficiente de difusão pode ser medido por meio da análise da trajetória de cada partícula em um material. Para isso, podemos utilizar tanto o deslocamento quadrático médio quanto a função de autocorrelação de velocidades (VACF) (MARTINS; CAMARGO, 2012). A média do deslocamento quadrático realizado em um determinado tempo é dada por (SMIT, 1996):

$$\langle \Delta r^2(r) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \Delta r_i(t)^2. \quad (3.62)$$

Podemos escrever o coeficiente de difusão D da seguinte maneira:

$$D = \frac{1}{2dN} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \left\langle \sum_i^N (r_i(t) - r_i(0))^2 \right\rangle. \quad (3.63)$$

Interpretação do MSD

Ao partirmos para a análise gráfica do deslocamento quadrático médio (MSD), focamos no comportamento das curvas, como é claramente visível na figura 9. Ao analisar o MSD, observamos o quanto as moléculas conseguem se mover dentro do sistema de análise, o que, por sua vez, indica em qual fase nosso sistema se encontra. Por exemplo, ao analisarmos uma fase sólida, é comum que as partículas constituintes do sistema estejam confinadas, praticamente sem movimento, devido à estrutura sólida. Nesse caso, as curvas de MSD no estado sólido apresentam um comportamento constante, com um coeficiente angular muito baixo. No extremo oposto, na fase gasosa, há um grande movimento difusivo das partículas, uma das características fundamentais dos gases, resultando em curvas com um coeficiente angular elevado.

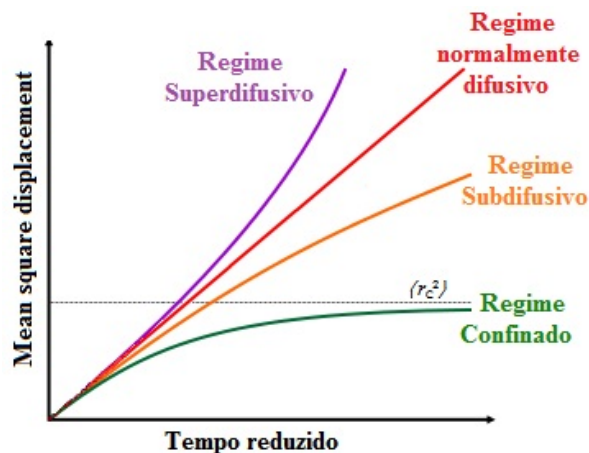


Figura 9 – Exemplos de regimes de configurações de um sistema sendo analisados via MSD. Fonte: (Física Computacional - UFRGS, 2016)

Normalmente, utilizamos o ajuste de uma reta média ao tratarmos os dados obtidos via simulações, pois esses dados frequentemente apresentam muitos ruídos devido às flutuações estatísticas presentes em todo o sistema. A partir desse ajuste, podemos determinar o coeficiente angular, que, uma vez calculado, pode ser dividido pela dimensionalidade do sistema. É importante ressaltar que a análise do MSD, por si só, não é suficiente para determinar a fase em que um sistema se encontra. Na dinâmica molecular, utilizamos várias ferramentas adicionais para analisar a fase do sistema, a fim de gerar um diagrama de fases mais preciso e fidedigno.

3.4 Funções Resposta Termodinâmicas

As funções de resposta termodinâmicas descrevem como uma função termodinâmica responde a uma mudança em outra função termodinâmica sob condições controladas (MÜLLER, 2023). Estas grandezas são obtidas através das relações de Maxwell. Cada potencial termodinâmico dá origem a diversas identidades entre suas segundas derivadas, que podem ser aplicadas em estudos de cunho experimental. Essas identidades demonstram a validade da identidade fundamental da termodinâmica para o respectivo potencial (BOMBELLI, 2021).

É importante notar que a utilização das relações de Maxwell permitem a exploração de propriedades de um sistema termodinâmico com maior facilidade experimental, como podemos ver na tabela 1. Analisando a energia livre de Gibbs (G) temos a seguinte relação de Maxwell:

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \alpha_p V. \quad (3.64)$$

Notemos que para um físico experimental calcular a entropia de um sistema pode não fazer muito sentido, devido a dificuldade experimental de se acessar essa grandeza termodinâmica. Desta forma, a utilização das relações de Maxwell atuam como uma ferramenta para se atingir a propriedade de interesse: ao invés de medirmos a variação de entropia com relação à pressão, podemos encontrar essa grandeza através do cálculo da variação do volume com a temperatura, que seria muito mais fácil de se realizar em um laboratório. Com isso, obteríamos uma grandeza proporcional ao coeficiente de expansão térmico ($\alpha_p V$).

Função	Diferencial	Relação de Maxwell
U	$dU = TdS - PdV$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$
H	$dH = TdS + VdP$	$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$
A	$dA = -SdT - PdV$	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$
G	$dG = -SdT + VdP$	$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

Tabela 1 – Funções termodinâmicas: U , a energia interna; H , a entalpia; A , a energia livre de Helmholtz; e G , a energia livre de Gibbs. Diferenciais e relações de Maxwell. Fonte: (CALLEN, 1991)

Normalmente, as substâncias que estudamos podem se organizar de diversas maneiras. A formação dessas estruturas depende diretamente das condições de pressão e temperatura às quais elas estão submetidas. Em termos gerais, podemos afirmar que

um diagrama de fases apresenta diferentes regiões: sólido, líquido e gasoso. Utilizamos o diagrama de fases de um sistema para caracterizar cada uma dessas regiões, como ilustrado na figura 10. Essa caracterização geralmente segue o padrão: em altas temperaturas e baixas pressões, encontramos estados gasosos; em baixas temperaturas e altas pressões, estados sólidos; e em regiões de pressão e temperatura intermediárias, estados líquidos. Entre os estados da matéria, há fronteiras que, ao serem cruzadas, provocam mudanças de fase, conhecidas como curvas de coexistência. Normalmente, caracterizamos o fim de uma curva de coexistência com um ponto crítico (PC), que identifica o limite de distinção entre duas fases (PUCCINELLI; MARQUES; BORDIN, 2024). Em diagramas de fase de substâncias puras, como o da água, existe um ponto de coexistência entre os três estados — líquido, sólido e gasoso — chamado ponto triplo (PT).

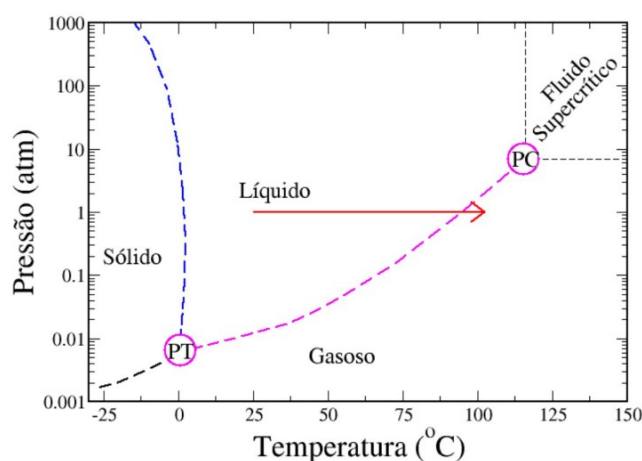


Figura 10 – Diagrama de fases ($P \times T$) da água. Contendo os estados da matéria, curvas de coexistência de fases, ponto triplo e ponto crítico. Fonte: (PUCCINELLI; MARQUES; BORDIN, 2024)

Além dos estados sólido, líquido e gasoso, existem outras formas de agregação da matéria. Quando tratamos de substâncias constituídas por moléculas mais complexas, como os cristais líquidos compostos por moléculas longas, podemos encontrar um estado conhecido como nemático, caracterizado por apresentar ordem orientacional, mas sem um ordenamento espacial (OLIVEIRA, 2005). Outro exemplo é o estado vítreo, gerado a partir do congelamento rápido de uma estrutura. Também temos o plasma, caracterizado como um gás aquecido que contém íons carregados; esse estado da matéria compõe cerca de 90% da massa do universo, uma vez que as estrelas são basicamente grandes corpos celestes compostos por plasma (SILVA, 2017).

No contexto das transições de fases, uma das classificações existentes foi desenvolvida pelo físico Paul Ehrenfest. Nas transições de primeira ordem, como fusão e ebulição, observa-se que as primeiras derivadas da energia livre de Gibbs são descontínuas, marcadas por alterações nas propriedades extensivas do sistema. Em contraste, as transições de segunda ordem, também conhecidas como transições contínuas, não apresentam uma

mudança de fase clara, mas sim alterações nas propriedades do material. Um exemplo é a transição ferromagnética, em que as segundas derivadas da energia livre de Gibbs divergem ou são descontínuas (JAEGER, 1998).

As funções resposta desempenham um papel crucial na determinação das fases de um sistema. No estado gasoso, observamos alta compressibilidade e baixa densidade. Em contraste, nos estados líquido e sólido, a compressibilidade é baixa, enquanto a densidade é intermediária ou alta. Além disso, podemos distinguir substâncias líquidas de sólidas pela facilidade de deformação (OLIVEIRA, 2005).

Ao analisar as funções resposta de um sistema termodinâmico, é possível identificar comportamentos indicativos de transições de fase. Em transições de fase de primeira ordem, as derivadas de primeira ordem apresentam descontinuidades, essas descontinuidades nas funções resposta podem sinalizar a presença de uma transição de fase (STANLEY, 1971). Por exemplo, no caso da compressibilidade isotérmica (κ_t), para temperaturas acima da temperatura crítica, as isotermas são monotonamente decrescentes, e o maior valor de κ_t ocorre no ponto de inflexão de uma isoterma. Na temperatura crítica, esses valores divergem (OLIVEIRA, 2005).

Calor Específico

O calor específico (C_p) é a quantidade de energia necessária para aumentar a temperatura de uma unidade de massa de uma substância em 1°C (YOUNG; FREEDMAN, 2015). A água possui um calor específico elevado, na CNT, por exemplo, 1 cal/g°C. Uma das explicações está relacionada às ligações de hidrogênio, em que parte da energia cedida ao sistema é utilizada para romper essas ligações, e não é totalmente transferida para a energia cinética das moléculas (STEFANUTTI, 2017). Podemos definir o calor específico a pressão constante da seguintes maneiras (BAGCHI, 2013a):

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{\langle (\Delta S)^2 \rangle}{k_B} = \frac{\langle (\Delta H)^2 \rangle}{k_B T^2}. \quad (3.65)$$

Anomalia no Calor Específico

Para temperaturas acima de 35°C, a água se comporta como os líquidos normais, como é possível visualizar na figura 11 (STEFANUTTI, 2017). No entanto, abaixo da temperatura de fusão (T_m), a água apresenta uma anomalia em seu calor específico, gerando especulações de uma possível transição de fase logo abaixo da temperatura de nucleação (STEFANUTTI, 2017).

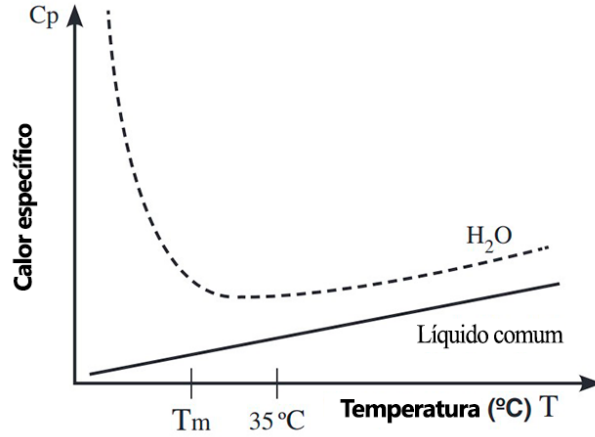


Figura 11 – Relação do calor específico da água com a temperatura. É possível observar como o calor específico da água se comporta em comparação com líquidos normais, quando temos temperaturas inferiores a 35°C. Figura traduzida. Fonte: (BAGCHI, 2013a)

As especulações sobre uma transição de fase de segunda ordem na água surgem a partir de simulações computacionais, uma vez que essa transição estaria localizada em uma região de difícil acesso experimental, denominada *No Man's Land* (terra de ninguém) (MISHIMA, 2010). Os indícios de uma possível transição de fase de segunda ordem, na qual a água passa de um líquido de alta densidade (HDL) para um líquido de baixa densidade (LDL), manifestam-se através do comportamento de três funções de resposta: a capacidade térmica (C_p), a compressibilidade isotérmica (κ_t) e a expansão térmica (α_p) (GALLO et al., 2016). As evidências dessa transição se encontram próximas à linha conhecida como Linha de Widom (XU et al., 2005), que é definida como o local dos máximos das funções de resposta. À medida que nos afastamos desta linha em direção à fase única, os valores dos máximos diminuem gradualmente (GALLO et al., 2016).

É possível realizar uma análise mais profunda acerca da divergência do calor específico para baixas temperaturas, em termos da entropia (BAGCHI, 2013a). À medida que fornecemos energia ao sistema, esta é dividida em todos os microestados do sistema, sendo chamada de entalpia (H) (BAGCHI, 2013a):

$$H = U + PV. \quad (3.66)$$

O número de configurações acessíveis do sistema é medido pela entropia (S) a qual está relacionada com o calor específico da seguinte forma:

$$C_P = \frac{\langle (\Delta S)^2 \rangle}{k_B}. \quad (3.67)$$

Ao diminuirmos a temperatura, a entropia deveria diminuir também, e por consequência, o C_p iria diminuir. Isso ocorre para líquidos simples, mas não é o caso da água,

podemos retornar essa discussão quando estivermos analisando o coeficiente de expansão térmica.

Coeficiente de Expansão Térmica

O coeficiente de expansão térmica (α_p) mede a variação do volume de um sistema conforme a temperatura varia, mantendo-se a pressão constante (OLIVEIRA, 2005). Para líquidos normais, o volume aumenta com o aumento da temperatura, mas no caso da água, α_p é nulo a 4°C (TMD), e abaixo dessa temperatura, α_p assume valores negativos, indicando que o volume da água aumenta abaixo de 4°C (GALLO et al., 2016). Esse comportamento pode ser visto na figura 12.

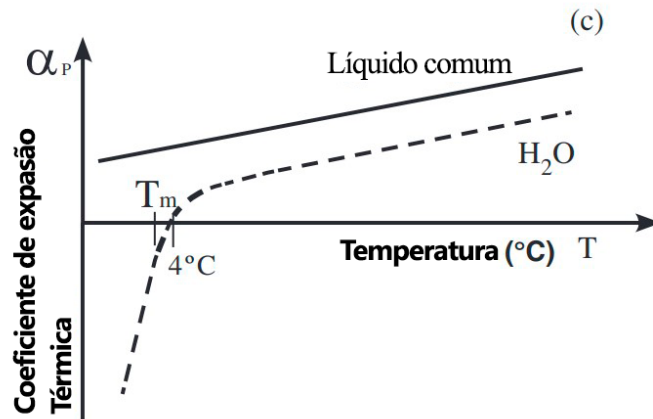


Figura 12 – Relação do coeficiente de expansão térmica da água com a temperatura. É possível observar como o coeficiente de expansão térmica da água se comporta em comparação com líquidos normais, quando temos temperaturas inferiores a temperatura de máxima densidade. Figura traduzida. Fonte: (BAGCHI, 2013a)

Isso sugere que, abaixo da TMD, há um aumento da entropia, correlacionado com a divergência dos valores de c_p em baixas temperaturas. Matematicamente podemos definir o coeficiente de expansão térmica da seguinte forma:

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{k_B T V} \langle \Delta V \Delta S \rangle, \quad (3.68)$$

onde, a expressão à direita é a forma de calcular α_p através das flutuações dos valores de entropia e volume.

Anomalia do Coeficiente de Expansão Térmica

No caso da água, α_p é nulo no ponto da TMD, ou seja, a temperatura de 4°C. Para temperaturas menores que a TMD, α_p retorna valores negativos, sugerindo fortemente que abaixo da TMD temos um aumento da entropia (STEFANUTTI, 2017). Isso está

estritamente relacionado com a divergência dos valores de c_p para baixas temperaturas. Em baixas temperaturas, existe um grau de anticorrelação entre a entropia e o volume: o aumento de um implica na diminuição do outro (BAGCHI, 2013a).

Coeficiente de Compressibilidade Isotérmica

O coeficiente de compressibilidade isotérmica (κ_t) mede a variação do volume de um sistema conforme a pressão varia, mantendo-se a temperatura constante (CALLEN, 1991). Normalmente, κ_t é proporcional às variações do volume. Para temperaturas superiores a 46°C, a água apresenta um comportamento normal, como é possível analisar na figura 13.

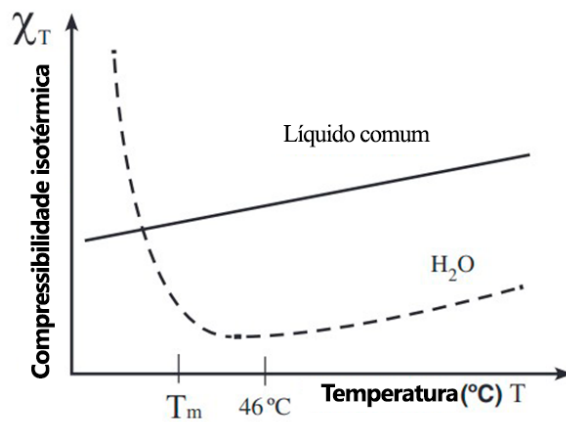


Figura 13 – Relação do coeficiente de compressibilidade isotérmica da água com a temperatura. No gráfico, o coeficiente de compressibilidade isotérmica é representado pela letra χ_T . É possível observar como o comportamento deste coeficiente da água se compara com o de líquidos normais. Na temperatura de 46°C, o coeficiente apresenta um mínimo, e na temperatura de fusão (T_m), inicia-se uma divergência dos valores. Figura traduzida. Fonte: (BAGCHI, 2013a)

No entanto, para pressões superiores à atmosférica, esse comportamento anômalo se torna mais fraco. Pode-se definir o coeficiente de compressibilidade isotérmica com a seguinte equação (BAGCHI, 2013a):

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{\langle (\Delta V)^2 \rangle}{k_B T V}, \quad (3.69)$$

As variações dos coeficientes de compressão e expansão estão interligadas, pela seguinte relação entre derivadas parciais (STEFANUTTI, 2017):

$$\left(\frac{\partial \kappa_t}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial p} \right)_t. \quad (3.70)$$

3.5 Construção de Maxwell

O modelo de Van der Waals foi desenvolvido por Johannes Diderik van der Waals no final do século XIX. Van der Waals, um físico neerlandês com foco principal em termodinâmica, era professor na Universidade de Amsterdã ([Nobel Prize Outreach AB, 2024](#)). Em 1873, ele apresentou sua tese de doutorado intitulada *Over de Continuïteit van den Gasen Vloeistoftoestand* (Sobre a continuidade do estado gasoso e líquido). Seu trabalho foi fundamental para a descoberta das forças de Van der Waals, que descrevem interações fracas entre moléculas.

Ao investigarmos o modelo de Van der Waals em altas temperaturas, utilizando o diagrama $P \times V$, notamos que as isotermas são monotonicamente decrescentes, assim como em um gás ideal. No entanto, ao analisarmos temperaturas mais baixas, as isotermas deixam de ser monotônicas e apresentam comportamentos diferentes do convencional, como o aumento do volume com o aumento da pressão, conforme é possível visualizar na figura 14. Este tipo de comportamento, conforme já discutido, é uma característica indicativa de transição de fase. Diante disso, surge a construção de Maxwell, que consiste em traçar um segmento de reta paralelo ao eixo dos volumes, de forma que as áreas dos segmentos sejam iguais ([OLIVEIRA, 2005](#)), demarcando assim a região em que ocorre a transição de fases.

Descrição do Modelo de Van der Waals

O modelo de Van der Waals foi o primeiro modelo analítico capaz de prever uma transição de fase ([SCHROEDER, 1999](#)). Ele propôs uma descrição do gás ideal onde as moléculas interagem, resultando na formação de fases em sistemas. Cada partícula no modelo possui um volume e existem dois tipos principais de interações([SCHROEDER, 1999](#)):

1. Interação repulsiva de contato entre as moléculas.
2. Interação de atração quando as moléculas estão próximas.

Para descrever essas interações matematicamente no modelo, partimos para a lei dos gases ideais. A lei dos gases ideais é descrita pela seguinte equação:

$$PV = NK_bT. \quad (3.71)$$

Inicialmente, contemplaremos o primeiro tipo de interação, que é a interação repulsiva. Para isso, no volume V , subtraímos o volume das moléculas, resultando em:

$$V \rightarrow V - Nb, \quad (3.72)$$

onde N é o número de partículas e b , conhecido como *covolume*, é o parâmetro responsável por determinar a grandeza de volume associada ao volume individual de cada partícula. Agora, iremos contemplar o segundo tipo de interação, que é a atratividade.

Podemos representar a interação utilizando a energia potencial, que está diretamente relacionada à densidade de partículas no sistema. Para uma partícula, a interação atrativa u pode ser descrita pela seguinte equação:

$$u = -a \frac{N}{V}, \quad (3.73)$$

em que a é o parâmetro que define a intensidade da energia. A partir dessa descrição, podemos definir a energia potencial total do sistema como:

$$U = Nu = \frac{aN^2}{V}. \quad (3.74)$$

Essa definição da energia potencial tem implicações importantes na maneira como a pressão funciona no sistema, afetando diretamente as propriedades termodinâmicas e o comportamento das partículas (MARTINS, 2016). Uma dessas propriedades é a pressão. Podemos exibir a relação entre pressão e a energia com a seguinte equação:

$$\Delta P_{\text{atractiva}} = -\frac{\partial U}{\partial V} = -\frac{aN^2}{V^2}. \quad (3.75)$$

Com isso, iremos substituir a equação 3.72 na equação 3.71, e somar a parcela que encontramos para a variação da pressão devido ao potencial atrativo dado pela equação 3.75, obtendo:

$$P = \frac{Nk_bT}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2}. \quad (3.76)$$

Ou, de forma mais conhecida, temos a equação de Van der Waals:

$$\left(P + \frac{aN^2}{V^2} \right) (V - Nb) = NK_bT. \quad (3.77)$$

Apesar da simplicidade do modelo, ele fornece bons resultados qualitativos. Utilizando o diagrama de Clapeyron, na figura 14, podemos observar que para temperaturas altas, as isotermas se comportam como as do gás ideal. À medida que a temperatura diminui, o diagrama apresenta características anômalas, como aumento da pressão com o aumento do volume em certas regiões.

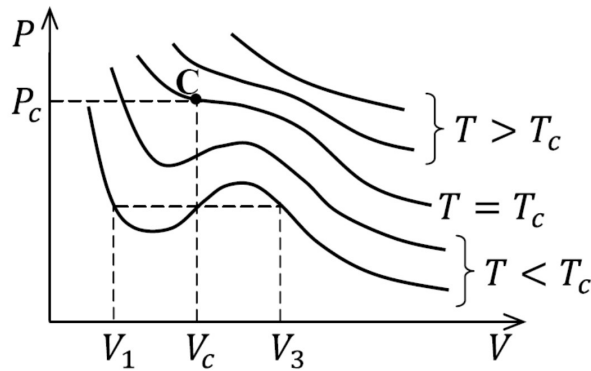


Figura 14 – Isotermas de Van der Waals. Em que, T_c representa uma isoterma crítica, e C o ponto crítico de transição de fase. Fonte: (GROS, 2017)

Equilíbrio, Energia Livre de Gibbs e a Ideia de Maxwell

As isotermas obtidas utilizando o modelo de Van der Waals, por si só, não conseguem representar completamente o comportamento estável do sistema, pois as isotermas de menor temperatura indicam posições instáveis (MARTINS, 2016). Sabemos que certas configurações instáveis são comumente encontradas em fluidos e, caso perdurem por algum tempo, resultam em uma configuração metaestável. Um exemplo disso é uma garrafa de cerveja em um congelador que, por vezes, pode permanecer líquida um pouco abaixo da sua temperatura de fusão. Quando recebe qualquer estímulo de energia, a cerveja sai da configuração metaestável para o estado sólido, ou seja, uma configuração estável.

Quando queremos compreender o comportamento do nosso sistema em um diagrama $P \times T$, recorreremos à energia livre de Gibbs $G(P, T, N)$, por ser uma função descrita em termos de P e T . Ao cruzar a linha de transição de fase no diagrama de fases, $G(P, T, N)$ muda de forma contínua. Essa continuidade indica que, durante a transição de fase, o sistema passa por estados de equilíbrio (GROS, 2017). O princípio da energia mínima de Gibbs afirma que o potencial de Gibbs deve atingir seu valor mínimo quando a pressão, a temperatura e o número total de partículas no sistema são constantes. Isso significa que, em equilíbrio, o potencial de Gibbs não pode diminuir mais, indicando que o sistema está estável e não há transferência líquida de partículas entre as fases presentes. Em outras palavras, o equilíbrio é alcançado quando o potencial de Gibbs atinge seu mínimo (SCHROEDER, 1999).

Para determinar os pontos de equilíbrio estável precisamos utilizar o seguinte raciocínio: calculamos a energia livre de Gibbs para cada ponto, analisamos qual é o menor valor e, se todos os valores forem iguais, todos os pontos são considerados equilíbrios estáveis (MARTINS, 2016). Inicialmente, precisamos determinar a energia livre de Gibbs em relação ao volume. Para isso, montamos uma equação diferencial utilizando a regra da cadeia:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_{N,T} = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{N,T} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{N,T}, \quad (3.78)$$

A primeira parcela do lado direito da equação 3.78 corresponde ao volume V . Para a segunda parcela do lado direito da equação, utilizamos a equação de Van der Waals, que é dada por:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{N,T} = -\frac{Nk_bT}{(V - Nb)^2} + \frac{2aN^2}{V^3}. \quad (3.79)$$

Portanto, nossa equação para a energia livre de Gibbs em relação ao volume fica da seguinte forma:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_{N,T} = V \left[-\frac{Nk_bT}{(V - Nb)^2} + \frac{2aN^2}{V^3} \right]. \quad (3.80)$$

Com isso, integrando nossa função obtemos (SCHROEDER, 1999):

$$G(V, T) = -NK_bT \ln(V - Nb) + \frac{(NK_bT)(Nb)}{V - Nb} - \frac{2aN^2}{V} + f(T). \quad (3.81)$$

Dessa forma, a partir da equação de Van der Waals, fixamos a temperatura, escolhemos um valor de volume e obtemos um valor de pressão (MARTINS, 2016). Utilizamos o mesmo valor de volume na equação de Gibbs e associamos o resultado obtido à pressão obtida no passo anterior.

Ao plotar a equação que relaciona a energia livre de Gibbs com a pressão e compará-la com as isotermas de Van der Waals, observamos que, para uma mesma pressão, existem três valores distintos da energia livre de Gibbs, correspondendo aos pontos 3, 4 e 5 da isoterma. Esses pontos são considerados instáveis, pois têm valores de energia maiores associados à mesma pressão em que há pontos com energia menor. Para visualizar as configurações de equilíbrio estável, é necessário excluir os pontos de equilíbrio instável, resultando na isoterma real. A região de pressão constante contém informações sobre vários valores distintos de volume.

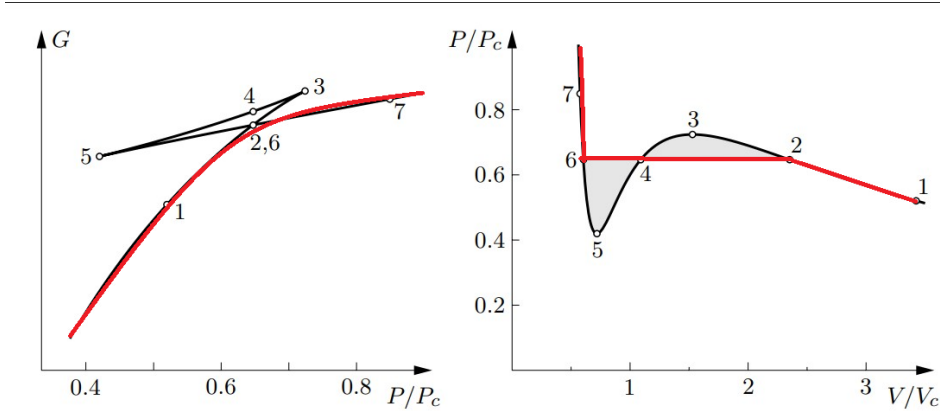


Figura 15 – Energia livre de Gibbs como uma função da pressão para um fluido de Van der Waals. Em vermelho estão as configurações de equilíbrio estável, conhecidas como isoterma real. Imagem editada para visualização da isoterma real. Fonte: (SCHROEDER, 1999)

No entanto, isso não foi tão óbvio na época como o texto pode fazer parecer. Quem fez essa descoberta no ramo teórico foi James Clerk Maxwell. Ele percebeu que poderia relacionar as áreas da isoterma fictícia de Van der Waals utilizando a energia livre de Gibbs. A integral da energia livre de Gibbs em função da pressão é expressa como:

$$\int dG = 0 = \int_2^6 \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{N,T} dP \quad (3.82)$$

Aqui, devido ao fato de as áreas serem iguais, como é possível ver na figura 16, a integral total é nula. Esse tipo de curva permite determinar o ponto de transição de fase, garantindo uma descrição mais precisa do comportamento dos fluidos.

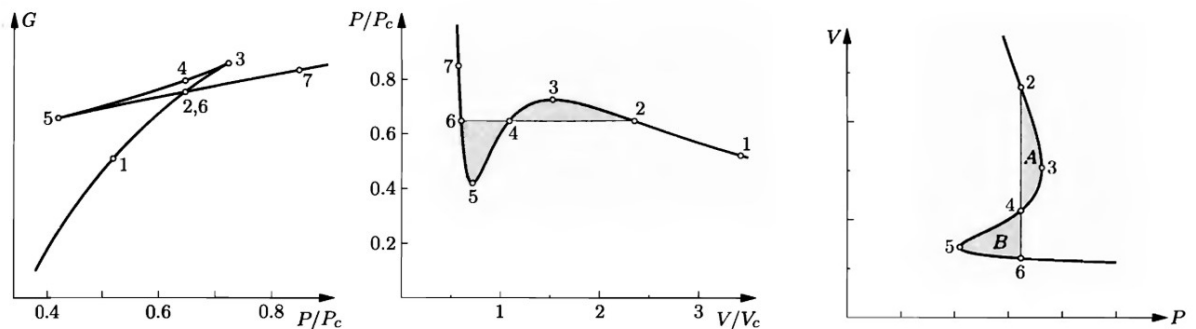


Figura 16 – Energia livre de Gibbs como uma função da pressão para um fluido de Van der Waals. A figura inclui o diagrama de Van der Waals para comparação com a energia livre de Gibbs e o diagrama com os eixos invertidos para auxiliar na visualização do cálculo das áreas. Fonte: (SCHROEDER, 1999)

4 Metodologia

Neste trabalho, utilizamos a dinâmica molecular para estudar o comportamento de um polímero isotrópico tridimensional. O modelo escolhido foi o *Coarse-Grained*, as interações entre as partículas são simplificadas utilizando um potencial *SALR* para nanopartículas enxertadas com polímeros constituídos por quatro monômeros, que apresentam a característica de serem livres para rotacionar na superfície, a representação da esquematização das partículas é apresentada na figura 17. Este tipo de potencial, em que temos o grau de liberdade para os polímeros os deixando livres na superfície, tem uma forma de atração de curto alcance e repulsão de longo alcance. como podemos ver na figura 18

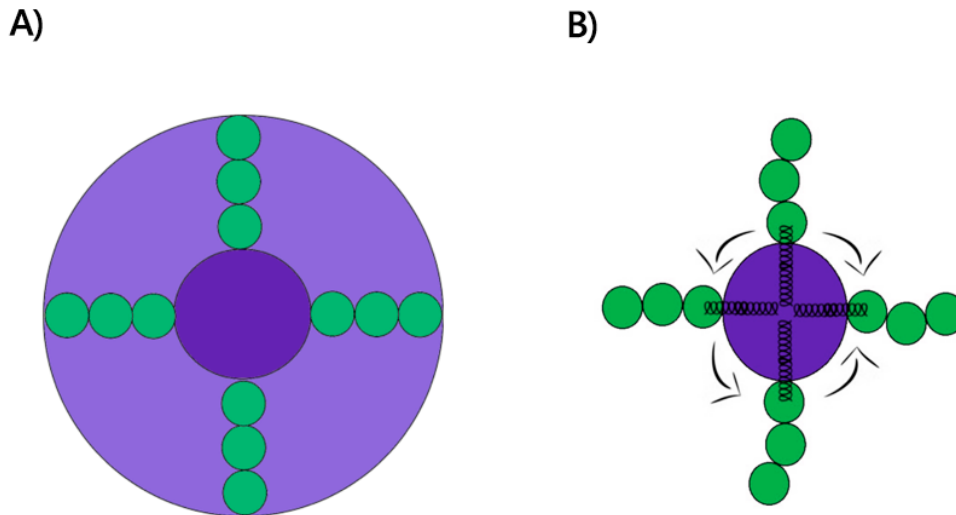


Figura 17 – Representação do modelo utilizado para as simulações: A) Representação esquemática das nanopartículas efetivas, consistindo de uma esfera central (núcleo) em roxo escuro e um envoltório (casca) em roxo claro. B) Descrição detalhada do mecanismo de rotação, em que os polímeros são livres para rotacionar. Fonte: (MARQUES et al., 2020)

4.1 Descrição do Modelo

Para a realização de simulações em dinâmica molecular, precisamos de uma interação potencial que possibilite realizar o cálculo das equações de movimento apresentadas nas seções anteriores. Dessa forma, foi utilizado um potencial *SALR* para descrever as interações de nanopartículas enxertadas com polímeros, conforme descrito no artigo (MARQUES et al., 2020). Cada nanopartícula de núcleo-casca é composta por uma esfera central com diâmetro $\sigma_{\text{núcleo}}$ e quatro cadeias de oligômeros lineares anexadas (MARQUES et al., 2020). Cada cadeia é composta por três esferas com diâmetro σ_{mero} , que são conectadas por uma ligação harmônica:

$$U_{\text{ligação}}(r_{ij}) = k(r_{ij} - \sigma_{\text{mero}})^2,$$

O valor de $k = 5000$ em unidades reduzidas (LJ). A interação entre esferas (mm) é modelada pelo potencial padrão de Lennard-Jones (LJ), apresentado na seguinte equação:

$$U_{bb}(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] - U_{LJ}(r_{\text{corte}}),$$

onde, temos que $r_{\text{corte}} = 2.5\sigma_{\text{mon}}$ e $\epsilon = \epsilon_{\text{núcleo}}/9.0$. Para a interação núcleo-núcleo (nn) foi utilizado um potencial LJ 14-7, sendo apresentado na equação a seguir:

$$U_{nn}(r_{ij}) = 4\epsilon_c \left[\left(\frac{\sigma_{\text{núcleo}}}{r_{ij}} \right)^{14} - \left(\frac{\sigma_{\text{núcleo}}}{r_{ij}} \right)^7 \right] - U_{nn}(r_{\text{corte}}),$$

com $r_{\text{corte}} = 2.5\sigma_{\text{núcleo}}$. Por ultimo, temos a interação núcleo-esfera (ne) é dada por um potencial LJ 13.5-6.5,

$$U_{ne}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ne} \left[\left(\frac{\sigma_{ne}}{r_{ij}} \right)^{13.5} - \left(\frac{\sigma_{ne}}{r_{ij}} \right)^{6.5} \right] - U_{ne}(r_{\text{corte}}),$$

Além disso, σ_{ne} e ϵ_{ne} obtidos pelas regras de combinação de Lorentz-Berthelot (MARQUES et al., 2020), que modelam a interação entre duas moléculas não ligadas (HALGREN, 1992). A equação da energia potencial utilizada nas simulações, e implementada no LAMMPS, é a equação 4.1, cujos parâmetros são descritos na tabela 2. Utilizando essa equação, foi gerada uma tabela com diferentes valores de energia, força e distância, que é empregada no calculo das propriedades do sistema.

$$U(r_{ij}) = 4\epsilon_{\text{núcleo}} \left[\left(\frac{\sigma_{\text{núcleo}}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\text{núcleo}}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_{j=1}^3 h_j \exp \left[- \left(\frac{r_{ij} - c_j}{w_j} \right)^2 \right]. \quad (4.1)$$

Dito isso, podemos ver a forma da equação na figura 18. Cujo o formato é conhecido como SALR (short-range attraction and long-range repulsion) e, pode ser observado na figura 18.

Parâmetro	Valor
h_1	-3.80084
c_1	1.11192
w_1	0.313324
h_2	46.1324
c_2	0.774361
w_2	0.191852
h_3	6.37621
c_3	0.192937
w_3	1.23615

Tabela 2 – Parâmetros do potencial utilizado para simulação e seus valores. Fonte: (MARQUES et al., 2020)

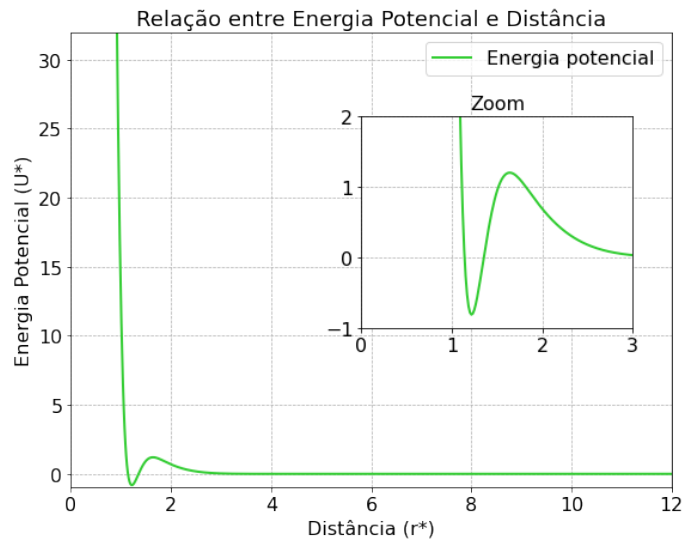


Figura 18 – Relação entre energia potencial e distancia, utilizado nas simulações. Fonte: elaborado pelo autor (2024)

4.2 Configuração do Sistema

Para a realização da simulação, foram escolhidas as unidades reduzidas (lj), definidas na Tabela 3. Além disso, foi utilizado o estilo de átomos "sphere", com 864 partículas esféricas, diâmetro $D^* = 1$ e massa $m^* = 0.5236$. As condições de contorno escolhidas foram as periódicas em todas as direções (p p p). Essa escolha é amplamente utilizada na dinâmica molecular para simular uma grande quantidade de partículas, com o intuito de nos aproximarmos do limite termodinâmico (na ordem de 10^{23} partículas), criando um ambiente infinito e eliminando os efeitos de borda. A rede cristalina inicial foi configurada como face-centered cubic (fcc), conforme mostrado na Figura 19, com uma densidade inicial reduzida $\rho^* = 0.07$, estabelecendo uma região cúbica de tamanho 6x6x6 e criando um sistema inicial bem ordenado e homogêneo.

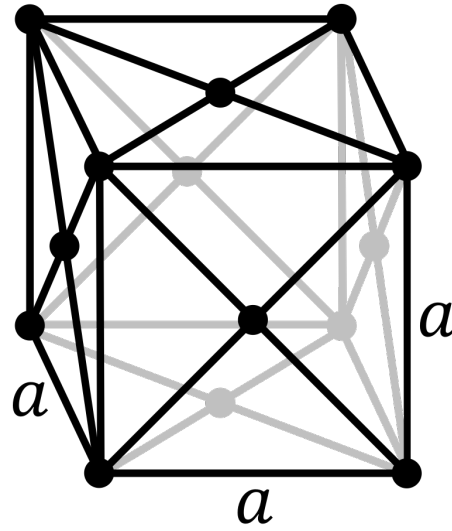


Figura 19 – Estrutura FCC (Face-centered cubic). Fonte: (MAYER; DRBOB, 2007)

Quantidade Física	Unidade LJ
Distância (r^*)	$\frac{r}{\sigma_{\text{núcleo}}}$
Densidade (ρ^*)	$\rho \sigma_{\text{núcleo}}^3$
Tempo (t^*)	$t \left(\frac{\epsilon_{\text{núcleo}}}{m \sigma_{\text{núcleo}}^2} \right)^{1/2}$
Pressão (p^*)	$\frac{p \sigma_{\text{núcleo}}^3}{\epsilon_{\text{núcleo}}}$
Temperatura (T^*)	$\frac{k_B T}{\epsilon_{\text{núcleo}}}$

Tabela 3 – Unidades de Lennard-Jones (LJ) utilizadas no modelo de simulações. Fonte: (MARQUES et al., 2020)

Além disso, o comando *neighbor* foi utilizado com o parâmetro 0.3, responsável por calcular a lista de átomos próximos, criando uma lista de átomos vizinhos. Com essa informação, o LAMMPS consegue calcular as interações de curto alcance. Além disso, foi definido que essa lista fosse atualizada a cada 20 passos temporais, para garantir um bom equilíbrio entre precisão e eficiência computacional. Para simular diferentes condições, variamos a pressão e a temperatura ao longo das simulações, permitindo uma análise abrangente das propriedades do sistema em um espaço de fases amplo. Para a execução, foi utilizado um *timestep* de $\delta t = 0.001$. O sistema foi equilibrado em 500.000 passos utilizando o ensemble microcanônico NVE (Número de partículas, Volume e Energia constantes), assegurando que as propriedades iniciais do sistema estivessem bem estabelecidas antes das medições de produção.

Após a fase de equilibração, as condições iniciais foram redefinidas e o sistema foi preparado para a fase de produção, na qual foram utilizados 2.000.000 de passos, no ensemble isotérmico isobárico NPT (Número de partículas, Pressão e Temperatura constantes). Durante essa etapa, diversas propriedades termodinâmicas e estruturais foram calculadas, incluindo temperatura, pressão, energia potencial, volume, densidade e entalpia. Além disso, foram computadas a função de distribuição radial (RDF) para analisar a estrutura local e o deslocamento quadrático médio (MSD) para estudar a difusão das partículas. Também foram gerados arquivos de trajetórias para permitir a análise do comportamento das partículas no sistema. Os dados obtidos das simulações foram analisados para entender o comportamento termodinâmico e estrutural do polímero isotrópico sob diferentes condições de pressão e temperatura.

5 Resultados

Os dados obtidos nas simulações e seu tratamento subsequente forneceram uma visão significativa sobre a exploração de anomalias do tipo água em um sistema polimérico, conforme será demonstrado nas subseções a seguir. A análise dos resultados revelou padrões e tendências importantes que auxiliam na compreensão do comportamento do sistema investigado, como a ocorrência de comportamentos metaestáveis em baixas pressões e temperaturas, identificação de transições de fase, além de anomalias no seu comportamento.

5.1 Diagrama de fases $\rho^* \times T^*$

A partir dos dados obtidos nas simulações, tratados por meio de uma rotina criada em Python, foi gerado o diagrama de fases da densidade reduzida (ρ^*) em função da temperatura reduzida (T^*). Este diagrama, apresentado na Figura 20, revela a presença de um ponto de máxima densidade em temperaturas intermediárias, em vez das temperaturas mais baixas simuladas, confirmando a presença da anomalia da densidade e, solidificando o comportamento esperado para este tipo de sistema.

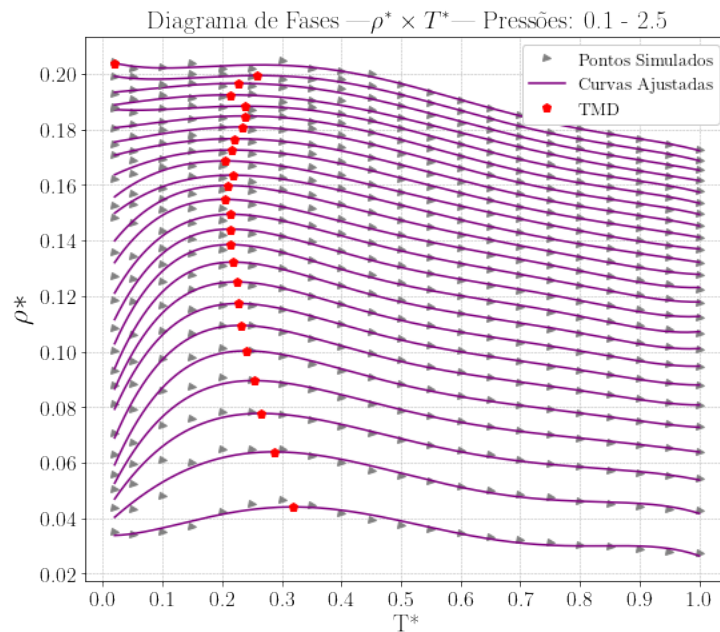


Figura 20 – Diagrama de fases da densidade ρ^* em função da temperatura T^* . Em vermelho, estão os pontos de temperatura de máxima densidade para cada isóbara plotada. Os pontos simulados (triângulos cinzas) foram utilizados para a realização do ajuste utilizando um método de spline cúbico.

5.2 Análise Sobre a Dinâmica e a Estrutura do Sistema

Ao analisarmos os parâmetros de ordem translacional τ , observamos uma diminuição em seus valores conforme variamos a pressão de 0.1 até 2.0, conforme mostrado na Figura 21. Isso indica uma anomalia estrutural nessa faixa de pressão, pois, como discutido anteriormente, os valores de τ normalmente tendem a aumentar com o aumento da pressão. Geralmente, anomalias desse tipo estão associadas à água (VILASECA; FRANZESE, 2010).

Quando examinamos os pontos de pressão e temperatura próximos à região de transição de fases, observamos um aumento brusco no parâmetro de ordem translacional, o que é consistente com o objetivo do cálculo. Esse parâmetro mede a tendência das partículas a adotar distâncias preferenciais (OLIVEIRA et al., 2006). A transição de fases em questão envolve a mudança de uma substância amorfa para um sólido FCC bem definido. Além disso, é importante notar que a pequena transição de um FCC de baixa densidade nas temperaturas de 0.02 e 0.05 para um fluido é capturada pelo parâmetro de ordem translacional nos primeiros pontos do gráfico.

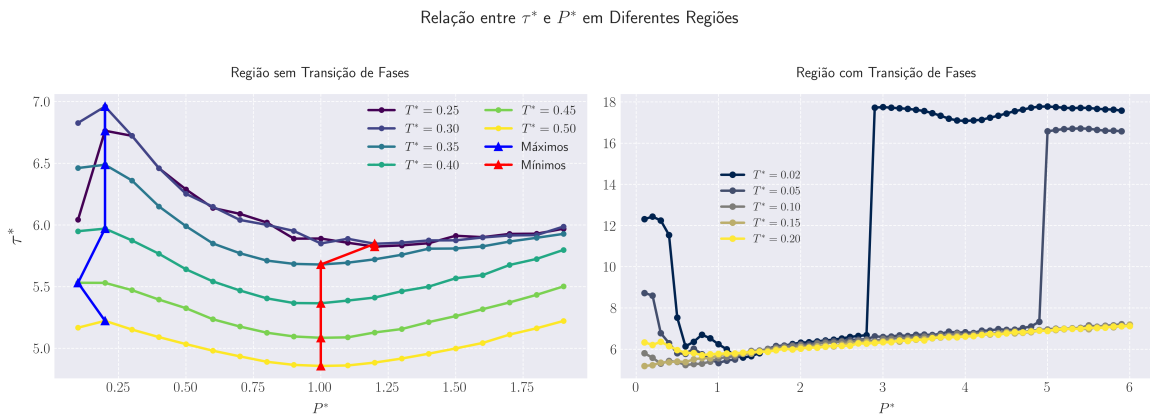


Figura 21 – Parâmetro de ordem Translacional τ variando de acordo com a pressão P^* . Neste resultado podemos ver uma pequena anomalia. O mínimo de τ é visualizado em pressões superiores ao ponto de máximo, caracterizando uma anomalia estrutural. Além disso, podemos ver que na região de transição de fases temos uma mudança brusca em seus valores.

Quando analisamos o parâmetro de ordem orientacional, também observamos a ocorrência de um declive, porém, desta vez, esse comportamento é registrado em uma região de menores temperaturas e pressões. Essa anomalia ocorre apenas para os parâmetros que incluem arranjos de 3 e 4 partículas. Ao aumentarmos o número de vizinhos ao átomo central, não conseguimos observar tal ocorrência.

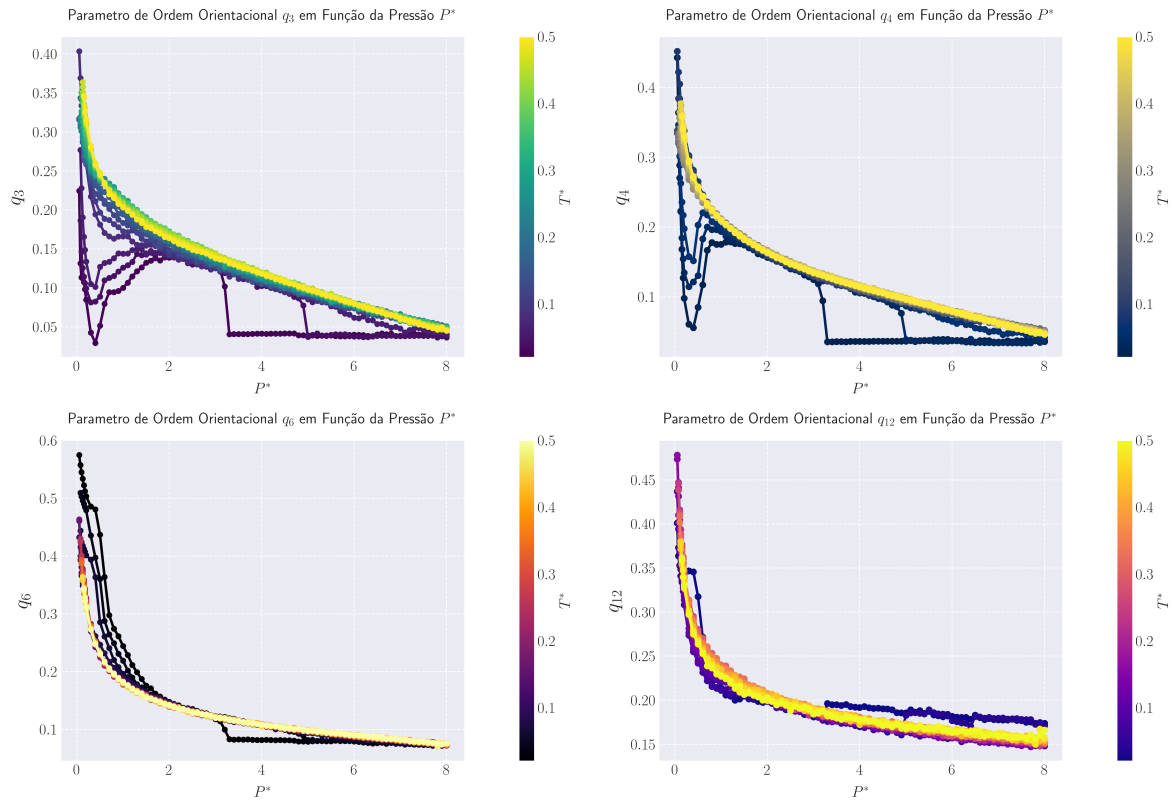
Relação entre q_3^* , q_4 , q_6 e q_{12} e Pressão para Diferentes Temperaturas

Figura 22 – Parâmetros de ordem orientacional q_3 , q_4 , q_6 e q_{12} variando de acordo com a pressão P^* . Aqui também vemos um pequeno declive nas primeiras pressões, porém, somente para os arranjos de 3 e 4 partículas.

Analisando o coeficiente de difusão, não observamos nenhum comportamento compatível com a anomalia da difusividade. Se isso fosse observado, esperaríamos ver os valores do coeficiente de difusão aumentando com a pressão. No entanto, para este caso, apenas observamos uma diminuição do coeficiente. Além disso, ao examinar a entropia de excesso, notamos que os valores negativos obtidos com o aumento da pressão são normais. Isso ocorre porque, ao aumentar a pressão em um sistema, a quantidade de microestados acessíveis tende a diminuir, resultando em uma redução da entropia do sistema. Como o gás ideal não tem interação entre as partículas, seu valor de entropia se destaca sobre os menores valores da entropia do sistema, tornando os valores obtidos negativos.

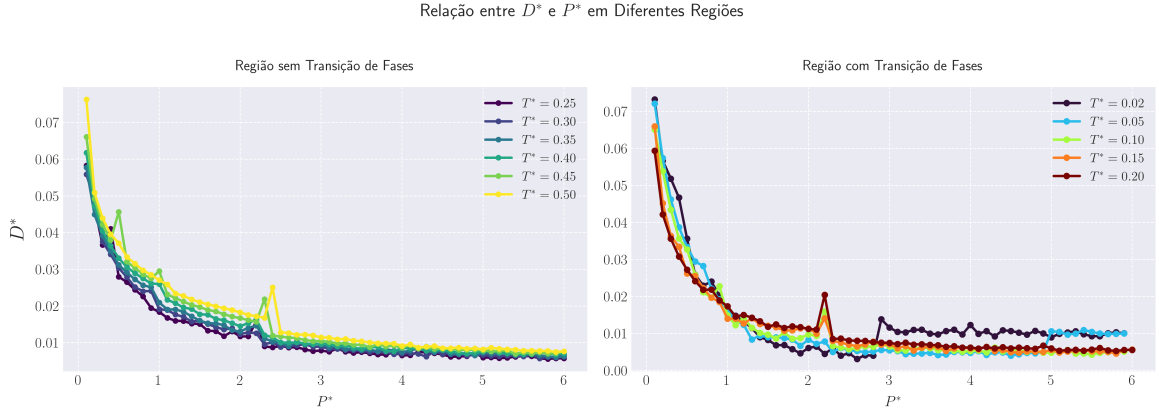


Figura 23 – Coeficiente de difusão D em relação a pressão P . Vemos um comportamento como a maioria dos fluidos com o coeficiente diminuindo conforme aumentamos a pressão.

Em regiões próximas à transição de fases, observamos uma alteração brusca no comportamento da entropia, o que é esperado, pois é comum que ocorram descontinuidades nas propriedades do sistema durante as transições de fase. No entanto, algo que chama a atenção é a ausência de comportamentos anômalos nas regiões de pressão onde ocorrem anomalias estruturais. Esse fato é notável, pois, com a diminuição dos valores de τ , deveríamos observar um aumento na entropia de excesso, uma vez que haveria um incremento na entropia do sistema. Contudo, isso não ocorreu.

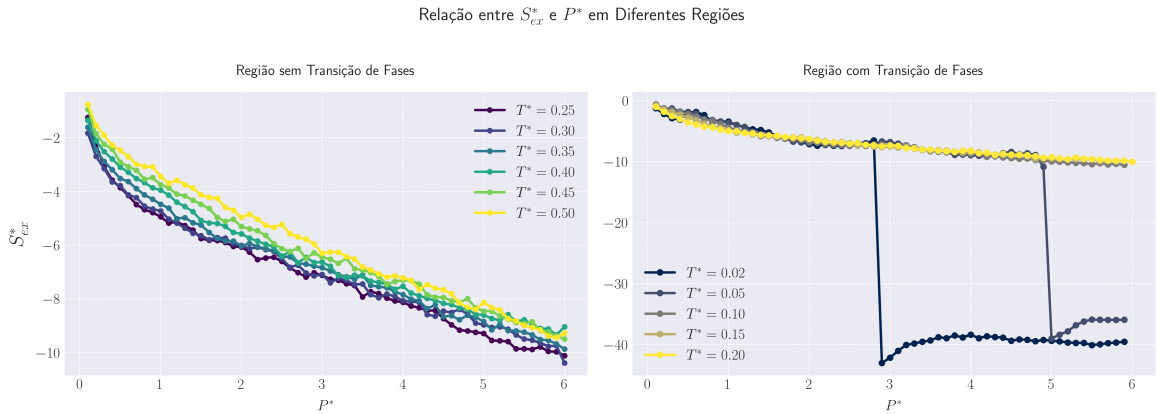


Figura 24 – Entropia de excesso S_{ex} em relação a pressão P . A entropia de excesso apresenta um comportamento normal para fluidos sem anomalia.

5.3 Entalpia e Capacidade Térmica

Para pressões mais baixas por volta de 0.1 e 1.5, observou-se um comportamento inesperado, com uma diminuição da entalpia em determinados pontos, conforme mostrado na figura 26. A variação negativa da entalpia em função da temperatura implica no aparecimento de uma capacidade térmica negativa. Esse comportamento pode indicar um estado metastável do sistema a baixas temperaturas. Por outro lado, a figura 25, que

contem pressões acima de $P^* = 1.5$ apresenta um comportamento normal da entalpia, onde a mesma aumenta com a elevação da temperatura e da pressão, um comportamento esperado e típico para a maioria das condições.

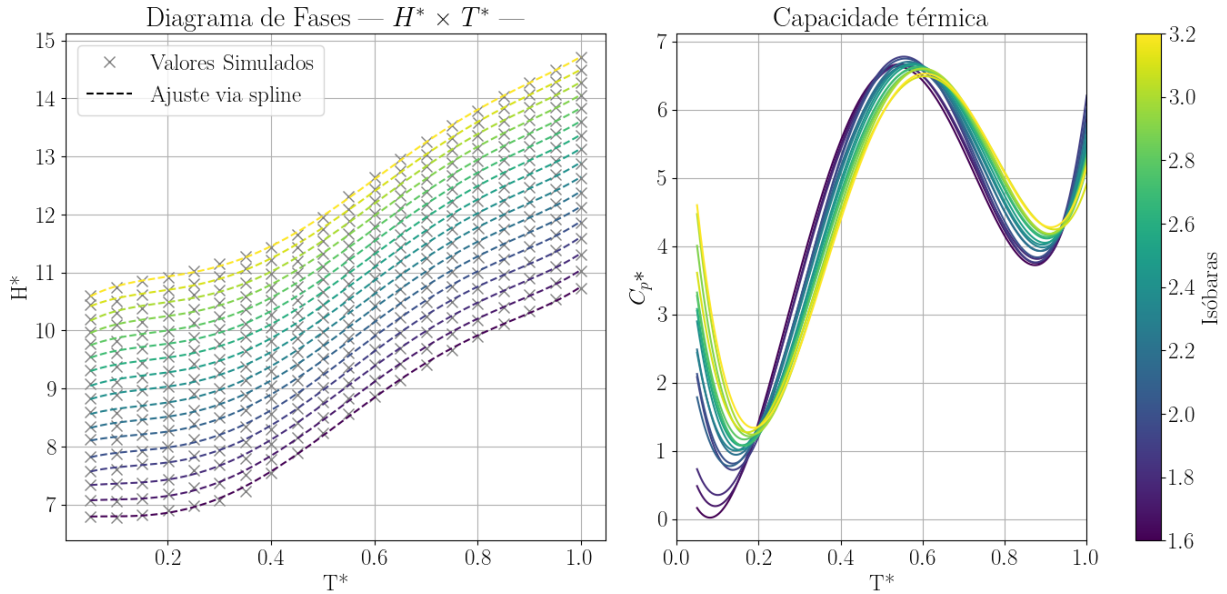


Figura 25 – Do lado esquerdo temos o diagrama de fases da Entalpia H^* por temperatura T^* , apresentando um comportamento esperado, em que temos a entalpia aumentando conforme temos pressões e temperaturas mais altas. Do lado direito, temos a capacidade térmica, apresentando seu pico por volta da temperatura $T^* = 0.5$.

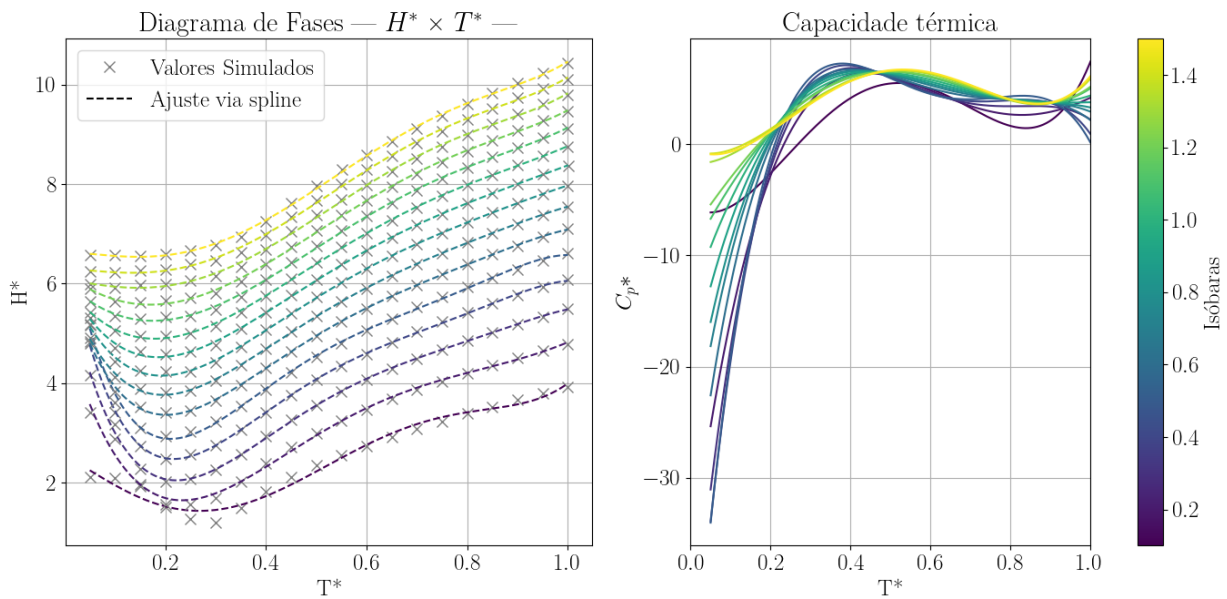


Figura 26 – Do lado esquerdo temos o diagrama de fases da Entalpia H^* por temperatura T^* , apresentando um comportamento inesperado, em que temos a entalpia diminuindo conforme temos pressões e temperaturas mais altas. Do lado direito, temos a capacidade térmica, apresentando um comportamento anômalo, onde o mesmo acaba assumindo valores negativos.

Na literatura, foram encontrados casos em que a capacidade térmica negativa surge devido a uma competição entre escalas no potencial de interação das partículas, com alternância entre dois tipos de atração. Nessas situações, a energia cinética das partículas pode não ser suficiente para escapar de estados metastáveis (TABTI et al., 2012). Além disso, alguns estudos mostram que, dependendo do passo temporal utilizado na integração, se o sistema estiver instável, pode ocorrer um fenômeno chamado *back-bending*. Nesse caso, há a captura das partículas, e o sistema pode não conseguir escapar de um mínimo local em tempos de computação realistas (TABTI et al., 2012).

Com o intuito de compreender melhor os resultados, foram realizadas simulações utilizando o potencial de Lennard-Jones, aplicando as mesmas especificações do sistema estudado. O objetivo foi observar o comportamento dos resultados na mesma região em que obtivemos valores negativos para a capacidade térmica, uma vez que o potencial de Lennard-Jones é amplamente consolidado na literatura. Dessa forma, buscou-se identificar se estávamos diante de um comportamento característico do potencial utilizado para representar o sistema polimérico ou se observávamos um comportamento comum. Dessa maneira, foram encontrados valores negativos no calor específico para o potencial de Lennard-Jones ao utilizar derivadas numéricas como podemos ver na figura 27. Isso, confirma um comportamento padrão em sistemas desse tipo. Por hipótese, acreditamos estar lidando com o fenômeno de *back-bending*. Uma das maneiras de confirmar este comportamento é alterar o *timestep* da simulação, e realizar as simulações, porém ainda não foram realizados tais procedimentos.

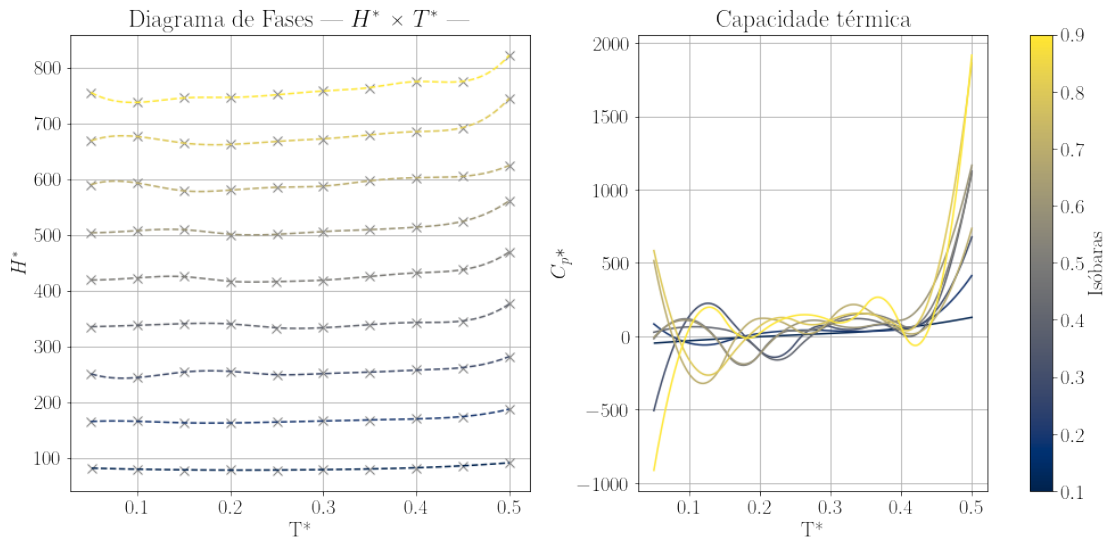


Figura 27 – Do lado esquerdo temos o diagrama de fases da Entalpia H^* por temperatura T^* utilizando o potencial de Lennard-Jones. Do lado direito, temos a capacidade térmica, apresentando valores negativos para uma região de baixas temperaturas e pressões.

Além disso, analisamos a capacidade térmica para mais temperaturas e pressões,

apresentando o comportamento que podemos ver na figura 28, este pico que temos em C_p , é normal em regiões em que temos transições de fases, ocorrendo entre as pressões 4.9 e 5.0.

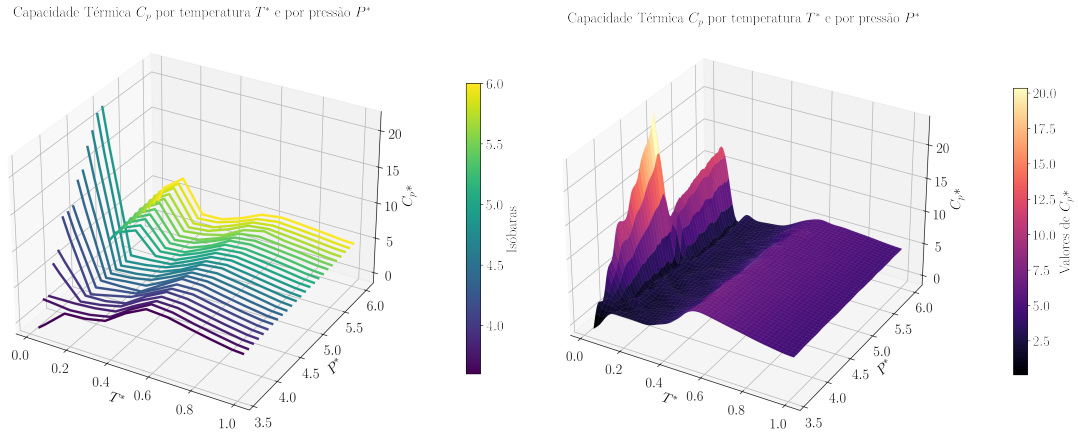


Figura 28 – Na figura à esquerda, podemos identificar a isóbara correspondente à transição de fases. Na figura à direita, o valor máximo do calor específico está em destaque.

5.4 Coeficientes de Compressibilidade Isotérmica e Expansão Isobárica

Os coeficientes de expansão e compressibilidade foram obtidos por meio de derivadas numéricas, com base nas equações 3.69 e 3.70. Ao calcular o coeficiente de expansão isobárica, observamos características anômalas, semelhantes ao comportamento da água, conforme discutido em seções anteriores. Notamos que, para temperaturas abaixo da temperatura de máxima densidade (TMD), os valores de α_P são negativos. Próximo ao ponto de TMD, o valor de α_P se torna nulo, como mostrado na figura 29. O surgimento desse comportamento reforça a existência de uma TMD, uma vez que podemos interpretar que, antes da TMD, a densidade aumenta com o aquecimento, enquanto após a TMD, a densidade diminui com o aumento da temperatura (OLIVEIRA, 2005).

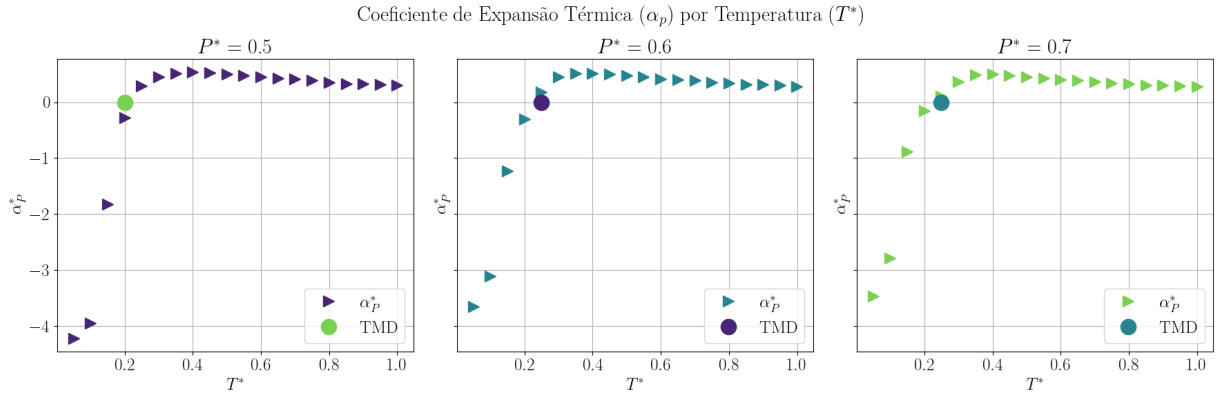


Figura 29 – Comparação dos valores obtidos para o coeficiente de expansão e a TMD. Dessa forma, é possível visualizar a semelhança dessa anomalia com uma das anomalias presentes na água.

A mudança desse comportamento é marcada pela primeira transição de fase, que ocorre a uma temperatura de 0.02 e pressão de 2.8. A partir desse ponto específico, os valores deixam de apresentar um comportamento anômalo, já que ocorre uma solidificação. Nesse caso, a menor temperatura simulada corresponde ao estado de maior densidade, como esperado em sistemas normais. Se interpretarmos a variação do volume com base na temperatura inicial como sendo a de maior densidade, qualquer temperatura superior resultará em uma densidade menor, confirmando que o aumento da temperatura leva à diminuição da densidade. Além disso, os valores negativos de α_p indicam que, nessa região, o volume aumenta conforme o sistema é resfriado (BORDIN; KROTT, 2023).

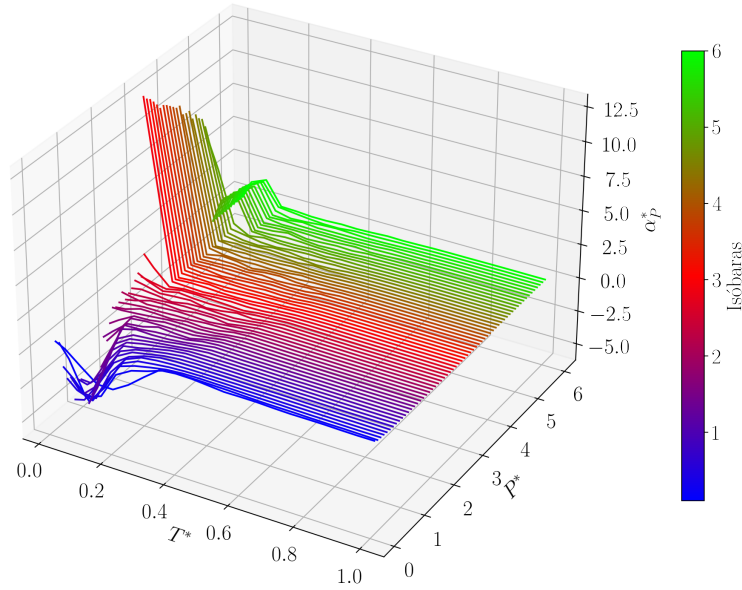
Expansão Térmica α_P por Temperatura e Pressão

Figura 30 – Este gráfico permite visualizar o comportamento dessa função de resposta termodinâmica à medida que variamos os parâmetros de pressão e temperatura. As primeiras curvas exibem comportamentos ruidosos, indicando um estado metaestável para as pressões e temperaturas iniciais. Além disso, vemos uma inversão nos sinais dos valores do coeficiente, quando passamos pela primeira transição de fases do sistema

Para o coeficiente de compressibilidade isotérmica, observamos um comportamento linear em pressões superiores a $P^* = 1.0$ e isotermas acima de $T^* = 0.6$. Os valores do coeficiente aumentam conforme a pressão diminui; entretanto, para pressões abaixo de $P^* = 1$, há uma transição de um comportamento linear para um crescimento não linear. Além disso, nas isotermas de baixas temperaturas, no intervalo de $T^* = [0.02 - 0.5]$, os valores apresentam maior variabilidade, evidenciando um comportamento metaestável do sistema nessa região.

Esse comportamento é notavelmente semelhante à anomalia observada na água em relação ao coeficiente de compressibilidade isotérmica, conforme podemos ver ao comparar as figuras 13 e 31. Outro aspecto importante a ser destacado, está nas isotermas de 0.02 e 0.05, que exibem transições de fase, observamos picos acentuados que destacam essa característica. Além disso, é crucial entender a razão por trás do comportamento não linear em pressões abaixo dessas temperaturas. Analisando os arquivos de trajetória do sistema, há mais espaços vazios em pressões mais baixas. Como a compressibilidade isotérmica mede a variação do volume em função da pressão, regiões de baixa densidade, caracterizadas neste sistema, por pressões abaixo de $p = 1.0$, apresentam maiores valores de compressibilidade (OLIVEIRA, 2005).

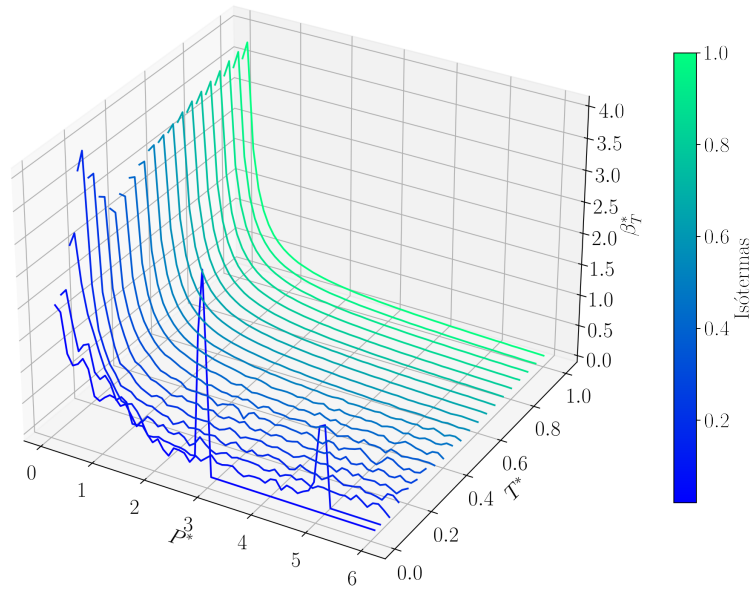
Compressibilidade isotérmica β_T^* por Pressão e Temperatura

Figura 31 – A partir desta figura, é possível observar o comportamento do coeficiente de compressibilidade isotérmica em termos da temperatura e pressão. De maneira semelhante ao coeficiente de expansão isobárica, notamos um comportamento mais ruidoso na região das isotermas de menor temperatura. Além disso, temos picos demarcando regiões de transição de fases.

5.5 Construção de Maxwell

Como explicado em seções anteriores, a construção de Maxwell é uma metodologia destinada à identificação de transições de fase. Assim, conseguimos visualizar duas transições claras utilizando este método. Uma das transições ocorreu para a temperatura $T^* = 0.02$, entre as pressões $P^* = 2.8$ e 2.9 , e a segunda para $T^* = 0.05$, entre as pressões $P^* = 4.9$ e 5.0 , como ilustrado na Figura 32. Esses resultados são muito importantes, pois permitem determinar com maior precisão em que região do diagrama de fases a transição ocorreu. Ao detectar a transição de fases, foi utilizado o arquivo de trajetórias para visualizar qual a diferença na organização das partículas, conforme podemos ver na figura 33.

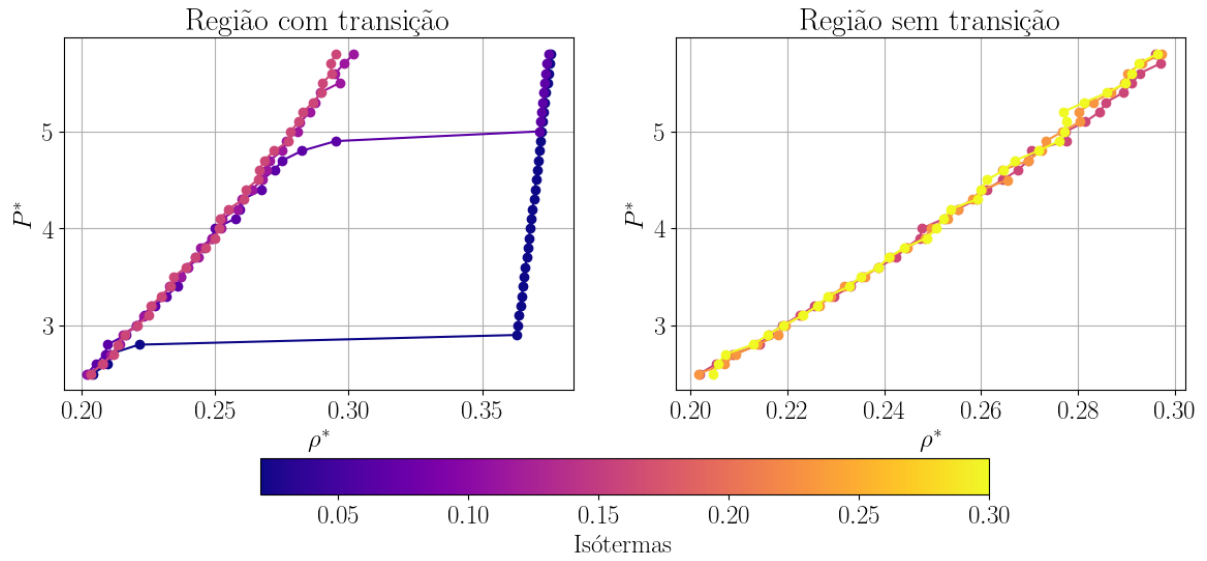


Figura 32 – Construção de Maxwell. A partir deste gráfico, observamos que, na região das isótermas de temperatura mais baixa, no gráfico à esquerda, ocorre um salto nos valores de densidade nas pressões $P^* = 2.9$ e $P^* = 5.0$, caracterizando uma transição de fase líquido-sólido. Em contraste, no gráfico à direita, as isótermas apresentam um comportamento padrão.

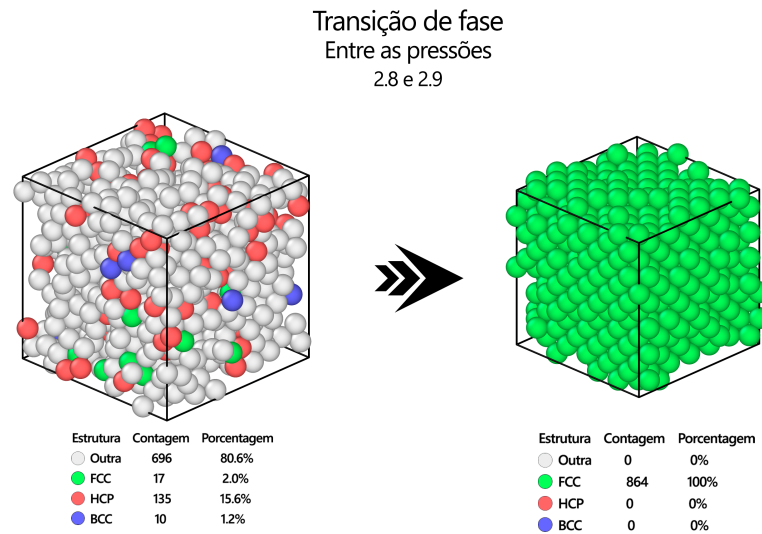


Figura 33 – transição de fase confirmada pelos arquivos de trajetória, utilizando o *software* OVITO. Aqui vemos que ocorre uma transição de um sólido amorfo para um sólido FCC.

5.6 Diagrama de fases $P^* \times T^*$

Um dos principais resultados obtidos foi a caracterização do diagrama de fases P-T, que permitiu identificar a disposição das anomalias no sistema. Nessas simulações, não foi possível observar uma hierarquia de anomalias, uma vez que a anomalia de difusividade

não esteve presente. Além disso, as anomalias não estão organizadas da mesma forma que costumamos ver na água, onde a TMD é delimitada pelas anomalias estruturais (OLIVEIRA et al., 2008).

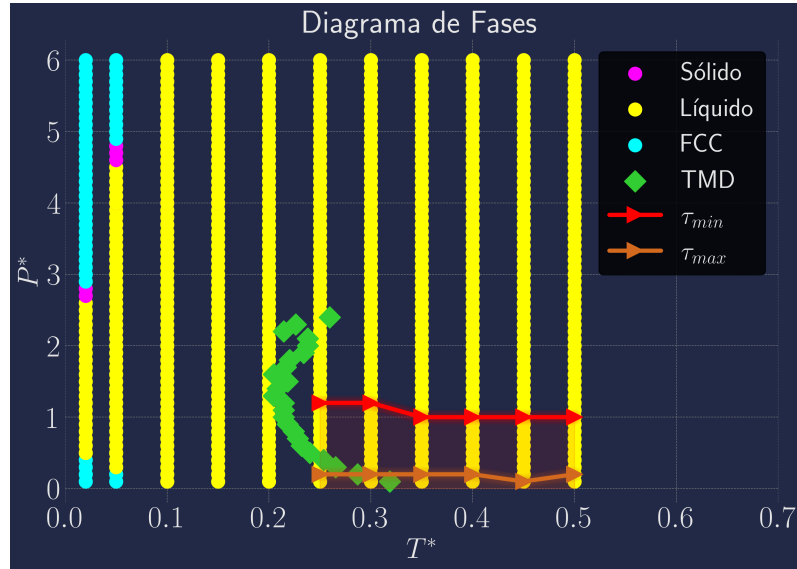


Figura 34 – Diagrama de fases $P \times T$, caracterizando todos os pontos simulados do sistema e contendo as anomalias encontradas.

Na figura 34, é possível observar a disposição dos estados da matéria no diagrama de fases. É importante notar que, antes do sistema se tornar um sólido FCC nas temperaturas 0.02 e 0.05, ele passa por um estado sólido amorfo. Além disso, no início dessas mesmas temperaturas, ocorre a formação de outra estrutura FCC, mas devido ao grande espaçamento entre as partículas, essa estrutura apresenta menores valores de densidade.

6 Conclusão

A partir dos resultados obtidos, é possível concluir que o comportamento do sistema simulado revela diversas características anômalas e transições de fases que contribuem para uma melhor compreensão das propriedades termodinâmicas e estruturais desse tipo de fluido. O diagrama de fases $\rho^* \times T^*$, gerado com base nos dados simulados, confirma a presença de um ponto de máxima densidade em temperaturas intermediárias, reforçando a existência da anomalia da densidade nesse sistema.

A análise dos parâmetros de ordem estrutural, como o parâmetro translacional τ e os parâmetros orientacionais q_3 , q_4 , q_6 e q_{12} , revelou anomalias em faixas específicas de pressão e temperatura. Essas observações indicam que o sistema exibe uma complexidade estrutural, em que as partículas adotam arranjos preferenciais em determinadas condições, com alterações bruscas durante a transição de fases entre estado amorfo e sólido FCC. A análise das propriedades do sistema, como a entropia de excesso e o coeficiente de difusão, não revelou anomalias significativas que acompanhassem diretamente as mudanças estruturais. No entanto, as variações observadas na entalpia e na capacidade térmica sugerem a existência de estados metastáveis e, possivelmente, o fenômeno de *back-bending* em baixas temperaturas. Os coeficientes de compressibilidade isotérmica e expansão isobárica exibem comportamentos compatíveis com as anomalias observadas em sistemas complexos como a água, especialmente nas regiões de baixas temperaturas e pressões. Essas propriedades, em conjunto com as outras análises, reforçam a compreensão de que o sistema simulado apresenta comportamentos não triviais, com características de transição de fase, anomalias estruturais e termodinâmicas.

Em suma, os resultados obtidos fornecem uma visão das anomalias presentes no sistema, além de corroborar com observações já conhecidas de outros materiais, como a água. O estudo também levanta questões sobre a estabilidade e a dinâmica do sistema em baixas temperaturas e pressões, indicando a necessidade de investigações adicionais para entender completamente os estados metastáveis e a natureza das transições observadas.

Referências

- ALLEN, M.; TILDESLEY, D. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, 2017. (Oxford science publications). ISBN 9780198803195. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=nlExDwAAQBAJ>>.
- ALMEIDA, M. M. d. Proposta de atividade para o estudo de movimentos bidimensionais nos cursos introdutórios de física. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, SciELO Brasil, v. 41, 2019.
- ANGELL, C. et al. Water and its anomalies in perspective: Tetrahedral liquids with and without liquid-liquid phase transitions. invited lecture. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 2, n. 8, p. 1559–1566, 2000.
- ARŁUKOWICZ, P. et al. Molecular simulations with high-performance computers. *TASK Quarterly. Scientific Bulletin of Academic Computer Centre in Gdansk*, Politechnika Gdańska, v. 1, n. 1, p. 21–37, 1997.
- BAGCHI, B. Anomalies of water. In: _____. *Water in Biological and Chemical Processes: From Structure and Dynamics to Function*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2013. (Cambridge Molecular Science), p. 13–26.
- BAGCHI, B. Uniqueness of water. In: _____. *Water in Biological and Chemical Processes: From Structure and Dynamics to Function*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2013. (Cambridge Molecular Science), p. 3–12.
- BAIERLEIN, R. et al. *Atoms in Motion - Molecular Dynamics*. 2024. Disponível em: <<http://atomsinmotion.com/book/chapter5/md>>.
- BARBOSA, R. d. C.; BARBOSA, M. C. Hydration shell of the ts-kappa protein: Higher density than bulk water. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, Elsevier, v. 439, p. 48–58, 2015.
- BARNOUD, J.; MONTICELLI, L. Coarse-grained force fields for molecular simulations. *Methods in Molecular Biology (Clifton, N.J.)*, INSERM, UMR-S665, F-75015, Paris, France, v. 1215, p. 125–149, 2015. ISSN 1940-6029.
- BATISTA, R. J. et al. A coarse-grained model based on core-softened potentials for anomalous polymers. *Journal of Chemical Sciences*, Springer, v. 129, p. 999–1003, 2017.
- BERENDSEN, H.; GRIGERA, J.; STRAATSMA, T. The missing term in effective pair potentials. *Journal of Physical Chemistry*, AMER CHEMICAL SOC, v. 91, n. 24, p. 6269–6271, nov. 1987. ISSN 0022-3654.
- BERNAL, J. D.; FOWLER, R. H. et al. A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions. *J. chem. Phys*, v. 1, n. 8, p. 515–548, 1933.
- BERTOLAZZO, A. A.; BARBOSA, M. C. Phase diagram and thermodynamic and dynamic anomalies in a pure repulsive model. *Physica A: Statistical Mechanics*

and its Applications, v. 404, n. C, p. 150–157, 2014. Disponível em: <<https://ideas.repec.org/a/eee/phsmap/v404y2014icp150-157.html>>.

BOMBELLI, L. *Thermodynamics 3*. 2021. Accessed: 2024-07-21. Disponível em: <https://www.phy.olemiss.edu/~luca/phys727/Topics/L03_thermo_3.pdf>.

BORDIN, J. R. Distinct aggregation patterns and fluid porous phase in a 2d model for colloids with competitive interactions. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, v. 495, p. 215–224, 2018. ISSN 0378-4371. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378437117313420>>.

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.

CALLEN, H. B. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. [S.l.]: John Wiley & sons, 1991.

CHANDLER, D. Introduction to modern statistical. *Mechanics*. Oxford University Press, Oxford, UK, v. 5, n. 449, p. 11, 1987.

CLEGG, B. *What is the human body made of?* 2020. Disponível em: <<https://www.sciencefocus.com/the-human-body/what-is-the-human-body-made-of>>.

DHAMANKAR, S.; WEBB, M. A. Chemically specific coarse-graining of polymers: methods and prospects. *Journal of Polymer Science*, Wiley Online Library, v. 59, n. 22, p. 2613–2643, 2021.

DYER, K. M. et al. Site-renormalised molecular fluid theory: on the utility of a two-site model of water. *Molecular physics*, v. 107, n. 4-6, p. 423–431, 2009. ISSN 0026-8976. PubMed-not-MEDLINE. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2777734/>>.

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.

FRISCH, H.; STERN, S. A. Diffusion of small molecules in polymers. *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences*, Taylor & Francis, v. 11, n. 2, p. 123–187, 1983.

Física Computacional - UFRGS. *Regimes de Mean Square Displacement*. 2016. <<https://fiscomp.if.ufrgs.br/index.php/Arquivo:Regimes.jpg>>. Accessed: 2024-07-02.

Física Computacional - UFRGS. *Método de Verlet*. 2022. Acesso em: 04 jun. 2024. Disponível em: <https://fiscomp.if.ufrgs.br/index.php/M%C3%A9todo_de_Verlet>.

GALLO, P. et al. Water: A tale of two liquids. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 116, n. 13, p. 7463–7500, 2016.

GOLDSTEIN, H. *Classical mechanics*. [S.l.]: Pearson Education India, 2011.

GROS, C. *Thermodynamik Statistische Mechanik - Theoretische Physik V*. 2017. Wintersemester 2017/18. Disponível em: <<https://itp.uni-frankfurt.de/~gros/Vorlesungen/TD/>>.

HALGREN, T. A. The representation of van der waals (vdw) interactions in molecular mechanics force fields: potential form, combination rules, and vdw parameters. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society, v. 114, n. 20, p. 7827–7843, Sep 1992. ISSN 0002-7863. Doi: 10.1021/ja00046a032. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja00046a032>>.

HANSEN, J.-P.; MCDONALD, I. R. *Theory of simple liquids: with applications to soft matter*. [S.l.]: Academic press, 2013.

HEMMER, P.; STELL, G. Fluids with several phase transitions. *Physical Review Letters*, APS, v. 24, n. 23, p. 1284, 1970.

HORE, M. J. A. Polymers on nanoparticles: structure and dynamics. *Soft Matter*, The Royal Society of Chemistry, v. 15, p. 1120–1134, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C8SM02110D>>.

HORWOOD, A.; CHOCKALINGAM, N. Chapter 2 - principles of materials science. In: HORWOOD, A.; CHOCKALINGAM, N. (Ed.). *Clinical Biomechanics in Human Locomotion*. Academic Press, 2023. p. 91–174. ISBN 978-0-323-85212-8. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978032385212800002X>>.

HSU, H.-P.; KREMER, K. A coarse-grained polymer model for studying the glass transition. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 150, n. 9, 2019.

INGÓLFSSON, H. I. et al. The power of coarse graining in biomolecular simulations. *Wiley Interdiscip Rev Comput Mol Sci*, v. 4, n. 3, p. 225–248, May 2014. ISSN 1759-0876 (Print), 1759-0884 (Electronic), 1759-0884 (Linking). Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/wcms.1169>>.

IZADI, S.; ONUFRIEV, A. V. Accuracy limit of rigid 3-point water models. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing LLC, v. 145, n. 7, p. 074501, 2016. ISSN 1089-7690.

JAEGER, G. The ehrenfest classification of phase transitions: introduction and evolution. *Archive for history of exact sciences*, Springer, v. 53, p. 51–81, 1998.

KEMPFER, K. et al. Development of coarse-grained models for polymers by trajectory matching. *ACS omega*, ACS Publications, v. 4, n. 3, p. 5955–5967, 2019.

KREMER, G. Coeficientes de transporte segundo a teoria cin etica dos gases. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 18, n. 3, 1996.

KUMAR, A.; MOLINERO, V. Self-assembly of mesophases from nanoparticles. *J. Phys. Chem. Lett.*, v. 8, p. 5053–5058, 2017. Publication Date: September 29, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.7b02237>>.

LAFITTE, T.; KUMAR, S. K.; PANAGIOTOPOULOS, A. Z. Self-assembly of polymer-grafted nanoparticles in thin films. *Soft Matter*, The Royal Society of Chemistry, v. 10, p. 786–794, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C3SM52328D>>.

LEMOS, N. A. Mecânica analítica.[sl]: editora livraria da física, 2007. *Citado na*, p. 6, 2004.

- 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.
- MAO, Y.; ZHANG, Y. Thermal conductivity, shear viscosity and specific heat of rigid water models. *Chemical Physics Letters*, v. 542, p. 37–41, 07 2012.
- 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*, v. 127, n. 5, p. 054701, 2020.
- MARRINK, S. J.; VRIES, A. H. D.; MARK, A. E. Coarse grained model for semiquantitative lipid simulations. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 108, n. 2, p. 750–760, 2004.
- MARTINS, G.; CAMARGO, A. Uso da dinâmica molecular na descrição das propriedades de sistemas líquidos. *Revista Processos Químicos*, v. 6, p. 28–34, 07 2012.
- MARTINS, J. S. de S. *Análise da transição de fase no modelo de van der Waals*. 2016. Acesso em: 23 abril. 2024. Disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=SwXqS1w5yvg&ab_channel=Termodin%C3%A2micaUFF>.
- MAYER, D.; DRBOB. *Face-centered cubic crystal structure*. 2007. Cubic, face-centered.png; Lattice face centered cubic.svg. Disponível em: <<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cubic-face-centered.svg>>.
- MEDOS, G.; URBIC, T. Computer simulations and integral equation study of a two length scale core-softened fluid. *Journal of molecular liquids*, Elsevier, v. 345, p. 116982, 2022.
- MENDONÇA, B. H. et al. Water diffusion in carbon nanotubes for rigid and flexible models. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 127, n. 20, p. 9769–9778, 2023.
- MISHIMA, O. Polyamorphism in water. *Proceedings of the Japan Academy, Series B*, The Japan Academy, v. 86, n. 3, p. 165–175, 2010.
- MÜLLER, G. *Response functions*. 2023. Accessed: 2024-06-21. Disponível em: <<https://phys.uri.edu/gerhard/PHY525/topics525.html>>.
- NADA, H.; EERDEN, J. P. van der. An intermolecular potential model for the simulation of ice and water near the melting point: A six-site model of h₂o. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 118, n. 16, p. 7401–7413, 2003.
- NÉMETHY, G.; SCHERAGA, H. A. Structure of water and hydrophobic bonding in proteins. i. a model for the thermodynamic properties of liquid water. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 36, n. 12, p. 3382–3400, 1962.
- Nobel Prize Outreach AB. *Johannes Diderik van der Waals – Biographical*. 2024. Accessed 23 July 2024. Disponível em: <<https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1910/waals/biographical/>>.

- 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.
- OLIVEIRA, A. B. de et al. Waterlike hierarchy of anomalies in a continuous spherical shouldered potential. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 128, n. 6, 2008.
- OLIVEIRA, A. B. de; NETZ, P. A.; BARBOSA, M. C. Which mechanism underlies the water-like anomalies in core-softened potentials? *The European Physical Journal B*, Springer, v. 64, p. 481–486, 2008.
- OLIVEIRA, M. J. de. *Termodinâmica*. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2005.
- PIVETTA, M. The bizarre side of water: Theoretical model reproduces the anomalies of H_2O molecules, including their superflow and unusual diffusion in nanotubes. *Revista Pesquisa FAPESP*, May 2013. This work first appeared on Pesquisa FAPESP under a CC-BY-NC-ND 4.0 license. Disponível em: <<https://revistapesquisa.fapesp.br/>>.
- PUCCINELLI, T.; MARQUES, M. S.; BORDIN, J. R. O pacote lammps como uma ferramenta para o ensino de transição de fases. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, SciELO Brasil, v. 46, p. e20230336, 2024.
- RÖNTGEN, W. C. Ueber die constitution des flüssigen wassers. *Annalen der Physik*, Wiley Online Library, v. 281, n. 1, p. 91–97, 1892.
- ROSEN, M. E.; GRANT, C. P.; DALLON, J. C. Mean square displacement for a discrete centroid model of cell motion. *PloS one*, Public Library of Science, United States, v. 16, n. 12, p. e0261021, 2021. ECollection 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0261021>>.
- ROSSUM, G. v.; DRAKE, F. L. *Python 3 Reference Manual*. Scotts Valley, CA: CreateSpace, 2009. ISBN 1441412697.
- SALCEDO, E. et al. Core-softened fluids, water-like anomalies, and the liquid-liquid critical points. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing LLC, v. 135, n. 4, p. 044517, 2011.
- SAMOILOV, O. Y. A new approach to the study of hydration of ions in aqueous solutions. *Discussions of the Faraday Society*, Royal Society of Chemistry, v. 24, p. 141–146, 1957.
- SASTRY, S.; ANGELL, C. A. Liquid–liquid phase transition in supercooled silicon. *Nature materials*, Nature Publishing Group UK London, v. 2, n. 11, p. 739–743, 2003.
- SAUNDERS, M. G.; VOTH, G. A. Coarse-graining methods for computational biology. *Annual review of biophysics*, Annual Reviews, v. 42, p. 73–93, 2013.
- SCHERER, C. *Métodos computacionais da Física*. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2005.
- SCHLOSS, J. *Verlet Integration*. 2023. Acesso: 04 abr. 2024. Disponível em: <https://www.algorithm-archive.org/contents/verlet_integration/verlet_integration.html>.
- SCHROEDER, D. V. *An Introduction to Thermal Physics*. Hardcover. Boston: Addison-Wesley Professional, 1999.

- 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.
- 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.
- SILVA, S. V. O. d. *Propriedades térmicas e químicas de P3HB modificado por plasma indutivo*. [S.l.]: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2017.
- SMIT, B. *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*. [S.l.]: Academic Press, 1996.
- STANLEY, H. E. *Phase transitions and critical phenomena*. [S.l.]: Clarendon Press, Oxford, 1971. v. 7.
- STANLEY, H. E. A polychromatic correlated-site percolation problem with possible relevance to the unusual behaviour of supercooled h₂o and d₂o. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, v. 12, n. 12, p. L329, dec 1979. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/0305-4470/12/12/003>>.
- STEFANUTTI, E. *Structural and dynamical studies on confined water*. Tese (Physics [physics]) — Université Pierre et Marie Curie - Paris VI; Università degli studi Roma Tre, 2017. FfNNT : 2017PA066730ff. fftel-02406335f.
- STUKOWSKI, A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with ovito—the open visualization tool. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, v. 18, n. 1, p. 015012, dec 2009. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/0965-0393/18/1/015012>>.
- TABTI, M. et al. *Melting of argon cluster: Dependence of caloric curves on MD simulation parameters*. [S.l.]: Scientific Research Publishing, 2012.
- TAYLOR, J. R.; THOMPSON, W. *An introduction to error analysis: the study of uncertainties in physical measurements*. [S.l.]: Springer, 1982. v. 2.
- THOMPSON, A. P. et al. LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. *Comp. Phys. Comm.*, v. 271, p. 108171, 2022.
- TOKMAKOFF, A. *1.2: Radial Distribution Function*. 2021. LibreTexts. Accessed: 2024-06-26. Disponível em: <[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Biological_Chemistry/Concepts_in_Biophysical_Chemistry_\(Tokmakoff\)/01%3A_Water_and_Aqueous_Solutions/01%3A_Fluids/1.02%3A_Radial_Distribution_Function](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Biological_Chemistry/Concepts_in_Biophysical_Chemistry_(Tokmakoff)/01%3A_Water_and_Aqueous_Solutions/01%3A_Fluids/1.02%3A_Radial_Distribution_Function)>.
- TOZZINI, V. Coarse-grained models for proteins. *Current Opinion in Structural Biology*, v. 15, n. 2, p. 144–150, 2005. ISSN 0959-440X. Theory and simulation/Macromolecular assemblages. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959440X05000515>>.
- 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.

XU, L. et al. Relation between the widom line and the dynamic crossover in systems with a liquid–liquid phase transition. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Acad Sciences, v. 102, n. 46, p. 16558–16562, 2005.

YASUTOMI, M. Thermodynamic mechanism of the density anomaly of liquid water. *Frontiers in Physics*, v. 3, 2015. ISSN 2296-424X. Disponível em: <<https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fphy.2015.00008>>.

YOUNG, H. D.; FREEDMAN, R. A. *Física de Sears & Zemansky: Volume II: Termodinâmica e Ondas*. 14. ed. [S.l.]: Pearson, 2015.

ZHANG, X.-Z. et al. Chemically specific systematic coarse-grained polymer model with both consistently structural and dynamical properties. *JACS Au*, ACS Publications, v. 4, n. 3, p. 1018–1030, 2024.

APÊNDICE A – Input utilizado na simulação

Para ter acesso aos arquivos de simulação utilize o seguinte repositório:
<https://github.com/LAruma/TCC-arquivos.git>

```
#isotropic polymer 3D

units lj

atom_style sphere
boundary p p p

lattice fcc 0.07 #densidade
region box block 0 6 0 6 0 6

create_box 1 box
create_atoms 1 box

pair_style table linear 1001
pair_coeff * * tabela_potencia.txt tabela_potencia

neighbor 0.3 bin
neigh_modify every 20 delay 0 check no
#-----
#Pressoes e Temperaturas

variable b loop 4
variable p index 0.1 0.2 0.3 0.4

variable a loop 10
variable t index 0.55 0.6 0.65 0.7 0.75 0.8 0.85 0.9 0.95 1.0
#-----

velocity all create $t 87287
```

```
#-----

# Equilíbrio

fix 2 all nve

timestep 0.001
thermo 500
thermo_style custom step temp press pe vol density enthalpy
dump z all atom 10000 eqt$tp$p.lammpstrj

run 500000
#-----

# Produção
unfix 2
undump z
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 NPT all npt temp $t $t 0.1 iso $p $p 1
fix 5 all ave/time 100 5 500 c_t c_pp c_en v_volume v_densidade v_entalpia file
thermodynamicst$tp$p.dat
fix 6 all ave/time 100 20000 2000000 c_srdf[*] file rdft$step$p.txt mode vector
fix 9 all ave/time 10 10 100 c_msd[4] file msd_t$step$p.txt mode scalar

dump id all atom 200 prodt$tp$p.lammpstrj

thermo 500
run 2000000
```

```
clear
```

```
next t
```

```
next a
```

```
jump pol.lj
```

```
next p
```

```
next b
```

```
jump pol.lj
```