

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO

**ESTUDO DE POTENCIAL DE DUAS ESCALAS  
COMO MODELO EFETIVO PARA A ÁGUA\***

Jonathas Nunes da Silva

Tese de doutorado realizada sob a orientação da Professora Dra. Márcia C. B. Barbosa e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS.

Porto Alegre  
2011

---

\*Trabalho financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)

## Resumo

Utilizando simulações de dinâmica molecular, estudamos um sistema de partículas que interage através de um potencial contínuo de caroço atenuado constituído por um caroço duro, um ombro a distâncias mais próximas e um parte atrativa a uma distância bem maior. Obtemos o diagrama de fases pressão-temperatura do sistema para diversas profundidades da parte atrativa ajustável. Como este é um potencial de duas escalas de comprimento, são esperados anomalias na densidade, na difusão e na estrutura do sistema. Mostramos que o efeito de aumentar a interação atrativa entre as moléculas é encolher a região de pressão na qual a anomalia na densidade e difusão estão presentes. Se as forças de atração são muito fortes, a partícula estará predominantemente em uma das duas escalas de comprimento e assim a anomalia na densidade e difusão não é observada. A região de anomalia estrutural está presente em todos os casos. Analisamos igualmente o comportamento da solubilidade de um soluto apolar em água. Usamos como modelo para a água o potencial de duas escalas proposto neste trabalho e para o soluto um sistema de esferas rígidas. Mostramos que este modelo efetivo reproduz qualitativamente o comportamento observado para a água de um extremo na solubilidade.

## Abstract

Using molecular dynamics simulations, we study a system of particles interacting through a continuous potential which consists of an attenuated hard core, a shoulder to closer distances and attractive part at a distance higher. We obtain the phase diagram pressure-temperature system for different depths of the attractive part adjustable. As this is a two length scales potential, anomalies are expected in the density, diffusion and structure of the system. We show that the effect of increasing the attractive interaction between molecules is to shrink the region of pressure at which the anomaly in density and diffusion are present. If the attraction forces are very strong, the particle is predominantly one of two length scales and so the anomaly in the density and diffusion is not observed. The region of structural anomaly is present in all cases. Also analyzed the behavior of the solubility of a nonpolar solute in water. We use the potential of two scales proposed in this work as a model for water and for the solute a system of hard spheres. We show that this model effectively reproduces qualitatively the observed behavior to an extreme water solubility.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
1.1	Ligações de hidrogênio . . . . .	1
1.2	Anomalias Termodinâmicas . . . . .	4
1.2.1	Anomalia na densidade . . . . .	4
1.2.2	Calor específico . . . . .	5
1.2.3	Compressibilidade isotérmica . . . . .	6
1.2.4	Coefficiente de expansão térmica . . . . .	7
1.3	Anomalia dinâmica . . . . .	8
1.4	Anomalia estrutural . . . . .	11
1.5	Segundo ponto crítico . . . . .	13
1.6	Solubilidade . . . . .	14
1.7	Modelos analíticos . . . . .	17
<b>2</b>	<b>Potencial contínuo de ombro repulsivo</b>	<b>20</b>
2.1	O Modelo . . . . .	20
2.2	Anomalias dinâmica e termodinâmica . . . . .	22
2.3	Anomalia estrutural . . . . .	25
2.4	Conclusões . . . . .	27
<b>3</b>	<b>Potencial contínuo de ombro repulsivo com poço atrativo</b>	<b>28</b>
3.1	O Modelo . . . . .	28
3.2	Detalhes da Simulação . . . . .	30
3.3	Resultados . . . . .	31
3.3.1	Diagrama de fases . . . . .	31
3.3.2	Anomalia na densidade . . . . .	36
3.3.3	Anomalia na difusão . . . . .	38
3.3.4	Anomalia estrutural . . . . .	39
3.4	Conclusão . . . . .	42
<b>4</b>	<b>Solubilidade</b>	<b>46</b>
4.1	Solubilidade de solutos apolares em água . . . . .	46
4.2	Água e moléculas hidrofóbicas . . . . .	48
4.3	Cálculo da solubilidade . . . . .	49
4.3.1	Solubilidade . . . . .	49

4.3.2	Método de injeção de Widom . . . . .	49
4.3.3	Método de comparação de frações . . . . .	51
4.4	O Modelo . . . . .	51
4.5	Detalhes da Simulação . . . . .	52
4.5.1	Esferas rígidas no solvente tipo água . . . . .	52
4.5.2	Cálculo da solubilidade . . . . .	53
4.6	Resultados . . . . .	53
4.6.1	Potencial químico . . . . .	54
4.6.2	Fração molar . . . . .	54
4.7	Conclusão . . . . .	55
<b>5</b>	<b>Conclusão</b>	<b>59</b>
<b>A</b>	<b>Modelos</b>	<b>61</b>
A.1	Parametrização dos modelos de água . . . . .	61
A.2	Descrição dos modelos de água . . . . .	62
A.3	Propriedades dos modelos de água . . . . .	64
<b>B</b>	<b>Fundamentos do método da dinâmica molecular</b>	<b>66</b>
B.1	Interações moleculares . . . . .	69
71		
B.2.1	Algoritmo de Verlet . . . . .	71
B.2.2	Versão “leapfrog” do algoritmo de Verlet . . . . .	72
B.2.3	“Velocity” Verlet . . . . .	72
B.3	Dinâmica molecular noutros ensembles . . . . .	73
B.3.1	Dinâmica molecular a temperatura constante . . . . .	73
B.4	Cálculo de propriedades térmicas, estruturais e dinâmicas . . . . .	75
B.5	Condições de fronteira . . . . .	78
<b>C</b>	<b>Unidades reduzidas</b>	<b>81</b>

# Lista de Figuras

1.1	Molécula de água. . . . .	2
1.2	Estrutura tetraédrica da molécula de água . . . . .	2
1.3	Estrutura da rede do gelo hexagonal . . . . .	3
1.4	Figura mostrando arranjos entre moléculas da água. . . . .	4
1.5	Dados experimentais da densidade da água. . . . .	5
1.6	Densidade média do $D_2O$ (“água pesada“) como função da temperatura. . . . .	5
1.7	Dependência do calor específico isobárico com a temperatura da água super-resfriada em pressão atmosférica. . . . .	6
1.8	Dependência da compressibilidade isotérmica com a temperatura para a água super-resfriada em várias pressões. . . . .	7
1.9	Dependência do coeficiente de expansão térmica experimental da água super-resfriada e do $D_2O$ com a temperatura à pressão atmosférica [1]. . . . .	8
1.10	Comparação esquemática da dependência da temperatura com a densidade $\rho$ , calor específico isobárico $C_P$ , compressibilidade isotérmica $K_T$ e coeficiente de expansão térmica $\alpha$ para a água e um líquido simples. . . . .	9
1.11	Coeficiente de difusão como função da pressão obtido experimentalmente por Angell et al. . . . .	10
1.12	Coeficiente de difusão como função da densidade para o modelo SPC/E para várias isotermas. . . . .	11
1.13	Diagrama hierárquico das anomalias . . . . .	12
1.14	Parâmetro de ordem translacional $t$ para fluidos normais e anômalos. . . . .	12
1.15	Hierarquia entre as várias anomalias para a água SPC/E. . . . .	13
1.16	Ilustração esquemática indicando as várias fases da água líquida (super-resfriada). . . . .	14
1.17	Diagrama de fases da água. . . . .	15
1.18	Parâmetro de solubilidade experimental . . . . .	16
1.19	Exemplos de potenciais discretos. . . . .	17
1.20	Modelos de fluidos com potenciais efetivos. . . . .	18
2.1	Potencial puramente repulsivo. . . . .	21
2.2	Gráfico de $-r \frac{du^*}{dr^*}$ versus $r^*$ . . . . .	21
2.3	Diagrama pressão-temperatura obtido com as simulações de dinâmica molecular. . . . .	23
2.4	Pressão reduzida como função da densidade reduzida. . . . .	24

2.5	Gráfico da difusão em função da densidade para várias temperaturas. . .	25
2.6	Parâmetro de ordem translacional $t$ como função da densidade $\rho^*$ . . . .	26
3.1	Potencial de interação dado pela Eq. (3.1). . . . .	29
3.2	Diagrama de fases Pressão-temperatura. . . . .	32
3.3	Pressão versus densidade obtidos com a expansão virial. . . . .	34
3.4	Localização dos pontos críticos obtidos através de simulações NVT para os casos B a E considerados neste trabalho. . . . .	35
3.5	Função de distribuição radial obtidas por meio de simulações NVT versus distância. . . . .	37
3.6	Coefficiente de difusão versus densidade. . . . .	38
3.7	Parâmetro de ordem translacional obtidos por simulações NVT versus densidade. . . . .	40
3.8	Entropia de excesso versus densidade. . . . .	43
3.9	Derivada da entropia em excesso com relação à densidade versus densidade. . . . .	44
3.10	Resumo das anomalias dos potenciais considerados. . . . .	45
4.1	Separação de fases. . . . .	51
4.2	Potencial de interação tipo esfera rígida. . . . .	52
4.3	Diagrama de fases Pressão-temperatura do solvente tipo água para concentrações de 10%, 25% e 50% de soluto. . . . .	56
4.4	Parâmetro de solubilidade versus temperatura. . . . .	57
4.5	Separação de fases para 50% de soluto. . . . .	58
A.1	Representação de alguns tipos de modelos computacionais para a água. . . . .	62
B.1	Gráfico da Energia total (energia cinética mais energia potencial) do sistema numa caixa cúbica de simulação versus tempo de simulação. . . . .	68
B.2	Forma característica da função de distribuição radial $g(r)$ para cada estado do sistema . . . . .	77
B.3	Princípio da condição de contorno periódica. . . . .	79
C.1	Cluster com treze icosaedros de água. . . . .	82
C.2	Diagrama de fases pressão versus temperatura reescalado . . . . .	83
C.3	Região de anomalia na densidade e difusão do modelo SPC/E (a) e dados experimentais (b). . . . .	83

# Lista de Tabelas

3.1	Parâmetro $b$ no potencial formado pela Eq. (3.1) para cada caso. Os outros parâmetros são $a = 5.0$ , $r_0/\sigma = 0.7$ , $c = 1.0$ , $r_1/\sigma = 3.0$ , $d = 0.5$ para os cinco casos. . . . .	29
A.1	Parâmetros para alguns modelos moleculares de água. . . . .	64
A.2	Propriedades físicas calculadas para modelos computacionais de água. .	65
C.1	Valores típicos de $\sigma$ e $U(r = \sigma)/k_B$ para o potencial Lennard-Jones para gases de átomos raros. . . . .	81

# Capítulo 1

## Introdução

A água afeta virtualmente todos os aspectos de nossas vidas, regula os organismos vivos, é fundamental para a indústria, para a agricultura até para a saúde pública. Suas propriedades têm uma influência profunda sobre os processos físicos e químicos que são essenciais para a vida [2]. É difícil pensar em um processo industrial que não envolva a água como um produto, solvente, reagente, ou como uma impureza. Como um dos elementos "Aristotelianos", a água tem sido central para o pensamento científico [3, 4]. Inúmeras obras-primas na música, pintura, arquitetura e literatura atestam a centralidade da água na nossa imaginação coletiva [3].

### 1.1 Ligações de hidrogênio

A molécula de água consiste de dois átomos de hidrogênio e um átomo de oxigênio. O ângulo H-O-H é de  $104.45^\circ$ , e a distância intramolecular OH é de  $0.9584\text{Å}$  [5] (veja Fig. (1.1)). As cargas parciais sobre os átomos de oxigênio e hidrogênio e seu arranjo geométrico mútuo dá origem a um momento de dipolo de  $1.84D$  (Debye) na fase vapor. Se as ligações O-H fossem totalmente iônicas, o momento de dipolo seria  $5.61D$ . Cada ligação O-H é, portanto, cerca de  $1/3$  iônica e  $2/3$  em caráter covalente [6].

Nas ligações de hidrogênio da água, o átomo de hidrogênio é covalentemente ligado ao oxigênio da mesma molécula ( $492.2148\text{kJ/mol}$ ) [7, 8], mas tem uma atração adicional a um átomo de oxigênio vizinho de outra molécula de água. Esta atração adicional de  $23,3\text{kJ/mol}$  [9] é quase cinco vezes a flutuação média térmica a  $25^\circ\text{C}$  o que é bem maior que a energia de van der Waals, que é estimada como cerca de  $5.5\text{kJ/mol}$  [10]. Neste sentido, a ligação de hidrogênio é maior que a energia térmica, mas menor que a ligação covalente. A ligação de hidrogênio mantém as moléculas de água até cerca de 15% mais próximas do que se a água fosse um fluido simples, com apenas interações de van der Waals. A ligação de hidrogênio, energeticamente mais favorável quando comparada à ligação por van der Waals, impõe duas restrições: distância e direcionalidade. Para que uma ligação de hidrogênio se forme, a distância entre o oxigênio de uma molécula de água e o hidrogênio de outra deve ser de cerca de

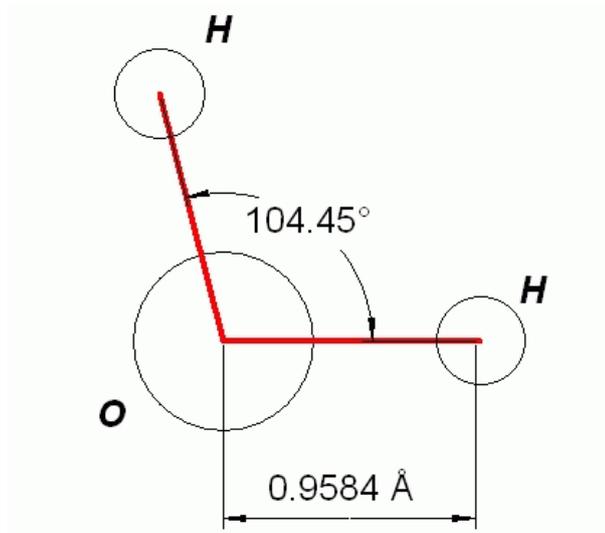


Figura 1.1: Molécula de água com suas distâncias e ângulos respectivos entre os átomos.

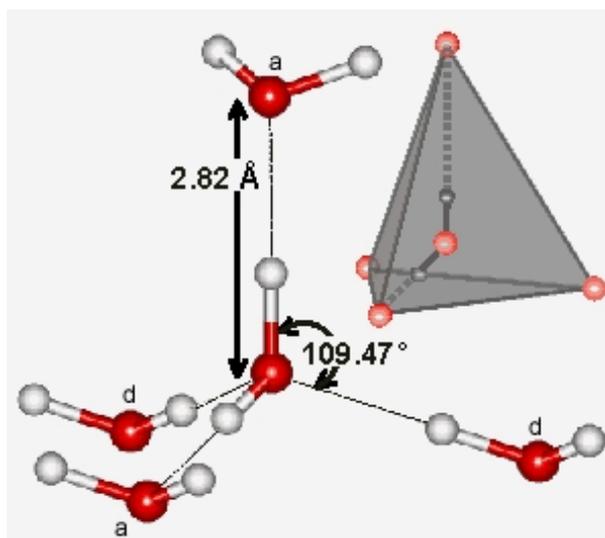


Figura 1.2: Sob baixas temperaturas as moléculas de água se arranjam sob a configuração de uma rede tetraédrica, onde cada molécula possui 4 vizinhos.

$2.82\text{Å}$  e o ângulo entre a ligação covalente e a de hidrogênio de um mesmo oxigênio deve ser  $109^\circ$ , como mostra a Fig. (1.2). Distâncias entre os oxigênios que compartilham um hidrogênio maiores ou menores que  $2.82\text{Å}$  bem como ângulos entre a ligação covalente e a de hidrogênio de um mesmo oxigênio maiores ou menores que  $109^\circ$  implica rompimento da ligação. Esta restrição tem como consequência que o número de moléculas vizinhas que formam ligações de hidrogênio seja no máximo quatro. A formação de ligações de hidrogênio entre moléculas de água dá origem a grandes mudanças energéticas na entalpia (tornando-se mais negativa) e entropia (tornando-se menos positiva).

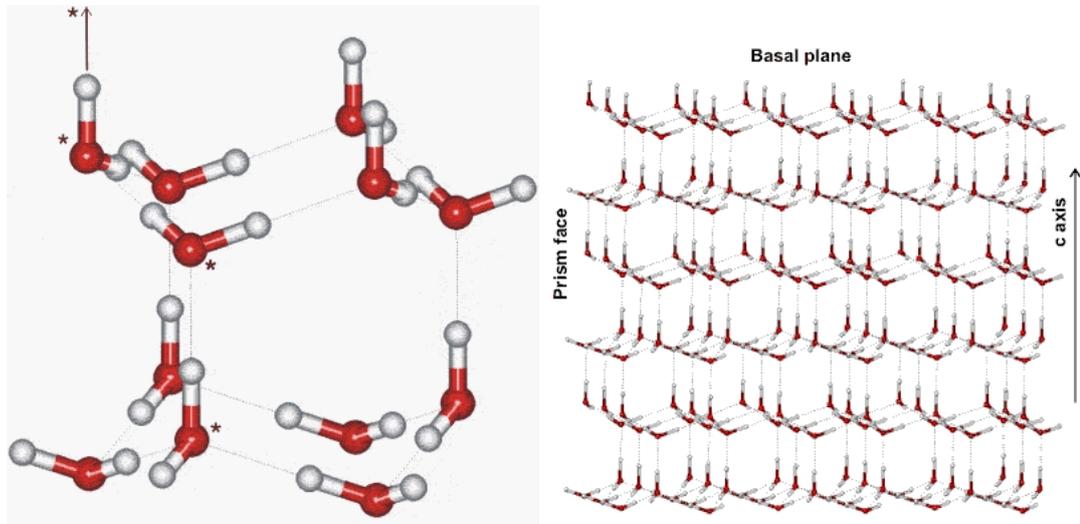


Figura 1.3: As ligações de hidrogênio mantêm a rede do gelo hexagonal (exemplo típico da água formar múltiplas ligações de hidrogênio).

O gelo hexagonal (Ih - Ice Hexagonal), a forma estável de água abaixo de  $273K$  à pressão atmosférica, constitui o exemplo mais conhecido da capacidade da molécula de água de se envolver em múltiplas ligações de hidrogênio. Cada molécula de água no gelo tem quatro vizinhos mais próximos, e age como um doador de hidrogênio a dois deles, e como receptor de hidrogênio para os outros dois. Isso resulta numa rede de preenchimento de espaço em que estes quatro vizinhos mais próximos estão localizados nos vértices de um tetraedro regular em torno do átomo central de oxigênio, e cada uma das distâncias O-O é  $2.74\text{\AA}$  (veja Fig. (1.2)). O ângulo H-O-H na molécula de água é muito próximo do ângulo tetraédrico,  $109.5^\circ$ . A rede coordenada tetraedricamente do gelo é mantida por ligações de hidrogênio (veja Fig. (1.3)).

Em resumo, a origem das propriedades incomuns (anômalas) da água está na tendência das moléculas de atraírem fortemente umas as outras através das ligações de hidrogênio [6]. O máximo na densidade para uma dada temperatura, por exemplo, é devido ao fato de que a medida que o sistema é aquecido, algumas ligações se quebram, permitindo que o número de primeiros vizinhos aumente. Simultaneamente, a rigidez da estrutura tetraédrica diminui, permitindo que as moléculas se aproximem, aumentando a densidade com o aumento da temperatura. A Fig. (1.4) ilustra dois tetrâmeros. Na figura da direita os dois tetrâmeros estão conectados por uma ligação de hidrogênio. Na figura da esquerda os tetrâmeros estão ligados por forças de van der Waals estando mais próximos.

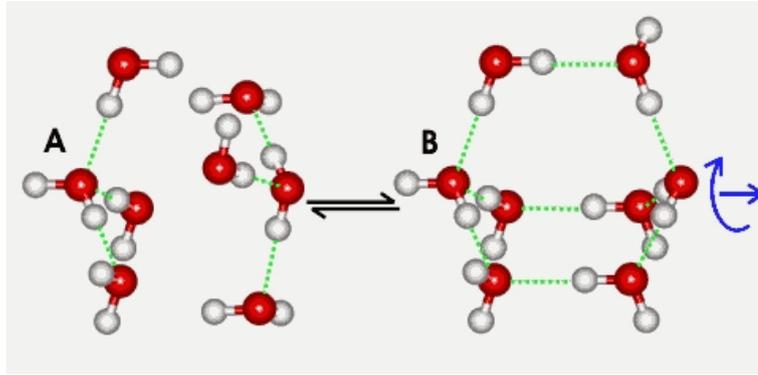


Figura 1.4: Figura mostrando arranjos entre moléculas da água. As bolas maiores representam os oxigênios e as outras, os hidrogênios. Dependendo da temperatura, a água pode formar arranjos mais densos (A) ou menos densos (B), onde as ligações de hidrogênio (linhas tracejadas) desempenham papel fundamental na estabilidade dessas configurações.

## 1.2 Anomalias Termodinâmicas

### 1.2.1 Anomalia na densidade

As propriedades anômalas da água são aquelas onde o comportamento da água líquida é muito diferente do que é encontrado com outros líquidos [11]. A anomalia na densidade talvez seja a mais conhecida. A  $4^{\circ}C$  a densidade da água a pressão atmosférica apresenta um máximo a uma densidade de  $0.99997g/ml$  ilustrado na Fig. (1.5)[12]. Este valor é superior à densidade a  $0^{\circ}C$  de  $0.99985g/ml$  o que implica que a água a  $0^{\circ}C$  flutua em água a  $4^{\circ}C$ . Além disso, o gelo a  $0^{\circ}C$  tem densidade de  $0.9167g/ml$ . Desta maneira, o gelo a  $0^{\circ}C$  flutua em água a  $0^{\circ}C$ . A anomalia na densidade é uma das diversas propriedades extraordinárias que a água apresenta. Embora seja uma molécula aparentemente simples ( $H_2O$ ), tem um caráter altamente complexo e anômalo devido à sua ligação de hidrogênio intra-molecular [13]. Sob a perspectiva da ligação de hidrogênio como é possível compreender a anomalia na densidade? Como vimos na seção anterior, devido às ligações de hidrogênio a água se estrutura e cada molécula possui quatro outras vizinhas, a uma distância de  $2.82\text{Å}$  formando tetrâmeros. A elevação da temperatura provoca o rompimento das ligações de hidrogênio e favorece a aproximação de uma quinta ou sexta molécula de água, aumentando a densidade com o aumento da temperatura.

O máximo na densidade, que à pressão atmosférica ocorre a  $4^{\circ}C$ , é função da pressão. Para diferentes pressões o máximo na densidade ocorre para diferentes valores de temperatura. A temperatura de máxima densidade, (TMD), diminui à medida que a pressão é aumentada e desaparece acima  $\approx 200MPa$  [15]. Simulações de diferentes modelos realísticos de água confirmam a presença da TMD [16]. Experiências em água confinada em nanoporos [17, 18] mostram que abaixo de aproximadamente  $210K$  o líquido super-resfriado apresenta um mínimo na densidade e depois readquire o

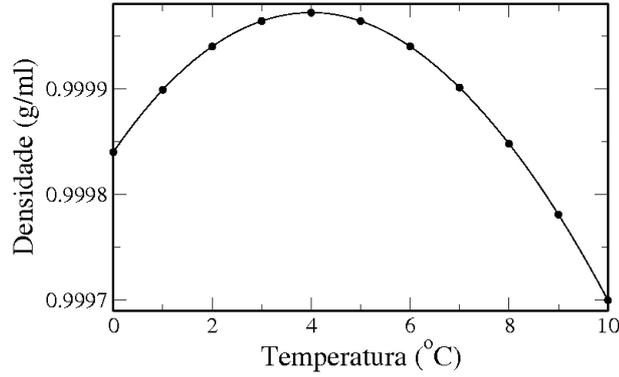


Figura 1.5: Dados experimentais da densidade da água [14]. Abaixo de  $4^{\circ}\text{C}$  a densidade diminui sob resfriamento - fato incomum para líquidos normais. A pressão aqui é 1 atm.

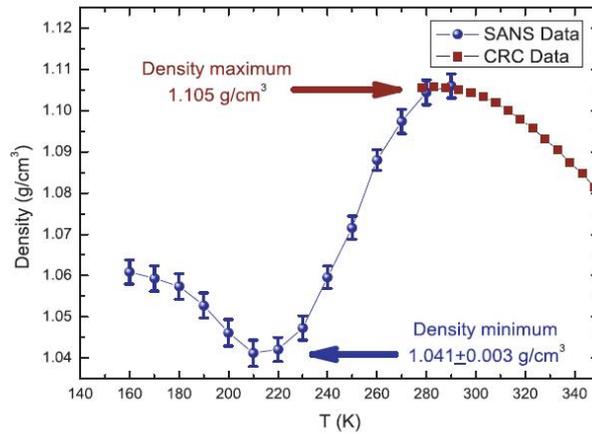


Figura 1.6: Densidade média do  $D_2O$  (“água pesada”) dentro de um poro de  $15 \pm 1 \text{ \AA}$  medido pelo método SANS (small angle neutron scattering - espalhamento de nêutrons a baixo ângulo) como função da temperatura [18]. Uma transição suave da densidade do  $D_2O$  do valor máximo a  $284 \pm 5 \text{ K}$  ao valor mínimo a  $210 \pm 5 \text{ K}$  é claramente mostrado. Os quadrados cheio são os dados da densidade para o  $D_2O$  no bulk retirados de [19].

comportamento normal na densidade (veja a Fig. (1.6)).

### 1.2.2 Calor específico

Além da densidade, a água apresenta comportamentos pouco usuais para diferentes propriedades. Uma delas é o calor específico à pressão constante. O calor específico isobárico,  $C_P$ , para água líquida a pressão atmosférica é mostrado na Fig. (1.7).  $C_P$  é uma medida de como a entalpia  $H$  varia com a temperatura  $T$ , a pressão constante  $P$ , e está relacionado com as flutuações de entropia  $\langle(\Delta S)^2\rangle$  [20, 21] como:

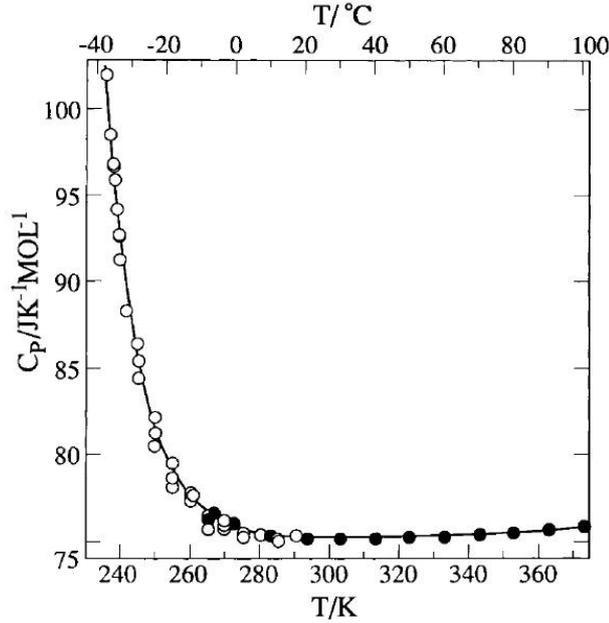


Figura 1.7: Dependência do calor específico isobárico com a temperatura da água super-resfriada em pressão atmosférica [24]. Dados da literatura incluído no original, bem como medidas de Angell et al [25].

$$C_p \equiv \left( \frac{dH}{dT} \right)_P = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{\langle (\Delta S)^2 \rangle}{k_B}, \quad (1.1)$$

onde  $S$  é a entropia e  $k_B$  a constante de Boltzman. Uma vez que qualquer flutuação térmica deve diminuir com a diminuição da temperatura, seria de se esperar o mesmo comportamento para  $C_p$ . Em vez disso, para o caso da água  $C_p$  aumenta drasticamente à medida que a temperatura é reduzida abaixo de aproximadamente  $330K$ .  $C_p$  parece divergir como uma lei de potência em cerca de  $228K$  [22]. À pressão atmosférica calor específico isobárico da água super-resfriada aumenta marcadamente com a diminuição da temperatura (Fig. (1.7)). Medições recentes no bulk feitas por Tombari et al mostram uma redução ainda mais pronunciada [23].

### 1.2.3 Compressibilidade isotérmica

Outra quantidade que para a água apresenta comportamento singular é a compressibilidade isotérmica. A compressibilidade isotérmica  $K_T$  para a água é mostrado na Fig. (1.8).  $K_T$  é a medida da flutuação do volume  $\langle (\Delta V)^2 \rangle$ , ou seja

$$K_T \equiv -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{\langle (\Delta V)^2 \rangle}{k_B T V}. \quad (1.2)$$

Para um líquido normal a compressibilidade deve diminuir com a diminuição da temperatura. Intuitivamente pode-se imaginar que com a diminuição da temperatura

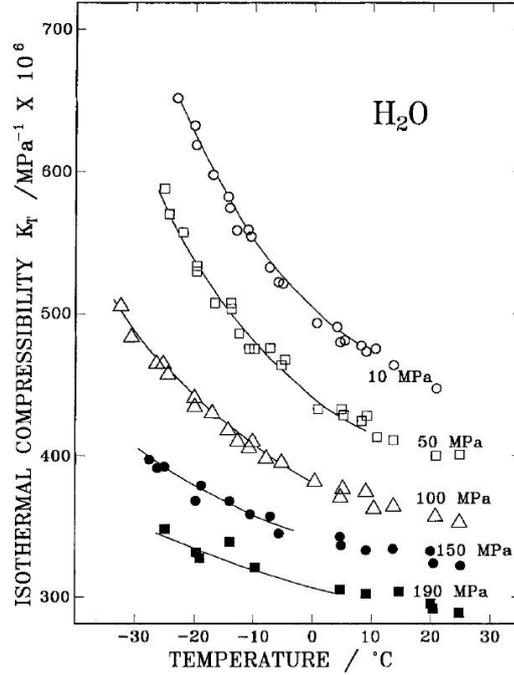


Figura 1.8: Dependência da compressibilidade isotérmica com a temperatura para a água super-resfriada em várias pressões. As linhas são ajustes de dados experimentais a lei de potência [26, 27].

o sistema fica mais estruturado e é necessária uma grande variação de pressão para se obter uma determinada variação de volume. No caso da água, no entanto,  $K_T$  aumenta com a diminuição da temperatura, e parece divergir com uma lei de potência em cerca de  $228K$  [22]. A Fig. (1.8) mostra alguns valores de  $K_T$  experimentais para várias pressões obtidos para água super-resfriada.

#### 1.2.4 Coeficiente de expansão térmica

Coeficiente de expansão térmica,  $\alpha_P$ , é a medida das flutuações cruzadas de volume e de entropia  $\langle \Delta V \Delta S \rangle$ , ou seja,

$$\alpha_P \equiv \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{P}{k_B^2 T} \langle \Delta V \Delta S \rangle. \quad (1.3)$$

$\alpha_P$  é positivo para líquidos normais (Fig. (1.9)). Contudo, na água, torna-se negativo na temperatura de máxima densidade TMD, indicando que para  $T < T_{TMD}(P)$  a entropia diminui quando aumenta o volume, ver Fig. (1.9). Em experimentos, assim como outras funções resposta,  $\alpha_P$  também parece divergir com uma lei de potência em cerca de  $228K$  [22].

A Fig. (1.10) ilustra esquematicamente o comportamento anômalo da água para  $\rho$ ,  $C_P$ ,  $K_T$  e  $\alpha_P$ . As linhas tracejadas mostram o comportamento esperado se a água fosse um líquido normal. O comportamento anômalo de  $C_P$ ,  $K_T$  e  $\alpha_P$  podem

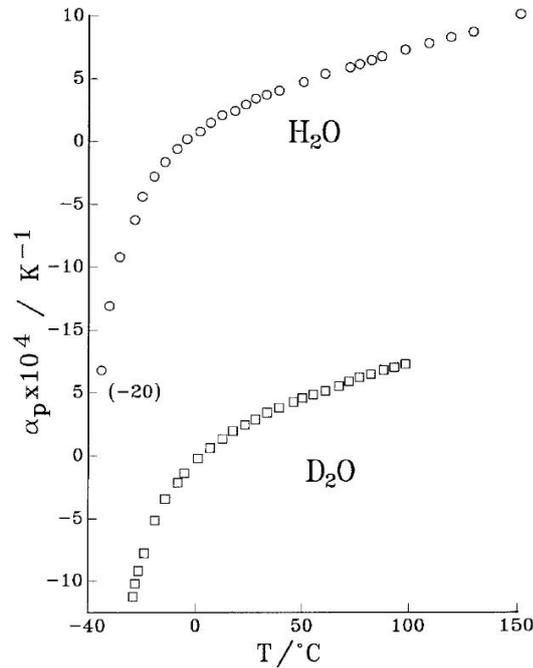


Figura 1.9: Dependência do coeficiente de expansão térmica experimental da água super-resfriada e do  $D_2O$  com a temperatura à pressão atmosférica [1].

ser compreendidos em termos das ligações de hidrogênio. Devido a essas ligações, a água líquida, abaixo de  $4^\circ C$ , é localmente estruturada. Dentro desta estrutura local, a entropia  $S$  é menor que a entropia global  $\langle S \rangle$  de toda a rede, e o volume específico  $V$  é maior que o volume  $\langle V \rangle$  de toda a rede. Assim  $\Delta S \equiv S - \langle S \rangle$  é negativo, enquanto  $\Delta V \equiv V - \langle V \rangle$  é positivo, ou seja, as flutuações de volume e entropia estão anti-correlacionadas (diferentemente dos líquidos normais), fazendo com que o comportamento de  $C_P$ ,  $K_T$  e  $\alpha_P$  se torne anômalo.

A água não é um caso isolado. Existem outros materiais tais como o  $Te$  [28],  $Ga$ ,  $Bi$  [29],  $S$  [30, 31] e  $Ge_{15}Te_{85}$  [32] e simulações para a sílica [33–36], silício [36] e  $BeF_2$  [33] mostram que também apresentam anomalia na densidade.

### 1.3 Anomalia dinâmica

A água, no entanto, não apresenta somente anomalias termodinâmicas, possui igualmente um comportamento pouco usual em sua dinâmica. Em um líquido normal é esperado que a difusão aumente com a diminuição da densidade. A baixas temperaturas, a difusão da água aumenta com o aumento da densidade. Os líquidos normalmente mostram um valor pequeno de difusão quando são comprimidos, mas a água a  $0^\circ C$  aumenta a difusividade de 8% sob uma pressão de cerca de  $200 MPa$  [38]. Isso ocorre porque um aumento na pressão perturba a estrutura pela inclusão das moléculas intersticiais que compartilham uma ligação de hidrogênio com outra molécula. Como resultado, a ligação é enfraquecida e a molécula é livre para se

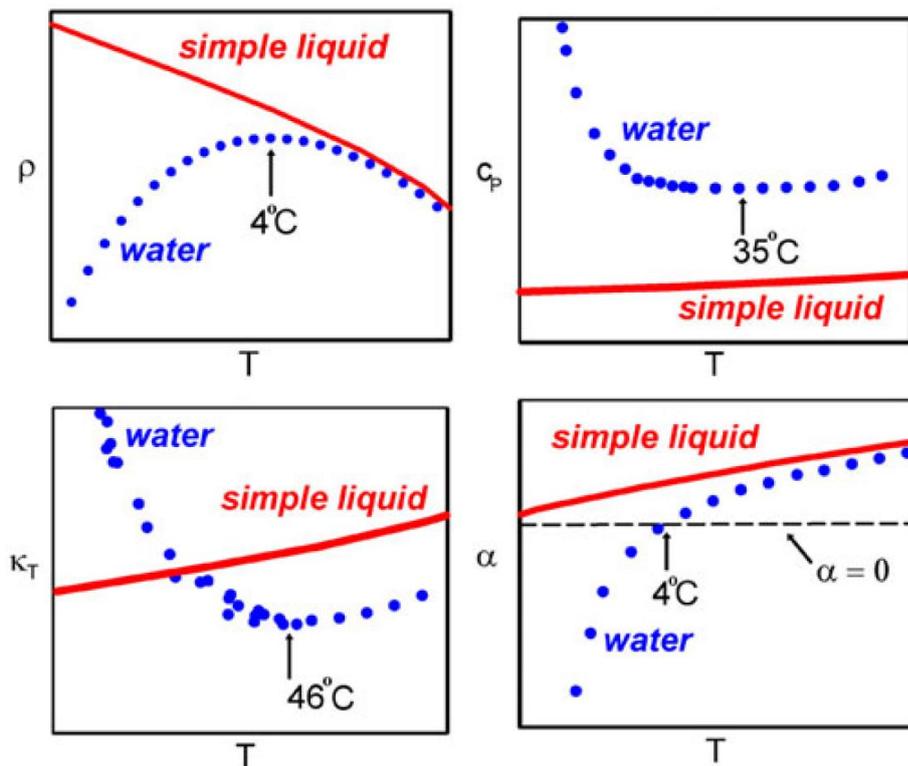


Figura 1.10: Comparação esquemática da dependência da temperatura com a densidade  $\rho$ , calor específico isobárico  $C_P$ , compressibilidade isotérmica  $K_T$  e coeficiente de expansão térmica  $\alpha$  para a água e um líquido simples [37]. No caso da densidade, a água não é um caso isolado. Experimentos para o  $Te$  [28],  $Ga$ ,  $Bi$  [29],  $S$  [30, 31] e  $Ge_{15}Te_{85}$  [32] e simulações para a sílica [33–36], silício [36] e  $BeF_2$  [33] mostram que esses materiais também apresentam anomalia na densidade.

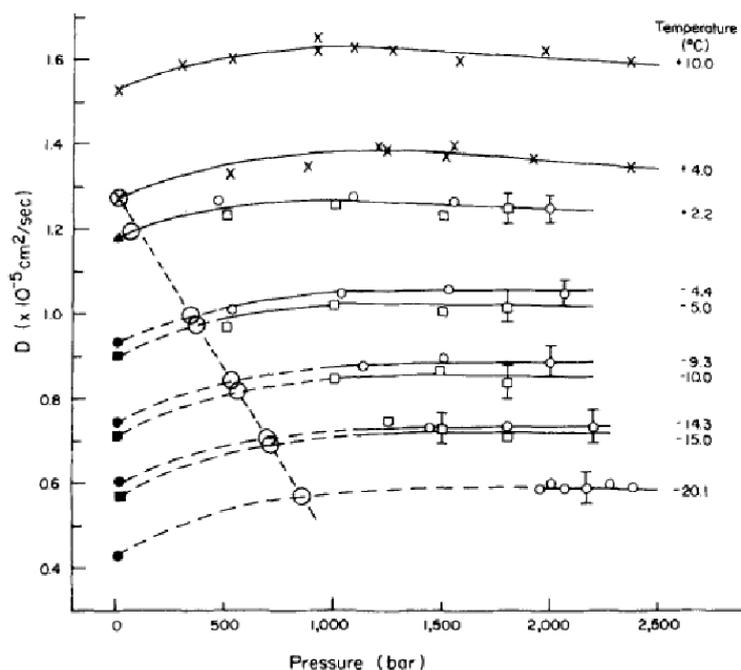


Figura 1.11: Coeficiente de difusão como função da pressão obtido experimentalmente por Angell et al [40]. Vemos que para uma dada pressão, a difusão possui um máximo, ao contrário do que se observa em líquidos normais. A linha tracejada ilustra a localização dos máximos na densidade

mover. A ligação compartilhada se quebra e a molécula, por meio de uma pequena rotação, se conecta com outra molécula, possibilitando a difusão translacional [39]. A Fig. (1.11) mostra os dados experimentais para o coeficiente de difusão da água como função da pressão, obtidos por Angel *et al* [40]. Simulações para um modelo de água SPC/E<sup>1</sup> [41, 42] mostram que a difusão tem não somente um máximo como observado experimentalmente, mas também um mínimo (veja a Fig. (1.12)). Este mínimo não é observado experimentalmente, pois situa-se na região do diagrama de fases Pressão-Temperatura onde o sistema se cristaliza. Usando modelos computacionais é possível evitar essa cristalização e explorar essa região de pressão e temperatura. A Fig. (1.13(a)) ilustra a pressão da temperatura de máxima densidade para experimentos [40] bem como a pressão da temperatura de máxima difusão. A Fig. (1.13(b)) ilustra a pressão da temperatura de máxima densidade e a pressão da temperatura de máxima e mínima difusão para o modelo SPC/E para a água [41]. Estes gráficos mostram que a região, no diagrama de fases pressão versus temperatura, de anomalia dinâmica engloba a região de anomalia termodinâmica.

A água não é um caso isolado. Existem outros exemplos de moléculas, como a Sílica e o Silício [33, 43] que exibem anomalia dinâmica.

<sup>1</sup>Do inglês: simple point charge/extended - carga pontual simples/estendida.

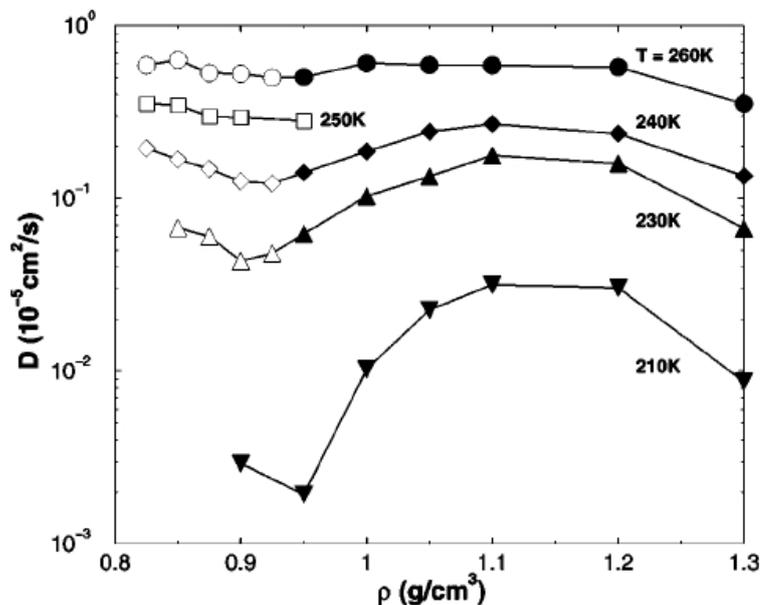


Figura 1.12: Coeficiente de difusão como função da densidade para o modelo SPC/E para várias isotermas [41]. Além dos máximos esperados, observamos também um mínimo na difusão.

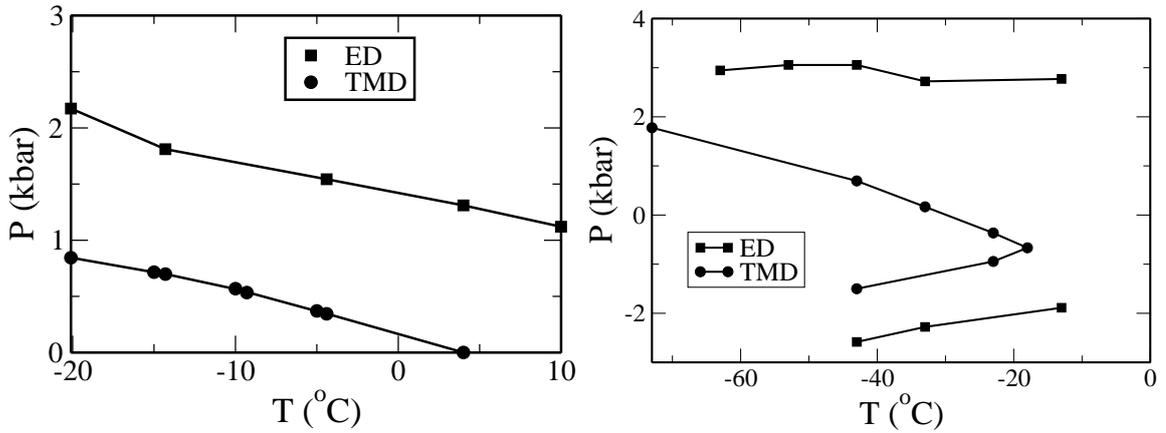
## 1.4 Anomalia estrutural

É razoável, também, pensar que a estrutura da água e suas anomalias estão intimamente relacionadas. O estabelecimento de uma relação entre a estrutura e os comportamentos dinâmico e termodinâmico da água é um passo importante para o conhecimento dos mecanismos que geram suas anomalias. Neste ponto, uma questão surge: como pode-se definir (medir) estrutura em líquidos? Errington e Debenedetti [44] propuseram dois parâmetros muito simples, sendo que apenas um deles é de nosso interesse, a saber, o parâmetro de ordem translacional ( $t$ ), que mede a tendência de pares de moléculas em adotar separações preferenciais <sup>2</sup>.

Para um sistema completamente descorrelacionado (gás ideal),  $t$  deve ser zero. Para um cristal,  $t$  deve ser grande. Para líquidos normais,  $t$  cresce sob compressão, uma vez que o sistema tende a tornar-se mais estruturado. Contudo, simulações computacionais para o modelo SPC/E decresce sob compressão em uma certa região do diagrama pressão-temperatura (P-T) [44]. Esta região é denominada como a região de anomalia estrutural. A Fig. (1.14) mostra esquematicamente.

Utilizando dinâmica molecular, Errington e Debenedetti [44] e Netz *et al* [41] mostraram que no modelo SPC/E as regiões de anomalias dinâmica e termodinâmica formam domínios onde uma hierarquia é observada: A região de anomalia dinâmica engloba a região onde a anomalia na densidade é detectada (veja a Fig. (1.13(b))). Estes resultados são muito similares aos encontrados para a água. Na água, resultados

<sup>2</sup>Para detalhes sobre sua definição veja a seção 2.3 do capítulo 2



(a) Figura obtida a partir dos dados experimentais da (b) Diagrama P-T obtido por Netz *et al* via simulação para a água [40]. Apenas o máximo na difusão foi detectado (quadrados) e a linha onde ocorrem os máximos na densidade (círculos). [41]. Vemos que os máximos e mínimos na difusão englobam a linha de Temperaturas de Máxima Densidade (TMD) - região onde ocorre a anomalia na densidade.

Figura 1.13: As duas figuras mostram que a região de anomalia dinâmica engloba a região de anomalia termodinâmica

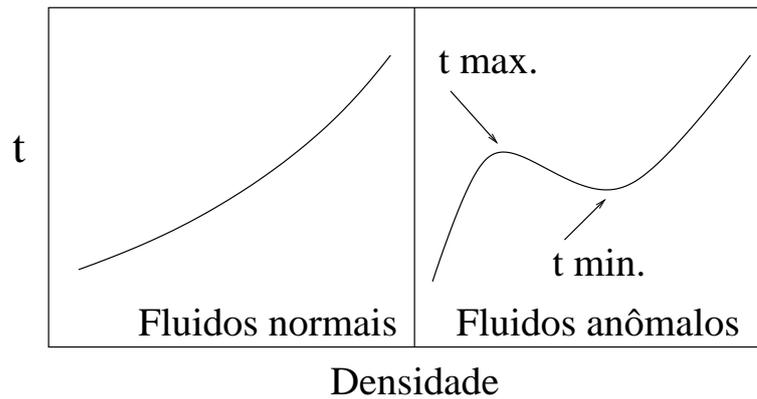


Figura 1.14: Figura esquemática mostrando o comportamento do parâmetro de ordem translacional  $t$  para fluidos normais e anômalos

experimentais [40] mostram que os pontos máximos na difusão fazem uma cobertura superior à linha onde ocorrem os pontos máximos na densidade (veja a Fig. (1.13(a))). A medida experimental do mínimo na difusão bem como da parte reentrante da linha de máximos na densidade (TMD) envolveriam pressões negativas e não existem tais dados.

Adicionalmente, Errington e Debenedetti mostraram que existe uma região de anomalia estrutural que, por sua vez é externa às regiões de anomalia na densidade e na difusão, englobando-as dentro de si. Veja a Fig. (1.15), onde a região cinza claro (entre as curvas A e B) refere-se a região de anomalia estrutural, a região de cinza médio, diz respeito a região de anomalia dinâmica e, mais internamente, a região onde ocorre a anomalia na densidade é representada pela cor cinza escuro.

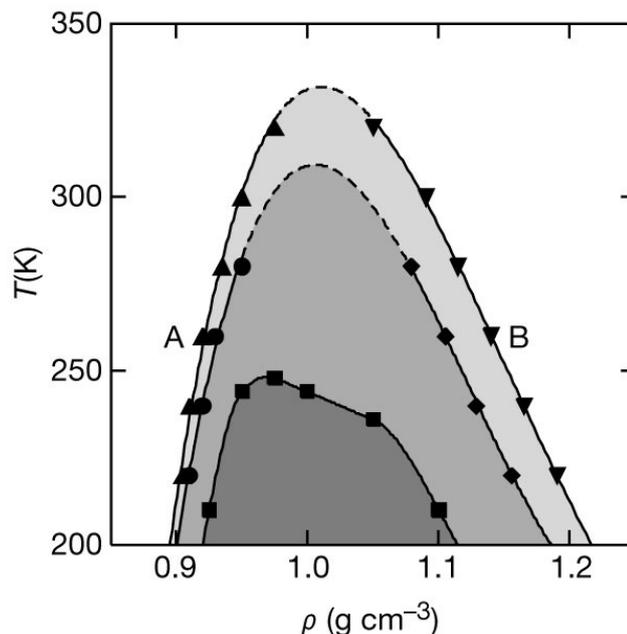


Figura 1.15: Figura obtida por dinâmica molecular por Errington e Debenedetti [44] para a água SPC/E mostrando a hierarquia entre as várias anomalias da água. A região cinza claro (entre as curvas A e B) engloba a região de anomalia estrutural, a região cinza médio, engloba a região de anomalia dinâmica e, mais internamente região onde ocorre a anomalia na densidade é representada por cinza escuro.

## 1.5 Segundo ponto crítico

As anomalias dinâmicas, termodinâmicas e estruturais discutidas anteriormente podem ser interpretadas de uma forma consistente com a hipótese da existência de um ponto crítico entre duas fases líquidas metaestáveis para a água super-resfriada. Este ponto crítico é o término de uma linha de transição de fase que separa um líquido de baixa densidade (LDL - Low Density Liquid) e um líquido de alta densidade (HDL - Hi Density Liquid) (veja Fig. (1.16)) [45–48]. Os experimentos em água líquida em sistemas grandes (bulk) não podem ser realizados abaixo da temperatura de nucleação homogênea,  $T_{bulk} = -38^{\circ}C$ , pois a formação de cristais é inevitável. Consequentemente não é possível testar se a divergência aparente das funções resposta em baixas temperaturas é sinal da presença de um segundo ponto crítico. Para evitar a nucleação homogênea, realizam-se experimentos em água confinada. O confinamento evita a cristalização e permite ter água líquida na região onde se espera existir o segundo ponto crítico. No entanto, o confinamento igualmente faz com que as divergências das funções resposta na proximidade do ponto crítico tornem-se pico e não divergências. Xu *et al* [49] estudaram diferentes modelos de água e descobriram que  $C_P$ ,  $K_T$ , e  $\alpha_P$  de fato aumentam drasticamente à medida que a temperatura é aumentada, porém em vez de divergentes em baixas temperaturas eles têm um extremo. Também descobriram que o máximo destas funções resposta aumentam à medida que

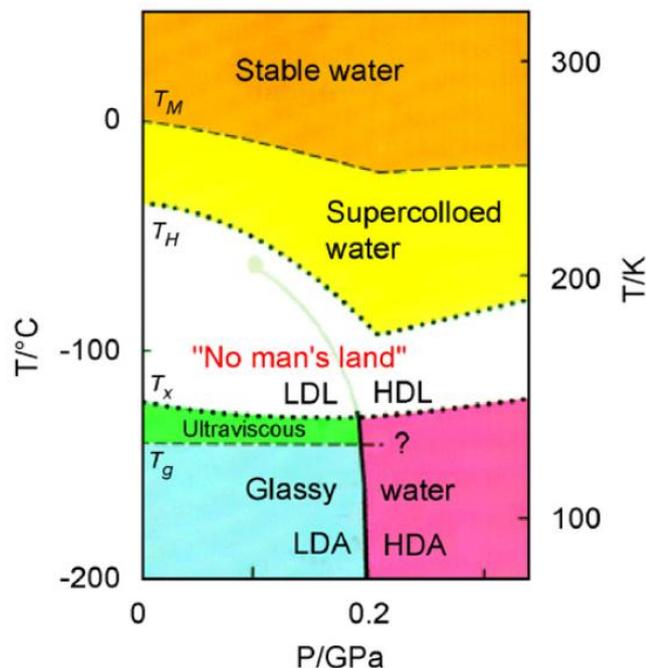


Figura 1.16: Ilustração esquemática indicando as várias fases da água líquida (super-resfriada) [52]

a pressão é aumentada e, finalmente, tornam-se muito elevadas [49]. Este comportamento das funções resposta é consistente com a hipótese de uma inclinação negativa da linha de coexistência de fases líquido-líquido terminando em um ponto crítico (veja Fig. (1.16)) [49–51].

Estas fases estariam localizadas em uma região super resfriada, além da linha de nucleação homogênea, não sendo possível, assim, medi-las experimentalmente (Fig. (1.17)). Outras substâncias apresentam as duas fases líquidas, como mostram resultados para o Fósforo [53],  $SiO_2$  [7] e  $Si$  [54].

A Fig. (1.17) ilustra o diagrama de fases Pressão-Temperatura esquemático para a água tendo alguns pontos triplos (em destaque o ponto triplo sólido-líquido-gasoso em  $T = 273.01K$  e  $P = 612Pa$ , e um, ou possivelmente dois, pontos críticos - em  $(T = 647.096K, P = 22.064MPa)$  e  $(T \sim 182K, P \sim 195MPa)$ . Muitas das formas cristalinas metaestáveis (identificadas por algarismos romanos) podem permanecer em grande parte do espaço de fase de baixas temperaturas em baixas pressões.

## 1.6 Solubilidade

A água é também incomum como um solvente, particularmente para espécies químicas apolares (hidrofóbicas), ou seja, onde há uma repulsão da água ao soluto [56–58]. Em líquidos normais a solubilidade de gases apresenta um comportamento monotônico com a temperatura [59, 60]. No caso da água isso não ocorre para solutos

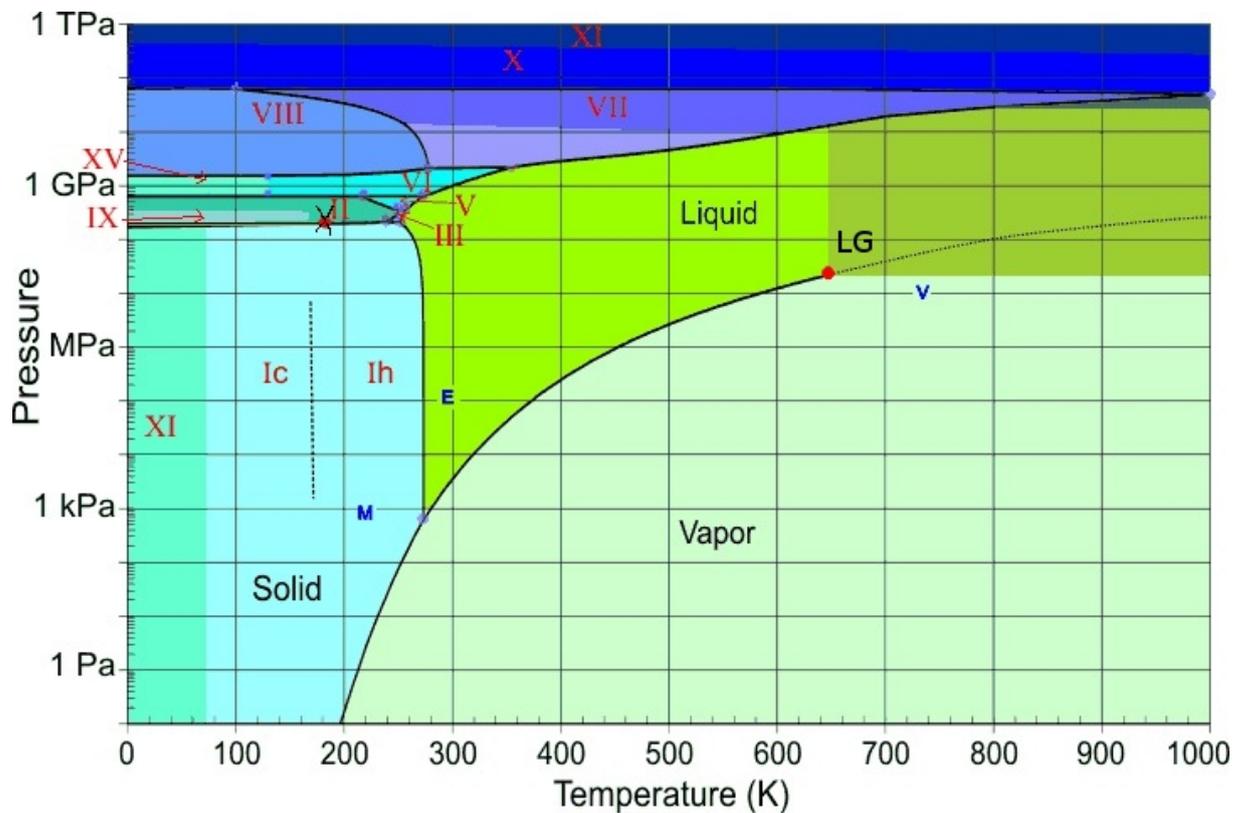


Figura 1.17: Diagrama de fases da água [55]. As linhas pretas indicam coexistência de fases. A linha entre as fases líquida e gasosa termina em um ponto crítico, marcado com LG no diagrama. Os pontos cinzas representam os pontos triplos (coexistência de três fases) e os vermelhos os pontos críticos. Simulações indicam a possibilidade de um segundo ponto crítico para a água, entre duas fases líquidas, uma de alta densidade e outra de baixa densidade [45–48]. Este ponto estaria no final de uma linha de coexistência entre duas fases líquidas, de alta e baixa densidade, em uma região metaestável, dentro da fase sólida (marcada com um X no diagrama). Não existe comprovação experimental para esta hipótese. As letras E, V e M (em azul) indicam as condições normais de temperatura e pressão na Terra (do inglês Earth), Vênus e Marte, respectivamente. As letras em romano diferem as várias configurações cristalinas possíveis para a água

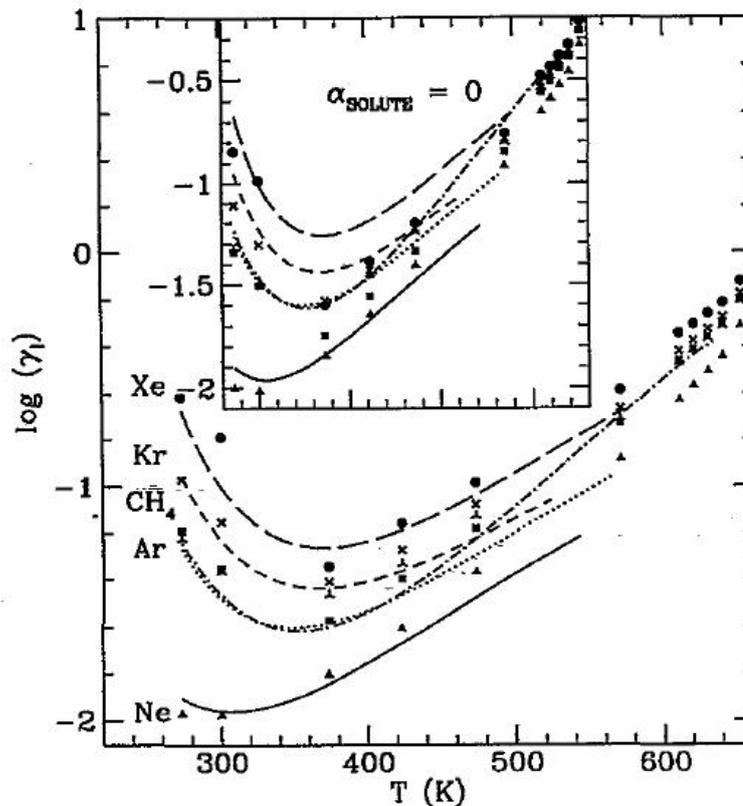


Figura 1.18: Parâmetro de solubilidade para gases raros (Ne, Ar, Kr e Xe) e para o metano ( $CH_4$ ). As curvas representam os valores experimentais e os pontos representam os valores simulados, sendo os solutos representados por partículas tipo Lennard-Jones e o solvente como sendo o modelo SPCE para água. No zoom acima, temos o efeito na solubilidade quando o soluto é totalmente apolar nas simulações [61].

apolares para os quais a solubilidade diminui atingindo um mínimo como ilustrado na Fig. (1.18)) [61].

O mínimo na solubilidade da água é atribuído às quebras das ligações de hidrogênio que levariam a uma mudança no balanço energético  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  entre entalpia e entropia. Acredita-se que a temperatura de mínimo na solubilidade está associada à temperatura de máximo na densidade [62].

A elucidação dos mecanismos moleculares na origem da repulsão da água por solutos apolares sem dúvida é um verdadeiro desafio para os físicos e químicos levando em conta a abundante literatura dedicada a este tema [56]. Na verdade, o interesse constante pela solubilidade de gás na água é devido à variedade de aplicações em tecnologia industrial (Geração de energia elétrica, processo de extração, a despoluição), na bioquímica (dobradura de proteína, micelização), e mesmo na fisiologia (anestesiologia e etc) [59].

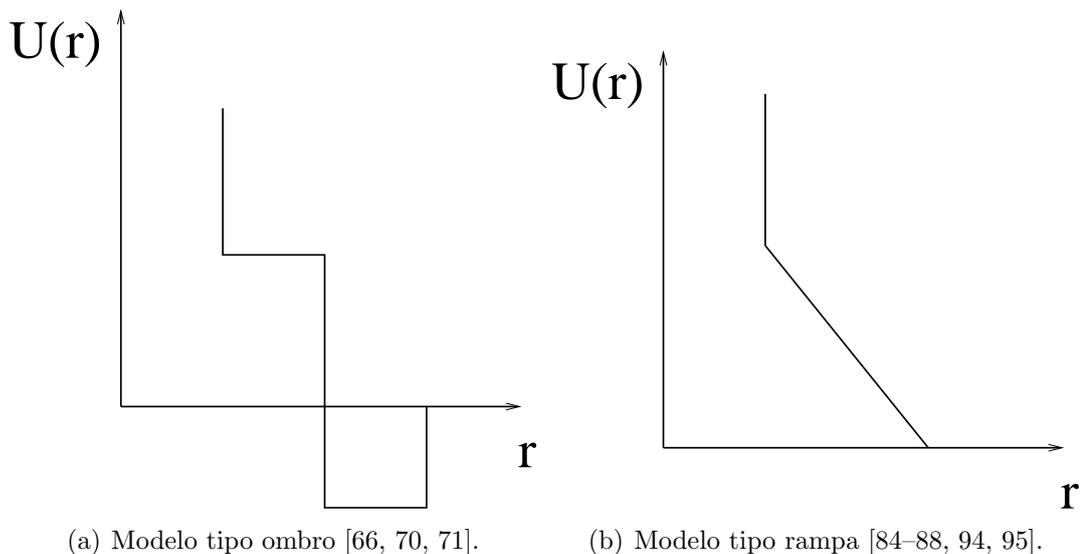


Figura 1.19: Exemplos de potenciais discretos.

## 1.7 Modelos analíticos

As anomalias da água estão em uma região de difícil acesso experimental. Para tentar compreender suas origens, vários modelos de simulação foram propostos [63] com três, quatro ou cinco cargas localizadas, algumas tendo interação do tipo Lennard-Jones entre os oxigênios e hidrogênios, outras apenas entre os oxigênios (ver o apêndice A para detalhes sobre estes modelos). Um número considerável destas aproximações reproduzem muitas das anomalias presentes na água líquida [55]. Entretanto, esses modelos são complicados, o que torna difícil entender a física por trás das anomalias.

Neste sentido, modelos efetivos (isotrópicos) são a alternativa mais simples para se entender a física das anomalias do estado líquido. No desejo de construir um potencial de pares isotrópico simples, capaz de descrever as anomalias semelhantes às presentes na água, inúmeros modelos em que sistemas puros, ou seja, formados por partículas idênticas, interagem via potenciais do tipo caroço atenuado tem sido propostos (para uma revisão, veja a Ref. [37]). Eles possuem um caroço repulsivo seguido de uma parte repulsiva atenuada onde uma mudança de curvatura do potencial se faz presente. Esta região pode ser um ombro ou uma rampa [64–95]. No caso de ombro (ver Fig. (1.19(a))), o potencial consiste de um caroço duro, um ombro repulsivo quadrado e, em alguns casos, um poço quadrado [64–77, 90, 94, 95].

No caso da rampa (ver Fig. (1.19(b))), o potencial de interação possui duas distâncias de equilíbrio competitivas, definidas por uma rampa repulsiva [84–91]. Incluindo um termo global atrativo, este modelo demonstra a fase líquida com uma linha de primeira ordem da transição líquido-gás terminando em um ponto crítico e uma transição de fase líquido líquido, terminando em um segundo ponto crítico [84, 84, 85, 85, 88].

Por que um potencial isotrópico contínuo é importante? Em primeiro lugar,

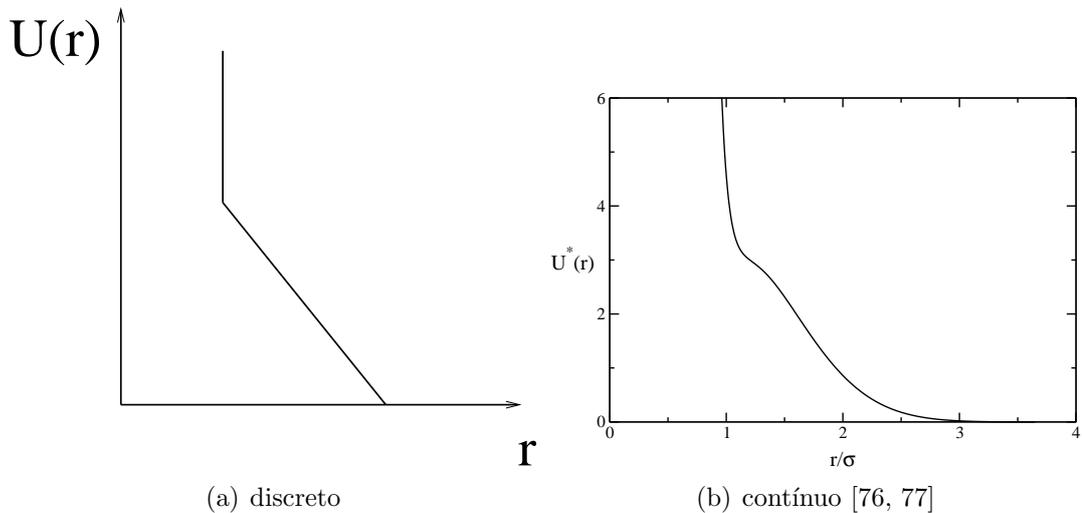


Figura 1.20: Modelos de fluidos com potenciais efetivos.

a natureza não apresenta forças de interação efetivas descontínuas. Além disso, um modelo isotrópico é mais tratável sendo ideal para ser usado em modelagens para água em situações complicadas. Neste sentido, o potencial ilustrado na Fig. (1.20(a)) por ter uma força descontínua é menos realista que o ilustrado na Fig. (1.20(b)).

Recentemente foi proposto um modelo contínuo com interação de duas escalas [96–98] no qual o caroço atenuado é seguido por um “ombro” suave e uma parte atrativa muito pequena, conforme ilustrado na Fig. (1.20(b)). Este modelo com duas escalas de interação apresenta anomalia na densidade, na difusão [96] e estrutural [97]. Este sistema, no entanto, não apresenta pontos críticos líquido-gás ou líquido-líquido, pois a parte atrativa é irrelevante, mas a água e os demais sistemas com anomalia apresentam um termo atrativo.

O que acontece com a região de anomalia ao introduzirmos um termo atrativo? Neste trabalho respondemos a essa pergunta. Para tanto estudaremos o diagrama de fases de um potencial isotópico contínuo cuja força entre as partículas seja contínua. Vamos analisar o que acontece quando o sistema se torna mais atrativo. Para várias profundidades da parte atrativa iremos investigar se este sistema apresenta anomalia na densidade, na difusão e estrutural bem como se possui pontos críticos líquido-gás e líquido-líquido e o que ocorre com os valores da temperatura e pressão crítica quando o poço fica mais fundo.

Por que estudar o efeito da profundidade da parte atrativa? Acredita-se que a anomalia na densidade, difusão e estrutural está fortemente relacionada à competição entre duas escalas: uma repulsiva e outra atrativa. Na primeira há o ganho de permitir que as partículas fiquem mais próximas, na segunda uma energia mais baixa. Ao diminuirmos ainda mais a energia atrativa, favorecemos esta escala e pode-se imaginar que a anomalia desapareça. Na ausência de interação atrativa não há transição líquido-gás ou líquido-líquido como previsto para a água.

De forma complementar a interação mais atrativa terá efeitos na localização

do ponto crítico líquido-gás e espera-se que dê origem a um ponto crítico entre duas fases líquidas.

Neste trabalho testamos esta hipótese, ou seja, que ligações atrativas mais energéticas seriam capazes de destruir a anomalia na densidade, ou ainda, se modelarmos partículas interagindo por potencial de duas escalas, só haverá anomalia se a escala mais distante não for muito atrativa.

A tese está apresentada da seguinte forma: No capítulo 2 apresentamos um modelo fracamente atrativo com interação de duas escalas e reproduzimos o diagrama de fases pressão versus temperatura mostrando que este sistema tem anomalia na densidade, na difusão e estrutural. No capítulo 3 estudamos o efeito do aumento da escala atrativa na presença de anomalias na densidade, na difusão e anomalia estrutural. Igualmente analisamos como o aumento da parte atrativa induz o aparecimento dos pontos críticos líquido-líquido e líquido-gás. No capítulo 4 estudamos um dos potenciais apresentados no capítulo 3 quanto a presença de anomalia na solubilidade. O capítulo 5 conclui esta temática esboçando um resumo das principais idéias e resultados que foram obtidos ao longo do trabalho.

## Capítulo 2

# Potencial contínuo de ombro repulsivo

Neste capítulo apresentaremos o modelo de potencial com caroço duro atenuado onde duas escalas de interação se fazem presentes. Para este modelo é obtido o diagrama de fases pressão versus temperatura. Este sistema é testado quanto à presença de três anomalias da água: a anomalia na densidade (anomalia termodinâmica), a anomalia na difusão (anomalia dinâmica) e a anomalia estrutural. A ferramenta usada para tal análise foi a dinâmica molecular.

### 2.1 O Modelo

O sistema é formado por 500 partículas idênticas, de diâmetro  $\sigma$ , que interagem através de um potencial que é uma combinação do potencial de Lennard-Jones, com mínimo de energia  $-\epsilon$ , mais um termo gaussiano centrado em  $r_0$ , cuja a altura vale  $a$  e a largura  $c$ ,

$$U^*(r) = \frac{U(r)}{\epsilon} = 4 \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + a \exp \left[ -\frac{1}{c^2} \left( \frac{r - r_0}{\sigma} \right)^2 \right]. \quad (2.1)$$

Dependendo dos parâmetros  $a$ ,  $r_0$  e  $c$  este potencial pode assumir várias formas, podendo representar toda uma família de interações intermoleculares de duas escalas, desde potenciais de duplo poço [89, 99–103], até potenciais repulsivos [84–88] do tipo rampa. Com o objetivo de obter um potencial puramente repulsivo foram usados os seguintes parâmetros para este potencial:  $a = 5$ ,  $\frac{r_0}{\sigma} = 0.7$  e  $c = 1$ . A forma do potencial resultante pode ser vista na Fig. (2.1) Este potencial apresenta duas distâncias características preferenciais para as partículas. A primeira, próxima ao caroço duro ( $\frac{r_0}{\sigma} \approx 1$ ) denominada de escala de ombro. A segunda em torno de  $2.5\sigma$  denominada de escala atrativa. A Fig. (2.1) igualmente ilustra a força  $\mathbf{F} = -\nabla U$  derivada deste potencial. Pode-se ver Fig. (2.1) que quando  $\frac{r_0}{\sigma} \approx 1$  a força repulsiva

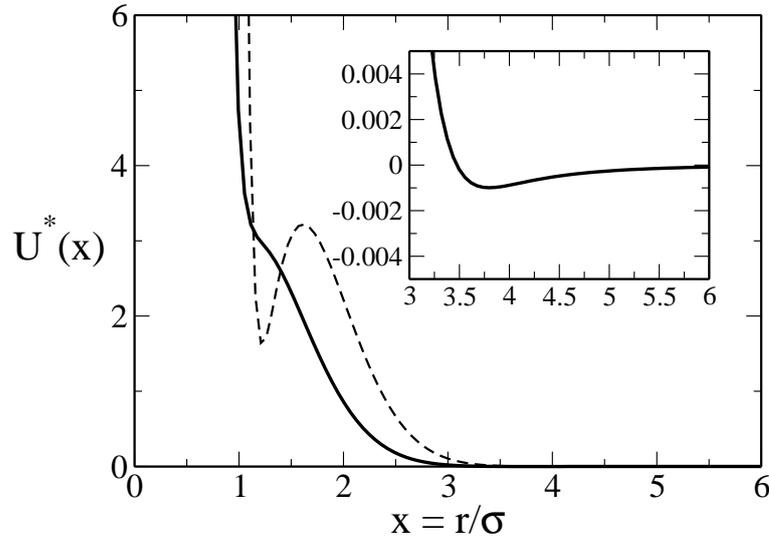


Figura 2.1: Potencial Eq. (2.1) usando os parâmetros  $a = 5$ ,  $r_0/\sigma = 0.7$  e  $c = 1$  (linha contínua). Note a pequena parte atrativa deste potencial (detalhe) que demonstrou-se negligenciável. A linha tracejada refere-se à força entre as partículas.

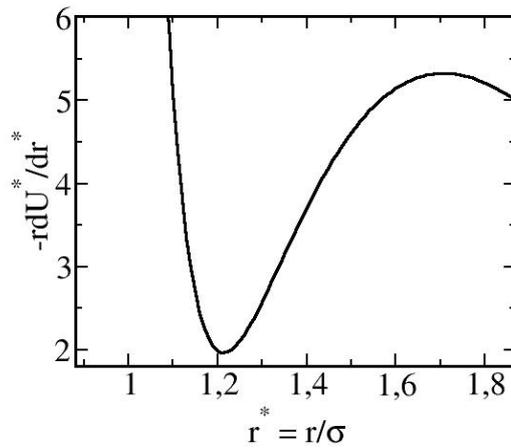


Figura 2.2: Gráfico de  $-r \frac{du^*}{dr^*}$  versus  $r^*$ . Observa-se que existe uma região onde tanto  $r^*$  como  $-r \frac{du^*}{dr^*}$  diminuem, critério para um potencial ser atenuado.

(linha tracejada) sofre um decréscimo considerável, devido a uma não usual mudança de curvatura do potencial a essa distância. Neste sentido em  $r \approx \frac{r_0}{\sigma} \approx 1$  a força fica menos repulsiva.

Cabe ressaltar que o produto  $-r \frac{du}{dr}$  tem uma região que diminui quando  $r$  diminui conforme ilustrado na Fig. (2.2), que o critério para um potencial ser atenuado.

## 2.2 Anomalias dinâmica e termodinâmica

Nesta seção o modelo representado pela Fig. (2.1) será testado quanto à presença de anomalia na densidade e na difusão, usando dinâmica molecular (ver apêndice B para detalhes) no ensemble NVT (número de partículas, volume e temperatura). Para tanto, foram usadas 500 partículas idênticas em uma caixa cúbica com condições de contorno periódicas e interagindo entre si através do potencial dado pela Eq. (2.1) com  $a = 5$ ,  $r_o/\sigma = 0.7$  e  $c = 1$ , com um raio de *corde*<sup>1</sup> de  $3.5\sigma$ . A temperatura  $T$ , o tempo,  $\tau$ , a difusão,  $D$ , a densidade  $\rho$ , a pressão  $P$  são analisados em unidades reduzidas (em função de  $\epsilon$  e  $\sigma$ ),

$$T^* \equiv \frac{k_B T}{\epsilon}, \quad (2.2a)$$

$$\tau^* \equiv \frac{\tau(\epsilon/m)^{1/2}}{\sigma}, \quad (2.2b)$$

$$D^* \equiv \frac{D(\epsilon/m)^{1/2}}{\sigma}, \quad (2.2c)$$

$$\rho^* \equiv \rho\sigma^3 \quad (2.2d)$$

$$P^* \equiv \frac{P\sigma^3}{\epsilon}. \quad (2.2e)$$

onde  $m$  é a massa de uma partícula (detalhes da simulação estão no apêndice B).

Para manter-se a temperatura fixa, o termostato de Berendsen foi usado [104] com um *tempo de subida*  $\tau_T^* = 1$ . Temperaturas e densidades nos intervalos  $0.1 \leq T^* \leq 1.5$  e  $0.05 \leq \rho^* \leq 1.0$  respectivamente foram estudados por com simulações de  $3 \times 10^6$  de passos (já incluído o tempo de equilíbrio). O tempo de equilíbrio foi de  $5 \times 10^5$  passos. Para baixas temperaturas ( $T^* \leq 0.25$ ), o tempo total de simulação foi de  $8 \times 10^6$  de passos, onde o tempo de equilíbrio foi de  $2 \times 10^6$  de passos. O passo de tempo usado foi de  $10^{-3}$  em unidades reduzidas.

Para medir a pressão, usamos a equação virial para pressão [105]. Assim, para uma interação de pares aditiva, temos,

$$P = \rho k_B T + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i < j} \mathbf{f}(\mathbf{r}_{ij}) \cdot \mathbf{r}_{ij} \right\rangle, \quad (2.3)$$

onde  $\mathbf{r}_{ij}$  é o vetor que conecta a partícula  $i$  com a partícula  $j$ ,  $\mathbf{f}(\mathbf{r}) = -\nabla[U(r)]$  e  $V$  é o volume do sistema. Aqui,  $\langle \dots \rangle$  indica uma média de *tempora*.

A difusão é calculada por meio do deslocamento quadrático médio,

$$\langle \Delta r(\tau)^2 \rangle = \langle [r(\tau_o + \tau) - r(\tau_o)]^2 \rangle, \quad (2.4)$$

---

<sup>1</sup>Usamos um *raio de corde* maior ( $5.5\sigma$ ) e os resultados permaneceram inalterados.

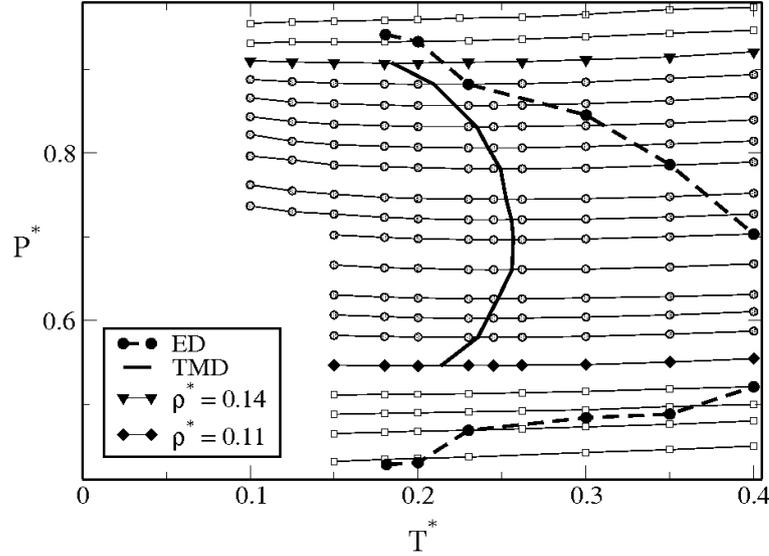


Figura 2.3: Diagrama pressão-temperatura obtido com as simulações de dinâmica molecular. De baixo pra cima, as isócoras são mostradas. São elas  $\rho^* = 0.1, 0.103, 0.105, 0.107, 0.11, 0.113, 0.115, 0.117, 0.12, 0.123, 0.125, 0.127, 0.13, 0.132, 0.134, 0.136, 0.138, 0.14, 0.142$  e  $0.144$ . A linha em negrito mostra a linha de TMD e as linhas tracejadas conectam os pontos onde ocorrem os extremos na difusão (ED). Veja o texto para mais detalhes.

onde o coeficiente de difusão é obtido pela equação

$$D = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{\langle \Delta r(\tau)^2 \rangle}{6\tau}. \quad (2.5)$$

O diagrama  $P$ - $T$  para esse modelo está ilustrada na Fig. (2.3). A linha com círculos são as isócoras. O mínimo na isócora representa a temperatura de máximo na densidade a pressão constante, está associado a temperatura de máximo na densidade à pressão constante via

$$\left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P = - \frac{\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_\rho}{\left( \frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T}, \quad (2.6)$$

A linha sólida na Fig. (2.3) liga as temperaturas de mínima pressão a densidade constante ou seja, temperatura de máxima densidade a pressão constante, como indicado na Eq. (2.6).

O comportamento da pressão com a densidade para temperatura constante indica se o sistema está estável ou se está separado em fases.  $\frac{dP}{d\rho} < 0$  indica a presença de instabilidade, ou seja, separação de fases. A dependência da pressão com relação a densidade, mostrada na Fig. (2.4), é monotônica,  $dP/d\rho > 0$ , inclusive na região de anomalia na densidade. Desse modo, conclui-se que um aumento na densidade significa um aumento na pressão e que o sistema não apresenta transição de fase na

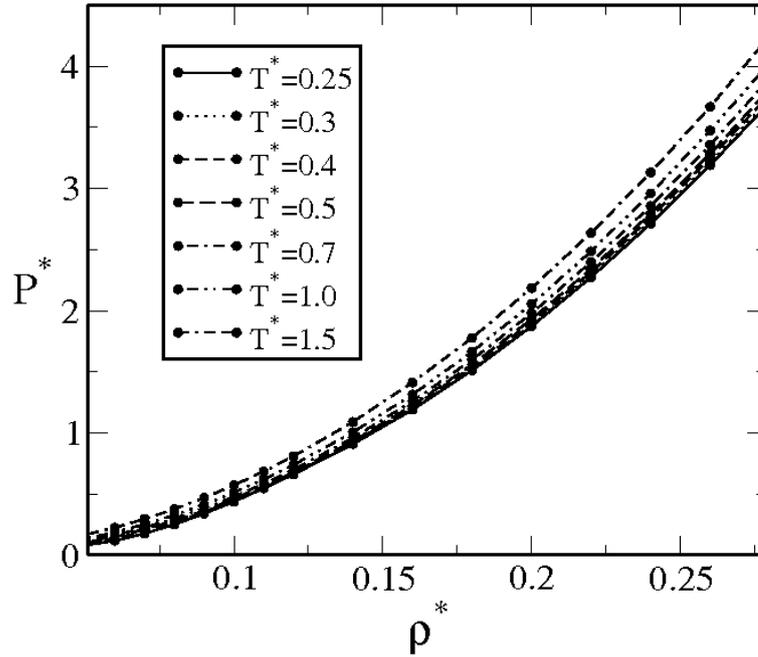


Figura 2.4: Pressão reduzida como função da densidade reduzida. As sete isothermas mostram a relação monotônica entre  $P^*$  e  $\rho^*$ .

região.

A Fig. (2.5) mostra o coeficiente de difusão. Vemos que para temperaturas  $T^* < 0.45$  a difusão aumenta com a densidade  $\rho_{D_{min}}^*(T^*) < \rho^*(T^*) < \rho_{D_{max}}^*(T^*)$ , o que é inesperado para a maioria dos fluidos. Esse comportamento anômalo foi observado na água tanto experimentalmente [40] quanto nos modelos de simulação SPC/E [41, 44] e TIP5P [106] (ver apêndice A para detalhes). Os pontos  $(T_{D_{min}}^*, \rho_{D_{min}}^*)$  e  $(T_{D_{max}}^*, \rho_{D_{max}}^*)$  da Fig. (2.5), onde ocorrem os extremos locais da difusão, são marcados na Fig. (2.3) ( $\rho_{D_{min}}^*$  equivale a  $P_{D_{min}}^*$  e  $\rho_{D_{max}}^*$  equivale a  $P_{D_{max}}^*$  na Fig. (2.3) respectivamente) e conectados pela linha de extremos na difusão (ED). Entre essa linha está a região onde a difusão comporta-se anormalmente, ou seja, aumenta sob compressão.

Pode-se comparar qualitativamente os resultados ilustrados na Fig. (2.3) com aqueles obtidos para os modelos SPC/E e com resultados experimentais para a água [44, 106]. A Fig. (2.3) mostra o mesmo comportamento de hierarquia entre as anomalias apresentada para o modelo SPC/E mostrado na Fig. (1.13(b)) e resultados experimentais para a água, como mostra a Fig. (1.13(a)). Comparando-se o comportamento da difusão do nosso modelo, ilustrado na Fig. (2.5), com os dados experimentais da água, como mostra a Fig. (1.11), nota-se que nosso modelo captura o máximo na difusão presente em água. O mínimo na difusão não é observado experimentalmente pois o sistema cristaliza. Uma comparação entre os modelos mais quantitativa é apresentada no Apêndice C.

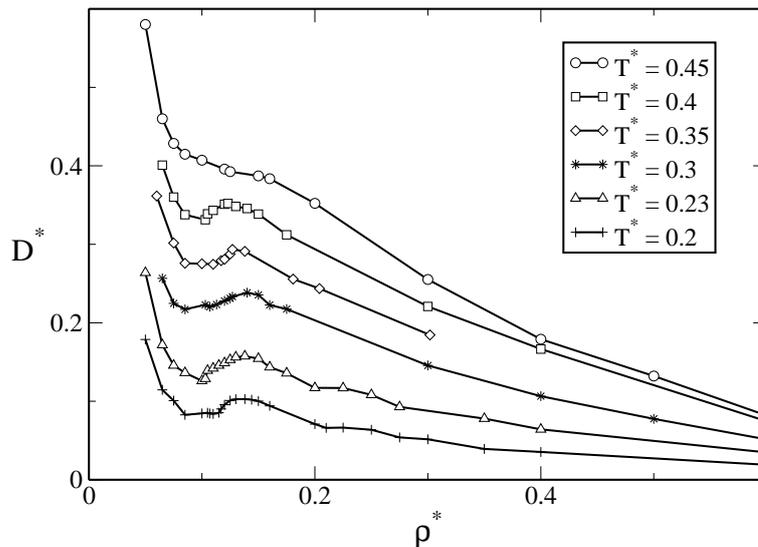


Figura 2.5: Gráfico da difusão em função da densidade para várias temperaturas. As unidades estão definidas no texto. As curvas para  $T^* < 0.45$  apresentam um máximo em  $\rho_{D_{\max}}(T)$  e um mínimo em  $\rho_{D_{\min}}(T)$  que equivalem a  $P_{D_{\max}}(T)$  e  $P_{D_{\min}}(T)$  respectivamente.

## 2.3 Anomalia estrutural

Além da anomalia na densidade e no coeficiente de difusão, outra anomalia presente em simulações para a água, sílica e  $BeF_2$ , e simulações ab initio para o silício, será investigada para este modelo, a anomalia estrutural. A estrutura pode ser avaliada por meio de um parâmetro que mede o grau de organização da fase fluida do sistema, a saber, o parâmetro de ordem translacional  $t$ .

Seja um sistema de partículas com densidade  $\rho = \frac{N}{V}$ , onde  $N$  é o número de partículas. O parâmetro de ordem translacional deste sistema pode ser definido como [43, 44, 107],

$$t \equiv \int_0^{\xi_c} |g(\xi) - 1| d\xi, \quad (2.7)$$

onde  $\xi = r\rho^{1/3}$  é a distância inter-partícula dividida pela separação média entre pares de partículas  $\rho^{-1/3}$ .  $g(\xi)$  é a função de distribuição de pares<sup>2</sup>.  $\xi_c$  é a distância de corte, onde é usado a metade do comprimento da caixa de simulação,  $r_c$ , vezes  $\rho^{1/3}$ . Outra alternativa para  $r_c$  seria o primeiro ou segundo pico na  $g(r)$ . Escolher como sendo a metade do comprimento da caixa de simulação é preferível, primeiro pelo fato de ser a máxima distância permitida pelo cálculo da  $g(r)$  [108], o que nos dá uma melhor aproximação permitida para  $t$ . Segundo, os picos da  $g(r)$  mudam de lugar de acordo com a densidade e temperatura do sistema, o que daria um trabalho adicional

<sup>2</sup>Para detalhes sobre  $g(\xi)$  veja a seção B.4 do apêndice B

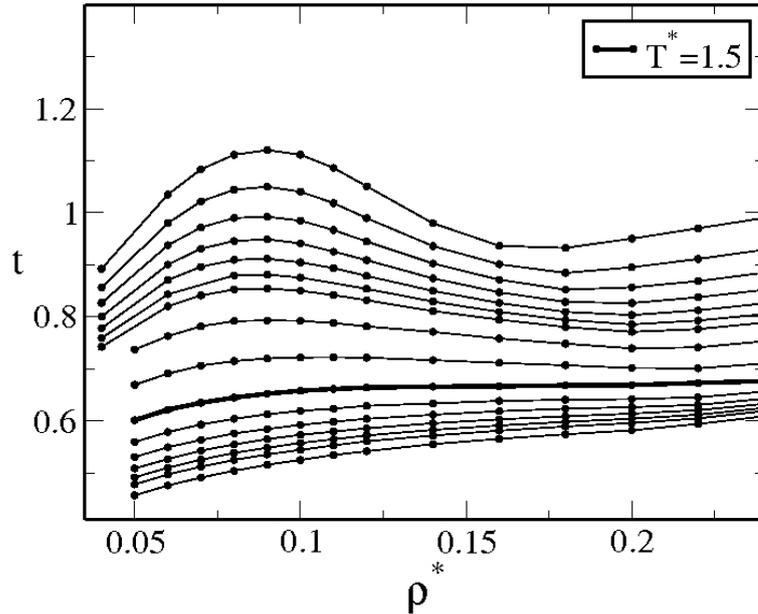


Figura 2.6: Parâmetro de ordem translacional  $t$  como função da densidade  $\rho^*$ . De cima para baixo, as 16 isotermas são  $T^* = 0.25, 0.3, 0.35, 0.4, 0.45, 0.5, 0.55, 0.7, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0$  e  $5.0$ . A linha em negrito indica a isoterma  $T^* = 1.5$ . Para temperaturas acima de 1.5 nenhum comportamento anômalo foi observado para  $t$ . As linhas conectando os pontos são apenas guias para os olhos.

para encontrá-lo. Para o gás ideal, teremos  $g = 1$ , o que leva  $t = 0$ . À medida que o sistema estrutura-se, uma ordem ( $g \neq 1$ ) de longo alcance persiste fazendo  $t$  assumir grandes valores. No cristal o parâmetro de ordem translacional apresenta seu valor máximo.

Portanto,  $t$  mede, para um fluido normal, o quão próximo o sistema está da cristalização. Para uma temperatura fixa,  $t$  aumenta com a densidade. Resultados para o parâmetro de ordem translacional para a fase líquida para este modelo podem ser visto na Fig. (2.6). Enquanto  $t$ , para um líquido normal, cresce sob compressão, para este modelo isso ocorre apenas em altas temperaturas. Para baixas temperaturas,  $t$  apresenta um máximo local em uma densidade  $\rho_{t-\max}$  e um mínimo local em uma densidade  $\rho_{t-\min} > \rho_{t-\max}$  para temperaturas  $T^* < 1.5$ . Entre  $\rho_{t-\min}$  e  $\rho_{t-\max}$  um comportamento não usual para o parâmetro de ordem translacional é observado: Um aumento na densidade induz um decréscimo na ordem translacional. Este comportamento pode ser entendido analisando-se a dependência da função de distribuição de pares em relação a densidade (veja a Eq.2.7).

## 2.4 Conclusões

Neste capítulo revisamos o estudo de um potencial de duas escalas com uma parte atrativa quase nula. Mostramos que este sistema apresenta anomalias termodinâmica, dinâmica e estrutural. Os resultados aqui apresentados se encontram na ref [42, 109, 110].

# Capítulo 3

## Potencial contínuo de ombro repulsivo com poço atrativo

Neste capítulo estudamos um modelo com duas escalas de interação no qual uma delas é atrativa. Por ter uma interação atrativa este sistema tem um ponto crítico líquido-gás e pode apresentar um ponto crítico líquido-líquido. Usando simulações de dinâmica molecular, obtemos o diagrama de fases pressão-temperatura deste potencial para diversas profundidades do poço atrativo. Analisamos o efeito de aumentar a interação atrativa nas anomalias e nos pontos críticos líquido-gás e líquido-líquido. Para este estudo usamos dinâmica molecular.

### 3.1 O Modelo

Nosso sistema consiste de 1372 partículas idênticas, de diâmetro  $\sigma$ , que interagem através de um potencial que é uma combinação do potencial de Lennard-Jones, com mínimo  $\epsilon$ , mais termos gaussianos. Contudo, ao invés de apenas um, teremos dois termos gaussianos centrados em  $r_0$  e  $r_1$ , cuja a altura vale  $a$  e  $b$ , e a largura  $c$  e  $d$  respectivamente,

$$U^*(r) = \frac{U(r)}{\epsilon} = 4 \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + a \exp \left[ -\frac{1}{c^2} \left( \frac{r - r_0}{\sigma} \right)^2 \right] + b \exp \left[ -\frac{1}{d^2} \left( \frac{r - r_1}{\sigma} \right)^2 \right]. \quad (3.1)$$

Para  $b = 0$  a parte atrativa desaparece e o potencial se torna puramente repulsivo. Como a adição de uma parte atrativa no potencial afeta o diagrama de fase pressão-temperatura? Para responder a esta questão, obtemos o diagrama de fases pressão-temperatura dos potenciais ilustrados na Fig. (3.1) onde a parte atrativa é aumentada sistematicamente sem alterar a parte do caroço atenuado do potencial. Isto é feito ajustando o potencial dado pela Eq. (3.1) com parâmetros fixos:  $a = 5.0$ ,  $r_0/\sigma = 0.7$ ,  $c = 1.0$ ,  $r_1/\sigma = 3.0$ ,  $d = 0.5$  para cinco casos que estudaremos. O parâmetro  $b$  para cada caso é mostrado na Tabela (3.1). Uma apresentação deste

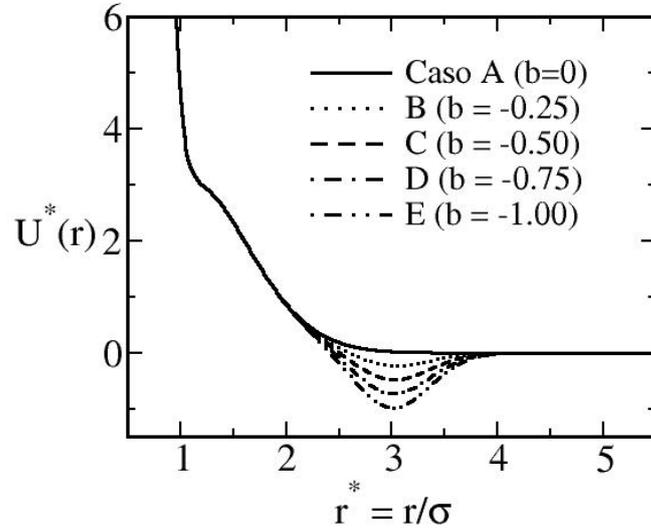


Figura 3.1: Potencial de interação dado pela Eq. (3.1) com parâmetros  $a = 5.0$ ,  $r_0/\sigma = 0.7$ ,  $c = 1.0$ ,  $r_1/\sigma = 3.0$ ,  $d = 5$  para todos os casos.  $b$  é mostrado na Tabela (3.1) para cada caso.

modelo em unidades efetivas para água é mostrado no apêndice C.

Tabela 3.1: Parâmetro  $b$  no potencial formado pela Eq. (3.1) para cada caso. Os outros parâmetros são  $a = 5.0$ ,  $r_0/\sigma = 0.7$ ,  $c = 1.0$ ,  $r_1/\sigma = 3.0$ ,  $d = 0.5$  para os cinco casos.

	$b$
Caso A	0
Caso B	-0.25
Caso C	-0.50
Caso D	-0.75
Caso E	-1

O potencial mostrado na Fig. (3.1) tem duas escalas de comprimento com um ombro repulsivo seguido por um poço atrativo, denominados de escala de ombro e escala atrativa respectivamente. A adição de uma parte atrativa dá origem a uma transição de fase de primeira ordem líquido-gás terminando em um ponto crítico. O sistema pode apresentar uma transição de fase líquido-líquido.

## 3.2 Detalhes da Simulação

Como no capítulo anterior, temperatura,  $T$ , o tempo,  $\tau$ , a difusão,  $D$ , a densidade  $\rho$ , a pressão  $P$  são dados em unidades reduzidas

$$T^* \equiv \frac{k_B T}{\epsilon}, \quad (3.2a)$$

$$\tau^* \equiv \frac{\tau(\epsilon/m)^{1/2}}{\sigma}, \quad (3.2b)$$

$$D^* \equiv \frac{D(\epsilon/m)^{1/2}}{\sigma}, \quad (3.2c)$$

$$\rho^* \equiv \rho\sigma^3 \quad (3.2d)$$

$$P^* \equiv \frac{P\sigma^3}{\epsilon}. \quad (3.2e)$$

onde  $m$  é a massa de uma partícula.

As quantidades de interesse foram obtidas por dinâmica molecular à  $NVT$  constante utilizando o pacote LAMMPS [111].  $N = 1372$  partículas foram utilizados em uma caixa cúbica com condições de contorno periódicas. A interação entre as partículas, Eq. (3.1), teve um raio de corte de  $4.5\sigma$  e o banho térmico de Nose-Hoover [112] com parâmetro de acoplamento  $Q = 2$  foi utilizado para manter a temperatura fixa.

O sistema foi iniciado em uma fase aleatória líquida a  $T^* = 0.6$ . O passo de tempo utilizado foi 0.001 em unidades reduzidas e as corridas foram realizadas para um total de  $3 \times 10^6$  passos, fornecendo configurações instantâneas para cada 2000 passos, dando então um total de 1500 configurações independentes. As primeiras 200 configurações foram retiradas para fins de equilíbrio, assim 1300 configurações foram utilizados para as médias amostrais.

Para o cálculo da pressão, difusão bem como do parâmetro de ordem translacional usamos o mesmo processo do capítulo anterior onde as expressões são dadas pela Eq.(2.3), Eq.(2.5) e Eq.(2.7) respectivamente. Os pontos críticos são localizados por duas formas complementares. Pelo cruzamento das isócoras e pela divergência do calor específico a pressão constante obtidos via simulação NPT. A linha de coexistência entre a fase líquida e gasosa e entre a fase líquida de baixa densidade e a fase líquida de alta densidade (ambos ilustrados como linhas sólidas na Fig. (3.2)) foram obtidas como o ponto médio entre as respectivas espinodais. A espinodal é o limite de estabilidade de uma determinada fase. Na coexistência entre duas fases, líquida e gás por exemplo, a fase de gás é a fase mais estável para pressões menores que as linhas de coexistência e é metaestável para pressões superiores às da linha de coexistência até um valor de pressão limite que é o limite de estabilidade. Nas simulações, com o tempo de equilíbrio finito, o sistema tende a permanecer na fase onde é inicializada até o seu limite de estabilidade. Neste sentido as simulações inicializadas na configuração gasosa permanecem gasosas até a pressão limite de estabilidade e

as simulações líquidas permanecem líquidas até a pressão limite de estabilidade. O ponto médio entre esses dois limites coincide aproximadamente com a curva de coexistência. Esta forma de calcular é aproximada pois supõe uma simetria entre as fases metaestáveis. Todas as simulações foram feitas usando o termostato de Nosé-Hoover [112].

## 3.3 Resultados

### 3.3.1 Diagrama de fases

A Fig. (3.2) ilustra os diagramas de fases pressão versus temperatura obtidos através de simulações para os casos A a E utilizando o potencial mostrado na Fig. (3.1). As linhas cinzas são as isócoras. Em todos os casos, a altas temperaturas o sistema exibe uma fase líquida e uma fase gasosa. Essas duas fases coexistem em uma linha de primeira ordem, que termina em um ponto crítico (círculo aberto na figura) para os casos de B a E. A baixas temperaturas e altas pressões, existem duas fases líquidas coexistindo em uma linha de primeira ordem (não mostrada) terminando em um segundo ponto crítico (ponto cheio na figura) para os casos de C a E. Estes pontos críticos são identificados no gráfico pela região onde as isócoras se cruzam. A localização também foi verificada pelo pico do calor específico. A linha de coexistência entre as fases líquida e gasosa e entre a fase líquida de baixa densidade e a fase líquida de alta densidade (ambos ilustrados como linhas sólidas) foram obtidas como o ponto médio entre as respectivas espinodais. A espinodal é o limite de estabilidade de uma determinada fase. Na coexistência entre duas fases, líquida e gás por exemplo, a fase de gás é a fase mais estável para pressões menores que as linhas de coexistência e é metaestável para pressões superiores às da linha de coexistência até um valor de pressão limite que é o limite de estabilidade. Nas simulações, com o tempo de equilíbrio finito, o sistema tende a permanecer na fase onde é inicializada até o seu limite de estabilidade. Neste sentido as simulações inicializadas na configuração gasosa permanecem gasosas até a pressão limite de estabilidade e as simulações líquidas permanecem líquidas até a pressão limite de estabilidade. O ponto médio entre esses dois limites coincide aproximadamente com a curva de coexistência. Esta forma de calcular é aproximada pois supõe uma simetria entre as fases metaestáveis.

A parte clara nos diagramas de fases ilustrados na Fig. (3.2) representam regiões onde a fase líquida não é estável. Nestes casos espera-se a presença de fases sólidas não analisadas neste trabalho. No caso E, a transição de fase líquido-líquido aparece em pressões negativas. A pressão negativa indica que o sistema quer contrair, mas como na simulação o volume é mantido fixo isso não é possível.

O principal efeito do aumento da profundidade do poço atrativo na localização das diferentes fases no diagrama de fases PT é mover os pontos críticos para temperatura mais altas. Para obter um entendimento intuitivo deste efeito no ponto crítico líquido-gás, usamos o método de expansão de cluster para baixas densidades. De

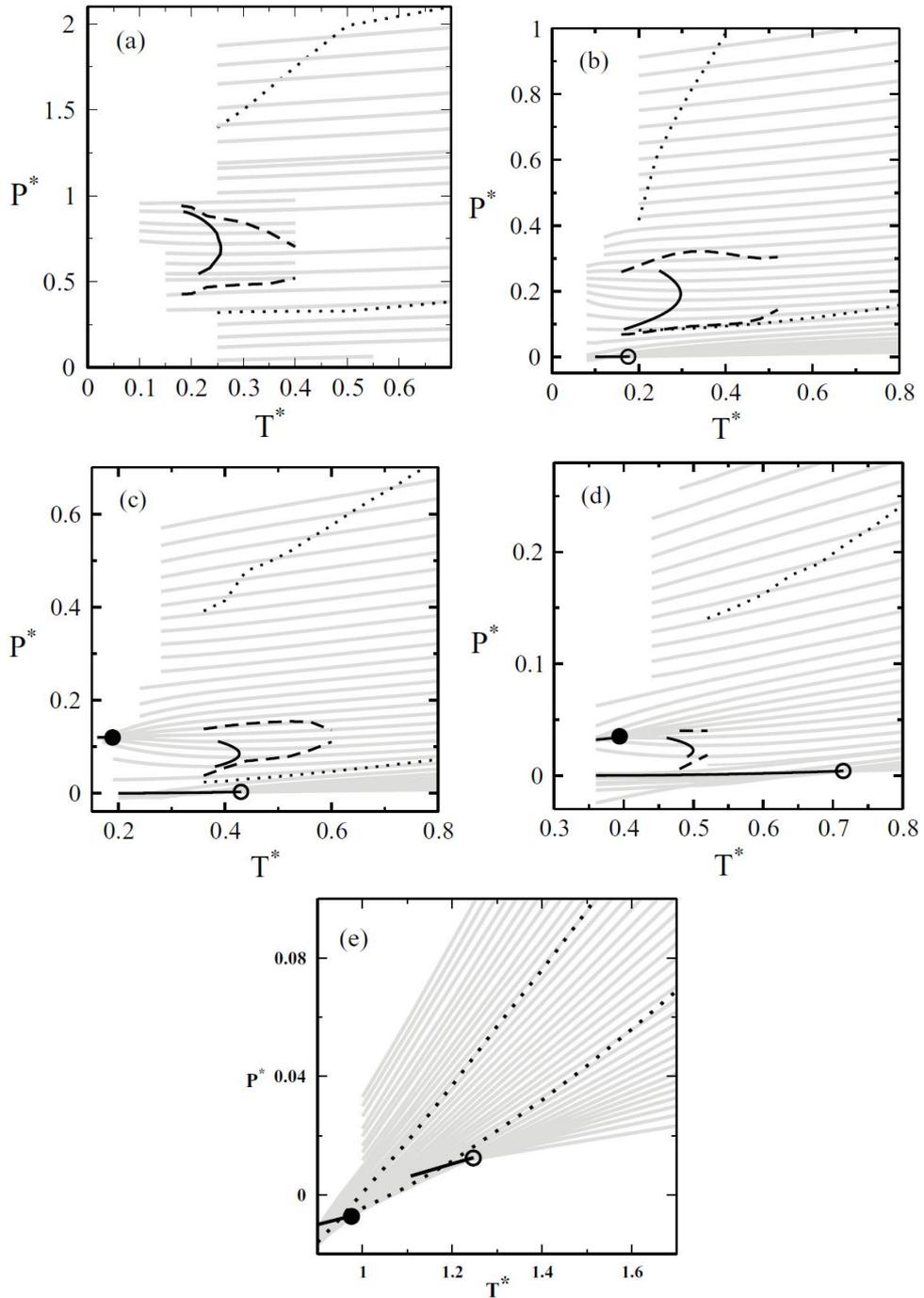


Figura 3.2: Diagrama de fases Pressão-temperatura. As linhas cinzas são as isócoras. (a) Caso A ( $b = 0$ ):  $\rho^* = 0,04, 0,06, 0,07, \dots$ , e  $0,20$  de baixo para cima. (b) Caso B ( $b = -0,25$ ):  $\rho^* = 0,01, 0,015, \dots$ , e  $0,165$  de baixo para cima. (c) Caso C ( $b = -0,50$ ): o mesmo que do painel (b), (d) caso D ( $b = -0,75$ ): mesmo painel (b). (e) Caso E ( $b = -1,00$ ):  $\rho^* = 0,02, 0,025, \dots$ , e  $0,2$  de baixo para cima. A linha sólida e em negrito é a linha de TMD, a linha tracejada marca o extremo na difusão e a linha pontilhada delimita a região de anomalia estrutural. Os círculos cheios e abertos são os pontos críticos líquido-líquido e líquido-gás, respectivamente. As linhas finas sólidas são as linhas de coexistência.

acordo com este método é possível escrever a pressão como uma expansão perturbativa em  $\rho$ :

$$\frac{\beta P}{\rho} = 1 - 2\pi\rho \int f(r)r^2 dr - \frac{8\pi^2\rho^2}{3} \iiint f(r)f(r')f(|r-r'|) \sin\theta r^2 r'^2 dr dr' d\theta, \quad (3.3)$$

onde  $f(r) = e^{-\beta U(r)} - 1$ . Este método permite aproximar o diagrama de fases  $P\rho$  do potencial de interação de pares  $U(r)$ . No diagrama de fases  $P\rho$ , os pontos críticos são localizados como

$$\frac{\partial P}{\partial \rho} = 0, \quad (3.4a)$$

$$\frac{\partial^2 P}{\partial \rho^2} = 0. \quad (3.4b)$$

O comportamento a baixas densidades obtidos com a expansão de cluster é ilustrado na Fig. (3.3). Para  $T^* = 0,60$ , a Fig. (3.3) mostra o diagrama de fases pressão-densidade para  $b = 0,0, -0,25, -0,50, -0,75, -1,00$  usando o segundo e o terceiro virial. Para  $b = -1,00$  a região instável do diagrama de fases pressão-densidade é grande e o sistema nesta temperatura está em uma profunda região de coexistência líquido-gás no diagrama de fases pressão-temperatura. Para  $b = -0,75$  a região instável está presente, mas é bastante pequena. Para  $b = 0,0, -0,25$  e  $-0,50$  nenhuma região instável no diagrama de fases pressão-densidade é observada, indicando que o sistema está acima da transição líquido-gás e que  $T = 0,60$  é maior do que a temperatura do ponto crítico. A comparação entre os casos  $b = 0,0, -0,25$  e  $-0,50$  sugere que uma vez que a inclinação do diagrama de fases pressão-densidade aumenta à medida que aumenta  $b$ , a temperatura crítica líquido-gás diminui com o aumento de  $b$ ,  $T_c^*(b = -0,25) < T_c^*(b = -0,50) < T_c^*(b = -0,75) < T_c^*(b = -1,00)$ . Consequentemente, a parte atrativa favorece a existência da fase líquida para temperaturas mais elevadas o que também é observado em potenciais descontínuos [113, 114]. A Fig. (3.4) obtidos das simulações resume o efeito da parte atrativa na localização dos pontos críticos no diagrama de fases pressão-temperatura.

Para altas densidades, onde a transição de fase líquido-líquido está presente, a expansão de cluster com segundo e terceiro virial não é apropriada. Simulações mostram que, como  $b$  diminui, a pressão necessária para formar a fase líquida de alta densidade diminui. A parte atrativa favorece a fase líquida de alta densidade sobre a fase líquida de baixa densidade. A atração leva neste caso, para uma fase líquida mais compacta que é também observada em potenciais descontínuos [113, 114].

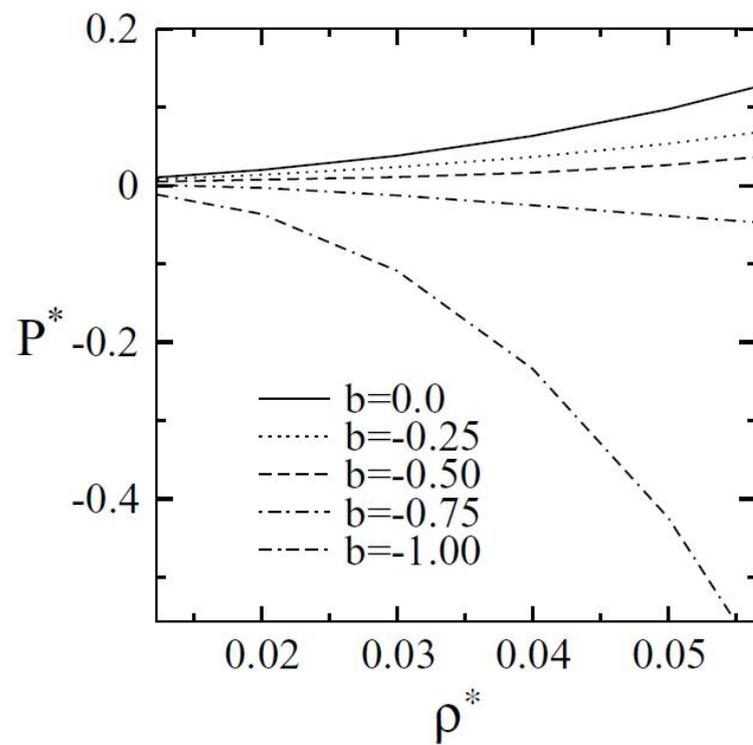


Figura 3.3: Pressão versus densidade obtidos com a expansão virial para  $T^* = 0.60$  para os casos  $b = 0.0, -0.25, -0.5, -0.75, e -1.00$  de cima para baixo.

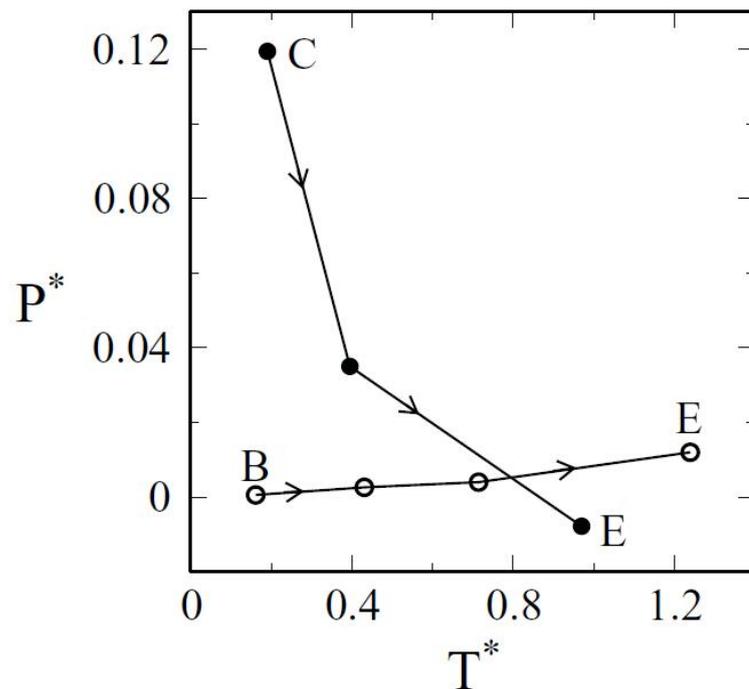


Figura 3.4: Localização dos pontos críticos obtidos através de simulações NVT para os casos B a E considerados neste trabalho. O caso A não apresenta qualquer ponto crítico fluido-fluido enquanto o caso B tem um ponto crítico líquido-gás, mas nenhum líquido-líquido. Os pontos críticos foram localizados pelo cruzamento das isócoras. Os símbolos têm o mesmo significado que na Fig. (3.2), ou seja, círculos preenchidos e abertos marcam os pontos críticos líquido-líquido e líquido-gás, respectivamente. As setas indicam a direção de aumento da interação atrativa.

### 3.3.2 Anomalia na densidade

A fim de testar a presença de anomalia na densidade, procedemos como segue. Da relação de Maxwell,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, \quad (3.5)$$

o máximo em  $\rho(T)$  versus temperatura a pressão constante dado por  $(\partial\rho/\partial T)_P = 0$  é equivalente ao mínimo da pressão versus temperatura a densidade constante, ou seja,  $(\partial P/\partial T)_\rho = 0$ . Enquanto o primeiro é adequado para experimentos/simulações a NPT constante o último é mais conveniente para o nosso estudo feito no ensemble NVT, então adotado neste trabalho. As temperaturas de pressão mínima à densidade constante ou equivalentemente as temperaturas de máxima densidade a pressão constante, a TMD, obtidos por simulações NVT estão ilustradas na Fig. (3.2) como uma linha em negrito. A medida que o poço atrativo se torna mais profundo, a região no diagrama de fases pressão-temperatura ocupada pela anomalia na densidade diminui e move-se para pressões mais baixas e maiores temperaturas até ao caso limite,  $b = -1,00$ , em que nenhuma anomalia na densidade está presente. Este resultado pode ser entendido usando a função de distribuição radial.

A função de distribuição radial,  $g(r)$ , como se pode ver na seção B.4 do apêndice B, está relacionada a probabilidade de encontrar partículas a uma distância  $r$  de uma partícula central. A TMD está relacionada com a presença de grandes regiões no sistema em que as partículas estão em duas distâncias preferenciais representadas pela primeira e segunda escala dada pelos dois primeiros picos na função de distribuição radial em nosso potencial [115–118]. A figura Fig. (3.5), no caso E, ilustra o comportamento esperado para líquidos normais. A medida que a temperatura é aumentada a porcentagem de partículas em escalas mais próximas diminui. A diminuição das partículas na primeira escala leva a uma diminuição da densidade com o aumento da temperatura. Na Fig. (3.5) para os casos A a D mostra que, a medida que a temperatura é aumentada a porcentagem de partículas aumenta na distância mais próxima, enquanto a porcentagem de partículas na segunda escala diminui. O aumento de partículas na primeira escala leva a um aumento da densidade com a temperatura que caracteriza a região anômala.

A anomalia na densidade está, portanto, relacionada ao aumento da probabilidade de partículas estarem na primeira escala, quando a temperatura é aumentada enquanto a porcentagem de partículas na segunda escala diminui. Isto significa que com o aumento da temperatura, partículas movem de uma escala para a outra. Existe, portanto, uma competição entre a menor energia da escala atrativa, a segunda escala, e a possibilidade de “empacotar” mais da primeira escala do ombro. O aumento da temperatura na região de anomalia provoca um aumento do número de partículas na escala do ombro. A medida que a segunda escala do potencial se torna mais atrativo ela se torna mais favorável e as partículas param de se mover da escala atrativa para a escala de ombro.

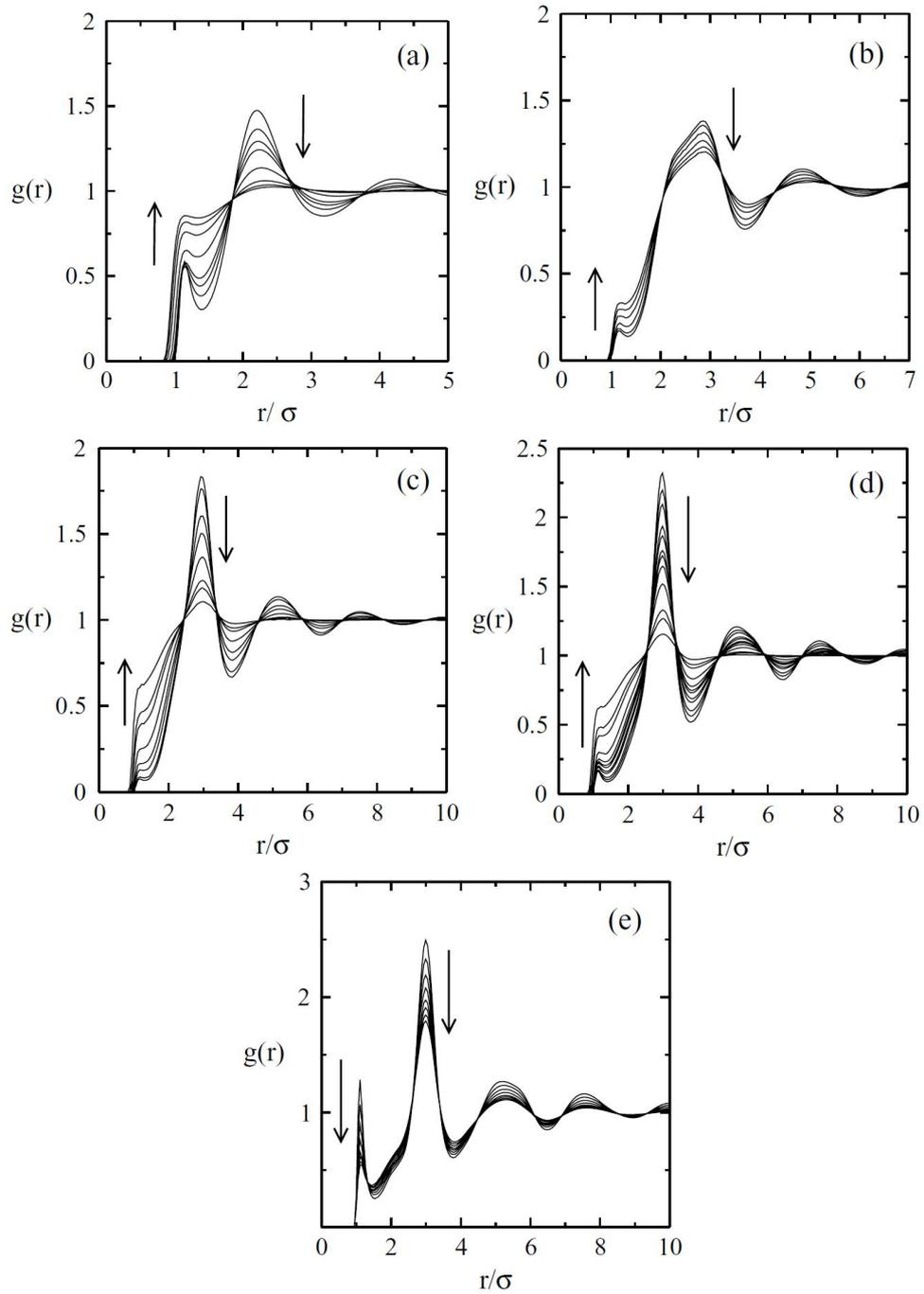


Figura 3.5: Função de distribuição radial obtidas por meio de simulações NVT versus distância para (a) caso A ( $b = 0,0$ ) com  $\rho^* = 0,14$  e  $T^* = 0,25, 0,35, 0,45, 0,55, 1,0, 2,0, 3,0$  e  $4,0$ ; (b) caso B ( $b = -0,25$ ), com  $\rho^* = 0,085$  e  $T^* = 0,32, 0,36, 0,44, 0,56, 0,68$  e  $0,80$ ; (c) caso C ( $b = -0,50$ ), com  $\rho^* = 0,06$  e  $T^* = 0,44, 0,48, 0,60, 0,72, 1,0, 1,6, 2,0$  e  $3,5$ ; (d) caso D ( $b = -0,75$ ), com  $\rho^* = 0,06$  e  $T^* = 0,40, 0,44, 0,48, 0,56, 0,60, 0,68, 0,72, 0,80$  e  $1,0$ ; e (e) caso E ( $b = -1,00$ ), com  $\rho^* = 0,07$  e  $T^* = 0,45, 0,50, \dots$  e  $0,80$ . As setas indicam a direção do aumento da temperatura.

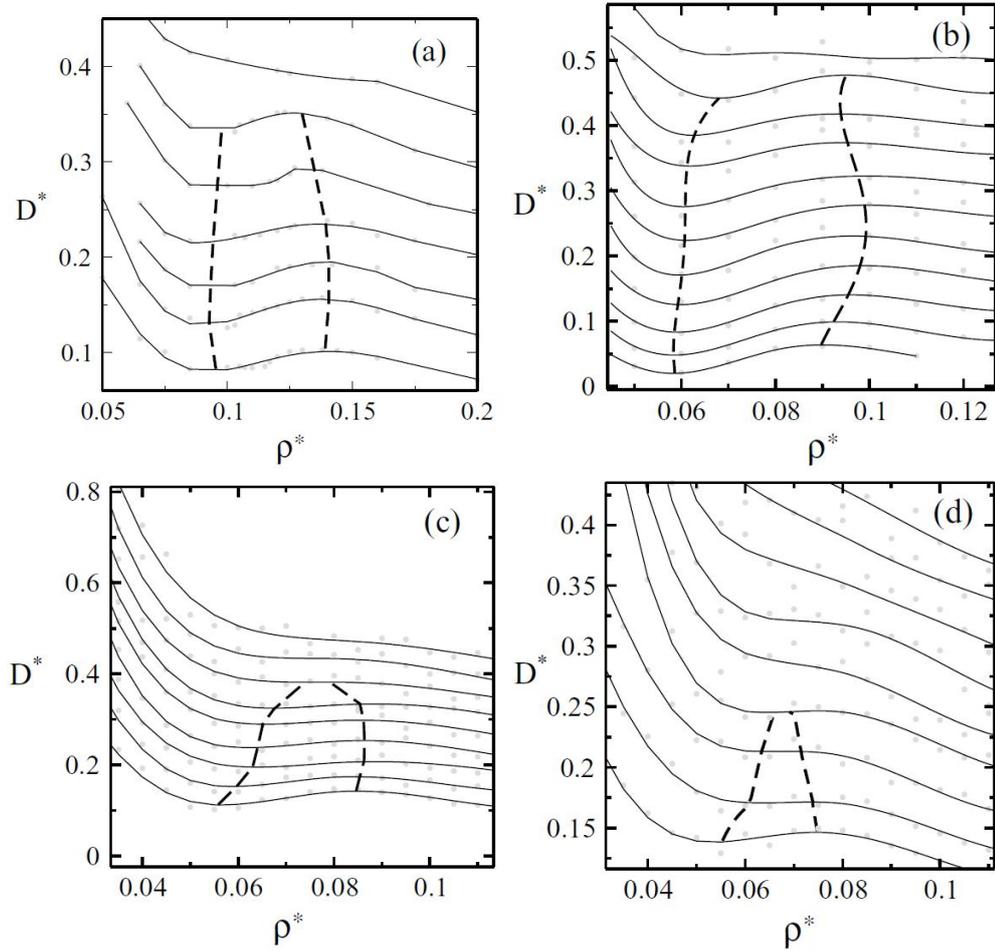


Figura 3.6: Coeficiente de difusão versus densidade para o caso (a) A, com isothermas de 0, 2, 0, 23, 0, 262, 0, 3, 0, 35, 0, 4, e 0, 45 de baixo para cima. (b) Caso B com isothermas 0, 16, 0, 20, ..., e 0, 56, (c) caso C, cuja temperaturas mostradas são 0, 36, 0, 40, ..., e 0, 68, (d) caso D, com temperaturas 0, 48, 0, 52, ... e 0, 80, e (e) caso E com isothermas 0, 70, 0, 75, ..., 1,0, 1,10, ... e 1, 70. As linhas tracejadas marcam os máximo/mínimo local nas curvas  $D(\rho)$ . Para a região delimitada por estas linhas, as partículas se movem mais rapidamente sob compressão. As linhas tracejadas nesta figura têm o mesmo significado que aquelas na Fig. (3.2). O coeficiente de difusão foi obtido a partir da inclinação do deslocamento médio quadrático em função do tempo. O deslocamento médio quadrático foi obtido por simulações NVT.

### 3.3.3 Anomalia na difusão

A mobilidade foi obtida a partir da inclinação do deslocamento quadrático médio, como mostrado na Eq. (2.5). A Fig. (3.6) mostra o comportamento do coeficiente de difusão translacional adimensional,  $D^*$ , como a função da densidade adimensional,  $\rho^*$ , a temperatura constante para  $b = 0, 0, -0, 25, -0, 50, -0, 75$  e  $b = -1, 00$  das simulações. As linhas sólidas são ajustes polinomiais para os dados obtidos através da simulação.

Para líquidos normais, o coeficiente de difusão, a uma temperatura constante, diminui com o aumento da densidade. Para os casos A a D  $D^*$  aumenta de forma anômala com o aumento da densidade em um determinado intervalo de pressão e temperaturas. A Fig. (3.6) mostra que, para densidades muito pequenas e muito altas  $D^*$  diminui com o aumento da densidade como esperado para um líquido normal. Para valores intermediários de densidade,  $\rho_{Dmax} > \rho > \rho_{Dmin}$ ,  $D^*$  aumenta com o aumento da densidade o que leva a um máximo local em  $\rho_{Dmax}$  e um mínimo local em  $\rho_{Dmin}$ . Esses extremos locais no gráfico difusão em função da densidade limitam a região dentro da qual a difusão se comporta de forma anômala (linhas tracejadas na Fig. (3.6)). Esta região é mapeada pelo diagrama de fases pressão-temperatura ilustrado na Fig. (3.2) como linhas tracejadas em (a) a (d).

A medida que o poço atrativo se torna mais profundo, a região anômala na difusão no diagrama de fases pressão-temperatura diminui e desloca-se para valores de pressão mais baixa. No caso em que  $b = -1,00$ , mostrado na Fig. (3.6), a constante de difusão se comporta como um líquido normal. A região de difusão anômala leva, como seria de esperar, a fase líquida de baixa densidade onde as partículas estão menos vinculadas.

A presença da anomalia na difusão assim como a presença da anomalia na densidade está limitada à região de líquido de baixa densidade. Com o aumento da parte atrativa do potencial a fase líquida de baixa densidade reduz sua região no diagrama de fase pressão e temperatura e conseqüentemente ocorre a redução da região de anomalia na difusão.

### 3.3.4 Anomalia estrutural

Além da anomalia na densidade e na difusão, uma região de anomalia estrutural pode estar presente. A Fig. (3.7) mostra o parâmetro de ordem translacional definido pela Eq. (2.7) em função da densidade para temperaturas fixas para o potencial que estamos estudando para  $b = 0, 0, -0, 25, -0, 50, -0, 75$  e  $-1, 00$ .

Os pontos representam os dados de simulação e as linhas sólidas são ajustes polinomiais aos dados. O comportamento não monotônico destas curvas indica que há uma região na qual  $t$  diminui com a densidade. Isto significa que o sistema torna-se menos estruturado com o aumento da densidade. As linhas pontilhadas determinam os máximos e mínimos locais de  $t$ , delimitando a região de anomalia estrutural. Esta região foi mapeada para o diagrama de fases pressão-temperatura (linhas pontilhadas), como pode ser visto na Fig. (3.2).

A comparação entre o comportamento para diferentes valores de  $b$  indica que, a medida que o poço atrativo se torna mais profundo a região de anomalia estrutural no diagrama de fases pressão-temperatura diminui e se move para pressões mais baixas e ainda está presente até mesmo no caso mais profundo,  $b = -1,00$ . De acordo com esses resultados, acreditamos que para  $b < -1,00$ , ou seja, casos em que a parte atrativa é mais intensa do que mostrado no caso E, a região de anomalia estrutural também vai desaparecer. Este resultado novamente é consistente com a idéia de que

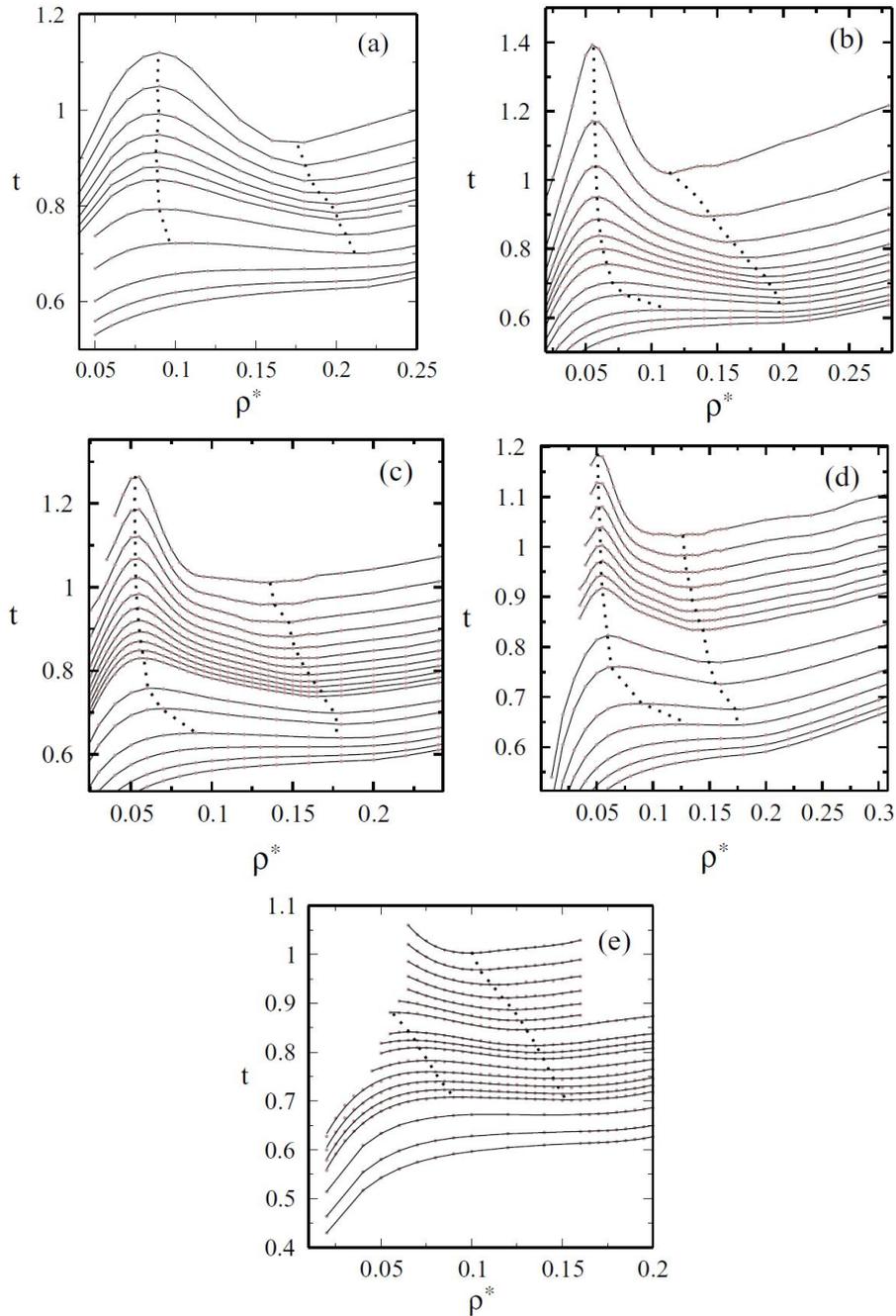


Figura 3.7: Parâmetro de ordem translacional obtidos por simulações NVT versus densidade para (a) caso A, onde cada linha corresponde a uma isoterma. As isothermas são: 0, 25, 0, 30, ..., 0, 55, 0, 7, 1, 0, 1, 5, 2, 0 e 2, 5, de cima para baixo. (b) Caso B, com isothermas de 0, 20, 0, 28, ..., 0, 68, 0, 80, 1, 0, 1, 2, 1, 6, 2, 0 e 2, 5 a partir de cima para baixo. (c) Caso C, cuja temperatura é de 0, 36, 0, 40, ..., 0, 80, 1, 0, 1, 2, 1, 6, 2, 0, 2, 5 e 3, 0 de cima para baixo. (d) Caso D com  $T^* = 0, 52, 0, 56, \dots, 0, 80, 1, 0, 1, 2, 1, 6, 2, 0, 2, 5, 3, 0$  e 3, 5 de cima para baixo. Finalmente, (e) caso E com  $T^* = 0, 70, 0, 75, \dots, 1, 0, 1, 10, \dots, 1, 70, 2, 0, 2, 5$  e 3, 0, de cima para baixo. As linhas pontilhadas limitam a região de anomalia estrutural, ou seja, a região onde o parâmetro  $t$  diminui em densidades crescentes.

um termo mais atrativo favorece a fase líquida de alta densidade.

Uma outra forma de medir a presença de anomalias é através da entropia de excesso [119]. A entropia de excesso é definida como a diferença entre a entropia do fluido real e a de um gás ideal à mesma temperatura e densidade. Errington *et al.* mostraram que a anomalia na densidade pode ser dada por uma condição limite [119]. Sabendo que

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_P = \rho^2 \left(\frac{\partial s}{\partial \rho}\right)_T \left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_T, \quad (3.6)$$

onde  $s = S/N$ . Como  $\left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_T > 0$  sempre, temos então que a condição de anomalia na densidade

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_P > 0 \quad (3.7)$$

implica que

$$\left(\frac{\partial s}{\partial \rho}\right)_T > 0 \text{ ou } \left(\frac{\partial s}{\partial \ln \rho}\right)_T > 0. \quad (3.8)$$

Como  $s = s_{ig} + s_{ex}$ , onde  $s_{ig}$  refere-se a entropia do gás ideal e  $s_{ex}$  a entropia de excesso, isto equivale a

$$\left(\frac{\partial \tilde{s}_{ex}}{\partial \ln \rho}\right)_T > \left(\frac{\partial \tilde{s}_{ig}}{\partial \ln \rho}\right)_T, \quad (3.9)$$

onde  $\tilde{s} \equiv s/K_B$ . Como

$$\frac{\partial \tilde{s}_{ig}}{\partial \ln \rho} = 1, \quad (3.10)$$

a anomalia na densidade é obtida de

$$\frac{\partial \tilde{s}_{ex}}{\partial \ln \rho} > 1. \quad (3.11)$$

Usando expansão virial, se obtém

$$\tilde{s}_{ex} = \tilde{s}_2 \approx S_2 = -2\pi\rho \int [g(r) \ln g(r) - g(r) + 1] r^2 dr. \quad (3.12)$$

Conseqüentemente a anomalia na densidade sai de

$$\sum_2 \equiv \left(\frac{\partial \tilde{s}_2}{\partial \ln \rho}\right)_T > 1. \quad (3.13)$$

Errington *et al* [119] sugeriram também que a anomalia na difusão pode ser prevista usando a parametrização empírica de Rosenfeld [120]. Eles encontraram a condição de  $\sum_2 > 0,42$  para um comportamento de difusão anômala. Eles também

afirmam que  $\sum_2 > 0$  é uma boa estimativa para determinar a região onde a anomalia estrutural ocorre [119]. Aqui testamos estas hipóteses no nosso potencial para diferentes profundidades do termo atrativo. A Fig. (3.8) ilustra a entropia em excesso em função da densidade para os casos  $b = 0, -0,25, -0,50, -0,75$  e  $b = 1.0$  para diferentes temperaturas. Para o caso  $b = 0, -0,25, -0,50, -0,75$ , a entropia de excesso como uma função da densidade tem uma gama de temperaturas e densidades, onde a entropia em excesso tem inclinação positiva.

A Fig. (3.9) ilustra a derivada da entropia de excesso com relação à densidade em função da densidade para os casos  $b = 0, -0,25, -0,50, -0,75$  e  $b = -1.0$  para várias temperaturas. Para os casos  $b = 0, -0,25, -0,50, -0,75$  a derivada da entropia de excesso como uma função da densidade tem uma gama de temperaturas e densidades, onde  $\sum_2 > 1, \sum_2 > 0,42, \sum_2 > 0$  o que indica a presença da região de anomalia na densidade, difusão e estrutural. Este não é o caso de  $b = 1,0$ .

A Fig. (3.10) dá uma visão geral da localização das anomalias na densidade, difusão e estrutural no diagrama de fases pressão-temperatura.

### 3.4 Conclusão

Neste capítulo exploramos o efeito da adição de uma parte atrativa no potencial de duas escalas de comprimento. Particularmente analisamos se a profundidade da parte atrativa muda a posição (e a presença ou não) dos dois pontos críticos (líquido-gás e líquido-líquido) no diagrama de fases pressão-temperatura e a região de anomalia na densidade, difusão e estrutural.

Para uma atração suficientemente intensa entre as partículas, tanto o ponto crítico líquido-líquido como o ponto crítico líquido-gás estão presentes. Estes dois pontos críticos são observados até mesmo para um potencial muito atrativo. Para uma interação atrativa pequena, apenas o ponto crítico líquido-gás foi observado o que indica que para a coexistência de duas fases líquidas a parte atrativa tem que ser mais profunda do que um certo limiar.

Uma vez que a atração favorece a fase líquida (particularmente a fase líquida de alta densidade), a medida que  $b$  aumenta o ponto crítico líquido-gás move-se para altas temperaturas (esquemáticamente mostrado na Fig. (3.4)) e o ponto crítico líquido-líquido move-se para pressões mais baixas.

A região de anomalia na densidade, difusão e estrutural estão presentes, mesmo na ausência da parte atrativa. À medida que  $b$  aumenta, a estrutura líquida de alta densidade é favorecida e por isso as regiões anômalas no diagrama de fases pressão-temperatura (esquemáticamente mostrado na Fig. (3.10)) encolhem e passam para pressões mais baixas, desaparecendo para  $b = -1.00$ .

Os resultados apresentados neste capítulo foram publicados na ref. [121].

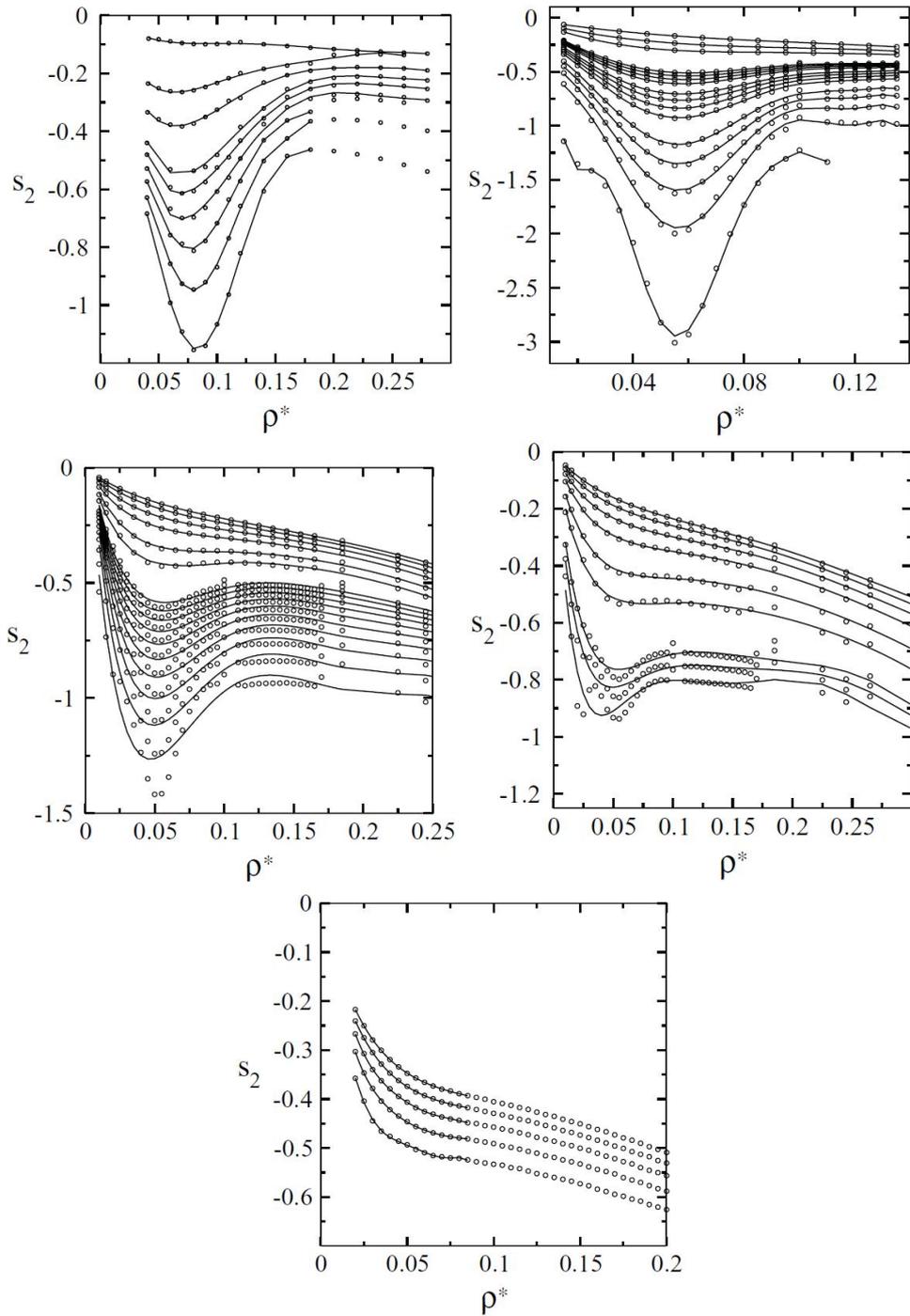


Figura 3.8: Entropia de excesso versus densidade: (a)  $b = 0.00$  e  $T^* = 0.25, 0.30, \dots, 0.7, 1.0, 3.0$  e  $5.0$ ; (b)  $b = -0.25$  e  $T^* = 0.08, 0.10, \dots, 0.18, 0.24, 0.26, 0.28, 0.32, 0.36, 0.44, 0.48, 0.52, 0.54, 0.56, 0.64, 0.68, 0.72, 1.20, 1.60$  e  $2.50$ ; (c)  $b = -0.50$  e  $T^* = 0.08, 0.10, \dots, 0.18, 0.24, 0.26, 0.28, 0.32, 0.36, 0.44, 0.48, 0.52, 0.54, 0.56, 0.64, 0.68, 0.72, 0.76, 0.80, 1.00, 1.20, 1.60, 2.00, 2.50,$  e  $3.00$ , (d)  $b = -0.75$  e  $T^* = 0.24, 0.26, 0.28, 0.32, 0.36, 0.40, 0.44, \dots, 0.80, 1.00, 1.20, 1.60, 2.00, 2.50,$  e  $3.00$ ; (e)  $b = -1.00$  e  $T^* = 1.10, 1.15, 1.20, 1.30, \dots, 1.70, 2.00$  e  $3.00$ .

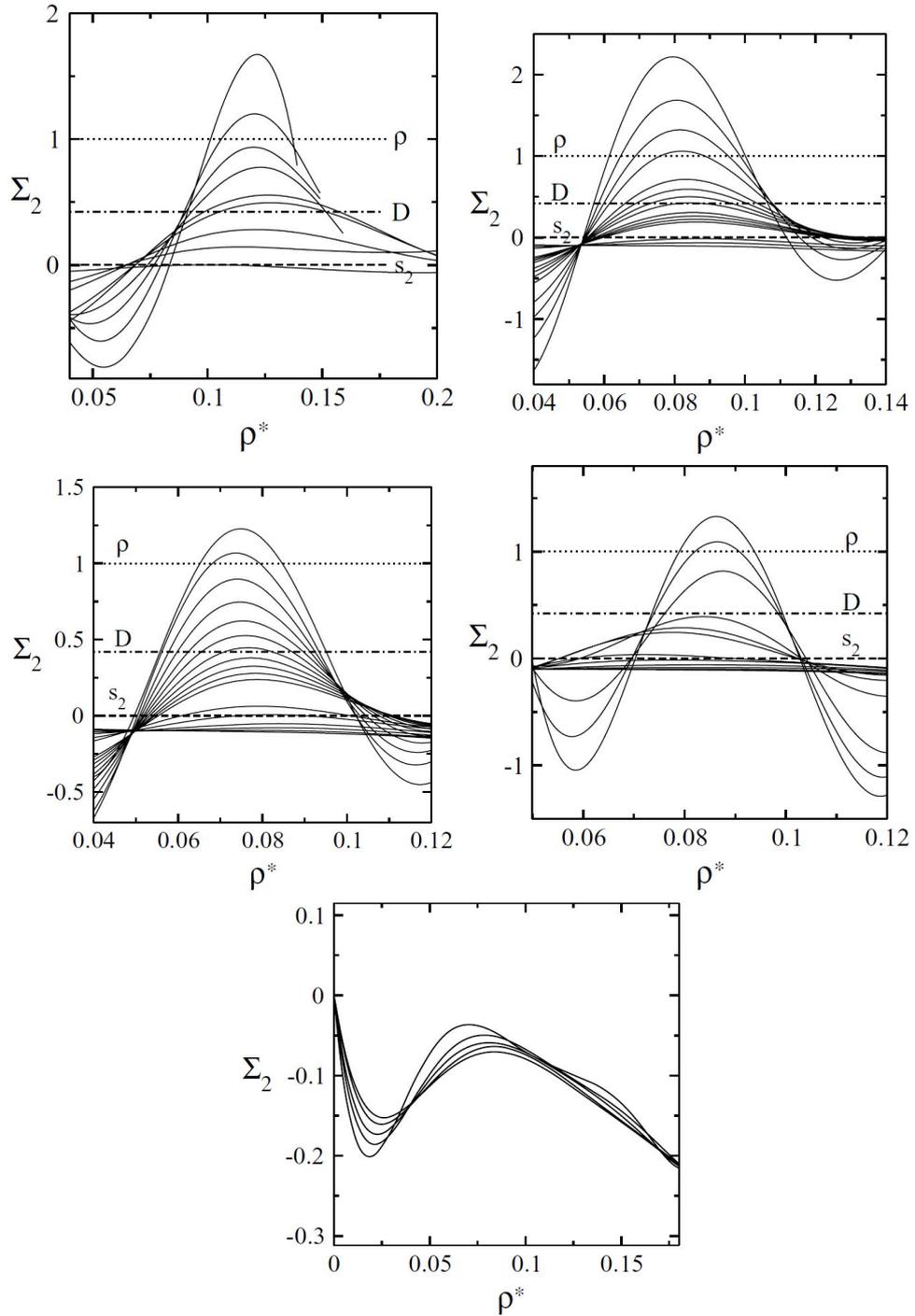


Figura 3.9: Derivada da entropia em excesso com relação à densidade versus densidade para: (a)  $b = 0.00$  e  $T^* = 0.25, 0.30, \dots, 0.5, 0.7, 1.0, 3.0$  e  $5.0$ ; (b)  $b = -0.25$  e  $T^* = 0.08, 0.10, \dots, 0.18, 0.20, 0.24, 0.28, 0.32, 0.36, 0.44, 0.48, 0.52, 0.54, 0.56, 0.64, 0.68, 0.72, 1.20, 1.60$  e  $2.50$ ; (c)  $b = -0.50$  e  $T^* = 0.08, 0.10, \dots, 0.18, 0.24, 0.26, 0.28, 0.32, 0.36, 0.44, 0.48, 0.52, 0.54, 0.56, 0.64, 0.68, 0.72, 0.76, 0.80, 1.00, 1.20, 1.60, 2.00, 2.50$  e  $3.00$ ; (d)  $b = -0.75$  e  $T^* = 0.24, 0.26, 0.28, 0.32, 0.36, 0.40, 0.44, 0.48, 0.52, 0.56, 0.60, 0.64, 0.68, 0.72, 0.76, 0.80, 1.00, 1.20, 1.60, 2.00, 2.50$  e  $3.00$ ; (e)  $b = -1.00$  e  $T^* = 1.10, 1.15, 1.20, 1.30, 1.40, 1.50, 1.60, 1.70, 2.00$  e  $3.00$ .

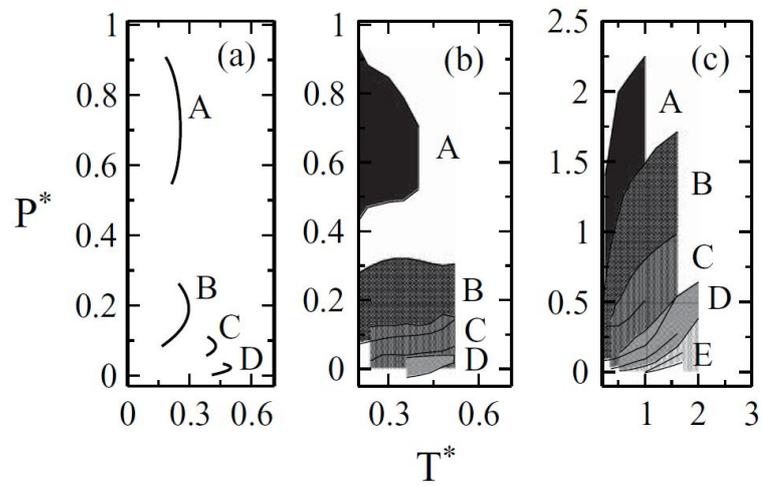


Figura 3.10: (a) linha de TMD para os casos considerados neste trabalho. Note que não há nenhuma anomalia de densidade no caso E [ver Fig. (3.2)]. (b) A região de anomalia na difusão para os casos de A a D. Nenhuma anomalia na difusão foi encontrado para o caso E [ver Fig. (3.6)]. As regiões sombreadas correspondem à região entre as linhas tracejadas na Fig. (3.2). Em (c) é mostrada a região de anomalia estrutural para os casos de A a E. Aqui, a região sombreada corresponde à região entre as linhas pontilhadas na Fig. (3.2). Todos estes resultados foram obtidos através de simulações NVT.

# Capítulo 4

## Solubilidade

Neste capítulo fazemos um breve resumo sobre solubilidade de solutos apolares em água. Testamos no nosso modelo de duas escalas com a presença de um soluto inerte, um gás apolar, se este sistema apresenta o mínimo na solubilidade e se a temperatura do mínimo na solubilidade coincide com a temperatura do máximo na densidade

### 4.1 Solubilidade de solutos apolares em água

Do ponto de vista fundamental, a solubilidade de gases apolares em água à temperatura ambiente é, em geral, 1-3 ordens de magnitude menor do que em hidrocarbonetos líquidos comuns [122].

Esta imiscibilidade relativa é o resultado de uma compensação entalpia-entropia, uma característica também compartilhada com solventes não aquosos, mas é suplementada no caso de soluções aquosas pelas seguintes observações [123]. (i) O termo entrópico domina ligeiramente o termo energético ( $\Delta G > 0$ ,  $\Delta H < 0$ ,  $T\Delta S < 0$ ), e (ii) as magnitudes de  $|\Delta H|$  e  $|\Delta S|$  são geralmente maiores na água do que em outros solventes. No entanto, cada uma destas características, isoladamente, não são exclusivas para a água. Por exemplo, a solubilidade de gases inertes em hidrazina, um hidrogênio líquido ligado muito semelhante à água, é ainda menor que na água [124], embora os valores de  $\Delta H$  e  $\Delta S$  são muito diferentes da observada na água [125].

Desde os trabalhos pioneiros de Eley [126], Frank e Evans [127] que chamaram a atenção sobre o papel fundamental desempenhado pela reorganização do solvente em torno de solutos hidrofóbicos, um grande número de autores de diferentes áreas de pesquisa (físico-química, bioquímica, biologia, ciência dos polímeros, engenharia química, ...) tentaram racionalizar a hidratação hidrofóbica coletando e correlacionando diversos dados experimentais (para uma revisão das publicações nas últimas décadas, ver Refs. [128–131]. Mas, todos esses estudos sofrem os mesmos inconvenientes [131]. Primeiro, eles são simplistas demais e não são baseados em cálculos microscópicos relevantes, ainda mais, lidar com tantos diferentes estados de referência para avaliar as quantidades termodinâmicas que o debate tende a ficar obscuro, e as conclusões difíceis de avaliar.

No entanto, dois pontos parecem bem claros. (i) A evolução com a temperatura das propriedades termodinâmicas de hidratação é muito mais aguda na água do que em outros solventes, uma característica que agrava quando se toma derivadas da temperatura (por exemplo, o grande aumento da capacidade de calor associada com a transferência de um soluto apolar de um hidrocarboneto líquido para a água [132, 133]). (ii) As peculiaridades da hidratação hidrofóbica parecem ser mais orientadas pelas anomalias do solvente puro (água) do que por alguma especificidade ligada à interação soluto-solvente [129, 131].

Além disso, como para a compreensão do problema é fundamental compreendermos o balanço energético. Impossível de se obter experimentalmente, a solução tem que vir de simulações computacionais. Com essa ferramenta se tem sido capaz de avaliar com precisão razoável a variação da energia livre que acompanha a dissolução de um soluto em um solvente líquido (uma quantidade fundamental para a hidratação hidrofóbica).

Dois métodos têm sido desenvolvidos para esse fim: a técnica de perturbação da energia livre (FEP - free energy perturbation) com base em uma antiga idéia da mecânica estatística [134] e o método da partícula teste independentemente proposta por Byckling [135], Widom [136] e Jackson e Klein [137]. É importante notar que estes dois métodos têm suas próprias vantagens e dificuldades. Mesmo se todos os problemas ainda não estão totalmente dominados, eles estão bem identificados. Por exemplo, os cálculos da FEP são adequados para avaliar a variação da energia livre quando se muda de um soluto A a outro soluto B no mesmo solvente. Enquanto os dois solutos não são muito diferentes (em tamanho e/ou natureza), os resultados são confiáveis (veja Refs. [138–140], e referências citadas). Se não, problemas específicos surgem [141–146] devido à “incapacidade de experimentar todo o espaço de fase acessível em qualquer quantidade razoável de tempo de simulação” [144] e a convergência dos resultados não é assegurada, mesmo que os valores pareçam satisfatórios. Nesse caso, uma amostra muito mais refinada das configurações é exigida [144, 147].

Quanto ao método da partícula teste, embora seja particularmente útil para avaliar diretamente o potencial químico de excesso de um soluto em um solvente, a principal dificuldade é encontrar buracos no solvente puro, que poderiam acomodar o soluto em estudo. Aqui também diferentes estratégias para melhorar a amostragem em densidades elevadas têm sido propostos [148–152]. O acordo com os dados de solubilidade de gases raros e de metano na água são bastante satisfatórios, especialmente se considerar que o potencial de interação água-soluto é pouco conhecido. Além disso, FEP e cálculos partícula teste dão resultados semelhantes, exceto para os solutos de grande porte como xenônio [141, 144, 146, 147, 153, 154]. Mas a característica mais saliente que estas simulações moleculares têm apontado (ver também a estudos anteriores [155–161] e obras relacionadas [162–165]) é a formação de uma “jaula” de moléculas de água em torno de um soluto hidrofóbico, um retrato que confirma a visão pioneira de Frank e Evans [127].

## 4.2 Água e moléculas hidrofóbicas

Ainda se pode esperar extrair mais informações das simulações computacionais, a fim de obter uma análise mais precisa da hidratação hidrofóbica. Assim, a teoria das partículas em escala (SPT - scaled particle theory) [166–170] e suas extensões baseadas em equações integrais [171–174] têm reorientado o campo, salientando que a termodinâmica associada à dissolução de uma esfera rígida de soluto em uma esfera rígida de solvente poderia explicar muitos dados de solubilidade. Mas, agora sabemos que, mesmo que o número de coordenação de um soluto hidrofóbico na água é corretamente avaliado pela SPT, um ponto-chave, ou seja, o rearranjo de orientação das moléculas de água vicinais, está ausente da teoria. Este equívoco da SPT foi, na prática, atenuado pela introdução nos cálculos dos valores experimentais para a densidade da água e o coeficiente de expansão térmica. Os cálculos, por simulações de computador [154, 175], da energia livre de formação de cavidades em água mostram que, de fato, a reorganização da rede de ligação de hidrogênio em torno de um soluto de esfera rígida aumenta o trabalho da formação da cavidade por, aproximadamente, 20% em relação ao que foi calculado na esfera rígida correspondente de solvente. Quase recentemente a termodinâmica de solvatação à diluição infinita foi claramente estabelecida usando mecânica estatística [176]. Assim, a escolha mais natural para o estado de referência na avaliação de propriedades de solvatação à diluição infinita é o solvente puro [177]. Neste contexto, tem sido demonstrado [178] que a energia de reorganização do solvente e sua contraparte entrópica se anulam na energia livre de solvatação, apenas termos de interação soluto-solvente contribuem para a mesma. Assim, a solubilidade não depende explicitamente na reorganização do solvente, mas apenas implicitamente por meio da média de solvente. As contribuições energética e entrópica que realmente governam a solubilidade não são acessíveis através de uma experiência real (ao contrário de  $\Delta H$  e  $\Delta S$ ) e apenas simulações de computador (ou equações integrais) pode proporcionar uma avaliação mais precisa desses termos e sua eventual compensação.

Em resumo, além de anomalias dinâmicas e termodinâmicas (entre outras), a água também apresenta anomalias como um solvente. Tradicionalmente, a modelagem das anomalias semelhantes à da água, colocou a ênfase no papel das interações dependentes da orientação (ligações de hidrogênio - por exemplo, Refs. [179, 180]) e sobre a tendência resultante das moléculas de água adotarem uma estrutura de baixa densidade local em que cada molécula, em média, cercada por quatro moléculas vizinhas mais próximas dispostas tetraedricamente. Contudo, se sabe que algumas anomalias tipo água podem aparecer em sistemas esfericamente simétricos (por exemplo, Refs. [121, 181–188]). Contudo, o conhecimento de que essas anomalias são sensivelmente controladas pela existência de dois comprimentos característicos levanta a questão de saber se uma série de comportamentos tipo água, como os outros, podem ser reproduzidos por esses potenciais esfericamente simétricos de duas escalas de comprimento.

## 4.3 Cálculo da solubilidade

### 4.3.1 Solubilidade

A solubilidade de um determinado soluto em um solvente pode ser definida pelo coeficiente de Ostwald qual seja

$$L = \frac{\rho_2^l}{\rho_2^g}, \quad (4.1)$$

onde  $\rho_2^l$  é a densidade do soluto na fase líquida e  $\rho_2^g$  é a densidade do soluto na fase gasosa. Esta definição implica que o sistema é composto de duas fases: uma na qual o soluto está imerso no solvente, a fase líquida, e outra na qual só há soluto, a fase gasosa. Estas duas fases devem estar em equilíbrio químico, conseqüentemente

$$\mu_2^l = \mu_2^g. \quad (4.2)$$

O potencial químico em cada uma das fases pode ser dado por

$$\mu_2^l = k_B T \ln(\rho_2^l \Lambda^3) + \mu_{ex}^l, \quad (4.3a)$$

$$\mu_2^g = k_B T \ln(\rho_2^g \Lambda^3) + \mu_{ex}^g, \quad (4.3b)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzman,  $T$  é a temperatura,  $\Lambda$  o comprimento de onda térmico de de Broglie e  $\mu_{ex}^g$  e  $\mu_{ex}^l$  são os potenciais químicos de excesso, ou seja, que excedem o potencial químico de um gás ideal. De  $\mu_2^l = \mu_2^g$  obtém-se

$$k_B T \ln\left(\frac{\rho_2^l}{\rho_2^g}\right) = -\mu_{ex}^l + \mu_{ex}^g, \quad (4.4a)$$

$$L = \frac{\rho_2^l}{\rho_2^g} = e^{-\beta[\mu_{ex}^l - \mu_{ex}^g]}. \quad (4.4b)$$

### 4.3.2 Método de injeção de Widom

O cálculo do potencial químico de cada uma das fases pode ser feito a partir da função do grande potencial  $\Phi$  do solvente

$$\Phi(T, V, \mu_1, N_2) = -k_B T \ln \Xi(T, V, \mu_1, N_2), \quad (4.5)$$

onde  $\mu_1$  é o potencial químico do solvente e  $N_2$  é o número de partículas do soluto. Neste formalismo o potencial químico do soluto é dado por

$$\mu_2 = \frac{\partial \Phi(T, V, \mu_1, N_2)}{\partial N_2}. \quad (4.6)$$

Neste ensemble misto

$$\mu_2 = \frac{\delta\Phi}{\delta N_2} = \frac{\Phi(T, V, \mu_1, N_2 + 1) - \Phi(T, V, \mu_1, N_2)}{1}$$

$$\mu_2 = -k_B T \ln \left( \frac{\Xi(T, V, \mu_1, N_2 + 1)}{\Xi(T, V, \mu_1, N_2)} \right), \quad (4.7)$$

onde

$$\Phi(T, V, \mu, N_2 + 1) = \sum_{N_1} \frac{e^{\beta\mu_1 N_1}}{N_1! (N_2 + 1)! h^{3N_1} h^{3(N_2+1)}} \int dp^{3N_1} dr^{3N_1} dp^{3N_2+3} dp^{3N_2+3} e^{-\beta E(N_2+1)}$$

$$\Phi(T, V, \mu, N_2) = \sum_{N_1} \frac{e^{\beta\mu_1 N_1}}{N_1! N_2! h^{3N_1} h^{3N_2}} \int dp^{3N_1} dr^{3N_1} dp^{3N_2+3} dp^{3N_2+3} e^{-\beta E N_2}$$

$$\frac{\Phi(T, V, \mu, N_2 + 1)}{\Phi(T, V, \mu, N_2)} = \frac{V}{(N_2 + 1) \Lambda^3} \langle e^{-\beta \Delta E} \rangle_{T, V, \mu_1, N_2} \quad (4.8)$$

$$\Delta E = E(N_2 + 1) - E(N_2)$$

Substituindo-se Eq.(4.8) em Eq.(4.7) obtem-se

$$\mu_2^l = -k_B T \ln \frac{\Lambda^3}{\rho_2^l} \langle e^{-\beta \Delta E} \rangle$$

Para baixa densidades

$$\mu_2^g = -k_B T \ln \frac{\Lambda^3}{\rho_2^g}$$

e conseqüentemente de

$$\mu_2^g = \mu_2^l$$

$$L = \frac{\mu_2^l}{\mu_2^g} = \langle e^{-\beta \Delta E} \rangle$$

Ainda pode-se associar a solubilidade de uma solução à Lei de Henry

$$P = K_H \rho^l$$

onde  $p$  pe a pressão de vapor do soluto em contato com a solução  $K_H$  é uma constante e  $\rho^l$  é a concentração de soluto na fase líquida.

Em sistemas diluídos

$$P = K_B T \rho^g$$

$$K_B T \rho^g = K_H \rho^l$$

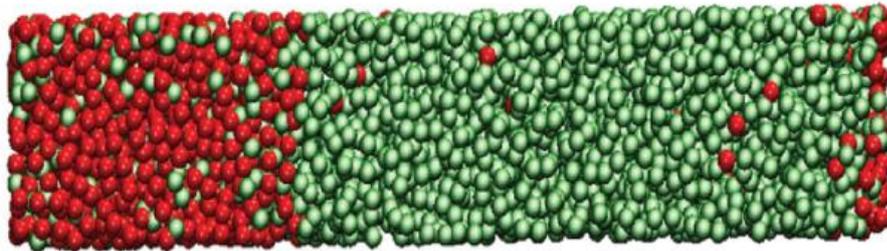


Figura 4.1: Partículas em verde (cor clara) é soluto e partículas em vermelho (cor escura) é solvente.

o que relaciona  $L$  com  $K_H$

$$L = \frac{K_B T}{K_H}.$$

### 4.3.3 Método de comparação de frações

Há sistemas que se separam em duas fases, uma com uma quantidade de soluto mais solvente e outro onde há só soluto como ilustrado na Fig. (4.1).

Neste caso para calcular a solubilidade é importante conhecer a fração de soluto nas fases onde há solvente,  $x^l$ , uma fase onde há soluto predominantemente,  $x^g$  onde

$$x = \frac{N_2}{N_1 + N_2} \quad (4.9)$$

onde  $N_1$  é o número de partículas de solvente e  $N_2$  o número de partículas de soluto. Para determinada fração de  $x$  a solubilidade é dada por

$$k = P \frac{x^g}{x^l} \quad (4.10)$$

onde  $P$  é a pressão do sistema. Para pequenas pressões onde a fase rica em soluto é um gás ideal  $k$  torna-se proporcional a  $K_H$ .

## 4.4 O Modelo

Nosso solvente (tipo água) consiste de partículas idênticas, de diâmetro  $\sigma$ , que interagem através do potencial dado pela Eq.(3.1) para o caso em que  $b = -0.5$ . Com o objetivo de se analisar o efeito da adição de outro tipo de partícula (soluto) no sistema, sobre os pontos críticos e sobre as anomalias, foram usados os seguintes parâmetros para este potencial:  $a = 5$ ,  $r_0 = 0,7$ ,  $c = 1$ ,  $r_1 = 3$ ,  $d = 0,5$  e  $b = -0,5$ . Em outras palavras, nosso solvente equivale ao potencial do caso C.

Já as partículas de soluto são esferas rígidas de diâmetro  $\sigma$  que obedecem ao seguinte potencial:

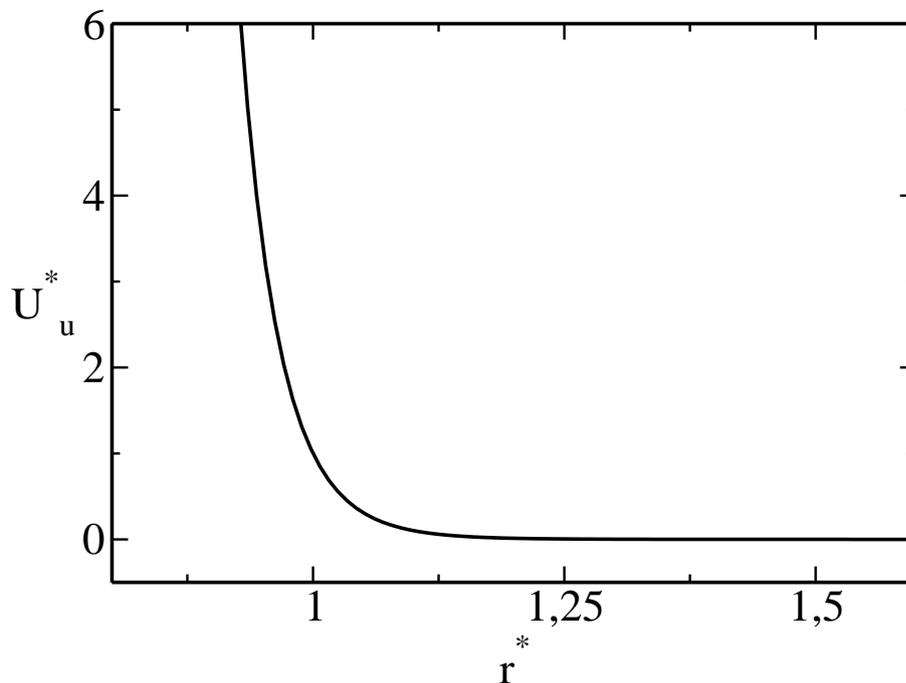


Figura 4.2: Potencial de interação tipo esferarígida dado pela Eq. (4.11) com  $r_c = 1.25$ .

$$U_u(r) = \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{24} - \left(\frac{\sigma}{r_c}\right)^{24}, \quad (4.11)$$

onde por meio de  $r_c$  podemos aumentar ou diminuir o grau de rigidez da esfera (veja a Fig. (4.2)).

## 4.5 Detalhes da Simulação

Como nos capítulos anteriores, a temperatura,  $T$ , o tempo,  $\tau$ , a difusão,  $D$ , a densidade  $\rho$ , e a pressão  $P$  são dados em unidades reduzidas pelas equações (2.2a), (2.2b), (2.2c), (2.2d), (2.2e) respectivamente. As quantidades de interesse foram obtidas por dinâmica molecular à  $NVT$  constante utilizando o pacote LAMMPS [111].

### 4.5.1 Esferas rígidas no solvente tipo água

As simulações foram feitas em três situações. Na primeira, foram utilizados uma concentração de solvente de  $N_1 = 4410$  partículas e  $N_2 = 490$  partículas de soluto, ou seja, no sistema contendo  $N_t = N_1 + N_2 = 4900$  partículas, tivemos 10% de soluto. Na segunda situação utilizamos  $N_1 = 1764$  e  $N_2 = 588$ , 25% de soluto e na terceira,  $N_1 = 1078$  e  $N_2 = 1078$  sendo equivalente a 50% de soluto. Em todas as situações foram usadas uma caixa retangular ( $L_x \times L_y \times L_z$ , onde  $L_x = L_y$ ) com condições de contorno periódicas. A interação entre as partículas de solvente, Eq. (3.1), teve um

raio de corte de  $4.5\sigma$ . A interação entre as partículas de soluto, Eq. (4.11), teve um raio de corte  $r_c = 1.25\sigma$  e a interação entre as partículas de solvente e soluto, Eq. (4.11), tiveram um raio de corte de  $1.25\sigma$ . O banho térmico de Nose-Hoover com parâmetro de acoplamento  $Q = 2$  foi utilizado para manter a temperatura fixa.

O sistema foi iniciado em uma fase aleatória líquida a  $T^* = 0.7$ . O passo de tempo utilizado foi 0.001 em unidades reduzidas e as corridas foram realizadas para um total de  $3 \times 10^6$  passos, fornecendo configurações instantâneas para cada 2000 passos, dando então um total de 1500 configurações independentes. As primeiras 200 configurações foram retiradas para fins de equilíbrio, assim 1300 configurações foram utilizados para as médias amostrais.

### 4.5.2 Cálculo da solubilidade

A solubilidade pode ser calculada basicamente de duas maneiras: (i) pelo potencial químico de excesso, quando o soluto está relativamente diluído no solvente ou (ii) pela fração molar, quando se observa uma separação de fases, onde uma delas é caracterizada pela ausência de solvente, como explicada na secção 4.3

## 4.6 Resultados

Em um primeiro momento analisamos os efeitos da inclusão de um soluto no diagrama de fases pressão versus temperatura do solvente. As Figs. (4.3) ilustra os diagramas de fase  $P^*$  versus  $T^*$  para o solvente representado pelo potencial de interação solvente-solvente da Eq. (3.1) na presença respectivamente de 10%, 25% e 50% de soluto.

As Figs. (4.3) mostram os diagramas de fases pressão versus temperatura obtidos para os casos onde temos 10, 25 e 50% de soluto, usando o potencial caso C da Fig. (3.1) para as partículas de soluto e o potencial da Fig. (4.2) na interação entre as partículas de soluto e soluto solvente. As linhas cinzas são as isócoras. Os círculos fechados representam os pontos críticos, as linhas sólidas e pontilhadas são a TMD e os extremos na difusão respectivamente. Em vermelho temos o caso em que não há soluto no sistema, em preto temos o efeito sobre os pontos críticos, a TMD e os extremos na difusão ao se adicionar soluto no sistema. Em azul temos a região onde encontramos separação de fases. Observa-se que para 10% e 25% não há separação de fases.

Observa-se, para o caso em que temos 10 e 25% de soluto, que o ponto crítico líquido-gás se move para temperaturas superiores e a TMD se desloca ligeiramente para pressões maiores. Para o sistema composto de 50% de soluto não temos mais região de anomalia, contudo a separação de fases é facilmente visível (região em verde).

No segundo momento analisamos a solubilidade sob dois aspectos: pelo potencial químico, para menores concentrações de soluto (onde não há separação de fases ou onde a separação de fases abrange uma região muito pequena do diagrama de fases

pressão versus temperatura) e pela fração molar, para maiores concentrações de soluto em que se pode observar amplamente a separação de fases.

### 4.6.1 Potencial químico

Na Fig. (4.4(a)) e Fig. (4.4(b)) são apresentados os resultados da simulação para o parâmetro de solubilidade  $\gamma_l = e^{-\beta\mu_2^{*l}}$  calculado através do método de inserção de Widom. Do ponto de vista qualitativo, as simulações reproduzem bem uma característica notável exibida pelos dados experimentais em água (Fig. (1.18)) [61]: a forma global do comportamento da temperatura a qual é caracterizada por um mínimo da solubilidade.

### 4.6.2 Fração molar

Analisando o efeito da temperatura na solubilidade de solutos tipo esferas rígidas, dado pela Eq. (4.11), no solvente tipo água, dado pelo potencial caso C da Fig. (3.1), vemos que a temperaturas suficientemente baixas, para 50% de soluto, a mistura segrega-se em duas fases: a fase rica em solvente e a fase rica em soluto, contendo uma predominância de partículas tipo água no primeiro caso e partículas tipo esferas rígidas no segundo. No nosso sistema, onde a caixa de simulação é retangular com condições de contorno periódicas, forma-se naturalmente uma interface paralela a face de menor área da caixa (Fig. (C.3(a))). Para cada densidade e temperatura, medimos a fração molar de esferas rígidas em uma seqüência de blocos (ou camadas) perpendicular ao eixo  $z$  (eixo de maior comprimento da caixa) durante os últimos  $25 \times 10^4$  passos de tempo com intervalos de 500 passos de tempo.

Em cada camada contamos o número  $N_1$  de partículas tipo água e  $N_2$  partículas tipo esferas rígidas. Definimos uma camada como sendo rica em solvente quando  $N_1 > N_0$  e como sendo pobre em solvente se  $N_1 \leq N_0$ , onde  $N_0$  é o máximo ou mínimo de  $\frac{dN_1}{dz}$  sendo que  $\frac{dN_1}{dz}$  é a derivada numérica do número de partículas tipo água por camada no eixo  $z$  (Fig. (C.3(b))). O máximo ou mínimo nos indica onde está a fronteira entre as duas fases. Por conveniência, nos referimos a uma camada como sendo de solvente na região rica em solvente e soluto se a região for de soluto pobre, refletindo o fato de que, nas condições investigadas nesse caso, a coexistência de fases são predominantemente solvente e soluto respectivamente. Calculamos então a fração molar na fase solvente  $X_v$  dado pela Eq. (4.9). Como a região onde há separação de fases está em baixas pressões e  $X_u = X^g \approx 1$ , temos da Eq. (4.10) que  $X_v = X^l \approx K^{-1}$  de modo que podemos medir a solubilidade pela fração molar na fase rica de solvente.

A Fig. (4.4(c)) mostra a fração molar como função da temperatura. O ponto marcante é que, novamente, a solubilidade tem um mínimo como função da temperatura e a partir desse mínimo, aumenta sob resfriamento, o que caracteriza a solvatação termodinâmica que não é observado em líquidos normais.

## 4.7 Conclusão

Neste capítulo estudamos a dissolução de um soluto simples formado por esferas rígidas em um solvente governado por um potencial de interação de duas escalas, esféricamente simétrico, o qual vimos no capítulo anterior ter propriedades de um líquido tipo água. Vimos que o sistema exibe uma temperatura de mínimo na solubilidade, assemelhando-se aos resultados experimentais em água. Isso sugere a possibilidade de se ter um mecanismo comum entre a água e o nosso modelo tipo água como solvente para o aumento da solubilidade de solutos apolares, ao resfriar o sistema (Fig. (4.4)). Esta característica é provocada pela existência de duas escalas de comprimento no potencial do modelo. A primeira escala corresponde a camada de vizinhos mais próximos de partículas de solvente. A segunda escala (de distância maior) oferece uma preferência cada vez mais significativa em baixas temperaturas para uma estrutura de baixa densidade no solvente. A segunda escala corresponde à distância preferida pela molécula de segundo vizinho na água. É, aparentemente, a combinação de distâncias relativas que, quando equilibradas, leva a um comportamento peculiar tipo água.

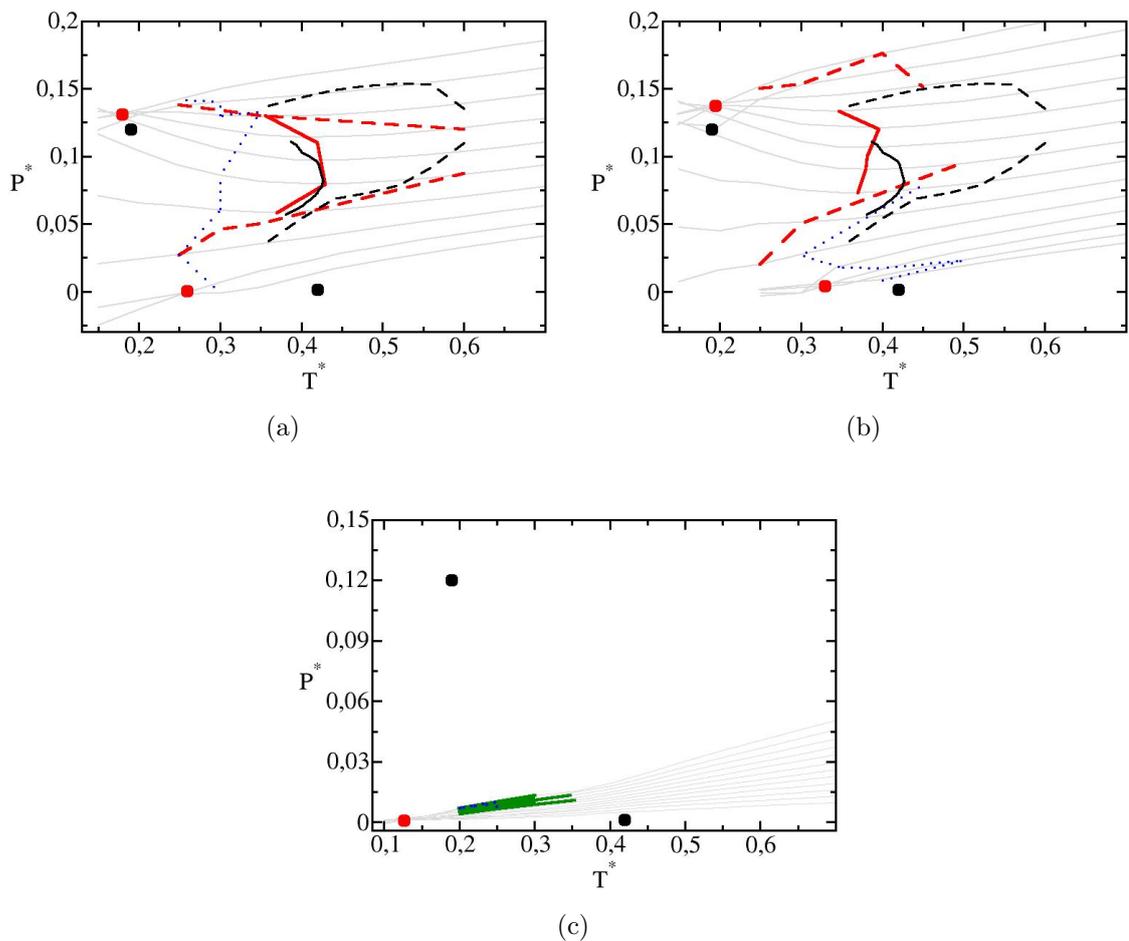


Figura 4.3: Diagrama de fases Pressão-temperatura. As linhas cinzas são as isócoras. A linha sólida e em negrito é a linha de TMD, a linha tracejada marca o extremo na difusão. Os círculos cheios são os pontos críticos líquido-líquido (para pressões maiores) e líquido-gás (para pressões menores). Em preto temos o resultado para o sistema composto de soluto (10% em (a), 25% em (b) e 50% em (c)), e em vermelho temos a comparação com o sistema composto apenas de água. Em azul temos uma curva formada pelos mínimos na solubilidade. Em (c) temos em verde a região onde se observa a separação de fases.

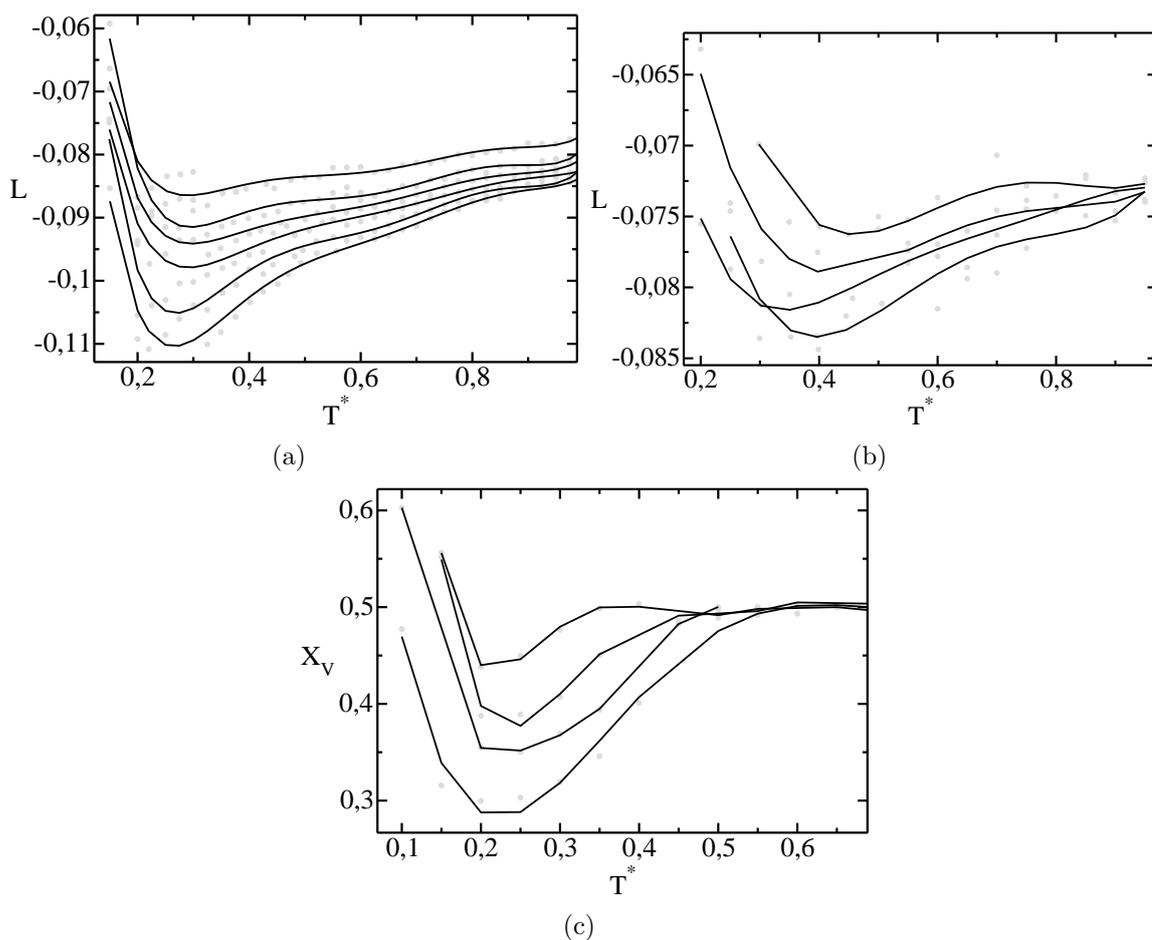
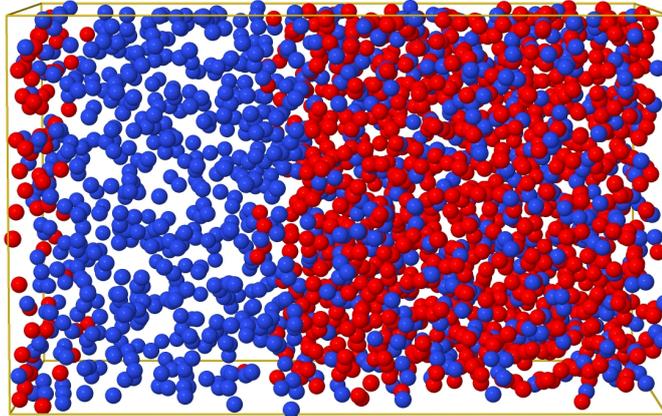
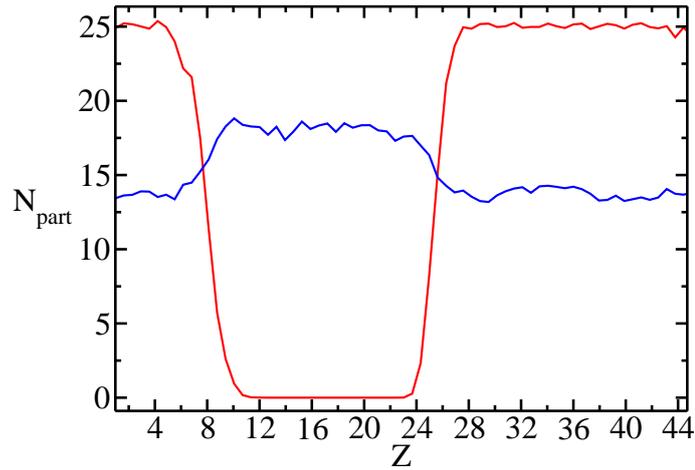


Figura 4.4: Resultados das simulações para a solubilidade para: (a) 10% , (b) 25% de soluto (ambos calculados pelo parâmetro  $L$ , através do potencial químico de excesso) e (c) 50% de soluto (calculado via fração molar). As curvas em preto representam as isócoras, que são ajustes polinomiais dos pontos em cinza. Em (a) temos, de baixo para cima  $\rho = 0.055, 0.060, 0.065, 0.070$  e  $0.075$  respectivamente. Em (b) as isócoras são, de baixo para cima,  $\rho = 0.050, 0.065, 0.070$  e  $0.080$  respectivamente e em (c)  $\rho = 0.055, 0.065, 0.075$  e  $0.09$ , também de baixo para cima. Observa-se marcadamente um mínimo.



(a)



(b)

Figura 4.5: Separação de fases para o caso de 50% de soluto. Em (a) temos uma configuração típica numa caixa de simulação com condições de contorno periódicas. As partículas em vermelho (cor escura) são solventes e em azul (cor clara) os solutos. Em (b) temos a contagem de cada tipo de partícula por bloco de seção transversal (eixo maior  $z$ ). A separação de fases é facilmente visível a partir de  $z \approx 4$ , onde o número de partículas de solvente, curva em vermelho (cor escura), reduz-se gradativamente a zero, dando lugar a camada pobre em solvente, e também a partir de  $z \approx 23$ , onde novamente a quantidade de solvente torna a aumentar até formar-se a camada rica em solvente.

# Capítulo 5

## Conclusão

Neste trabalho, propusemos um modelo efetivo para a água com duas escalas de interação: uma mais próxima, repulsiva, sob a forma de ombro e outra mais distante, atrativa. A introdução de um modelo efetivo tem duas finalidades:

- (i) Obter a origem do mecanismo que gera as anomalias da água.
- (ii) Construir um modelo de água simples para uso em sistemas mais complexos, como a modelagem de sistemas biológicos.

O ingrediente fundamental do nosso modelo é a competição entre as duas escalas. Enquanto a escala mais próxima é favorecida a pressões elevadas, a escala atrativa é favorecida a pressões mais baixas.

A nossa hipótese é que a competição entre as duas escalas leva à anomalia. Conseqüentemente ao diminuir a energia da escala atrativa, eliminamos a competição e o comportamento anômalo deve desaparecer.

Esta hipótese é testada no nosso modelo estudando o diagrama de fases pressão versus temperatura, o comportamento da densidade, difusão do parâmetro de ordem estrutural, da entropia de excesso e da solubilidade para escalas atrativas sucessivamente mais profundas (menor energia).

Observamos que a partir de uma dada profundidade da parte atrativa, o sistema passa a exibir transição de fase (o diagrama de fase pressão-temperatura possui ponto crítico), sendo que para uma interação atrativa pequena apenas uma transição é observada (líquido-gás). Já com uma atração suficientemente intensa, duas transições de fase ocorrem (líquido-gás e líquido-líquido).

Analisamos se a profundidade da parte atrativa muda a posição (e a presença ou não) dos dois pontos críticos líquido-líquido e líquido-gás e a região de anomalia na densidade, difusão e estrutural no diagrama de fases pressão-temperatura. O ponto crítico líquido-gás no diagrama de fases pressão-temperatura, move para temperaturas mais elevadas a medida que a parte atrativa do potencial de pares aumenta. O aumento da profundidade traz estabilidade para a fase de baixa densidade do líquido. O principal efeito da pressão é o de manter as partículas perto do ponto de equilíbrio da parte repulsiva. Isto torna possível para as partículas se moverem da parte atrativa

para a parte repulsiva do potencial. A medida que o poço se torna mais profundo, as partículas são presas no mínimo da parte atrativa. Assim, uma alta pressão não é necessária para manter as partículas mais perto do ombro repulsivo. Para uma atração suficientemente intensa entre as partículas, tanto o ponto crítico líquido-líquido e o líquido-gás estão presentes para pressões pequenas.

Observamos que as regiões no diagrama de fases pressão versus temperatura onde as anomalias aparecem diminui e desaparece à medida que a escala atrativa se torna mais profunda. Isto ocorre pois ao favorecermos a parte atrativa diminuindo sua energia eliminamos a competição entre as duas escalas. Nossos resultados não só corroboram que duas escalas levam à presença de anomalias como mostram que eliminando a competição entre elas as anomalias desaparecem.

Examinamos, por dinâmica molecular, a solubilidade de pequenos solutos apolares, compostos de esferas rígidas, em um solvente que interage através do potencial do nosso modelo com uma parte atrativa razoável (onde se pode observar as anomalias bem como os dois pontos críticos). Encontramos que a solubilidade exibe um mínimo com respeito a temperatura a uma densidade fixa. Essa propriedade pode ser explicada pela existência das duas escalas de interação, onde a primeira escala corresponde a uma camada de solventes mais próximos e a segunda escala (de maior distância) assume uma preferência cada vez maior para temperaturas mais baixas. Mostramos que o extremo na solubilidade (comportamento típico da água) coincide com a região da TMD.

# Apêndice A

## Modelos

Neste apêndice explicitamos alguns modelos moleculares completos para a água.

### A.1 Parametrização dos modelos de água

Modelos moleculares para água têm sido desenvolvidos a fim de ajudar a descobrir a estrutura da água (para uma revisão, veja [189]). Eles são úteis tendo em conta o pressuposto de que se o modelo (conhecido mas hipotético, isto é, “água de computador”) pode prever com sucesso as propriedades físicas da água em estado líquido, então a estrutura (desconhecida) da água líquida pode ser determinada. Eles envolvem efeitos de orientação eletrostática e sítios de interação Lennard-Jones que podem ou não coincidir com um ou mais sítios carregados. A interação Lennard-Jones é levada em conta pelo tamanho das moléculas. É repulsiva a curtas distâncias (fig a), assegurando que a estrutura não entre completamente em colapso devido as interações eletrostáticas. A distâncias intermediárias, a interação é significativamente atrativa mas não direcional e compete com a interação eletrostática atrativa direcional. Em geral, cada modelo é desenvolvido para se encaixar bem com uma estrutura física particular ou parâmetro (por exemplo, a anomalia na densidade, função de distribuição radial ou os parâmetros críticos). Em particular, a função de distribuição radial O-O (oxigênio-oxigênio) não é um bom discriminante entre os modelos de diferente desempenhos [190]. Na verdade, a corrente de raios-X e os dados de difração de nêutrons são incapazes de distinguir entre os modelos populares [191, 192]. Além disso, infelizmente, a pureza, a mistura isotópica e talvez até mesmo estado do spin presentes na água podem causar dificuldade sobre a real escolha do valor do parâmetro físico [63], visto que os modelos utilizam apenas uma forma isotópica e ignoram o estado de spin e a presença de outras entidades, tais como íons.

Alguns modelos mostram uma falta de robustez devido à sua sensibilidade aos os parâmetros do modelo [193], o tamanho do sistema ou o método de cálculo [194]. Um estudo da sensibilidade do comportamento da água, no que diz respeito às mudanças nos parâmetros de utilização do potencial do modelo TIP4P, mostraram que  $\sigma$ , seguido pelo comprimento da ligação  $OH$ , teve os maiores efeitos sobre o ajuste

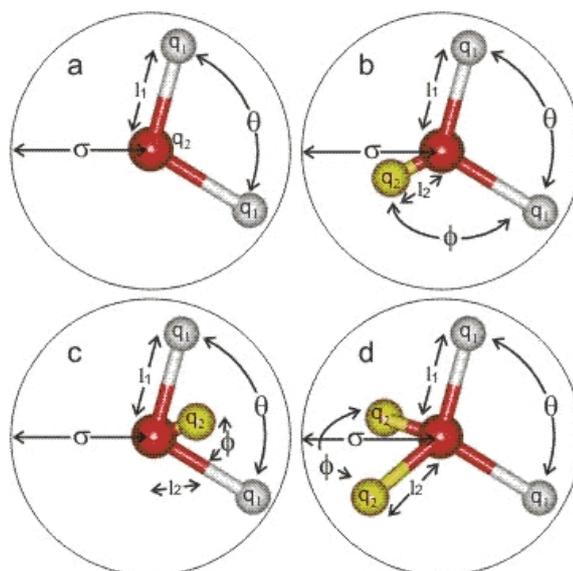


Figura A.1: Representação de alguns tipos de modelos computacionais para a água.

da densidade, entalpia de vaporização e a função de distribuição radial [195]. Uma análise separada da sensibilidade mostrou que as propriedades termodinâmicas de modelos de água foram mais sensíveis à interação repulsiva de van der Waals, o curto alcance de Coulomb e aos componentes de polarização do potencial [196].

## A.2 Descrição dos modelos de água

Uma revisão relativamente recente listou 46 modelos distintos [63], indicando, de forma indireta, uma falta de sucesso em reproduzir quantitativamente as propriedades da água real. Podem, no entanto, oferecer informações úteis sobre o comportamento da água.

Alguns dos modelos mais simples são bem sucedidos e estão indicados na Tabela (A.1) com alguns de seus parâmetros. Modelos do tipo **a**, **b** e **c** são todos planar enquanto o tipo **d** é quase tetraédrico. O sítio de ponto médio (M) em **C** e os pares de sítios isolados (L - “Lone” em inglês) em **d** são rotulados  $q_2$  (veja a Fig. (A.1)).

Modelo	Tipo	$\sigma(\text{Å})^6$	$\epsilon$ $\text{kJmol}^{-1,6}$	$l_1(\text{Å})$	$l_2(\text{Å})$	$q_1(e)$	$q_2(e)$	$\theta^\circ$	$\varphi^\circ$
SSD [197]	- <sup>4</sup>	3.016	15.319	-	-	-	-	109.47	109.47
SPC [198]	a	3.166	0.650	1.0000	-	+0.410	-0.8200	109.47	-
SPC/E [199]	a	3.166	0.650	1.0000	-	+0.4238	-0.8476	109.47	-

SPC/HW (D <sub>2</sub> O) [200]	a	3.166	0.650	1.0000	-	+0.4350	-0.8700	109.47	-
SPC/Fw [201]	a	3.166	0.650	1.0120	-	+0.410	-0.8200	113.24	-
TIP3P [202]	a	3.15061	0.6364	0.9572	-	+0.4170	-0.8340	104.52	-
TIP3P/Fw2 [201]	a	3.1506	0.6368	0.9600	-	+0.4170	-0.8340	104.5	-
PPC <sup>1,2</sup> [199]	b	3.23400	0.6000	0.9430	0.06	+0.5170	-1.0340	106.00	127.00
TIP4P [202]	c	3.15365	0.6480	0.9572	0.15	+0.5200	-1.0400	104.52	52.26
TIP4P-Ew [203]	c	3.16435	0.680946	0.9572	0.125	+0.52422	-1.04844	104.52	52.26
TIP4P-FQ [204]	c	3.15365	0.6480	0.9572	0.15	+0.63 <sup>1</sup>	-1.26 <sup>1</sup>	104.52	52.26
TIP4P/Ice [205]	c	3.1668	0.8822	0.9572	0.1577	+0.5897	-1.1794	104.52	52.26
TIP4P/2005 [206]	c	3.1589	0.7749	0.9572	0.1546	+0.5564	-1.1128	104.52	52.26
SWFLEX-AI <sup>2</sup> [207]	c	4 termos usados	4 termos usados	0.968 <sup>1</sup>	0.14	+0.6213	-1.2459	102.7 <sup>1</sup>	51.35 <sup>1</sup>
COS/G3 <sup>3</sup> [208]	c	3.17459	0.9445	1.0000	0.15	+0.450672	-0.901344	109.47	-
COS/D <sup>3</sup> [209]	c	3.4365	0.5119	0.9572	0.257	+0.5863	-1.1726	104.52	-
GCPM <sup>2</sup> [210]	c	3.69	0.9146	0.9572	0.27	+0.6113	-1.2226	104.52	52.26
SWM4-NDP <sup>2</sup> [211]	c	3.18395	0.88257	0.9572	0.24034	0.55733	-1.11466	104.52	52.26
ST2 [212]	d	3.10000	0.31694	1.0000	0.80	+0.24357	-0.24357	109.47	109.47
TIP5P [202]	d	3.12000	0.6694	0.9572	0.70	+0.2410	-0.2410	104.52	109.47
TIP5P-Ew [194]	d	3.097	0.7448	0.9572	0.70	+0.2410	-0.2410	104.52	109.47
TTM2-F [213]	c	5 pari <sub>2</sub> met- ros usados	5 pari <sub>2</sub> met- ros usados	0.9572	0.70	+0.574	-1.148	104.52	52.26
POL5/TZ <sup>2</sup> [214]	d	2.9837		0.9572	0.5	varia	-0.42188	104.52	109.47
Seis-si <sub>2</sub> tios [215]	c/d	3.115 <sub>OO</sub> , 0.673 <sub>HH</sub>	0.715 <sub>OO</sub> , 0.115 <sub>HH</sub>	0.980	0.8892 <sub>L</sub> , 0.230 <sub>M</sub>	+0.477	-0.044 <sub>L</sub> , -0.866 <sub>M</sub>	108.00	111.00
QCT [216]	a	3.140	0.753	0.9614	-	+0.6064	-1.2128	104.067	-

---

Tabela A.1: Parâmetros para alguns modelos moleculares de água. <sup>1</sup> Valores médios; <sup>2</sup> Modelos polarizáveis; <sup>3</sup> uma carga de polarização  $q_{pol}(-8)$  é conectada por um salto ao sítio  $q_2$ ; <sup>4</sup> tem apenas um único centro de massa, interação de sítio ocorre com potencial tetraedricamente coordenado que regula a coordenação tetraédrica das moléculas vizinhas; <sup>5</sup> tem cargas sobre os pares de sítios isolados (L - “Lone” em inglês) como no modelo tipo **d** e o sítio de ponto-médio (M) como no modelo tipo **c**;

### A.3 Propriedades dos modelos de água

As propriedades físicas calculadas de alguns dos modelos de água são apresentados na Tabela (A.2).

Tabela A.2: Propriedades físicas calculadas para modelos computacionais de água. Todos os dados são a 25°C e 1 atm, exceto \* a 20°C e \*\* a 27°C.

Modelo	Momento de dipólo	Constante dielétrica	Difusão, $10^{-5}$ $\text{cm}^2/\text{s}$	Energia con-figuracional média, $\text{kJ mol}^{-1}$	Máximo na den-sidade, $^{\circ}\text{C}$	Coefficiente de ex-pansão, $10^{-4}^{\circ}\text{C}^{-1}$
SSD	2.35 [197]	72 [197]	2.13 [197]	-40.2 [197]	-13 [197]	-
SPC	2.27 [217]	65 [218]	3.85 [219]	-41.0 [218]	-45 [206]	7.3 [208]**
SPC/E	2.35 [199]	71 [199]	2.49 [219]	-41.5 [199]	-38 [220]	5.14 [201]
SPC/Fw	2.39 [201]	79.63 [201]	2.32 [201]	-	-	4.98 [201]
PPC	2.52 [199]	77 [199]	2.6 [199]	-43.2 [199]	+4 [221]	-
TIP3P	2.35 [202]	82 [199]	5.19 [219]	-41.1 [202]	-91 [206]	9.2 [202]
TIP3P/Fw	2.57 [201]	193 [201]	3.53 [201]	-	-	7.81 [201]
TIP4P	2.18[199, 202]	53 [199]	3.29 [219]	-41.8 [202]	-25 [202]	4.4 [202]
TIP4P-Ew	2.32 [203]	62.9 [203]	2.4 [203]	-46.5 [203]	+1 [203]	3.1 [203]
TIP4P-FQ	2.64 [204]	79 [204]	1.93 [204]	-41.4 [207]	+7 [204]	-
TIP4P/2005	2.305 [206]	60 [206]	2.08 [206]	-	+5 [206]	2.8 [206]
SWFLEX-AI	2.69 [207]	116 [207]	3.66 [207]	-41.7 [207]	-	-
COS/G3**	2.57 [208]	88 [208]	2.6 [208]	-41.1 [208]	-	7.0 [208]
COS/D	2.43 [209]	69.8 [209]	2.5 [209]	-41.8 [209]	-	-
GCPM	2.723 [210]	84.3 [210]	2.26 [210]	-44.8 [210]	-13 [210]	-
SWM4-NDP	2.461 [211]	79 [211]	2.33 [211]	-41.5 [211]	-	-
TIP5P	2.29 [202]	81.5 [202]	2.62 [219]	-41.3 [202]	+4 [202]	6.3 [202]
TIP5P-Ew	2.29 [194]	92 [194]	2.8 [194]	-	+8 [194]	4.9 [194]
TTM2-F	2.67 [213]	67.2 [213]	1.4 [213]	-45.1 [213]	-	-
POL5/TZ	2.712 [214]	98 [214]	1.81 [214]	-41.5 [214]	+25 [214]	-
Seis-sí $\frac{1}{2}$ tios*	1.89 [215]	33 [215]	-	-	+14 [215]	2.4 [215]
QCT**	1.85 [216]	-	1.5 [216]	-42.7 [216]	+10 [216]	3.5 [216]
Experimental	2.95	78.4	2.30	-41.5 [202]	+3.984	2.53

# Apêndice B

## Fundamentos do método da dinâmica molecular

Neste apêndice explicamos os métodos de simulação de dinâmica molecular usados neste trabalho.

A dinâmica molecular do equilíbrio é um método que nos permite calcular propriedades de um determinado sistema a partir da integração numérica das equações do movimento das partículas. Estas equações podem ser escritas segundo o formalismo Lagrangiano, Hamiltoniano ou então expressas diretamente como equações do movimento de Newton.

Na sua forma mais simples o método da dinâmica molecular envolve a escolha das condições iniciais de simulação, a escolha dos potenciais de interação entre as partículas, a escolha do ensemble, a escolha da técnica de integração numérica das equações do movimento, uma corrida de equilíbrio e validação da simulação, e uma corrida de produção:

**As condições iniciais** envolvem a atribuição de posições e velocidades iniciais às partículas do sistema num determinado arranjo espacial - frequentemente tridimensional - que depende da geometria da caixa de simulação (configuração inicial). A geometria mais utilizada, por ser uma das mais simples, é a cúbica, podendo, no entanto, utilizar-se outras, tais como a paralelepípedica ou a octaédrica truncada. Devido à sua simplicidade, opta-se muitas vezes por colocar as partículas numa rede cristalina e por gerar uma distribuição uniforme para as velocidades, uma vez que esta tende rapidamente para a distribuição de equilíbrio. Quando se efetua a simulação no ensemble micro-canônico (NVE), é comum utilizar-se a equação resultante do teorema da equipartição da energia para atribuir velocidades iniciais correspondentes a uma determinada temperatura instantânea desejada:

$$\frac{3}{2}NkT = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 \quad (\text{B.1})$$

em que  $N$  é o número de partículas,  $k$  é a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura,  $m_i$  e  $v_i$  a massa e a velocidade numérica da partícula  $i$ , respectivamente. É

também comum efetuar-se a atribuição das velocidades iniciais segundo a distribuição de Maxwell-Boltzmann. O momento total é controlado através da atribuição das velocidades iniciais das partículas e normalmente é nulo.

**A escolha dos potenciais** de interação entre as várias partículas do sistema é um passo essencial para a correta descrição do sistema em estudo. Os potenciais podem ser simples, descontínuos e idealizados, tal como o modelo de esferas rígidas ou o modelo primitivo para íons, contínuos e simples como o potencial de Lennard-Jones para gases raros ou mais complexos como o potencial entre íons ou entre moléculas. Nesta área poder-se dizer que existem potenciais para todos os gostos: desde os mais simples e adaptados à resolução analítica a potenciais muito complexos com inclusão de polarização de forma explícita, solúveis apenas numericamente e que requerem grande poder de calculo.

**Escolha do ensemble** deve ser efetuada de acordo com as propriedades que queremos comparar com os resultados experimentais e com as características do sistema em estudo. Embora as médias das propriedades obtidas nos vários ensembles sejam iguais, as propriedades de segunda ordem variam com o ensemble escolhido.

**Obtenção das forças** que atuam nas  $N$  partículas do sistema:

$$\mathbf{F}_i = - \sum_{j \neq i} \nabla_i U_{ij} \quad (\text{B.2})$$

em que  $\mathbf{F}_i$  é a força que atua na partícula  $i$ ,  $U_{ij}$  é o potencial estabelecido para a interação entre as partículas  $i$  e  $j$ .

**Integração das equações de movimento** para as  $N$  partículas do sistema. Um bom algoritmo tem que possuir várias características, sendo o número de vezes que as forças são calculadas, por passo temporal, um dos pontos mais importantes, visto que o calculo das forças é a parte mais pesada num programa de dinâmica molecular. Vários algoritmos existem para efetuar a integração numérica das equações do movimento,[108] sendo o algoritmo de Verlet bem como as suas variantes, os mais utilizados.

**Equilibrar os sistema** deixando-o evoluir durante um certo número de passos temporais. A forma usual de verificar se o sistema se encontra numa configuração de equilíbrio consiste em monitorar certas propriedades típicas do sistema, tais como sua energia total (cinética mais potencial - veja Fig. (B.1)). Quando se verificar que estas propriedades oscilam em torno de um valor médio, pode considerar-se o sistema equilibrado. No fim deste processo de equilibração pode-se verificar se várias propriedades termodinâmicas, estruturais ou dinâmicas do sistema em estudo são reproduzidas (densidade, entalpia e etc), aferindo-se deste modo a confiabilidade e qualidade da simulação.

**Produzir uma boa amostragem** do espaço de fase e conseqüentemente uma boa estatística das propriedades a calcular deixando o sistema evoluir durante um número de passos suficiente de forma a obter médias temporais de várias propriedades estáticas, dinâmicas e termodinâmicas tais como a energia potencial, pressão, volume, funções de distribuição radial, coeficientes de difusão, capacidades caloríficas, etc.

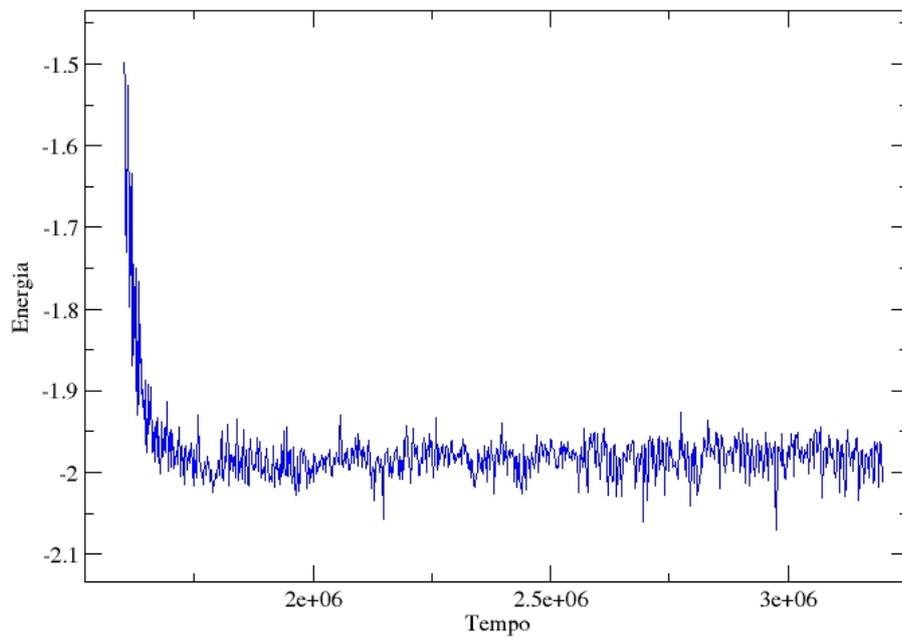


Figura B.1: Gráfico da Energia total (energia cinética mais energia potencial) do sistema numa caixa cúbica de simulação versus tempo de simulação. Como se pode ver, após um certo tempo, a energia oscila em torno de um valor médio. Com isso dizemos que o sistema está equilibrado

Alguns destes pontos serão abordados em maior detalhe.

## B.1 Interações moleculares

O poder e a qualidade de previsão das simulações computacionais depende, fundamentalmente, do potencial utilizado devendo este ser o mais elaborado possível e baseado em sólidos princípios teóricos. A energia potencial de um conjunto de  $N$  partículas numa dada configuração que interatuem segundo as leis da mecânica clássica, é dada por:

$$U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i < j}^N U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_{i < j < k}^N U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots + U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (\text{B.3})$$

em que o primeiro termo corresponde ao potencial de dois corpos e os termos seguintes ao potencial de três e mais corpos muito dependentes da orientação relativa das partículas. Normalmente só se considera o primeiro termo, sendo a energia configuracional calculada somando sobre um potencial efetivo de dois corpos (potencial de par). Este potencial diz-se efetivo porque, apesar de não ser o potencial real sentido pelas partículas, incorpora em média as interações típicas do sistema. Assim, a energia potencial fica reduzida a um potencial de par efetivo, que só depende da distância entre as partículas, isto é,

$$U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i < j}^N U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \sum_{i < j}^N U^{ef}(r_{ij}) \quad (\text{B.4})$$

em que  $r_{ij}$  é a distância entre as partículas  $i$  e  $j$ :  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ .

Desprezar o termo de três e mais corpos corresponde a dizer que as interações de vários corpos são pequenas de modo a poderem ser incorporadas num potencial efetivo.[222]

Um sistema pode ser descrito pelo seguinte Hamiltoniano:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} + U \quad (\text{B.5})$$

cujo primeiro termo corresponde à energia cinética das partículas e o segundo corresponde à energia configuracional referente as interações intermoleculares.

Para descrever as interações intermoleculares existem potenciais simples, descontínuos e idealizados tal como o modelo de esferas rígidas para a simulação de líquidos [223]:

$$U(r_{ij}) = \begin{cases} \infty & , r_{ij} < \sigma \\ 0 & , r_{ij} \geq \sigma \end{cases} \quad (\text{B.6})$$

em que  $\sigma$  é a menor distância de aproximação entre as esferas e  $r_{ij}$  é a distancia entre o centro das esferas  $i$  e  $j$ , ou o modelo primitivo para a descrição das interações entre íons [223]:

$$U(r_{ij}) = \begin{cases} \infty & , r_{ij} < R \\ \frac{z_i z_j}{r_{ij}} & , r_{ij} \geq R \end{cases} \quad (\text{B.7})$$

em que  $z_i$  é a carga do íon  $i$  e  $R$  faz aqui o papel de  $\sigma$  na Eq. (B.6), ou o potencial do poço quadrado:

$$U(r_{ij}) = \begin{cases} \infty & , r_{ij} < \sigma_1 \\ -\epsilon & , \sigma_1 \leq r_{ij} < \sigma_2 \\ 0 & , r_{ij} \geq \sigma_2 \end{cases} \quad (\text{B.8})$$

Para descrever as interações em sistemas moleculares assume-se normalmente que o potencial entre duas moléculas pode ser descrito como uma soma de interações entre cada par de centros de interação e que estas interações dependem apenas da distância que separa estes centros. Um modelo típico é o potencial efetivo de Lennard-Jones:

$$U(r_{ij}) = \sum_{i < j} 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (\text{B.9})$$

No potencial de Lennard-Jones, o primeiro termo descreve a repulsão a curtas distâncias e o segundo termo corresponde à contribuição dispersiva ( $U(\sigma) = 0$  e  $\epsilon$  corresponde ao mínimo de energia).

Um outro exemplo de potencial efetivo e aditivo aos pares, é uma generalização por Fumi e Tosi[224] do potencial originalmente devido a Huggins e Mayer e que é utilizado para simular sais fundidos (potencial de Born-Mayer-Huggins):

$$U_{BMH}(r_{ij}) = \sum_{i < j} b \exp(B\sigma_{ij} - r_{ij}) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} - \frac{D_{ij}}{r_{ij}^8} - \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (\text{B.10})$$

a exponencial corresponde ao termo repulsivo,  $C$  e  $D$  são os coeficientes dos termos dispersivos devido a interações dipolo-dipolo e dipolo-quadrupolo respectivamente e o último termo corresponde a interação eletrostática.

Apesar da sua utilização estar em desuso, por vezes as interações devidas a pontes de hidrogênio são descritas pelo seguinte potencial que é adicionado aos termos coulombianos e de van der Waals:

$$U(r_{ij}) = \sum_{i < j} \epsilon_{ij} \left[ 5 \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - 6 \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{10} \right]. \quad (\text{B.11})$$

## B.2 Integração das equações de movimento das partículas

O método da dinâmica molecular gera uma trajetória no espaço de fase, por integração numérica das equações do movimento das partículas do sistema. Como as equações do movimento das partículas são descritas segundo variáveis contínuas com operadores diferenciais, quando se utiliza um computador para integrá-las numericamente, existe um erro envolvido na transformação destas equações em variáveis discretas e operadores de diferenças finitas [108, 222]. Este erro pode no entanto ser tão pequeno quanto desejado; limitado apenas pela memória do computador utilizado e pela velocidade de cálculo.

Para a integração numérica de equações diferenciais, vários métodos existem. Na escolha do algoritmo, é preciso no entanto ter em atenção os seguintes fatores [108, 222]:

**Número de vezes que as forças são calculadas por passo temporal** - como a parte mais demorada do método da dinâmica molecular corresponde ao cálculo das forças, é muito importante que o algoritmo utilizado necessite apenas de um único cálculo das forças por passo temporal. Deste modo, os algoritmos do tipo Runge-Kutta não devem ser utilizados [225].

**Memória e requisitos computacionais** - é importante que o algoritmo não necessite de muita memória, isto é, não deve ser necessário guardar muita informação acerca das partículas (posições, velocidades, forças), nem deve ser demasiado complexo de modo a obter-se rapidamente o novo passo temporal. Passo de integração para obter uma boa amostragem do espaço fásico, o algoritmo utilizado deve permitir a utilização de um passo de integração grande, sem perder estabilidade.

**Leis de conservação** - no ensemble micro-canônico, por exemplo, o algoritmo utilizado deve conservar a energia e o momento. O algoritmo deve também ser reversível no tempo de forma a obedecer à condição de reversibilidade microscópica.

### B.2.1 Algoritmo de Verlet

Um dos métodos mais utilizados em dinâmica molecular para integrar as equações do movimento é o algoritmo de Verlet, que pode ser obtido por desenvolvimento em série de Taylor das coordenadas das partículas no tempo  $t$ :

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{\mathbf{F}(t)}{2m}\Delta t^2 + \frac{\Delta t^3}{3!}\ddot{\mathbf{r}} + O(\Delta t^4) \quad (\text{B.12})$$

$$\mathbf{r}(t - \Delta t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{\mathbf{F}(t)}{2m}\Delta t^2 - \frac{\Delta t^3}{3!}\ddot{\mathbf{r}} + O(\Delta t^4) \quad (\text{B.13})$$

e somando estas duas equações, obtemos a equação correspondente ao algoritmo de Verlet:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) + \frac{\mathbf{F}(t)}{m}\Delta t^2 + O(\Delta t^4) \quad (\text{B.14})$$

Como neste algoritmo a velocidade das partículas não é utilizada para calcular as posições a  $(t + \Delta t)$ , estas podem ser obtidas subtraindo à Eq. (B.12) a Eq. (B.13):

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} + O(\Delta t^2) \quad (\text{B.15})$$

É de salientar que o erro no cálculo das velocidades é superior ao erro no calculo das posições.

Este algoritmo apesar de apresentar um conjunto de propriedades que lhe conferem certas vantagens, apresenta também alguns problemas. O fato de se somarem na Eq. (B.14) termos com precisões diferentes, pode conduzir a problemas de precisão numérica. Por outro lado, este algoritmo é de difícil aplicação a sistemas com temperatura constante (vide secção 3.5.1), pressão constante (vide secção 3.5.2) ou cálculos de dinâmica molecular longe do equilíbrio.

### B.2.2 Versão “leapfrog” do algoritmo de Verlet

Um outro algoritmo também muito utilizado é a versão *leapfrog* do algoritmo de Verlet. Neste algoritmo, as velocidades são calculadas a metade de  $\Delta t$  e são utilizadas para calcular as novas posições. Para obter este algoritmo partindo do algoritmo de Verlet, tomam-se as velocidades a metade de  $\Delta t$  [108, 222]:

$$\mathbf{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \equiv \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t)}{\Delta t} \quad (\text{B.16})$$

e

$$\mathbf{v}\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) \equiv \frac{\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{\Delta t} \quad (\text{B.17})$$

utilizando a Eq. (B.12) truncada para além do termo em  $\Delta t^2$ , obtemos:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)\Delta t \quad (\text{B.18})$$

sendo a expressão para o calculo das velocidades a  $(t + \frac{\Delta t}{2})$ :

$$\mathbf{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \mathbf{v}\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{\mathbf{F}(t)}{m}\Delta t. \quad (\text{B.19})$$

### B.2.3 “Velocity” Verlet

Neste algoritmo, para além das posições, utilizam-se as velocidades e as acelerações (ou forças) das partículas a tempo  $t$  para calcular as posições [108, 222]:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{\mathbf{F}(t)}{2m}\Delta t^2 + O(\Delta t^3) \quad (\text{B.20})$$

e para calcular as velocidades a tempo  $(t + \Delta t)$ :

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \left[ \frac{\mathbf{F}(t) + \mathbf{F}(t + \Delta t)}{2m} \right] \Delta t + O(\Delta t^3) \quad (\text{B.21})$$

Neste algoritmo, as posições a tempo  $(t + \Delta t)$  são calculadas a partir das posições, velocidades e forças a tempo  $t$  através da Eq. (B.20). Com o conhecimento das posições a tempo  $(t + \Delta t)$ , as forças a tempo  $(t + \Delta t)$  podem ser calculadas de forma a serem utilizadas no cálculo das velocidades a tempo  $(t + \Delta t)$  através da Eq. (B.21).

## B.3 Dinâmica molecular noutros ensembles

As primeiras simulações por dinâmica molecular eram conduzidas sob condições de energia constante, no ensemble micro-canônico (NVE). No entanto, normalmente estamos interessados em realizar experiências a temperatura constante, no ensemble canônico (NVT), ou a pressão constante, no ensemble isotérmico-isobárico (NPT) uma vez que a temperatura é a variável mais fácil de controlar experimentalmente e normalmente as experiências laboratoriais são conduzidas a pressão constante. Por outro lado, verifica-se também que em certos sistemas, nomeadamente os que contêm interfaces, a imposição de um volume constante não é adequado.

### B.3.1 Dinâmica molecular a temperatura constante

Quando se integram as equações do movimento de Newton, a energia e o momento são conservados. No entanto, mesmo quando efetuamos simulações no ensemble micro-canônico (NVE), é muitas vezes desejável levar o sistema à temperatura ambiente e fixar nesse ponto a energia. Procedem-se normalmente a escalamentos da velocidade das partículas durante o período de equilíbrio de forma a obter uma temperatura média próxima da desejada (Eq. (B.1)). No entanto, este método é bastante rude e novas técnicas foram desenvolvidas.

Os métodos atualmente existentes para realizar dinâmica molecular no ensemble canônico (NVT) podem ser divididos em três categorias. Estas diferentes categorias distinguem-se quanto à forma pela qual estes sistemas se encontram em contato com o reservatório de calor:

**O método do sistema estendido** introduz nas equações do movimento um grau de liberdade adicional correspondente ao reservatório de calor. Este método, inicialmente desenvolvido por Nosé foi mais tarde revisto por Hoover utilizando uma formulação mais simples, sendo atualmente conhecido por termostato de Nosé-Hoover.

**O método do constrangimento** altera o Lagrangiano do sistema impondo um constrangimento adicional, de forma a que a energia cinética total seja mantida constante.

**O método estocástico** altera as velocidades de cada partícula através de

choques estocásticos (aleatórios), sendo o tempo entre as várias colisões o parâmetro de acoplamento com o reservatório de calor

No nosso trabalho, utilizamos basicamente o método do sistema estendido, portanto, falaremos um pouco mais a respeito.

### Método do sistema estendido

O método do sistema estendido que falaremos agora incorpora já a simplificação por Hoover [112] das equações originais de Nosé [226]. Neste método, o reservatório de calor é substituído por apenas um grau de liberdade, sendo o contato térmico entre o sistema e o reservatório efetuado através do controle das velocidades das partículas por uma variável adicional  $s$ :

$$\mathbf{p}'_i = \frac{\mathbf{p}_i}{s} \quad (\text{B.22})$$

em que  $\mathbf{p}_i$  é o momento real da partícula e  $\mathbf{p}'_i$  o momento escalado. As equações do movimento das partículas vêm alteradas da seguinte forma [108, 222]:

$$\dot{\mathbf{q}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \quad (i = 1, \dots, N) \quad (\text{B.23})$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \frac{\partial \mathbf{U}}{\partial \mathbf{q}_i} - \zeta \mathbf{p}_i \quad (i = 1, \dots, N) \quad (\text{B.24})$$

em que  $\zeta$  é uma variável dinâmica do sistema, cuja evolução temporal é governada por:

$$\frac{1}{2} Q \dot{\zeta} = \sum_i^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} - \frac{g}{2} kT \quad (\text{B.25})$$

em que  $Q$  funciona como uma massa inercial associada a  $s$ , determinando a velocidade de resposta do reservatório às mudanças de temperatura do sistema e  $g$  é o número de graus de liberdade ( $g = 3N$  para sistemas atômicos). O primeiro termo no lado direito da Eq. (B.25) corresponde ao valor instantâneo da energia cinética enquanto que o segundo termo corresponde ao seu valor médio (vide Eq. (B.29)).

O balanço entre a energia cinética instantânea do sistema e o seu valor médio é a a força que governa as mudanças na variável  $\zeta$ . É devido a este fato que esta técnica é também conhecida como uma técnica por *feedback* ou retro-ação. Quando a energia cinética instantânea é maior que o seu valor médio, a derivada de  $\zeta$  em relação ao tempo é positiva e  $\zeta$  aumenta tornando-se positivo sendo neste caso equivalente a uma força de fricção que diminui a velocidade entre as partículas e conseqüentemente a energia cinética. Quando a energia cinética instantânea é inferior ao seu valor médio, o mecanismo atua em sentido oposto através da diminuição de  $\zeta$  e uma vez negativo, o sistema é aquecido. Assim, garante-se que o valor médio da energia cinética flutue em redor do valor médio dado pelo teorema da equipartição da energia (seção posterior).

A variável  $s$  correspondente ao grau de liberdade adicional do banho e tem a

forma logarítmica que é a inversa da função esperada para uma distribuição canônica:

$$\frac{d \ln s}{dt} = \zeta \quad (\text{B.26})$$

A noção de sistema estendido é bem patente na equação que descreve a energia total deste sistema:

$$H = \sum_i^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + U(\mathbf{q}_i) + \frac{1}{2}Q\zeta^2 + gkT \ln s \quad (\text{B.27})$$

uma vez que esta equação é composta por dois termos que correspondem a um sistema micro-canônico e mais dois termos que correspondem ao reservatório. Esta energia é uma quantidade conservada, permitindo uma verificação de erros bem como aferir a qualidade da simulação.

Este método permite obter a distribuição canônica no espaço dos momentos e no das posições. Assim, se efetuarmos simulações utilizando este método, verificamos que as médias de equilíbrio obtidas são as de um sistema canônico à temperatura  $T$ .

O parâmetro  $Q$  controla o fluxo energético entre o sistema físico e o reservatório. O seu valor é determinado empiricamente e apesar de não afetar os valores finais de equilíbrio pode afetar a sua fabilidade. Para pequenas variações de  $s$ , o período característico das flutuações é [108, 222]:

$$\tau_s = 2\pi \sqrt{\frac{Q}{2gkT}} \quad (\text{B.28})$$

devendo a simulação conter vários destes períodos de forma a que estas flutuações não influenciem o resultado. Para um valor grande de  $Q$ , é necessário um número elevado de passos para se obterem médias confiáveis. O método mais econômico corresponde a fixar a oscilação de  $s$  no valor de uma frequência típica do sistema em estudo.

## B.4 Cálculo de propriedades térmicas, estruturais e dinâmicas

O cálculo da temperatura média pode ser obtido com base no teorema generalizado da equipartição da energia [227], que para o caso particular de um sistema descrito por um Hamiltoniano com uma componente quadrática no momento é [108, 222]:

$$\left\langle \sum_{i=1}^N \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m_i} \right\rangle = \langle K \rangle = \frac{3}{2}NkT \quad (\text{B.29})$$

Em mecânica clássica a soma  $\sum \mathbf{q}_i \dot{\mathbf{p}}_i$ , isto é, a soma do produto entre o termo  $i$  da posição generalizada e o termo  $i$  da força generalizada, é designada por virial [228]. Assim, a seguinte equação é normalmente designada pelo teorema do virial:

$$\langle W \rangle = \frac{1}{3} \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{q}_i \dot{\mathbf{p}}_i \right\rangle = -NkT \quad (\text{B.30})$$

podendo-se provar esta igualdade partindo do teorema da equipartição da energia. Como as forças externas estão relacionadas com a pressão do sistema:

$$\frac{1}{3} \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{q}_i \dot{\mathbf{p}}_i \right\rangle = -\langle p \rangle V \quad (\text{B.31})$$

podemos escrever a pressão em função do virial [105, 108, 222]:

$$\langle p \rangle = \frac{1}{V} [NkT + \langle W \rangle] \quad (\text{B.32})$$

Os fluidos, por possuírem uma estrutura local, são melhor caracterizados recorrendo a funções de distribuição. Para o ensemble canônico, estas funções são definidas da seguinte forma [105, 108, 222]:

$$g^n(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{V^n N!}{N^n (N-n)! Z_{NVT}} \int \exp(-\beta U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)) d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N \quad (\text{B.33})$$

em que  $Z_{NVT}$  é a função de partição para o ensemble canônico. As funções de distribuição de pares  $g^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ , normalmente com notação abreviada para  $g(r)$  em que  $r$  é a distância entre as partículas  $\mathbf{r}_1$  e  $\mathbf{r}_2$ , tem uma particular importância uma vez que podem ser comparadas com resultados experimentais de difração de elétrons ou de neutrons e porque permitem o cálculo de qualquer propriedade termodinâmica de par, tal como a energia ou a pressão. Na simulação ela é útil para definir qual estado o sistema se encontra (sólido, líquido ou gasoso - veja a Fig. (B.2)). Também podemos saber se há competição entre as escalas de um dado potencial (veja cap. 2).

Assim, sendo  $\rho$  a densidade,  $\rho g(r) dr$  é a probabilidade de encontrar uma segunda partícula à distância  $dr$  da primeira, ou seja, para cada partícula no fluido existem  $4\pi r^2 \rho g(r) dr$  partículas vizinhas numa coroa esférica de raio  $r$  e espessura  $dr$ . Esta probabilidade não está normalizada, de tal forma que por integração obtemos o número de partículas:

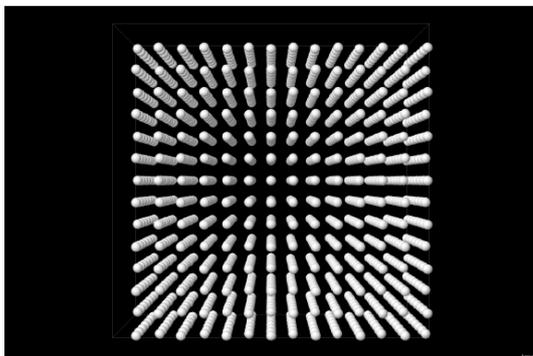
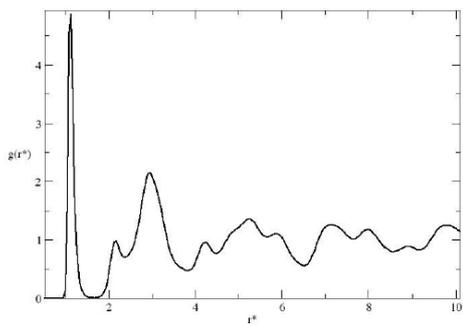
$$\int_0^\infty 4\pi r^2 \rho g(r) dr = N - 1 \approx N \quad (\text{B.34})$$

Nas simulações computacionais, para o cálculo da função de distribuição radial, utiliza-se a seguinte relação [108, 222]:

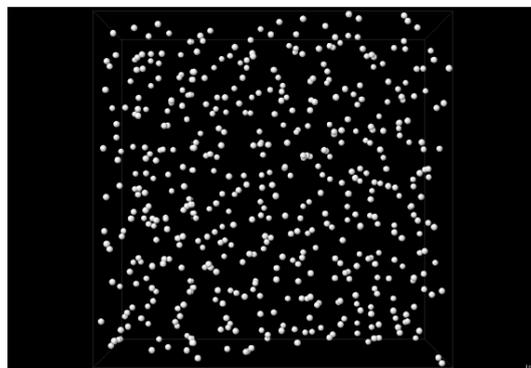
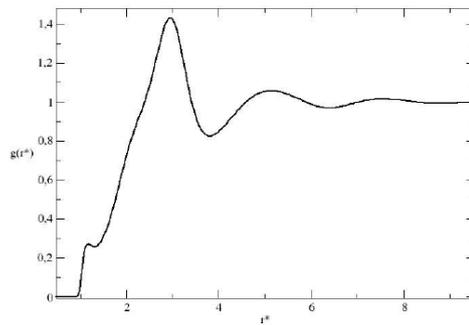
$$g(r) = \frac{V}{4\pi r^2 N} \frac{dN(r)}{dr} \quad (\text{B.35})$$

em que  $N(r)$  é o número de partículas à distância  $r$ .

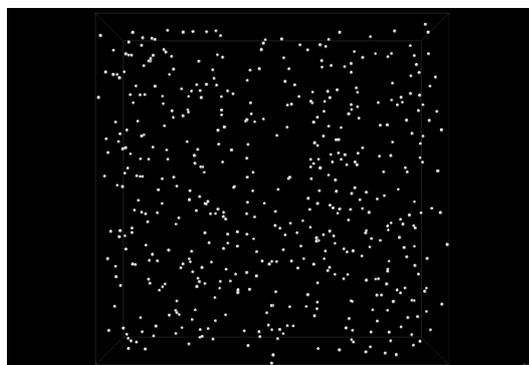
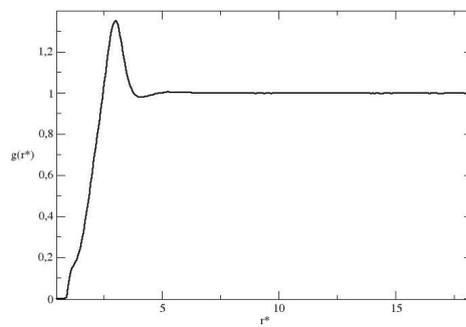
Uma das propriedades dinâmicas de um sistema que podem ser estudadas é o



(a) Sólido



(b) Líquido



(c) Gasoso

Figura B.2: Forma característica da função de distribuição radial  $g(r)$  para cada estado do sistema

coeficiente de difusão  $D$  que é definido através de uma relação integral de Green-Kubo [105, 108, 222]:

$$D = \frac{1}{d} \int_0^\infty \langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(t) \rangle dt \quad (\text{B.36})$$

onde  $d$  é a dimensionalidade do sistema e  $\mathbf{v}(t)$  corresponde à velocidade da partícula no tempo  $t$ . A relação de Einstein, válida para períodos de tempo longos em que o comportamento da partícula é difusiva, vem definida do seguinte modo:

$$\langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle = 2dDt \quad (\text{B.37})$$

pelo que o coeficiente de difusão é dado por:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2dt} \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle \quad (\text{B.38})$$

## B.5 Condições de fronteira

Os sistemas macroscópicos normalmente manipulados em laboratório contém da ordem das  $10^{24}$  partículas, enquanto que os sistemas simulados por computador contém normalmente  $10^2 - 10^6$  partículas. Num sistema pequeno, o número relativo de partículas na superfície do sistema é muito maior do que para um sistema macroscópico. Por exemplo, a interface líquido/vapor para a água a condições de pressão e temperatura normais estende-se por cerca de  $5\text{Å}$  (2 diâmetros moleculares), de tal forma que para um cluster (agregado) de mil moléculas de água com um raio de cerca de  $20\text{Å}$ , só cerca de 40% das moléculas se encontram a uma distância superior a  $5\text{Å}$  da superfície [229]. Devido a esta grande diferença, quando se quer simular sistemas macroscópicos, é necessário ter o cuidado de eliminar os efeitos devidos à superfície.

Para evitar os efeitos de superfície, utilizam-se condições de fronteira periódicas [108, 222] em que o sistema é replicado de forma exata no espaço, formando uma rede infinita de cópias, não havendo paredes nem moléculas à superfície. Nestas condições, não só as posições mas também os movimentos são replicados pelas imagens, isto é, qualquer partícula que atravessa a fronteira de uma das cópias volta a entrar nesta mesma cópia pelo lado oposto com a mesma velocidade, veja a Fig. (B.3).

Estas condições de fronteira periódica ajudam a eliminar os problemas de superfície, mas é preciso ter em atenção que também podem introduzir outro tipo de artifícios. Os eventuais efeitos devidos à introdução deste tipo de condições de fronteira, dependem do tamanho do sistema, do tipo de forças existentes entre as partículas e das propriedades que queremos calcular. De forma a garantir que os efeitos devido à periodicidade do sistema sejam mínimos, devemos ter em conta que o comprimento do menor lado da caixa de simulação dever ser superior à distância a partir da qual as partículas do sistema deixam de possuir correlação espacial. Assim, para um fluido de Lennard-Jones corresponde à utilização de mais do que 100 partículas ou pelo menos

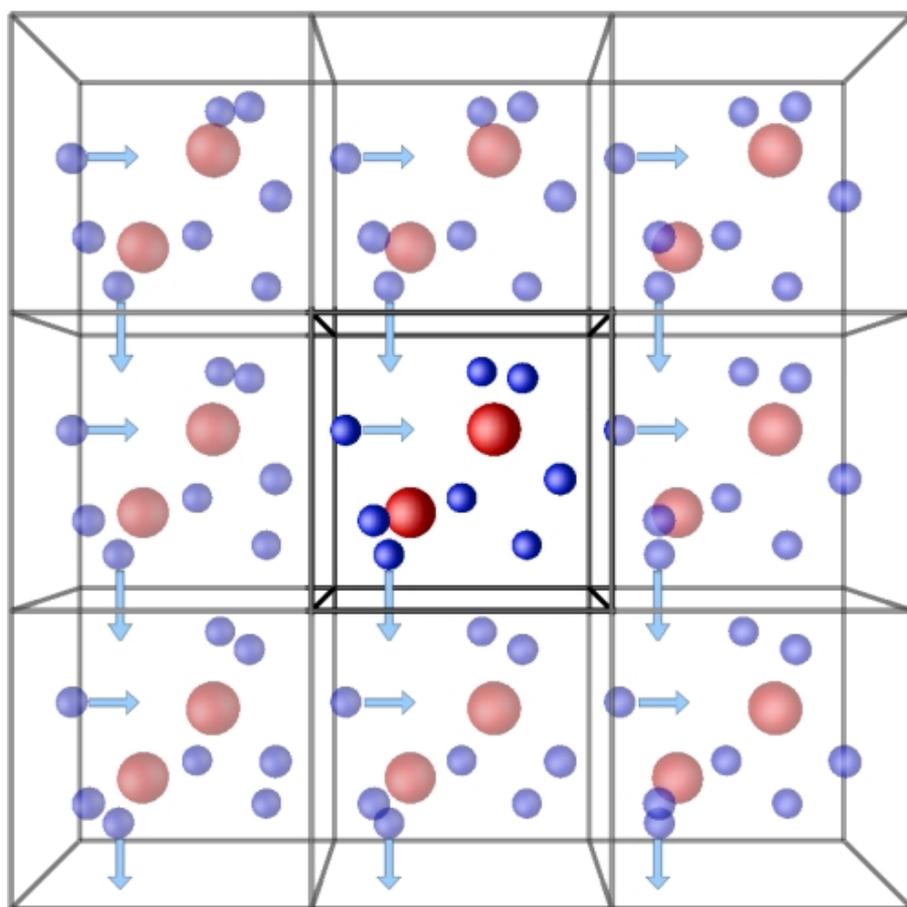


Figura B.3: Na figura temos ilustrado o princípio da condição de contorno periódica: uma partícula que sai da caixa de simulação por um lado é reintroduzida na caixa pelo lado oposto (em 3 dimensões do espaço).

$6\sigma$  de lado, num sistema cúbico.

As condições de fronteira periódicas de simetria cúbica são muito utilizadas devido à sua simplicidade geométrica e de implementação. No entanto, outras simetrias tem também sido utilizadas, nomeadamente o dodecaedro rômico ou o octaedro truncado [222]. Estas duas simetrias são mais próximas de uma esfera do que a cúbica e para a mesma densidade numérica, a distância entre as imagens é maior do que a cúbica, o que melhora o cálculo de funções de distribuição e factores estruturais para sistemas pequenos. Para a simulação de interfaces, utilizam-se normalmente condições de fronteira periódicas paralelepédicas em que o eixo normal à interface corresponde ao lado maior da caixa de simulação.

# Apêndice C

## Unidades reduzidas

Para sistemas que consistem apenas de um tipo de molécula (tal como o nosso), é possível considerarmos a massa da molécula como uma unidade fundamental, ou seja, fazemos  $m_i = 1$ . Uma consequência disso é que o momento da partícula  $\mathbf{p}_i$  e a velocidade  $\mathbf{v}_i$  se tornam numericamente idênticos. O mesmo acontece com a força  $\mathbf{F}_i$  e a aceleração  $\mathbf{a}_i$ . Se as moléculas interagem através de um potencial de pares, elas são completamente especificadas por poucos parâmetros, tal como  $\epsilon$  e  $\sigma$ . Consequentemente unidades fundamentais como energia, comprimento e etc podem ser definidas. Destas definições, unidades de outras quantidades também poderão ser definidas. Em particular, a pressão e temperatura é definida respectivamente como:

$$P = \frac{\epsilon}{\sigma^3} P^*, \quad (\text{C.1a})$$

$$T = \frac{\epsilon}{k_B} T^*. \quad (\text{C.1b})$$

Sendo  $\sigma$  a distância mínima entre as moléculas, e  $\epsilon$  a energia de ligação entre duas moléculas mais próximas, ou seja,  $\epsilon = U(r = \sigma)$ . Para cada tipo de molécula temos um  $\sigma$  e  $\epsilon$  característico. Para o Hélio, Neônio, Argônio, Kriptônio e Xenônio, por exemplo, que pode ser simulado pelo potencial de Lennard-Jones temos os seguintes valores dado na Tabela (C.1)

Tabela C.1: Valores típicos de  $\sigma$  e  $U(r = \sigma)/k_B$  para o potencial Lennard-Jones para gases de átomos raros [230]

	He-He	Ne-Ne	Ar-Ar	Kr-Kr	Xe-Xe
$\sigma(\text{\AA})$	2.556	2.749	3.405	3.60	4.10
$U(r = \sigma)/k_B(K)$	10.22	35.60	119.8	171.0	221.0

Podemos ajustar os parâmetros para que a região de anomalia do nosso modelo coincida com a região de anomalia da água real. Para isso, basta recorrermos as Eqs. (C.1). Dessas relações temos que:

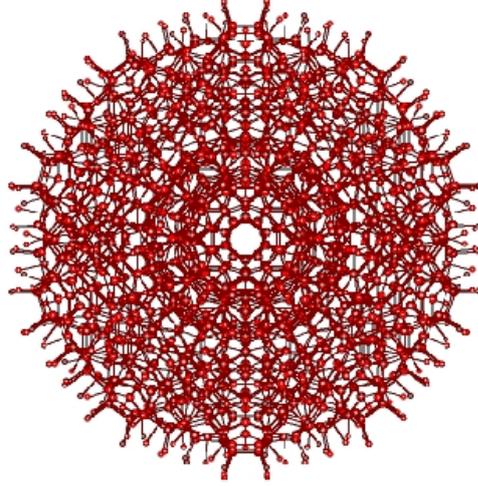


Figura C.1: Cluster com treze icosaedros de água mostrando a capacidade de múltiplas estruturas formarem uma única estrutura (mosaico) [231].

$$\epsilon = k_B \frac{T_{Real}}{T^*}, \quad (C.2a)$$

$$\sigma^3 = \epsilon \frac{P^*}{P_{Real}}. \quad (C.2b)$$

Como exemplo usemos o potencial caso A ( $b = 0$ ). Escolhemos, no diagrama de fases pressão versus temperatura, um ponto onde a anomalia na densidade está marcadamente presente, ou seja,  $P^* = 0.68$  e  $T^* = 0.25$ , e associamos à uma pressão e temperatura onde a anomalia na densidade da água real também está presente, nesse caso  $P_{Real} = 1atm = 101325Pa$  e  $T_{Real} = 4^\circ C = 277K$ . Das Eqs. (C.2) teremos então que  $\epsilon = 1.529 \times 10^{-20} J/K = 2.2 Kcal/mol$  e  $\sigma = 50 \text{Å}$ .

Com isso podemos aproximar nosso potencial em termos realísticos. De forma efetiva, temos então que cada partícula do caso A do nosso modelo representa aproximadamente um cluster icosaédrico de água (similar ao da Fig. (C.1))[231] de diâmetro  $\sigma = 50 \text{Å}$  com energia de ligação  $\epsilon = 2.2 Kcal/mol$ . O diagrama de fases passa ter a escala mostrada na Fig. (C.2). Para uma comparação, é mostrada na Fig. (C.3) o diagrama de fases pressão versus temperatura do modelo SPC/E e dos dados experimentais de água.

A utilização de unidades reduzidas evita possíveis erros de se realizar simulações essencialmente duplicadas. Existem também vantagens técnicas no uso de unidades reduzidas, pois as propriedades do sistema tais como energia, força e etc poderão ser calculadas por qualquer programa de computador equivalente. Contudo, se os parâmetros, tais como  $\sigma$  e  $\epsilon$ , forem dados em uma unidade específica, o programa se tornará único pois a energia, força e etc serão calculadas a partir da unidade estabelecida.

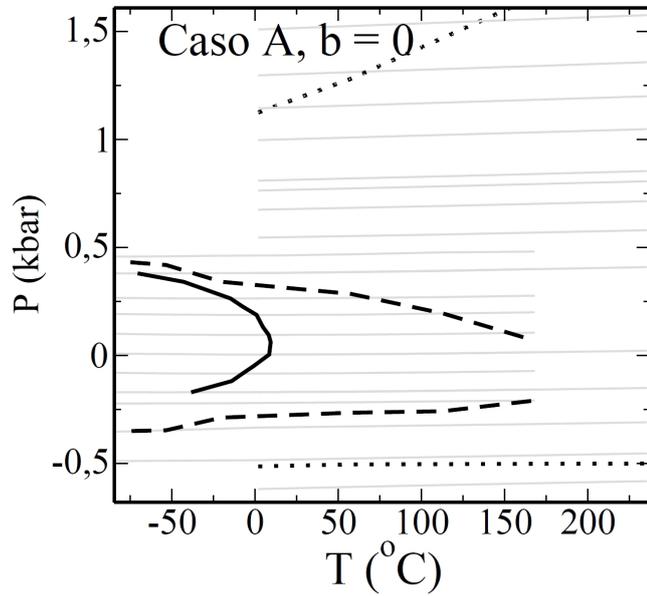


Figura C.2: Diagrama de fases pressão versus temperatura para o caso A do nosso modelo em unidades reais reescalado para a região de anomalia da água real.

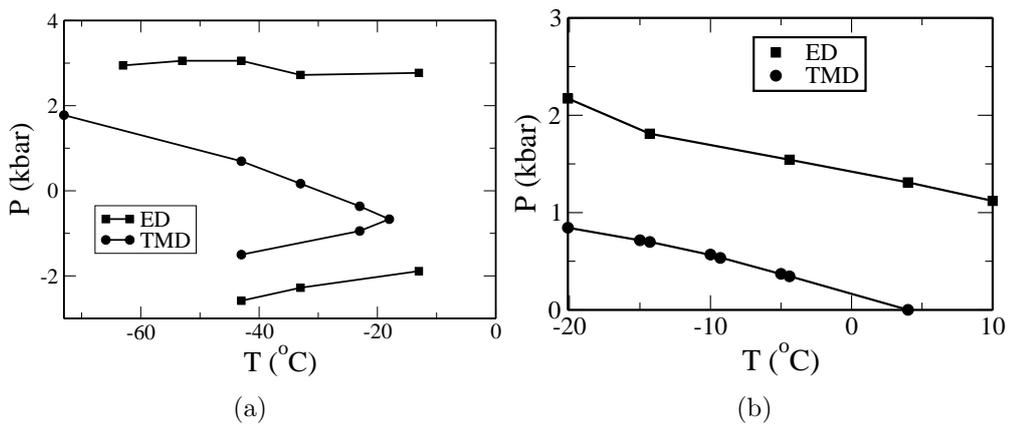


Figura C.3: Região de anomalia na densidade e difusão do modelo SPC/E (a) e dados experimentais (b).

# Referências Bibliográficas

- [1] De Hare and C. M Sorensen. Densities Of Supercooled H<sub>2</sub>O And D<sub>2</sub>O In 25- $\mu$  Glass-Capillaries. *Journal Of Chemical Physics*, 84(9):5085–5089, May 1 1986.
- [2] F. Franks. *Water: A Matrix For Life*. Cambridge, 2nd edition, 2000.
- [3] P. Ball. *Life'S Matrix: A Biography Of Water*. New York, 2nd edition, 2000.
- [4] P. G. Debenedetti and H. E. Stanley. *Phys. Today*, 56:40, 2000.
- [5] D. Eisenberg and W. Kauzmann. *The Structure And Properties Of Water*. Oxford, 1969.
- [6] L. Pauling. *General Chemistry*. New York:, 1970.
- [7] I. Saika-Voivod, F. Sciortino, and P. H. Poole. Computer simulations of liquid silica: Equation of state and liquid-liquid phase transition. *Physical Review E*, 63(1), 2001.
- [8] Pavlo Maksyutenko, Thomas R Rizzo, and Oleg V Boyarkin. A direct measurement of the dissociation energy of water. *J Chem Phys*, 125(18):181101, Nov 2006.
- [9] S.J. Suresh and V.M Naik. Hydrogen Bond Thermodynamic Properties Of Water From Dielectric Constant Data. *Journal Of Chemical Physics*, 113(21):9727–9732, Dec 1 2000.
- [10] M Henry. Nonempirical Quantification Of Molecular Interactions In Supramolecular Assemblies. *Chemphyschem*, 3(7):561–569, Jul 2 2002.
- [11] Philip Ball. Water: Water—an enduring mystery. *Nature*, 452(7185):291–292, Mar 2008.
- [12] R. Waler. *Essays Of Natural Experiments*. Jonhson Reprint, New York, 1964.
- [13] H. E. Stanley K. Stokely, M. G. Mazza and G. Franzese. Effect of hydrogen bond cooperativity on the behavior of water. *Cond-Mat*, 2008.
- [14] J. S. Kell. *J. Chem. Eng.*, 20:97, 1975.

- [15] Pradeep Kumar, Giancarlo Franzese, and H. Eugene Stanley. Dynamics And Thermodynamics Of Water. *Journal Of Physics-Condensed Matter*, 20(24), Jun 18 2008.
- [16] P.H. Poole, I. Saika-Voivod, and F. Sciortino. Density Minimum And Liquid-Liquid Phase Transition. *Journal Of Physics-Condensed Matter*, 17(43):L431–L437, Nov 2 2005.
- [17] F. Mallamace, M. Broccio, C. Corsaro, A. Faraone, U. Wanderlingh, L. Liu, C-Y. Mou, and S. H. Chen. The fragile-to-strong dynamic crossover transition in confined water: Nuclear magnetic resonance results. *J Chem Phys*, 124(16):161102, Apr 2006.
- [18] Dazhi Liu, Yang Zhang, Chia-Cheng Chen, Chung-Yuan Mou, Peter H. Poole, and Sow-Hsin Chen. Observation Of The Density Minimum In Deeply Supercooled Confined Water. *Proceedings Of The National Academy Of Sciences Of The United States Of America*, 104(23):9570–9574, Jun 5 2007.
- [19] Lide Dr. *Handbook Of Chemistry And Physics*. Crc, 2007.
- [20] H.E. Stanley. Polychromatic Correlated-Site Percolation Problem With Possible Relevance To The Unusual Behavior Of Supercooled H<sub>2</sub>O And D<sub>2</sub>O. *Journal Of Physics A-Mathematical And General*, 12(12):L329–L337, 1979.
- [21] K. Huang. *Introduction To Statistical Physics*. London, 2001.
- [22] C.A. Angell, J. Shuppert, and J.C. Tucker. Anomalous Properties Of Supercooled Water - Heat-Capacity, Expansivity, And Proton Magnetic-Resonance Chemical-Shift From 0 To -38 Degrees. *Journal Of Physical Chemistry*, 77(26):3092–3099, 1973.
- [23] E. Tombari, C. Ferrari, and G. Salvetti. Heat Capacity Anomaly In A Large Sample Of Supercooled Water. *Chemical Physics Letters*, 300(5-6):749–751, Feb 12 1999.
- [24] P.G. Debenedetti. Supercooled And Glassy Water. *Journal Of Physics-Condensed Matter*, 15(45):R1669–R1726, Nov 19 2003.
- [25] C.A. Angell, M. Oguni, and W.J. Sichina. Heat-Capacity Of Water At Extremes Of Supercooling And Superheating. *Journal Of Physical Chemistry*, 86(6):998–1002, 1982.
- [26] Debenedetti P G. *Metastable Liquids. Concepts And Principles*. Princeton University Press, Princeton, Nj, 1996.
- [27] H Kanno and C.A. Angell. Water - Anomalous Compressibilities To 1.9-Kbar And Correlation With Supercooling Limits. *Journal Of Chemical Physics*, 70(9):4008–4016, 1979.

- [28] H Thurn and J Ruska. Change Of Bonding System In Liquid Sexte1-X Alloys As Shown By Density-Measurements. *Journal Of Non-Crystalline Solids*, 22(2):331–343, 1976.
- [29] *Periodic Table Of The Elements*, page [Http://Periodic.Lanl.Gov/Default.Htm](http://Periodic.Lanl.Gov/Default.Htm), 2007.
- [30] Sj Kennedy and Jc Wheeler. On The Density Anomaly In Sulfur At The Polymerization Transition. *Journal Of Chemical Physics*, 78(3):1523–1527, 1983.
- [31] Ge Sauer and Lb Borst. Lambda Transition In Liquid Sulfur. *Science*, 158(3808):1567–&, 1967.
- [32] Y Tsuchiya. The Anomalous Negative Thermal-Expansion And The Compressibility Maximum Of Molten Ge-Te Alloys. *Journal Of The Physical Society Of Japan*, 60(1):227–234, Jan 1991.
- [33] C.A. Angell, R.D. Bressel, M. Hemmati, E.J. Sare, and J.C. Tucker. Water And Its Anomalies In Perspective: Tetrahedral Liquids With And Without Liquid-Liquid Phase Transitions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2(8):1559–1566, 2000.
- [34] Ruchi Sharma, Somendra Nath Chakraborty, and Charusita Chakravarty. Entropy, Diffusivity, And Structural Order In Liquids With Waterlike Anomalies. *Journal Of Chemical Physics*, 125(20), Nov 28 2006.
- [35] Ms Shell, P.G. Debenedetti, and A.Z. Panagiotopoulos. Molecular Structural Order And Anomalies In Liquid Silica. *Physical Review E*, 66(1, Part 1), Jul 2002.
- [36] P.H. Poole, M. Hemmati, and C.A. Angell. Comparison Of Thermodynamic Properties Of Simulated Liquid Silica And Water. *Physical Review Letters*, 79(12):2281–2284, Sep 22 1997.
- [37] P. G. Debenedetti. Supercooled and glassy water. *Journal Of Physics-Condensed Matter*, 15:R1669–R1726, 2003.
- [38] R. Ludwig. Water: From clusters to the bulk. *Angewandte Chemie-International Edition*, 40(10):1808–1827, 2001.
- [39] H. E. Stanley, M. C. Barbosa, S. Mossa, P. A. Netz, F. Sciortino, F. W. Starr, and M. Yamada. Statistical physics and liquid water at negative pressures. *Physica A-Statistical Mechanics And Its Applications*, 315(1-2):281–289, 2002.
- [40] C. A. Angell, E. D. Finch, L. A. Woolf, and P. Bach. Spin-echo diffusion-coefficients of water to 2380-bar and -20degreesc. *Journal Of Chemical Physics*, 65(8):3063–3074, 1976.

- [41] P. A. Netz, F. W. Starr, H. E. Stanley, and M. C. Barbosa. Static and dynamic properties of stretched water. *Journal Of Chemical Physics*, 115(1):344–348, 2001.
- [42] M. S. Shell, P. G. Debenedetti, and A. Z. Panagiotopoulos. Molecular structural order and anomalies in liquid silica. *Physical Review E*, 66(1), 2002.
- [43] M. Scott Shell, Pablo G. Debenedetti, and Athanassios Z. Panagiotopoulos. Generalization of the wang-landau method for off-lattice simulations. *Phys Rev E Stat Nonlin Soft Matter Phys*, 66(5 Pt 2):056703, Nov 2002.
- [44] J. R. Errington and P. G. Debenedetti. Relationship between structural order and the anomalies of liquid water. *Nature*, 409(6818):318–321, 2001.
- [45] P. H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann, and H. E. Stanley. Phase-behavior of metastable water. *Nature*, 360(6402):324–328, 1992.
- [46] P. H. Poole, U. Essmann, F. Sciortino, and H. E. Stanley. Phase-diagram for amorphous solid water. *Physical Review E*, 48(6):4605–4610, 1993.
- [47] F. Sciortino, P. H. Poole, U. Essmann, and H. E. Stanley. Line of compressibility maxima in the phase diagram of supercooled water. *Physical Review E*, 55(1):727–737, 1997.
- [48] S. Harrington, R. Zhang, P. H. Poole, F. Sciortino, and H. E. Stanley. Liquid-liquid phase transition: Evidence from simulations. *Physical Review Letters*, 78(12):2409–2412, 1997.
- [49] L. Xu, P. Kumar, S.V. Buldyrev, S.H. Chen, P.H. Poole, F. Sciortino, and H.E. Stanley. Relation Between The Widom Line And The Dynamic Crossover In Systems With A Liquid-Liquid Phase Transition. *Proceedings Of The National Academy Of Sciences Of The United States Of America*, 102(46):16558–16562, Nov 15 2005.
- [50] S. H. Chen, L. Liu, E. Fratini, Piero Baglioni, A. Faraone, and E. Mamontov. Observation Of Fragile-To-Strong Dynamic Crossover In Protein Hydration Water. *Proceedings Of The National Academy Of Sciences Of The United States Of America*, 103(24):9012–9016, Jun 13 2006.
- [51] Pradeep Kumar, S. V. Buldyrev, S. R. Becker, P. H. Poole, F. W. Starr, and H. E. Stanley. Relation Between The Widom Line And The Breakdown Of The Stokes-Einstein Relation In Supercooled Water. *Proceedings Of The National Academy Of Sciences Of The United States Of America*, 104(23):9575–9579, Jun 5 2007.
- [52] H. E. Stanley, P. Kumar, L. Xu, Z. Yan, M. G. Mazza, S. V. Buldyrev, S. H. Chen, and F. Mallamace. The Puzzling Unsolved Mysteries Of Liquid Water:

- Some Recent Progress. *Physica A-Statistical Mechanics And Its Applications*, 386(2):729–743, Dec 15 2007.
- [53] G. Monaco, S. Falconi, W. A. Crichton, and M. Mezouar. Nature of the first-order phase transition in fluid phosphorus at high temperature and pressure. *Physical Review Letters*, 90(25), 2003.
- [54] *J. Nonournal Of Non-Crystalline Solids*, 207:463, 1996.
- [55] *Sixty-Three Anomalies Of Water*. <http://www.lsbu.ac.uk/water/anmlies>, 2006.
- [56] F. Franks. Hydrophobic Interactions - A Historical-Perspective. *Faraday Symposia Of The Chemical Society*, (17):7–10, 1982.
- [57] A. Ben-Naim. *Hydrophobic Interactions*. Plenum, New York, 1980.
- [58] F.H. Stillinger. Water Revisited. *Science*, 209(4455):451–457, 1980.
- [59] G.L. Pollack. Why Gases Dissolve In Liquids. *Science*, 251(4999):1323–1330, Mar 15 1991.
- [60] E. Brunner. Solubility Of Hydrogen In 10 Organic-Solvents At 298.15-K, 323.15-K, And 373.15-K. *Journal Of Chemical And Engineering Data*, 30(3):269–273, 1985.
- [61] B. Guillot and Y. Guissani. A Computer-Simulation Study Of The Temperature-Dependence Of The Hydrophobic Hydration. *Journal Of Chemical Physics*, 99(10):8075–8094, Nov 15 1993.
- [62] H.S. Ashbaugh, T.M. Truskett, and P.G. Debenedetti. A Simple Molecular Thermodynamic Theory Of Hydrophobic Hydration. *Journal Of Chemical Physics*, 116(7):2907–2921, Feb 15 2002.
- [63] B. Guillot. A reappraisal of what we have learnt during three decades of computer simulations on water. *Journal Of Molecular Liquids*, 101(1-3):219–260, 2002.
- [64] A. Scala, M. R. Sadr-Lahijany, N. Giovambattista, S. V. Buldyrev, and H. E. Stanley. Applications of the stell-hemmer potential to understanding second critical points in real systems. *Journal Of Statistical Physics*, 100(1-2):97–106, 2000.
- [65] A. Scala, M. R. Sadr-Lahijany, N. Giovambattista, S. V. Buldyrev, and H. E. Stanley. Waterlike anomalies for core-softened models of fluids: Two-dimensional systems. *Physical Review E*, 63(4), 2001.
- [66] G. Franzese, G. Malescio, A. Skibinsky, S. V. Buldyrev, and H. E. Stanley. Generic mechanism for generating a liquid-liquid phase transition. *Nature*, 409(6821):692–695, 2001.

- [67] S. Buldyrev, G. Franzese, N. Giovambattista, G. Malescio, M. R. Sadr-Lahijany, A. Scala, A. Skibinsky, and H. E. Stanley. Models for a liquid-liquid phase transition. *Physica A-Statistical Mechanics And Its Applications*, 304(1-2):23–42, 2002.
- [68] S. V. Buldyrev, N. V. Dokholyan, S. Erramilli, M. Hong, J. Y. Kim, G. Malescio, and H. E. Stanley. Hierarchy in social organization. *Physica A-Statistical Mechanics And Its Applications*, 330(3-4):653–659, 2003.
- [69] G. Franzese, G. Malescio, A. Skibinsky, S. V. Buldyrev, and H. E. Stanley. Metastable liquid-liquid phase transition in a single-component system with only one crystal phase and no density anomaly. *Physical Review E*, 66(5), 2002.
- [70] A. L. Balladares and M. C. Barbosa. Density anomaly in core-softened lattice gas. *Journal Of Physics-Condensed Matter*, 16(49):8811–8822, 2004.
- [71] A. B. De Oliveira and M. C. Barbosa. Density anomaly in a competing interactions lattice gas model. *Journal Of Physics-Condensed Matter*, 17(3):399–411, 2005.
- [72] V. B. Henriques and M. C. Barbosa. Liquid polymorphism and density anomaly in a lattice gas model. *Physical Review E*, 71(3), 2005.
- [73] V. B. Henriques, N. Guisoni, M. A. Barbosa, M. Thielo, and M. C. Barbosa. Liquid polyamorphism and double criticality in a lattice gas model. *Molecular Physics*, 103(21-23):3001–3007, 2005.
- [74] G. Malescio, G. Franzese, A. Skibinsky, S. V. Buldyrev, and H. E. Stanley. Liquid-liquid phase transition for an attractive isotropic potential with wide repulsive range. *Physical Review E*, 71(6), 2005.
- [75] P. J. Camp. Structure and phase behavior of a two-dimensional system with core-softened and long-range repulsive interactions. *Physical Review E*, 68(6), 2003.
- [76] P. J. Camp. Dynamics in a two-dimensional core-softened fluid. *Physical Review E*, 71, 2005.
- [77] P. C. Hemmer and G. Stell. Fluids with several phase transitions. *Physical Review Letters*, 24(23):1284–&, 1970.
- [78] G. Stell and P. C. Hemmer. Phase-transitions due to softness of potential core. *Journal Of Chemical Physics*, 56(9):4274–&, 1972.
- [79] J. M. Kincaid, G. Stell, and C. K. Hall. Isostructural phase-transitions due to core collapse .1. one-dimensional model. *Journal Of Chemical Physics*, 65(6):2161–2171, 1976.

- [80] J. M. Kincaid, G. Stell, and E. Goldmark. Isostructural phase-transitions due to core collapse .2. 3-dimensional model with a solid-solid critical-point. *Journal Of Chemical Physics*, 65(6):2172–2179, 1976.
- [81] C. K. Hall and G. Stell. Phase-transitions in 2-dimensional lattice gases of hard-core molecules with long-range attractions. *Physical Review A*, 7(5):1679–1689, 1973.
- [82] E. Velasco, L. Mederos, G. Navascues, P. C. Hemmer, and G. Stell. Complex phase behavior induced by repulsive interactions. *Physical Review Letters*, 85(1):122–125, 2000.
- [83] P. C. Hemmer, E. Velasco, L. Mederos, G. Navascues, and G. Stell. Solid-solid transitions induced by repulsive interactions. *Journal Of Chemical Physics*, 114(5):2268–2275, 2001.
- [84] E. A. Jagla. Low-temperature behavior of core-softened models: Water and silica behavior. *Physical Review E*, 63(6):Art. No.–061509, 2001.
- [85] E. A. Jagla. Liquid-liquid equilibrium for monodisperse spherical particles. *Physical Review E*, 63(6), 2001.
- [86] E. A. Jagla. Phase behavior of a system of particles with core collapse. *Physical Review E*, 58(2):1478–1486, 1998.
- [87] E. A. Jagla. Minimum energy configurations of repelling particles in two dimensions. *Journal Of Chemical Physics*, 110(1):451–456, 1999.
- [88] E. A. Jagla. Core-softened potentials and the anomalous properties of water. *Journal Of Chemical Physics*, 111(19):8980–8986, 1999.
- [89] N. B. Wilding and J. E. Magee. Phase behavior and thermodynamic anomalies of core-softened fluids. *Physical Review E*, 66(3), 2002.
- [90] P. Kumar, S. V. Buldyrev, F. Sciortino, E. Zaccarelli, and H. E. Stanley. Static and dynamic anomalies in a repulsive spherical ramp liquid: Theory and simulation. *Physical Review E*, 72(2), 2005.
- [91] L. M. Xu, P. Kumar, S. V. Buldyrev, S. H. Chen, P. H. Poole, F. Sciortino, and H. E. Stanley. Relation between the widom line and the dynamic crossover in systems with a liquid-liquid phase transition. *Proceedings Of The National Academy Of Sciences Of The United States Of America*, 102(46):16558–16562, 2005.
- [92] H. M. Gibson and N. B. Wilding. Metastable liquid-liquid coexistence and density anomalies in a core-softened fluid. *Physical Review E*, 73, 2006.

- [93] M. R. Sadr-Lahijany, A. Scala, S. V. Buldyrev, and H. E. Stanley. Waterlike anomalies for core-softened models of fluids: One dimension. *Physical Review E*, 60(6):6714–6721, 1999.
- [94] Z. Y. Yan, S. V. Buldyrev, N. Giovambattista, P. G. Debenedetti, and H. E. Stanley. Family of tunable spherically symmetric potentials that span the range from hard spheres to waterlike behavior. *Physical Review E*, 73, 2006.
- [95] Z. Y. Yan, S. V. Buldyrev, N. Giovambattista, and H. E. Stanley. Structural order for one-scale and two-scale potentials. *Physical Review Letters*, 95(13), 2005.
- [96] A. B. De Oliveira, P. A. Netz, T. Colla, and M. C. Barbosa. Thermodynamic and dynamic anomalies for a three-dimensional isotropic core-softened potential. *Journal Of Chemical Physics*, 124(8), 2006.
- [97] A. B. De Oliveira, P. A. Netz, T. Colla, and M. C. Barbosa. Structural anomalies for a three dimensional isotropic core-softened potential. *Journal Of Chemical Physics*, 125(12), 2006.
- [98] P. A. De Oliveira, A. B. Netz and M. C. Barbosa. Structural, mechanical and thermal properties. *Europhysics Letters*, 85:36001, 2009.
- [99] C. H. Cho, S. Singh, and G. W. Robinson. An explanation of the density maximum in water. *Physical Review Letters*, 76(10):1651–1654, 1996.
- [100] C. H. Cho, S. Singh, and G. W. Robinson. Liquid water and biological systems: The most important problem in science that hardly anyone wants to see solved. *Faraday Discussions*, 103:19–27, 1996.
- [101] C. H. Cho, S. Singh, and G. W. Robinson. Understanding all of water’s anomalies with a nonlocal potential. *Journal Of Chemical Physics*, 107(19):7979–7988, 1997.
- [102] C. H. Cho, S. Singh, and G. W. Robinson. ”an explanation of the density maximum in water” - reply. *Physical Review Letters*, 79(1):180–180, 1997.
- [103] P. A. Netz, J. F. Raymundi, A. S. Camera, and M. C. Barbosa. Dynamic anomalies of fluids with isotropic doubled-ranged potential. *Physica A-Statistical Mechanics And Its Applications*, 342(1-2):48–53, 2004.
- [104] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. Vangunsteren, A. Dinola, and J. R. Haak. Molecular-dynamics with coupling to an external bath. *Journal Of Chemical Physics*, 81(8):3684–3690, 1984.
- [105] J. P. Hansen and I.R. McDonald. *Theory Of Simple Liquids*. Academic Press, 3rd edition, 2006.

- [106] Z. Y. Yan, S. V. Buldyrev, P. Kumar, N. Giovambattista, P. G. Debenedetti, and H. E. Stanley. Structure of the first- and second-neighbor shells of simulated water: Quantitative relation to translational and orientational order. *Physical Review E*, 76(5), 2007.
- [107] J. R. Errington, P. G. Debenedetti, and S. Torquato. Quantification of order in the lennard-jones system. *Journal Of Chemical Physics*, 118(5):2256–2263, 2003.
- [108] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding Molecular Simulation, From Algorithm To Applications*. Academic Press, 2002.
- [109] M. Poole, P. H. Hemmati and C. A. Angell. *Phys Rev Lett*, 79:2281, 1997.
- [110] W. Et Al. Watanabe. *Faraday Discuss*, 136:279, 2006.
- [111] S. Plimpton. Fast parallel algorithms for short-range molecular-dynamics. *Journal Of Computational Physics*, 117(1):1–19, 1995.
- [112] W. G. Hoover. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Phys Rev A*, 31:1695, 1985.
- [113] G. Malescio, G. Franzese, G. Pellicane, A. Skibinsky, S.V. Buldyrev, and H.E. Stanley. Liquid-Liquid Phase Transition In One-Component Fluids. *Journal Of Physics-Condensed Matter*, 14(9):2193–2200, Mar 11 2002.
- [114] G Malescio, G Franzese, A Skibinsky, Sv Buldyrev, and He Stanley. Liquid-Liquid Phase Transition For An Attractive Isotropic Potential With Wide Repulsive Range. *Physical Review E*, 71(6, Part 1), Jun 2005.
- [115] A. B. De Oliveira, P. A. Netz, and M. C. Barbosa. An ubiquitous mechanism for water-like anomalies. *Epl (Europhysics Letters)*, 85(3):36001, 2009.
- [116] H.E. Stanley, S.V. Buldyrev, M. Canpolat, M. Meyer, O. Mishima, Mr Sadr-Lahijany, A Scala, and Fw Starr. The Puzzling Statistical Physics Of Liquid Water. *Physica A*, 257(1-4):213–232, Aug 15 1998.
- [117] H.E. Stanley. Liquid Water: A Very Complex Fluid. *Pramana-Journal Of Physics*, 53(1):53–83, Jul 1999.
- [118] H.E. Stanley, S.V. Buldyrev, M. Canpolat, O. Mishima, M.R. Sadr-Lahijany, A. Scala, and F.W. Starr. The Puzzling Behavior Of Water At Very Low Temperature. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2(8):1551–1558, 2000.
- [119] Jeffrey R Errington, Thomas M Truskett, and Jeetain Mittal. Excess-entropy-based anomalies for a waterlike fluid. *J Chem Phys*, 125(24):244502, Dec 2006.

- [120] Y Rosenfeld. A Quasi-Universal Scaling Law For Atomic Transport In Simple Fluids. *Journal Of Physics-Condensed Matter*, 11(28):5415–5427, Jul 19 1999.
- [121] Jonathas Nunes Da Silva, Evy Salcedo, Alan Barros De Oliveira, and Marcia C. Barbosa. Effects Of The Attractive Interactions In The Thermodynamic, Dynamic, And Structural Anomalies Of A Two Length Scale Potential. *Journal Of Chemical Physics*, 133(24), Dec 28 2010.
- [122] R Battino and Hl Clever. Solubility Of Gases In Liquids. *Chemical Reviews*, 66(4):395–&, 1966.
- [123] A. Ben Nairn. *Water And Aqueous Solutions*. Plenum, New York, 1974.
- [124] Et Chang, Na Gokcen, and Tm Poston. Thermodynamic Properties Of Gases In Propellants .2. Solubilities Of Helium Nitrogen And Argon Gas In Hydrazine Methylhydrazine And Unsymmetrical Dimethylhydrazine. *Journal Of Physical Chemistry*, 72(2):638–&, 1968.
- [125] Ms Ramadan, Df Evans, and R Lumry. Why Micelles Form In Water And Hydrazine - A Reexamination Of The Origins Of Hydrophobicity. *Journal Of Physical Chemistry*, 87(22):4538–4543, 1983.
- [126] D. D. Eley. *Trans. Faraday Soc.*, 35:1281, 1421, 1939.
- [127] Hs Frank and Mw Evans. Free Volume And Entropy In Condensed Systems .3. Entropy In Binary Liquid Mixtures - Partial Molal Entropy In Dilute Solutions - Structure And Thermodynamics In Aqueous Electrolytes. *Journal Of Chemical Physics*, 13(11):507–532, 1945.
- [128] R. Lumry, E. Battistel, and C. Jolicoeur. *Faraday Symp. Chern. Soc.*, 17:93, 1982.
- [129] B. Lee. *Biopolymers*, 24:813, 1985.
- [130] Pl Privalov and Sj Gill. The Hydrophobic Effect - A Reappraisal. *Pure And Applied Chemistry*, 61(6):1097–1104, Jun 1989.
- [131] N. Muller. *Ace. Chern. Res.*, 23:23, 1990.
- [132] D Mirejovsky and Em Arnett. Heat-Capacities Of Solution For Alcohols In Polar-Solvents And The New View Of Hydrophobic Effects. *Journal Of The American Chemical Society*, 105(5):1112–1117, 1983.
- [133] Gi Makhatadze and Pl Privalov. Partial Specific-Heat Capacity Of Benzene And Of Toluene In Aqueous-Solution Determined Calorimetrically For A Broad Temperature-Range. *Journal Of Chemical Thermodynamics*, 20(4):405–412, Apr 1988.

- [134] Rw Zwanzig. High-Temperature Equation Of State By A Perturbation Method .1. Nonpolar Gases. *Journal Of Chemical Physics*, 22(8):1420–1426, 1954.
- [135] E Byckling. Equation Of State Of Hard Spheres. *Physica*, 27(11):1030–&, 1961.
- [136] B Widom. Some Topics In Theory Of Fluids. *Journal Of Chemical Physics*, 39(11):2808–&, 1963.
- [137] Jl Jackson and Ls Klein. Potential Distribution Method In Equilibrium Statistical Mechanics. *Physics Of Fluids*, 7(2):228–231, 1964.
- [138] Wl Jorgensen. Free-Energy Calculations - A Breakthrough For Modeling Organic-Chemistry In Solution. *Accounts Of Chemical Research*, 22(5):184–189, May 1989.
- [139] Pi Nagy, Wj Dunn, and Jb Nicholas. Investigations On The Convergence Rate Of The Thermodynamic And Structural Parameters From Monte-Carlo Simulations Of Aqueous-Solutions Of Methanol And Methylamine. *Journal Of Chemical Physics*, 91(6):3707–3715, Sep 15 1989.
- [140] Pa Kollman and Km Merz. Computer Modeling Of The Interactions Of Complex-Molecules. *Accounts Of Chemical Research*, 23(8):246–252, Aug 1990.
- [141] Da Pearlman and Pa Kollman. The Lag Between The Hamiltonian And The System Configuration In Free-Energy Perturbation Calculations. *Journal Of Chemical Physics*, 91(12):7831–7839, Dec 15 1989.
- [142] M. Mazor and B. M. Pettitt. *Mol. Simulation*, 6:1, 1991.
- [143] M. J. Mitchell and J. A. Mccaiirnon. *J. Comput. Chem.*, 12:271, 1991.
- [144] Tp Straatsma and Ja Mccammon. Multiconfiguration Thermodynamic Integration. *Journal Of Chemical Physics*, 95(2):1175–1188, Jul 15 1991.
- [145] Rh Wood. Estimation Of Errors In Free-Energy Calculations Due To The Lag Between The Hamiltonian And The System Configuration. *Journal Of Physical Chemistry*, 95(12):4838–4842, Jun 13 1991.
- [146] Sh Fleischman and Da Zichi. Free-Energy Simulations Of Methane Solvation - A Study Of Integrand Convergence Properties Using Thermodynamic Integration. *Journal De Chimie Physique Et De Physico-Chimie Biologique*, 88(11-12):2617–2622, Dec 1991.
- [147] Da Pearlman and Pa Kollman. A New Method For Carrying Out Free-Energy Perturbation Calculations - Dynamically Modified Windows. *Journal Of Chemical Physics*, 90(4):2460–2470, Feb 15 1989.

- [148] Jg Powles, Wab Evans, and N Quirke. Non-Destructive Molecular-Dynamics Simulation Of The Chemical-Potential Of A Fluid. *Molecular Physics*, 46(6):1347–1370, 1982.
- [149] Ks Shing and Ke Gubbins. The Chemical-Potential In Dense Fluids And Fluid Mixtures Via Computer-Simulation. *Molecular Physics*, 46(5):1109–1128, 1982.
- [150] Y. Guissani, B. Guillot, and F.s Sokolic. Chemical-Potential Of Triatomic Polar Liquids - A Computer-Simulation Study. *Chemical Physics*, 96(2):271–276, 1985.
- [151] Gl Deitrick, Le Scriven, and Ht Davis. Efficient Molecular Simulation Of Chemical-Potentials. *Journal Of Chemical Physics*, 90(4):2370–2385, Feb 15 1989.
- [152] Sk Kumar. A Modified Real Particle Method For The Calculation Of The Chemical-Potentials Of Molecular-Systems. *Journal Of Chemical Physics*, 97(5):3550–3556, Sep 1 1992.
- [153] Tp Straatsma, Hjc Berendsen, and Jpm Postma. Free-Energy Of Hydrophobic Hydration - A Molecular-Dynamics Study Of Noble-Gases In Water. *Journal Of Chemical Physics*, 85(11):6720–6727, Dec 1 1986.
- [154] B. Guillot, Y. Guissani, and S. Bratos. A Computer-Simulation Study Of Hydrophobic Hydration Of Rare-Gases And Of Methane .1. Thermodynamic And Structural-Properties. *Journal Of Chemical Physics*, 95(5):3643–3648, Sep 1 1991.
- [155] Jc Owicki and Ha Scheraga. Monte-Carlo Calculations In Isothermal-Isobaric Ensemble .2. Dilute Aqueous-Solution Of Methane. *Journal Of The American Chemical Society*, 99(23):7413–7418, 1977.
- [156] S Swaminathan, Sw Harrison, and Dl Beveridge. Monte-Carlo Studies On Structure Of A Dilute Aqueous-Solution Of Methane. *Journal Of The American Chemical Society*, 100(18):5705–5712, 1978.
- [157] G Alagona and A Tani. Structure Of A Dilute Aqueous-Solution Of Argon - Monte-Carlo Simulation. *Journal Of Chemical Physics*, 72(1):580–588, 1980.
- [158] S Okazaki, K Nakanishi, H Touhara, and N Watanabe. A Monte-Carlo Study On The Size Dependence In Hydrophobic Hydration. *Journal Of Chemical Physics*, 74(10):5863–5871, 1981.
- [159] K Nakanishi, S Okazaki, K Ikari, and H Touhara. Hydration Structure Around A Non-Electrolyte Molecule As Revealed By Monte-Carlo Calculation - Have You Seen The Iceberg. *Chemical Physics Letters*, 84(3):428–432, 1981.

- [160] A Tani. Non-Polar Solute Water Pair Correlation-Functions - A Comparison Between Computer-Simulation And Theoretical Results. *Molecular Physics*, 48(6):1229–1240, 1983.
- [161] Es Fois, A Gamba, G Morosi, P Demontis, and Gb Suffritti. Monte-Carlo Studies Of Aqueous-Solution Of Nitrogen Using Different Potential-Energy Surfaces. *Molecular Physics*, 58(1):65–83, May 1986.
- [162] Bg Rao and Uc Singh. Hydrophobic Hydration - A Free-Energy Perturbation Study. *Journal Of The American Chemical Society*, 111(9):3125–3133, Apr 26 1989.
- [163] P Linse. Molecular-Dynamics Simulation Of A Dilute Aqueous-Solution Of Benzene. *Journal Of The American Chemical Society*, 112(5):1744–1750, Feb 28 1990.
- [164] H Tanaka. Simple Physical Explanation Of The Unusual Thermodynamic Behavior Of Liquid Water. *Physical Review Letters*, 80(26):5750–5753, Jun 29 1998.
- [165] A Laaksonen and P Stilbs. Molecular-Dynamics And Nmr-Study Of Methane Water-Systems. *Molecular Physics*, 74(4):747–764, Nov 1991.
- [166] H. Reiss, H. L. Frisch, and J. L. Leibowitz. *J. Chern. Phys.*, 43:74, 1963.
- [167] J. L. Leibowitz, E. Helfand, and E. Praestgaard. *J. Chern. Phys.*, 43:774, 1963.
- [168] Ra Pierotti. Solubility Of Gases In Liquids. *Journal Of Physical Chemistry*, 67(9):1840–&, 1963.
- [169] E Wilhelm and R Battino. Estimation Of Lennard-Jones [6,12) Pair Potential Parameters From Gas Solubility Data. *Journal Of Chemical Physics*, 55(8):4012–&, 1971.
- [170] N Moreldesrosiers and Jp Morel. Evaluation Of Thermodynamic Functions Relative To Cavity Formation In Liquids - Uses And Misuses Of Scaled Particle Theory. *Canadian Journal Of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie*, 59(1):1–7, 1981.
- [171] Lr Pratt and D Chandler. Theory Of Hydrophobic Effect. *Journal Of Chemical Physics*, 67(8):3683–3704, 1977.
- [172] Lr Pratt. Theory Of Hydrophobic Effects. *Annual Review Of Physical Chemistry*, 36:433–449, 1985.
- [173] D Laria and R Fernandezprini. Use Of The Reference Interaction Site Model Perturbation Method To Describe The Dissolution Of Nonpolar Gases In Molecular Liquids. *Journal Of Chemical Physics*, 94(3):2272–2280, Feb 1 1991.

- [174] Dm Pfund, Ll Lee, and Hd Cochran. Chemical-Potentials From Integral-Equations Using Scaled Particle Theory .1. Theory. *Journal Of Chemical Physics*, 94(4):3107–3113, Feb 15 1991.
- [175] A Pohorille and Lr Pratt. Cavities In Molecular Liquids And The Theory Of Hydrophobic Solubilities. *Journal Of The American Chemical Society*, 112(13):5066–5074, Jun 20 1990.
- [176] T Lazaridis and Me Paulaitis. Entropy Of Hydrophobic Hydration - A New Statistical Mechanical Formulation. *Journal Of Physical Chemistry*, 96(9):3847–3855, Apr 30 1992.
- [177] A Bennaïm and Y Marcus. Solvation Thermodynamics Of Nonionic Solutes. *Journal Of Chemical Physics*, 81(4):2016–2027, 1984.
- [178] Ha Yu and M Karplus. A Thermodynamic Analysis Of Solvation. *Journal Of Chemical Physics*, 89(4):2366–2379, Aug 15 1988.
- [179] P.H. Poole, F. Sciortino, T. Grande, H.E. Stanley, and C.A. Angell. Effect Of Hydrogen-Bonds On The Thermodynamic Behavior Of Liquid Water. *Physical Review Letters*, 73(12):1632–1635, Sep 19 1994.
- [180] T.M. Truskett, P.G. Debenedetti, S. Sastry, and S. Torquato. A Single-Bond Approach To Orientation-Dependent Interactions And Its Implications For Liquid Water. *Journal Of Chemical Physics*, 111(6):2647–2656, Aug 8 1999.
- [181] Ea Jagla. Core-Softened Potentials And The Anomalous Properties Of Water. *Journal Of Chemical Physics*, 111(19):8980–8986, Nov 15 1999.
- [182] P. Kumar, S.V. Buldyrev, F. Sciortino, E. Zaccarelli, and H.E. Stanley. Static And Dynamic Anomalies In A Repulsive Spherical Ramp Liquid: Theory And Simulation. *Physical Review E*, 72(2, Part 1), Aug 2005.
- [183] Pc Hemmer and G Stell. Fluids With Several Phase Transitions. *Physical Review Letters*, 24(23):1284–&, 1970.
- [184] Jm Kincaid and G Stell. Isostructural Phase-Transitions Due To Core Collapse .3. Model For Solid Mixtures. *Journal Of Chemical Physics*, 67(2):420–429, 1977.
- [185] F.H. Stillinger and D.K. Stillinger. Negative Thermal Expansion In The Gaussian Core Model. *Physica A*, 244(1-4):358–369, Oct 1 1997.
- [186] M.R Sadr-Lahijany, A. Scala, S.V. Buldyrev, and H.E Stanley. Liquid-State Anomalies And The Stell-Hemmer Core-Softened Potential. *Physical Review Letters*, 81(22):4895–4898, Nov 30 1998.

- [187] P.G. Debenedetti, V.S. Raghavan, and S.S. Borick. Spinodal Curve Of Some Supercooled Liquids. *Journal Of Physical Chemistry*, 95(11):4540–4551, May 30 1991.
- [188] S. Buldyrev, G. Franzese, N. Giovambattista, G. Malescio, M.R. Sadr-Lahijany, A. Scala, A. Skibinsky, and H.E. Stanley. Models For A Liquid-Liquid Phase Transition. *Physica A-Statistical Mechanics And Its Applications*, 304(1-2):23–42, Feb 1 2002.
- [189] A. Wallqvist and R. D. Mountain. Molecular models of water: Derivation and description. *Reviews In Computational Chemistry*, 13:183–247, 1999.
- [190] P. E. Mason and J. W. Brady. "tetrahedrality" and the relationship between collective structure and radial distribution functions in liquid water. *Journal Of Physical Chemistry B*, 111(20):5669–5679, 2007.
- [191] K. T. Wikfeldt, M. Leetmaa, M. P. Ljungberg, A. Nilsson, and L. G. M. Pettersson. On the range of water structure models compatible with x-ray and neutron diffraction data. *Journal Of Physical Chemistry B*, 113(18):6246–6255, 2009.
- [192] L. Pusztai, O. Pizio, and S. Sokolowski. Comparison of interaction potentials of liquid water with respect to their consistency with neutron diffraction data of pure heavy water. *Journal Of Chemical Physics*, 129(18), 2008.
- [193] F. M. Etzler Etzler and W. Drost-Hansen. Recent thermodynamic data on vicinal water and a model for their interpretation. *Croatica Chemica Acta*, 56:563–592, 2001.
- [194] S. W. Rick. A reoptimization of the five-site water potential (tip5p) for use with ewald sums. *Journal Of Chemical Physics*, 120(13):6085–6093, 2004.
- [195] M. Z. Hernandez, J. B. P. Da Silva, and R. L. Longo. Chemometric study of liquid water simulations. i. the parameters of the tip4p model potential. *Journal Of Computational Chemistry*, 24(8):973–981, 2003.
- [196] T. D. Iordanov, G. K. Schenter, and B. C. Garrett. Sensitivity analysis of thermodynamic properties of liquid water: A general approach to improve empirical potentials. *Journal Of Physical Chemistry A*, 110(2):762–771, 2006.
- [197] M. L. Tan, J. T. Fischer, A. Chandra, B. R. Brooks, and T. Ichiye. A temperature of maximum density in soft sticky dipole water. *Chemical Physics Letters*, 376(5-6):646–652, 2003.
- [198] S. B. Singh S. Robinson, G. W. Zhu and M. W. Evans. *Water In Biology, Chemistry And Physics: Experimental Overviews And Computational Methodologies*. World Scientific, Singapore, 1996.

- [199] P. G. Kusalik and I. M. Svishchev. The spatial structure in liquid water. *Science*, 265(5176):1219–1221, 1994.
- [200] J. R. Grigera. An effective pair potential for heavy water. *Journal Of Chemical Physics*, 114(18):8064–8067, 2001.
- [201] Y. J. Wu, H. L. Tepper, and G. A. Voth. Flexible simple point-charge water model with improved liquid-state properties. *Journal Of Chemical Physics*, 124(2), 2006.
- [202] M. W. Mahoney and W. L. Jorgensen. A five-site model for liquid water and the reproduction of the density anomaly by rigid, nonpolarizable potential functions. *Journal Of Chemical Physics*, 112(20):8910–8922, 2000.
- [203] H. W. Horn, W. C. Swope, J. W. Pitera, J. D. Madura, T. J. Dick, G. L. Hura, and T. Head-Gordon. Development of an improved four-site water model for biomolecular simulations: Tip4p-ew. *Journal Of Chemical Physics*, 120(20):9665–9678, 2004.
- [204] S. W. Rick. Simulations of ice and liquid water over a range of temperatures using the fluctuating charge model. *Journal Of Chemical Physics*, 114(5):2276–2283, 2001.
- [205] J. L. F. Abascal, E. Sanz, R. G. Fernandez, and C. Vega. A potential model for the study of ices and amorphous water: Tip4p/ice. *Journal Of Chemical Physics*, 122(23), 2005.
- [206] J. L. F. Abascal and C. Vega. A general purpose model for the condensed phases of water: Tip4p/2005. *Journal Of Chemical Physics*, 123(23), 2005.
- [207] P. J. Van Maaren and D. Van Der Spoel. Molecular dynamics simulations of water with novel shell-model potentials. *Journal Of Physical Chemistry B*, 105(13):2618–2626, 2001.
- [208] H. B. Yu and W. F. Van Gunsteren. Charge-on-spring polarizable water models revisited: From water clusters to liquid water to ice. *Journal Of Chemical Physics*, 121(19):9549–9564, 2004.
- [209] A. P. E. Kunz and W. F. Van Gunsteren. Development of a nonlinear classical polarization model for liquid water and aqueous solutions: Cos/d. *Journal Of Physical Chemistry A*, 113(43):11570–11579, 2009.
- [210] P. Paricaud, M. Predota, A. A. Chialvo, and P. T. Cummings. From dimer to condensed phases at extreme conditions: Accurate predictions of the properties of water by a gaussian charge polarizable model. *Journal Of Chemical Physics*, 122(24), 2005.

- [211] E. Vorobyov I. V. Roux B. Lamoureux, G. Harder and A. D. Mackerell Jr. A polarizable model of water for molecular dynamics simulations of biomolecules. *Chem. Phys. Lett.*, 418:241–245, 2005.
- [212] F. H. Stillinger and A. Rahman. Improved simulation of liquid water by molecular dynamics. *J. Chem. Phys.*, 60:1545–1557, 1974.
- [213] G. S. Fanourgakis and S. S. Xantheas. The flexible, polarizable, thole-type interaction potential for water (ttm2-f) revisited. *Journal Of Physical Chemistry A*, 110(11):4100–4106, 2006.
- [214] H. A. Stern, F. Rittner, B. J. Berne, and R. A. Friesner. Combined fluctuating charge and polarizable dipole models: Application to a five-site water potential function. *Journal Of Chemical Physics*, 115(5):2237–2251, 2001.
- [215] H. Nada and J. P. J. M. Van Der Eerden. An intermolecular potential model for the simulation of ice and water near the melting point: A six-site model of h<sub>2</sub>o. *Journal Of Chemical Physics*, 118(16):7401–7413, 2003.
- [216] P. L. A. Liem, S. Y. Popelier and M. Leslie. Simulation of liquid water using a high-rank quantum topological electrostatic potential. *Int. J. Quantum Chem.*, 99:685–694, 2004.
- [217] K. Kiyohara, K. E. Gubbins, and A. Z. Panagiotopoulos. Phase coexistence properties of polarizable water models. *Molecular Physics*, 94(5):803–808, 1998.
- [218] P. J. Van Der Spoel, D. Van Maaren and H. J. C. Berendsen. A systematic study of water models for molecular simulation: Derivation of water models optimized for use with a reaction field. *J. Chem. Phys.*, 108:10220–10230, 1998.
- [219] M. W. Mahoney and W. L. Jorgensen. Diffusion constant of the tip5p model of liquid water. *Journal Of Chemical Physics*, 114(1):363–366, 2001.
- [220] L. A. Baez and P. Clancy. Existence of a density maximum in extended simple point-charge water. *Journal Of Chemical Physics*, 101(11):9837–9840, 1994.
- [221] I. M. Svishchev, P. G. Kusalik, J. Wang, and R. J. Boyd. Polarizable point-charge model for water: Results under normal and extreme conditions. *Journal Of Chemical Physics*, 105(11):4742–4750, 1996.
- [222] D. J. Tildesley Allen, M. P. *Computer Simulation Of Liquids*. Clarendon Press, 1990.
- [223] J. S. Richard. *Molecular Simulation Of Fluids - Theory, Algorithms And Object-Oriented*. Elsevier, 1992.

- [224] F. G. Fumi and M. P. Tosi. Ionic sizes + born repulsive parameters in nacl-type alkali halides .i. huggins-mayer + pauling forms. *Journal Of Physics And Chemistry Of Solids*, 25(1):31-&, 1964.
- [225] Michael A. Malcolm George E. Forsythe and Cleve B. Moler. *Computer Methods For Mathematical Computations*. Englewood Cliffs, 1977.
- [226] S. Nose. A unified formulation of the constant temperature molecular-dynamics methods. *Journal Of Chemical Physics*, 81(1):511-519, 1984.
- [227] R. K. Pathria. *Statistical Mechanics*. Butterworth Heinemann, 2nd edition, 2001.
- [228] L. D. Landau and Lifshitz E.M. *Mechanics, Third Edition: Volume 1 (Course Of Theoretical Physics)*. Butterworth Heinemann, 2003.
- [229] O. Teschke and E. F. De Souza. Water molecular arrangement at air/water interfaces probed by atomic force microscopy. *Chemical Physics Letters*, 403(1-3):95-101, 2005.
- [230] R.O. Watts and I.G. Mcgee. *Liquid State Chemical Physics*. 1976.
- [231] Aa Muller, H Bogge, and E Diemann. Structure Of A Cavity-Encapsulated Nanodrop Of Water. *Inorganic Chemistry Communications*, 6(1):52-53, Jan 2003.