

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Dissertação de Mestrado

**Anomalias Dinâmicas e Termodinâmicas em um  
Modelo de Dímeros<sup>‡</sup>**

Cristina Gavazzoni

Dissertação de Mestrado realizado sob a orientação da Dra. Márcia Cristina Bernardes Barbosa e do Dr. Paulo Augusto Netz e apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Porto Alegre

13 de Junho de 2013

<sup>‡</sup>Trabalho financiado pela CNPQ

# Resumo

Água é uma das substâncias mais abundantes da natureza e também a mais estudada pela comunidade científica, no entanto muitas das suas características ainda não são completamente explicadas. Para preencher essa lacuna muitos modelos computacionais foram propostos. Modelos que tratam a molécula como uma esfera que interage através de potenciais efetivos tem sido amplamente utilizados para simular água por serem de baixo custo computacional e, ainda assim, apresentarem anomalias semelhantes às da água.

Dentre estes modelos encontra-se o modelo monomérico Lennard-Jones Gaussiana, LJG, proposto por Oliveira *et. al.* que consiste em partículas esfericamente simétricas interagindo através de um potencial contínuo de caroço duro atenuado. Esse modelo apresenta anomalia na densidade, na difusão e anomalia estrutural.

No entanto, a água não é esfericamente simétrica. Poderia a introdução de uma anisotropia modificar essas regiões anômalas?

Para responder essa pergunta realizamos simulações de dinâmica molecular, no ensemble NVT, de um modelo composto por 250 moléculas diméricas. Cada molécula é formada por duas partículas esféricas de diâmetro  $\sigma$  ligadas rigidamente a uma distância  $\lambda/\sigma$  dos seus centros de massa e cada partícula do dímero interage com todas as outras partículas pertencentes a outros dímeros através do potencial de caroço duro atenuado proposto por Oliveira *et. al.*.

Mostramos que a introdução de uma pequena anisotropia aumenta as regiões de fase sólida e anômalas no diagrama de fases pressão versus temperatura. No entanto ao aumentarmos a anisotropia, ou seja, a distância entre os dímeros, essas regiões diminuem. Com o propósito de explicar esse comportamento não monotônico propomos a hipótese que a temperatura efetiva no diagrama de fases é de fato apenas devida aos graus de liberdade translacionais e que há, no nosso sistema, um desacoplamento entre os movimentos translacionais e não translacionais. Com a finalidade de confirmar tal hipótese, definimos ferramentas capazes de medir o papel dos graus de liberdade nesse efeito. Nossos resulta-

dos mostram que os diferentes graus de liberdade desempenham um papel fundamental no deslocamento das anomalias no diagrama de fases  $P$  vs  $T$ .

# Abstract

Water is one of the most abundant substances in nature and also the most studied by the scientific community. However, its properties are not yet fully understood. In order to fill this gap many computational models were proposed. Models that treat the molecule as a sphere that interacts through an effective potential have been widely used to simulate water because they are computationally cheaper and, even so, present anomalies similar to the water.

Among these models there is the monomeric Lennard-Jones Gaussian, LJG, model proposed by Oliveira *et. al.* which consists in spherically symmetric particles interacting through a core-softened potential. This model present density, diffusion and structural anomalies.

However water is not spherically symmetric. Could be that the introduction of an anisotropy modifies the anomalous regions?

In order to answer this question we performed molecular dynamics simulations in the NVT ensemble for a system composed by 250 dimeric molecules. Each molecule is formed by two spherically symmetric particles rigid linked at a distance  $\lambda/\sigma$  from the center of mass and each particle interacts with other particles belonging to other dimers by the potential proposed by Oliveira *et. al.*.

We show that the introduction of anisotropy leads to a larger anomalous and solid phase regions however the increase of anisotropy shrinks those regions in the pressure versus temperature phase diagram. In order to explain this non-monotonic behavior we proposed the hypothesis that the phase diagram behavior can be explained taking into account the translational contribution to the temperature and that, in our system, there is a decoupling between translational and non-translational motions. To confirm this hypothesis we define tools capable of measure the role of the different degrees of freedom in this effect. We show that this degrees of freedom are fundamental to explain the location of the anomalies regions in the P vs T phase diagram.

# Índice

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>2</b>
1.1	A Água . . . . .	2
1.2	Comportamentos Anômalos da Água . . . . .	5
1.3	Modelos Computacionais . . . . .	11
<b>2</b>	<b>Modelo e Métodos</b>	<b>16</b>
2.1	Modelo . . . . .	16
2.2	Determinação das Fases . . . . .	18
2.3	Anomalias . . . . .	20
2.4	Funções de Autocorrelação . . . . .	22
2.5	Temperatura Translacional e Não-Translacional . . . . .	23
2.6	Resumo . . . . .	25
<b>3</b>	<b>Resultados</b>	<b>26</b>
3.1	Comparação com o Modelo Monomérico . . . . .	26
3.2	Comparação com Outros $\lambda/\sigma$ . . . . .	30
3.3	O Papel do Novos Graus de Liberdade . . . . .	34
3.4	Resumo . . . . .	38
<b>4</b>	<b>Conclusão</b>	<b>39</b>
<b>A</b>	<b>Dinâmica Molecular</b>	<b>42</b>
A.1	Um Programa Básico de Dinâmica Molecular . . . . .	42

A.2	Condições Periódicas de Contorno . . . . .	43
A.3	Algoritmo de Leap-Frog . . . . .	44
A.4	Termostato de Berendsen . . . . .	45
	<b>Referência Bibliográfica</b>	<b>52</b>

# Capítulo 1

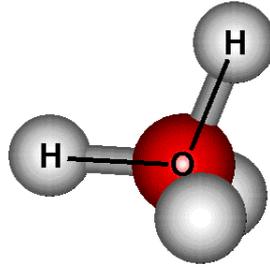
## Introdução

Água, uma molécula simples formada por um átomo de oxigênio e dois átomos de hidrogênio, é a chave para a existência de vida como a conhecemos. À primeira vista essa substância pode parecer ordinária, mas por trás dessa aparência simples se esconde uns dos mais intrigantes comportamentos da natureza. Comportamentos esses que governam a terra e os seres que nela vivem. Sendo assim, não é surpresa alguma dizer que a água é o material mais estudado no mundo, no entanto, a física por trás do seu comportamento é pouco compreendida.

### 1.1 A Água

Moléculas de água são formadas por dois átomos de hidrogênio ligados a um átomo de oxigênio através de uma ligação covalente (Figura 1.1). São pequenas, com diâmetro molecular de  $2.75\text{Å}$ , e angulares, com o ângulo H-O-H de aproximadamente  $104.5^\circ$ [1].

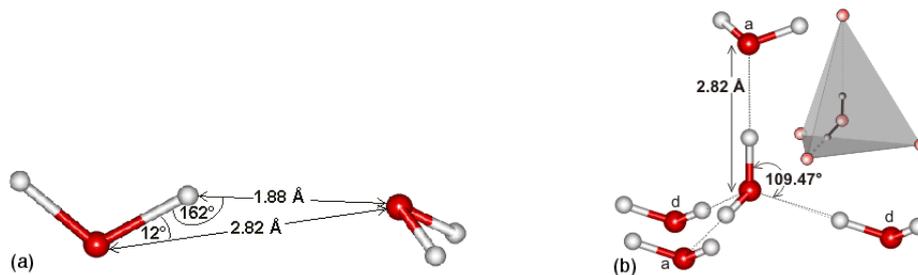
Duas moléculas de água podem se atrair e formar uma ligação de hidrogênio se estiverem devidamente orientadas e a uma determinada distância. A distância  $H \cdots O$  de moléculas vizinhas é em torno de  $1.88\text{Å}$  e o ângulo  $O - H \cdots O$  é em torno de  $162^\circ$  como ilustrado na Fig. 1.2(a) [1]. A energia de uma ligação de hidrogênio é em torno de  $E = 23\text{kJ/mol}$ , quase cinco vezes maior do que a energia térmica devido a colisões em temperatura ambiente. Essas ligações são responsáveis por alguns comportamentos exóticos da água, como por



**Figura 1.1:** Molécula de água

exemplo, altíssimos pontos de fusão e de ebulição.

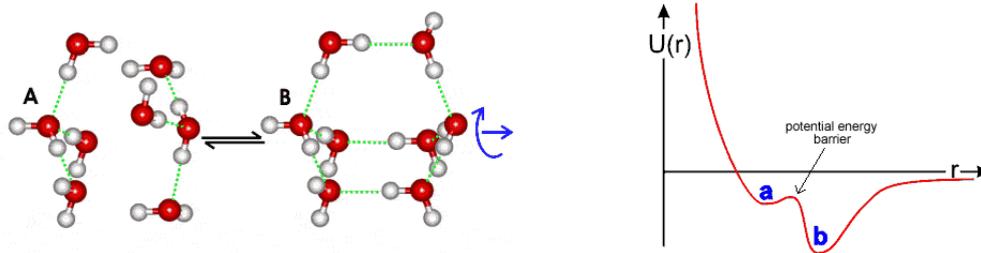
Uma consequência da forbiggermação desse tipo de ligação é que, por ser direcional, ela reduz o número de primeiros vizinhos. A água tem, em média, quatro vizinhos, um número muito menor se comparado com líquidos simples. Quando uma molécula de água forma ligações de hidrogênio com quatro vizinhos forma-se uma estrutura aproximadamente tetraédrica (Fig. 1.2(b)).



**Figura 1.2:** (a) Ligações de hidrogênio entre duas moléculas de água. (b) Estrutura tetraédrica.

Um tetrâmero pode interagir com outro e assim formar um estrutura mais elaborada denominada octâmeros bicíclicos. Na Fig. 1.3 observamos duas configurações possíveis. Na configuração A temos um octâmero formado por dois tetrâmeros interagindo através de interações de van der Waals o que resulta numa estrutura de maior densidade. O octâmero da configuração B é formado por dois tetrâmeros que formam ligações de hidrogênio entre si, o que resulta numa estrutura mais ordenada e de menor densidade.

A competição entre essa duas escalas pode ser modelada através de um potencial de duas escalas (Fig. 1.3), onde uma escala favorece a configuração A e outra escala favorece a



**Figura 1.3:** Octâmeros bicíclicos formados a partir da junção de dois tetrâmeros podem ser modelados por um potencial de duas escalas.

configuração B. A barreira de potencial garante que a água prefira a estrutura A ou a B sem que muito tempo seja gasto em estruturas intermediárias. O mínimo **a** favorece estruturas sem ligações de hidrogênio entre os tetrâmeros (A), e é mais entrópica visto que tem mais graus de liberdade espaciais. Já o mínimo **b**, é mais restrito espacialmente, favorecendo uma estrutura mais rígida e direcional (B).

Além das estruturas ilustradas nas figuras 1.2(b) e 1.3 a água pode formar outras estruturas o que resulta em um diagrama de fases muito rico ilustrado na Fig 1.4. No diagrama temos uma fase gasosa em baixas pressões e temperaturas maiores que  $200K$ , uma fase líquida em pressões e temperaturas intermediárias e uma fase sólida para baixas temperaturas e pressões que variam de 0 a  $10^{12}Pa$ .

A linha de coexistência entre líquido e vapor termina em um ponto crítico localizado a  $T_c \approx 647K$  e  $P_c \approx 22MPa$ . As fases sólida, líquida e de vapor coexistem em um ponto triplo localizado a  $T_{tr} = 273.16K$  e  $P_{tr} = 611,73Pa$ . As fases marcadas com símbolos romanos de I a XI referem-se às diferentes estruturas da fase sólida além das fases hexagonal (Ih) e cúbica (Ic). A existência dessas diversas formas de sólido reforçam a ideia de uma competição entre duas estruturas: uma que forma ligações de hidrogênio e outra que não forma ligações entre os tetrâmeros. Essa competição é responsável por vários comportamentos intrigantes da água.

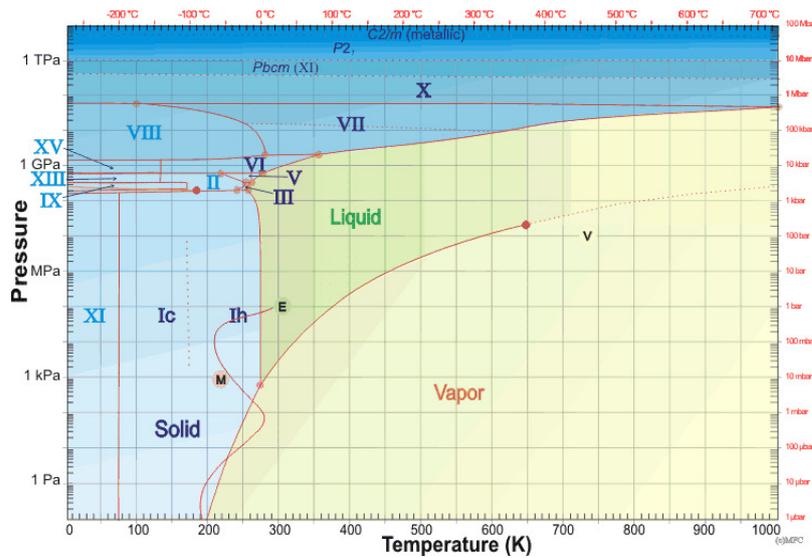
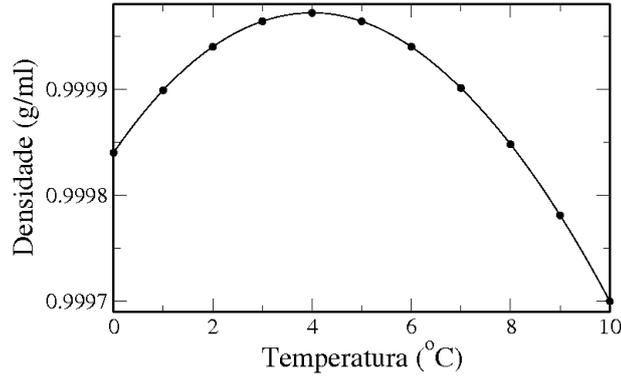


Figura 1.4: Diagrama de fases pressão temperatura para a água

## 1.2 Comportamentos Anômalos da Água

Atualmente são conhecidos 69 comportamentos anômalos da água. Talvez, o mais conhecido seja a anomalia na densidade que nos é apresentada ainda crianças com a simples constatação de que o gelo flutua na água líquida e que, por alguma razão que não conhecemos naquele momento, isso não é normal. A anormalidade está no fato de que na maioria dos materiais a fase líquida é menos densa do que a fase sólida fazendo com que o sólido afunde no líquido. Na água quando o líquido é resfriado observamos um máximo na densidade a uma temperatura  $T = 4^{\circ}C$  a pressão ambiente (Fig. 1.5)[1], fazendo com que o gelo tenha uma densidade menor do que a água no seu estado líquido.

Essa anomalia está intimamente ligada a competição entre duas escalas descrita anteriormente. Para temperatura baixas a água forma todas as ligações de hidrogênio gerando a estrutura menos densa B (Fig. 1.3). Conforme a temperatura aumenta as ligações se rompem e os tetrâmeros podem se aproximar formando uma estrutura mais densa A (Fig. 1.3). A flutuação térmica faz com que a densidade torne a diminuir com o aumento de temperatura. A consequência disso é o comportamento não monotônico da densidade em função da temperatura mostrado na figura 1.5.

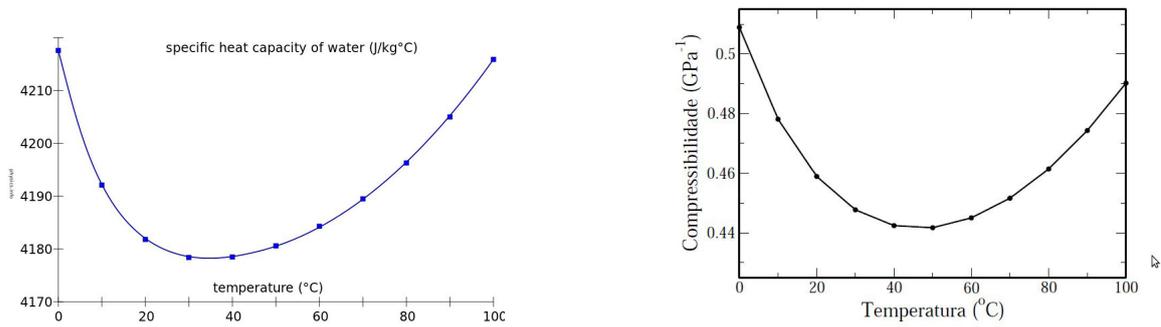


**Figura 1.5:** Gráfico experimental da densidade em função da temperatura a pressão constante  $P = 1 \text{ atm}$  [2].

A anomalia na densidade não é exclusividade da água, muitos outros materiais apresentam esse comportamento. Por exemplo, foram encontradas experimentalmente anomalias na densidade em  $Se_xTe_{1-x}$  [3] e em  $Ge_{15}Te_{85}$  [4] e simulações para sílica [5, 6, 7, 8, 9], silício [10] e  $BeF_2$  [6] também apresentaram essa anomalia.

Ainda no âmbito das anomalias termodinâmicas, também podemos citar a anomalia na compressibilidade isotérmica e no calor específico. A compressibilidade isotérmica é a função resposta do volume por partícula  $\delta V = V - \langle V \rangle$  quando há uma variação na pressão do sistema,  $\delta P$ . Esta função está relacionada com a correlação nas flutuações em  $V$  através da relação  $\langle (\delta V)^2 \rangle = V k_B T \kappa_T$ .

Em líquidos normais quando baixamos a temperatura as flutuações de volume por partícula diminuem e portanto a compressibilidade diminui com a diminuição da temperatura. Na água observamos um mínimo em  $T = 45.6^\circ C$  e a partir desse ponto temos um aumento da compressibilidade com a diminuição da temperatura (Fig. 1.6). Essa anomalia está relacionada com a formação de aglomerados de moléculas que se formam conforme a temperatura diminui. Cada molécula desse aglomerado forma quatro ligações de hidrogênio resultando em uma estrutura organizada e de menor densidade. O volume local se torna maior do que a média do volume global e portanto  $\delta V = V - \langle V \rangle > 0$ . Quanto menor a temperatura maior o tamanho e o número desses aglomerados assim o  $\langle (\delta V)^2 \rangle$  aumenta



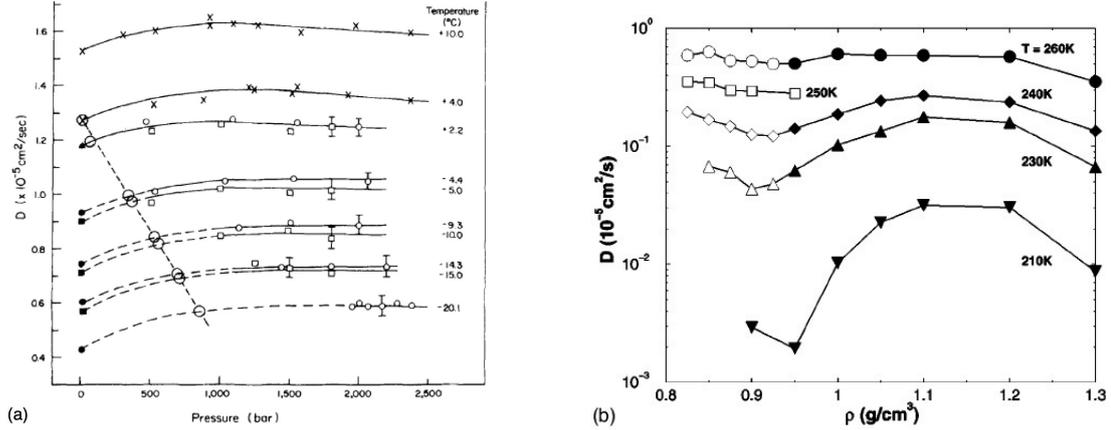
**Figura 1.6:** Gráficos experimentais para (a) Calor específico versus temperatura e (b) Compressibilidade isotérmica versus temperatura [2].

resultando em um comportamento anômalo.

O calor específico a pressão constante é a função resposta da entropia por partícula  $\delta S = S - \langle S \rangle$  para uma variação de temperatura,  $\delta T$  e está relacionada com as flutuações de entropia  $S$  através da relação  $\langle (\delta S)^2 \rangle = Nk_B c_p$ .

Na água o calor específico diminuiu com a diminuição da temperatura até atingir um mínimo em  $T = 36^\circ C$  e em seguida cresce bruscamente conforme a água é resfriada (Fig. 1.6). Esse comportamento é dito anômalo pois para líquidos normais  $c_p$  diminui com a diminuição da temperatura. Esse comportamento também pode ser explicado a partir da formação de aglomerados onde as moléculas se organizam em uma estrutura mais aberta e mais ordenada. A entropia local fica menor que a média da entropia global de forma que  $\delta S = S - \langle S \rangle < 0$ . Assim  $\delta S$  é uma quantidade que cresce em módulo com a diminuição da temperatura e, portanto, para a região anômala,  $\langle (\delta S)^2 \rangle$  cresce conforme a água é resfriada resultando no comportamento anômalo representado na figura 1.6.

Um outro comportamento anômalo interessante é o do coeficiente de difusão translacional. Essa anomalia foi encontrada tanto experimentalmente [11] quanto em simulações computacionais [12, 13, 14, 15]. Em um líquido normal o coeficiente de difusão  $D$  diminui conforme a densidade aumenta, para água existe uma região onde a difusão aumenta com o aumento da densidade (Fig.1.7 (a)). Em simulações computacionais, além de um máximo



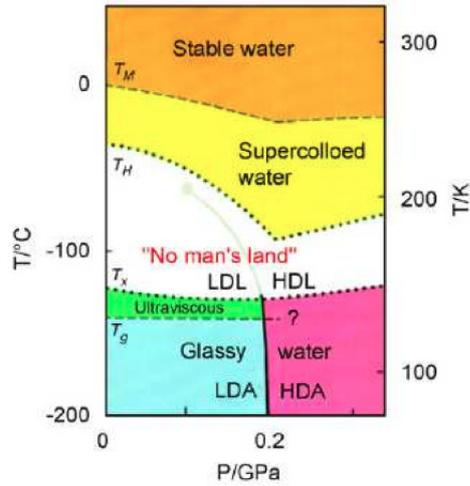
**Figura 1.7:** (a) Gráfico experimental da difusão em função da pressão para temperaturas fixas [11] e (b) Gráfico computacional da difusão em função da densidade para temperaturas fixas [12].

podemos enxergar um mínimo na difusão (Fig. 1.7(b)) [16, 14, 15, 12]. Estes extremos (máximos e mínimos) delimitam, portanto, os estados nos quais a difusão se comporta de modo anômalo.

A explicação para tal comportamento é que, ao aumentarmos a densidade, aumentamos o número médio de vizinhos que passa de 4 para 5 ou 6. Esse aumento de moléculas que compartilham a mesma ligação de hidrogênio acaba por enfraquecer a ligação, assim a difusão translacional das moléculas é facilitada [17].

Para tentar explicar a presença dessas anomalias foi proposto a existência de um segundo ponto crítico em uma região super resfriada do diagrama de fases ilustrada na figura 1.8. A região super resfriada do diagrama de fases é a região onde a água permanece líquida mesmo abaixo do seu ponto de congelamento  $T_M$ . Para temperaturas  $T < T_H$ , onde  $T_H$  é a temperatura de nucleação homogênea, a água metaestável cristaliza. Essa região onde atualmente não se consegue obter experimentalmente água no seu estado líquido é chamada de "No man's land". Reduzindo a temperatura para  $T < T_X$  observa-se duas fases amorfas, uma de alta densidade (HDA) e uma de baixa densidade (LDA), com uma transição de primeira ordem entre elas [18, 19].

A hipótese do segundo ponto crítico propõe que dentro da "No man's land" existam

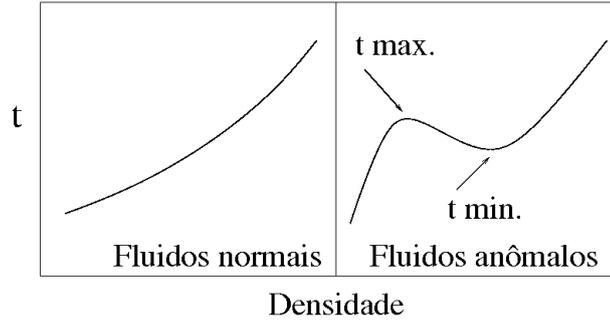


**Figura 1.8:** Região super resfriada do diagrama de fases da água. O possível ponto crítico representado por um ponto cinza no final da linha de transição de primeira ordem entre HDL e LDL [20].

duas fases líquidas, uma de alta densidade (HDL) e uma de baixa densidade (LDL), e entre elas uma transição de primeira ordem. Essa linha seria uma continuação da linha de transição que separa as duas fases amorfas e terminaria em um ponto crítico (Fig, 1.8). Como nas vizinhanças de um ponto crítico as funções resposta como o calor específico e a compressibilidade divergem, essa hipótese justifica os comportamentos anômalos dessas funções.

Também é possível pensar que as anomalias presentes na água estão intimamente ligadas a estrutura da água líquida. Entender a relação entre estrutura e os comportamentos dinâmicos e termodinâmicos é um importante passo para entender os mecanismos que levam a existência de anomalias. Para isso, Errington e Debenedetti [21] desenvolveram uma ferramenta capaz de medir estrutura em líquidos, o parâmetro de ordem translacional,  $t$ . Esse parâmetro mede a tendência de pares de moléculas a assumir uma distância preferencial e é definido por

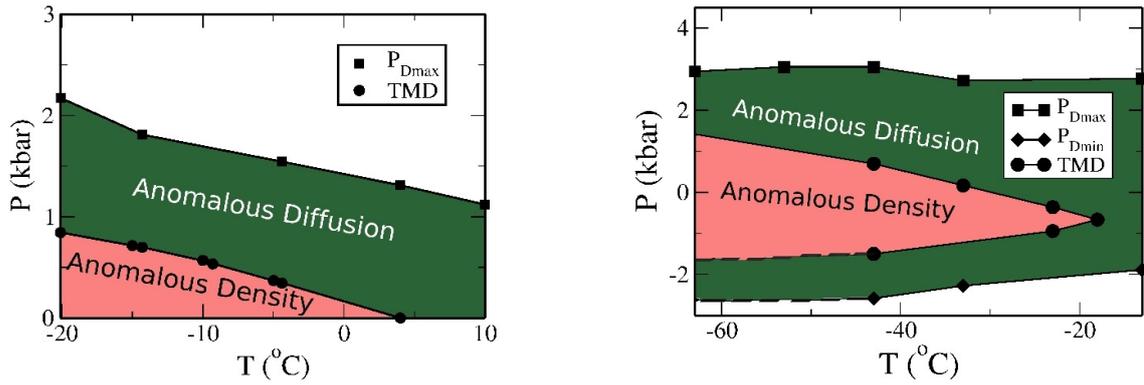
$$t = \int_0^{\xi_c} |g(\xi) - 1| d\xi \quad (1.1)$$



**Figura 1.9:** Comportamento esquemático do parâmetro de ordem translacional  $t$  para fluidos normais e anômalos.

Onde  $\xi = r\rho^{1/3}$  é a distância  $r$  em unidades de separação média entre as partículas, computada pelo centro de massa dos dímeros,  $\rho^{1/3}$ ,  $\xi_c$  é a distância de corte definida como metade da caixa de simulação vezes  $\rho^{1/3}$ ,  $g(\xi)$  é a função de distribuição radial como uma função da distância  $\xi$  de uma dada partícula. Para um sistema completamente descorrelacionado, gás ideal, o parâmetro  $t$  deve ser nulo, conforme o líquido ficar mais correlacionado esse valor começa a crescer. Para um cristal  $t$  deve ter um valor alto. Em líquidos normais espera-se que conforme a densidade do sistema aumenta o parâmetro de ordem translacional também aumente, uma vez que o sistema começa a ficar mais estruturado. Simulações para água mostram que existe um região onde  $t$  diminui com o aumento da densidade (Fig. 1.9) caracterizando uma anomalia estrutural. Os máximos e mínimos do parâmetro  $t$  definem a região denominada região de anomalia estrutural.

As anomalias da água se organizam de forma hierárquica no diagrama de fases pressão-temperatura. A figura 1.10 mostra o diagrama PT obtido experimentalmente e em simulações computacionais para o modelo de água SPC/E [12]. Podemos ver que tanto experimentalmente como computacionalmente a anomalia na densidade é englobada pela anomalia na difusão. Além disso, fica evidenciado que modelos computacionais, não só conseguem reproduzir qualitativamente o comportamento da água, mas também cobrem uma região muito maior do diagrama de fases. Por essa razão, e pelo fato de que a região anômala da água é muito difícil de se acessar experimentalmente, muitos modelos computacionais



**Figura 1.10:** Organização hierárquica das anomalias no diagrama de fases pressão vs temperatura para água. A direita temos o diagrama obtido experimentalmente e a esquerda o diagrama obtido em simulações computacionais para o modelo SPC/E [12].

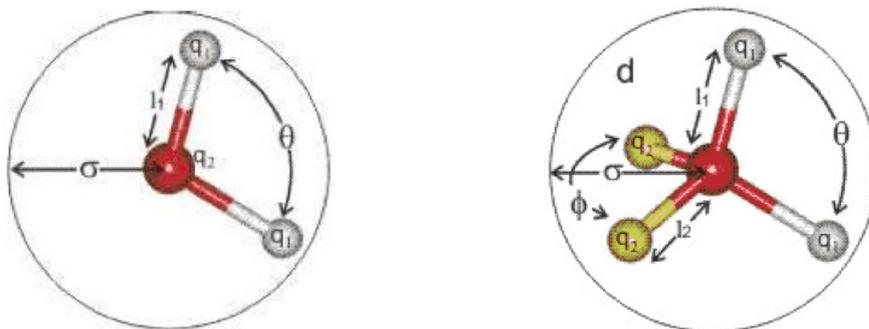
foram propostos para tentar entender os mecanismos por trás das anomalias.

### 1.3 Modelos Computacionais

Apesar da simplicidade da molécula de água, desenvolver um modelo computacional que apresente exatamente o mesmo comportamento da água em todo o diagrama de fases não é tarefa fácil. Hoje, a comunidade científica tem a sua disposição vários modelos para sistemas do tipo água, alguns fenomenológicos outros isotrópicos, cada um com as suas vantagens e desvantagens.

Entre os modelos fenomenológicos, que representam a molécula de água através de uma estrutura rígida podemos citar o SPC (simple point charge) [22], SPC/E (simple point charge/extended) [23, 24] e o TIP5P (transferable intermolecular potential with 5 points) [25].

No modelo SPC a água é representada por três pontos que concentram carga: dois pontos de carga positiva que representam os hidrogênios e um ponto de carga negativa que representa o oxigênio. A diferença do SPC para o SPC/E é o valor da cargas. No modelo TIP5P a água é representada por cinco pontos que formam uma estrutura tetraédrica. As representações desses modelos estão ilustradas na figura 1.11.



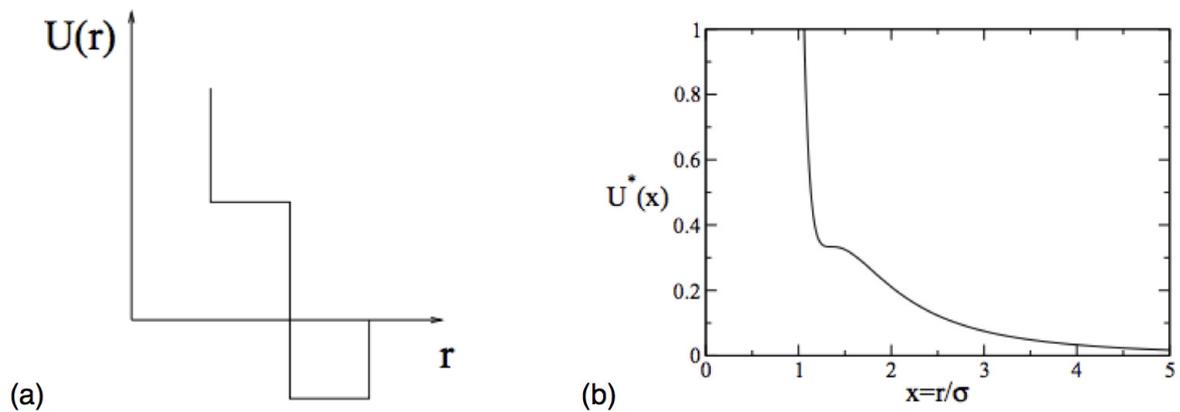
**Figura 1.11:** Representação do modelo SPC e SPC/E a esquerda e do modelo TIP5P a direita.

Uma vantagem desses modelos é que, caso consigam prever as propriedades físicas da água, então a estrutura pode ser determinada. O SPC e o SPC/E conseguem reproduzir a maioria das propriedades da água, mas subestima, no caso do SPC, ou superestima, no caso do SPC/E, a temperatura nas quais elas ocorrem. O TIP5P tem uma estrutura tetraédrica que reproduz melhor os resultados experimentais da função de distribuição radial e a temperatura de máxima densidade da água. Nenhum dos modelos citados reproduzem exatamente o diagrama de fases da água. Além disso, esses modelos são muito complexos o que dificulta determinar o mecanismo que leva à presença de anomalias.

Para contornar esse problema foram propostos modelos isotrópicos onde as moléculas de água são representadas por esferas que interagem através de um potencial efetivo, que pode ser contínuo ou descontínuo. Muitos modelos de partículas que interagem através de um potencial de caroço duro atenuado tem sido propostos afim de reproduzir propriedades semelhantes as da água[26].

Esses potenciais de caroço duro atenuado possuem um caroço repulsivo seguido de uma parte repulsiva atenuada onde uma mudança de curvatura do potencial se faz presente. Essa região pode ser um ombro ou uma rampa [19, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 18, 57].

No caso do ombro, o potencial consiste de um caroço duro, um ombro repulsivo e, em alguns casos, um poço [19, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 52, 18, 57] (Fig. 1.12). No segundo caso, a rampa, o potencial de interação possui duas distâncias de

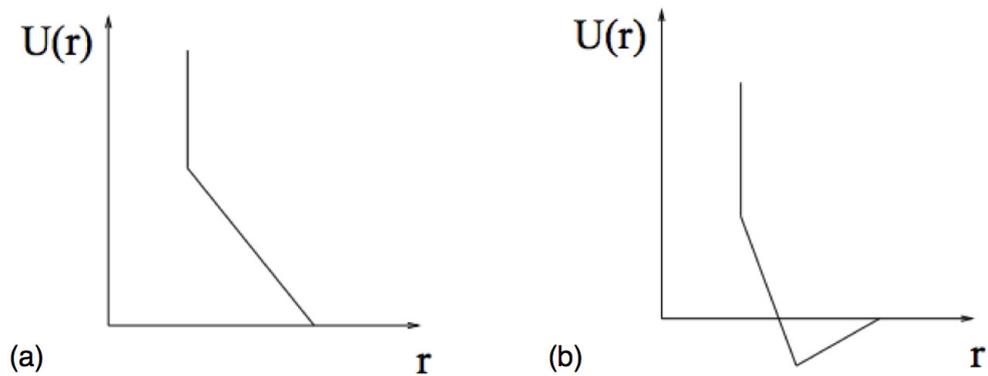


**Figura 1.12:** Modelo de potenciais efetivos tipo ombro (a)descontínuo e (b)contínuo.

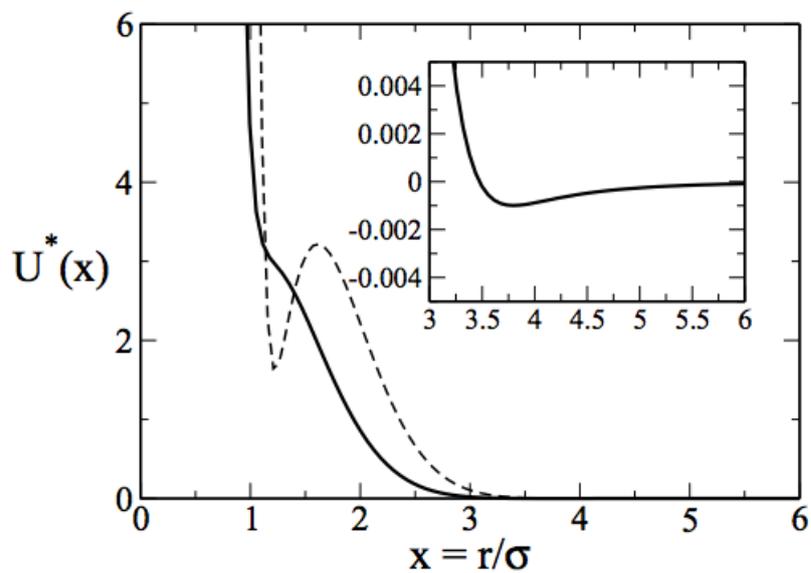
equilíbrio que competem entre si definidas por uma rampa repulsiva[47, 48, 49, 50, 51, 52, 53] (Fig. 1.13). Quando se inclui uma parte atrativa simulações que tem por base esse modelo apresentam uma fase líquida e uma fase de gás separadas por uma linha de transição de primeira ordem líquido-gás que termina em um ponto crítico e uma transição de fases líquido-líquido terminando em um segundo ponto crítico [47, 48, 51].

Os dois tipos de potenciais podem ter anomalias dependendo das distâncias entre as escalas, diferença energética entre elas e a discontinuidade ou não das forças. Como o potencial da figura 1.12(a) não possui anomalias acreditava-se que nenhum potencial do tipo ombro era anômalo. O potencial representado na figura 1.12(b) contradiz essa hipótese [58]. Além disso, uma análise da família de potenciais que vão da rampa, ilustrada na figura 1.13(a), ao ombro da figura 1.12(a) mostra que a anomalia desaparece pois a fase sólida se torna dominante em potenciais com forças divergentes[59].

Com o objetivo de obter um potencial isotrópico contínuo, cuja força entre partículas seja contínua e que apresente anomalias dinâmicas, termodinâmicas e estruturais, Oliveira *et. al* propuseram o potencial representado na figura 1.14[60, 58]. Esse modelo apresenta anomalia na densidade, difusão e no parâmetro de ordem estrutural,  $t$ , e levanta a ideia que duas escalas de interação que competem entre si seja um ingrediente necessário para o surgimento de anomalias.



**Figura 1.13:** Modelo de potenciais efetivos tipo rampa (a) sem parte atrativa e (b) com parte atrativa (esquerda).



**Figura 1.14:** Potencial efetivo proposto por Oliveira *et. al* (linha contínua). A linha tracejada refere-se a força entre as partículas [60, 58].

Baseados nessa ideia Silva *et.al* [61] e Barraz *et. al* [62] modificaram o potencial proposto por Oliveira *et. al.* com o propósito de investigar se, ao tornarmos uma escala preferencial, as anomalias continuam existindo. O que se observou é que, conforme a competição entre duas escalas vai enfraquecendo, as regiões anômalas diminuem até que, para um certo potencial onde a competição deixa de existir, elas desaparecem.

Por serem simples e de baixo custo computacional, potenciais de caroço duro atenuado tem sido amplamente utilizados para modelar água até mesmo em situações mais complicadas como, por exemplo, confinamento entre placas [63] ou em nanotubos [64].

A água, no entanto, não é uma molécula esfericamente simétrica. Modelos atomísticos conseguem capturar esta assimetria, o que não ocorre com modelos esfericamente simétricos. Haveria algum fenômeno físico relevante que surgiria pela inclusão da anisotropia? Como estes possíveis fenômenos se relacionam com a água?

Para entender qual o efeito que a inclusão de anisotropia gera no diagrama de fases pressão-temperatura dos modelos de duas escalas propomos um modelo de dímeros que interagem através do potencial proposto por Oliveira *et. al.* Investigamos se o sistema apresenta anomalias e qual o efeito que a anisotropia tem sobre as regiões anômalas e sobre a linha de transição de fases.

Este trabalho está organizado da seguinte maneira: no Capítulo 2 apresentamos o modelo e as técnicas computacionais utilizadas para a obtenção das fases e das regiões anômalas do sistema. Também nesse capítulo definimos as temperaturas translacionais e não translacionais que foram utilizadas como ferramentas para quantificar o papel dos novos graus de liberdade. No Capítulo 3 apresentamos e discutimos os resultados obtidos com o nosso modelo e por fim no Capítulo 4 apresentamos as conclusões.

## Capítulo 2

### Modelo e Métodos

Nesse capítulo apresentamos o modelo implementado bem como as técnicas de simulações utilizadas neste trabalho.

#### 2.1 Modelo

Nosso modelo consiste em  $N$  partículas constituindo  $N/2$  moléculas diméricas, cada uma formada por duas partículas esféricas de diâmetro  $\sigma$  ligadas rigidamente com uma distância  $\lambda/\sigma$  entre os seus centros de massa como mostrado na Fig. 2.1. Cada partícula pertencente ao dímero interage com todas as outras pertencentes a outros dímeros através do potencial contínuo dado por

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

Esse potencial pode representar uma família inteira de interação intermolecular de duas escalas dependendo da escolha dos parâmetros  $a, r_0$  e  $c$ . O parâmetro  $\varepsilon$  é simplesmente a escala de energia. Os valores usados nesse trabalho foram  $a = 5.0$ ,  $r_0/\sigma = 0.7$  e  $c = 1$ , dessa forma reproduzimos o mesmo potencial utilizado por Oliveira *et al.*[60, 58] no seu estudo sobre anomalias em um sistema monomérico. Vários valores de separação intermolecular

$\lambda/\sigma$  foram utilizados e comparados.

Obtemos nossos resultados utilizando simulações de dinâmica molecular no ensemble canônico com  $N = 500$  partículas (250 dímeros) em uma caixa cúbica de volume  $V$ , escolhido de acordo com a densidade desejada, com condições periódicas de contorno nas três direções, interagindo com o potencial descrito acima. O raio de corte foi definido como  $5.5\sigma$ . Pressão, densidade e difusão foram calculados em unidades adimensionais:

$$T^* \equiv \frac{\kappa_B T}{\epsilon}$$

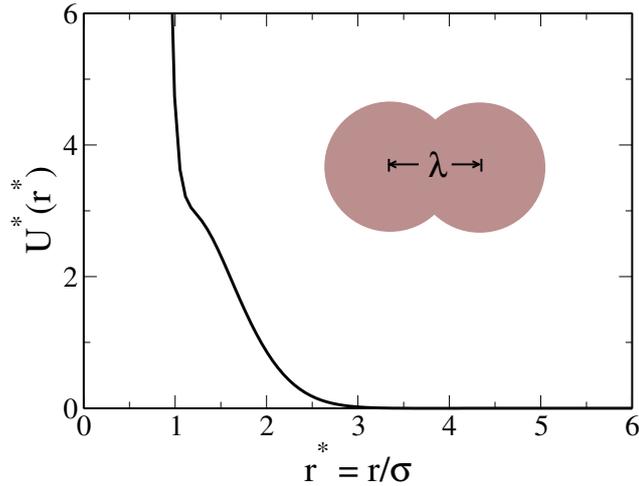
$$\rho^* \equiv \rho \sigma^3$$

$$P^* \equiv \frac{P \sigma^3}{\epsilon}$$

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

$$t^* \equiv \left( \frac{\epsilon}{m \sigma^2} \right)^{1/2} t$$

Propriedades dinâmicas e termodinâmicas foram calculadas com 1000000 de passos de simulação previamente equilibrados com 300000 passos de simulação. O intervalo de tempo entre cada passo da simulação foi definido como 0.001 em unidades reduzidas e a constante de tempo do termostato de Berendsen[65] como 0.1 em unidades reduzidas. Este termostato reescala a velocidade de cada partícula do sistema a cada intervalo de tempo  $\Delta t$  de modo que a temperatura efetiva do sistema relaxe exponencialmente para a temperatura desejada. Os vínculos internos entre duas partículas foram mantidos fixos utilizando o algoritmo SHAKE [66] com tolerância  $10^{-12}$ .



**Figura 2.1:** Potencial efetivo versus distância, em unidades reduzidas

## 2.2 Determinação das Fases

A dinâmica molecular fornece para uma determinada densidade  $\rho$ , uma dada temperatura  $T$  e uma dada separação entre os dímeros  $\lambda/\sigma$  propriedades termodinâmicas, como pressão e energia, propriedades dinâmicas, como o coeficiente de difusão, e propriedades estruturais.

Cada ponto no diagrama de fases, que representa um estado do sistema (isto é, um valor de  $T$ ,  $\rho$  e  $\lambda/\sigma$ ), foi simulado em duplicata: um tendo como estado inicial um sólido cúbico simples e outro com estado inicial amorfo ("líquido") obtido de uma simulação prévia com os mesmos valores de  $\rho$  e  $\lambda/\sigma$  mas com uma temperatura alta. A tabela 2.1 mostra, de forma reduzida, todos os dados gerados nesse trabalho. A configuração final do sistema, obtida após o equilíbrio termodinâmico estará em uma determinada fase. Para construirmos o diagrama de fases pressão-temperatura é fundamental identificar qual é esta fase.

Caracterizamos as fases do sistema usando a função de distribuição radial,  $g(r)$ , que não leva em consideração a correlação entre partículas pertencentes à mesma molécula, bem como usando a função de deslocamento quadrático médio,  $\langle r^2(t) \rangle$  e também por inspeção visual. Ambas,  $g(r)$  e  $\langle r^2(t) \rangle$ , foram calculadas tomando o centro de massa do dímero como

$\lambda/\sigma$	0.10	0.20	0.50	0.70
$\rho^*$	0.10 - 0.30	0.10 - 0.60	0.10 - 0.80	0.10 - 0.30
$T^*$	0.10 - 0.90	0.10 - 3.00	0.10 - 2.50	0.10 - 0.50

**Tabela 2.1:** *Resumo dos dados gerados neste estudo.*

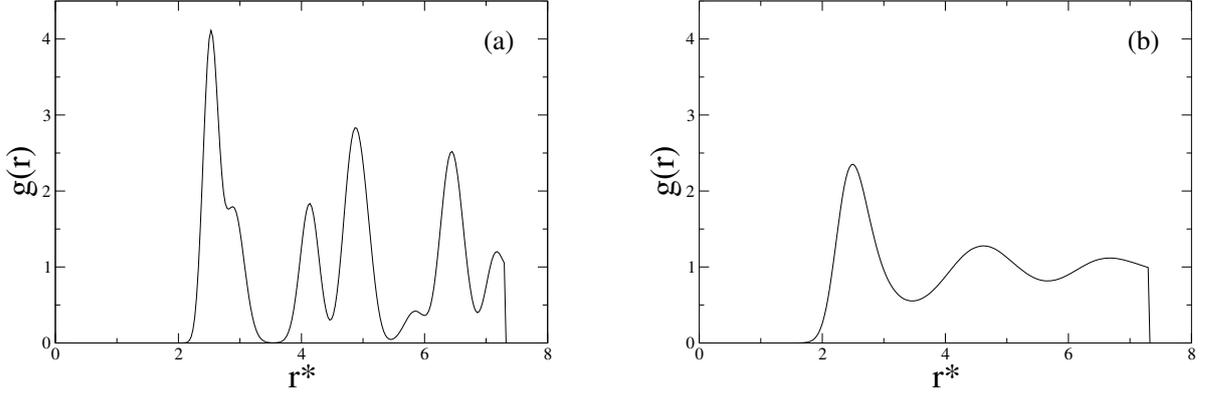
referência.

A função de distribuição radial indica a probabilidade de encontrarmos uma partícula a uma certa distância  $r$  em relação a uma partícula de referência e é obtida através da expressão:

$$g(r) = \rho^{-2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}) \right\rangle = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \right\rangle. \quad (2.2)$$

Computacionalmente o cálculo consiste em escolher o centro de massa de uma partícula como origem e contar quantas partículas são encontradas a uma distância  $r$  da origem. Na Fig 2.2(a) temos uma  $g(r)$  típica de um sólido onde a  $g(r)$  assume um valor alto e em seguida um valor nulo indicando que a certas distância  $r$  temos uma probabilidade alta de encontrar partículas enquanto que em uma outras temos probabilidade nula, ou seja, o sistema está estruturado. Uma  $g(r)$  típica de um fluido está evidenciada na Fig 2.2(b), nela podemos ver que em todas as distâncias há probabilidade não nula de se encontrar partículas.

Da análise da inclinação da parte linear da função de deslocamento quadrático médio,  $\langle r^2(t) \rangle$  obtemos informação a respeito da difusão do sistema. Na Fig 2.3 podemos ver a mudança na inclinação da parte linear com a variação da temperatura para um sistema com distância intermolecular  $\lambda/\sigma = 0.20$  e densidade  $\rho^* = 0.16$ . Para temperaturas menores que  $T^* = 0.60$  temos curvas com inclinação nula, típicas de sistemas não difusivos. Aumentando a temperatura vemos que as curvas apresentam uma mudança de inclinação indicando que



**Figura 2.2:** Função de distribuição radial para  $\lambda/\sigma = 0.20$ ,  $\rho^* = 0.16$  e (a)  $T^* = 0.10$ , (b)  $T^* = 0.70$

o sistema está se tornando cada vez mais difusivo.

Para maior precisão também analisamos imagens das configurações finais e, em alguns casos, montamos vídeos mostrando a evolução temporal do sistema.

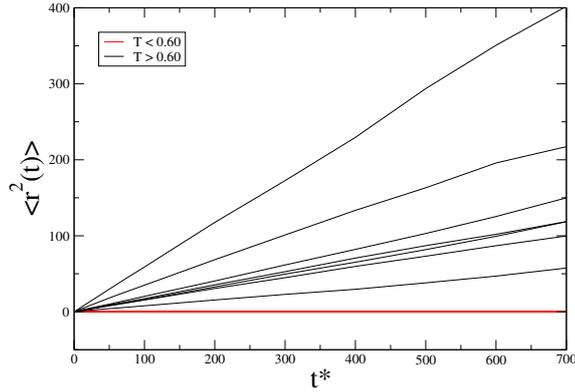
### 2.3 Anomalias

Nesse trabalho nos restringimos ao estudo de três anomalias: a anomalia na densidade, a anomalia na difusão e a anomalia estrutural.

A anomalia na densidade consiste em uma expansão não usual do sistema quando o mesmo é resfriado a pressão constante. No ensemble NPT essa anomalia é caracterizada por um máximo na densidade a pressão constante no diagrama densidade-temperatura. Utilizando propriedades cíclicas de derivadas parciais obtemos

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_P = -\frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\rho}{\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T} \quad (2.3)$$

assim, podemos determinar as fronteiras da região de anomalia na densidade procurando por um mínimo na pressão em função da temperatura a densidade constante. Essa técnica



**Figura 2.3:** Função de deslocamento quadrático médio para  $\lambda/\sigma = 0.20$ ,  $\rho^* = 0.16$  e diferentes temperaturas

é mais compatível com o ensemble NVT utilizado nas nossas simulações e, portanto, foi a técnica utilizada nesse trabalho.

Para estudar a mobilidade do sistema calculamos o coeficiente de difusão utilizando a média sobre diferentes tempos iniciais do deslocamento quadrático médio

$$\langle r^2(t) \rangle = \langle [r(t_0 + t) - r(t_0)]^2 \rangle. \quad (2.4)$$

O coeficiente de difusão é computado para o centro de massa do movimento e é obtido através da relação

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

O procedimento usual para mapear a região de anomalia na difusão consiste em representar graficamente o coeficiente de difusão versus densidade para temperaturas fixas. Em um sistema sem anomalias o comportamento esperado é que a difusão diminua com o aumento da densidade. Em sistemas anômalos observamos uma região onde a difusão aumenta

com o aumento da densidade. Essa região é delimitada por um mínimo e um máximo no gráfico  $D(\rho)$ . Esses extremos podem ser mapeados no diagrama pressão-temperatura determinando assim a região de anomalia na difusão.

A anomalia estrutural foi estudada através da análise do parâmetro de ordem translacional,  $t$ , descrito pela equação 1.1 da introdução. Para fluidos normais quanto maior a densidade mais estruturado o fluido portanto  $t$  é uma função monotônica com  $\rho^*$  como mostra a figura 1.9. Nos casos de fluidos anômalos observamos no diagrama  $t$  versus  $\rho$  uma região onde o parâmetro de ordem translacional decresce com o aumento da densidade como ilustra a figura 1.9. De forma análoga ao procedimento de mapeamento da anomalia na difusão, também nesse caso a região delimitada por um máximo e um mínimo e esses extremos podem ser mapeados no diagrama pressão-temperatura.

## 2.4 Funções de Autocorrelação

Funções de autocorrelação são ferramentas poderosas para a análise de dados dependentes do tempo e, conseqüentemente, para a análise da dinâmica do sistema. Nesse trabalho utilizamos duas funções de autocorrelação: orientacional e de velocidade.

No caso da função de autocorrelação de velocidade, define-se um vetor velocidade para cada dímero com origem no centro de massa do dímero. Inicialmente esse vetor assume, para cada dímero  $i$ , o valor

$$\vec{v}_i(t_0) = \hat{i}v_{x,i}(t_0) + \hat{j}v_{y,i}(t_0) + \hat{k}v_{z,i}(t_0) \quad (2.6)$$

Para um tempo posterior  $t = t_0 + t$  esse vetor assume um outro valor  $\vec{v}_i(t_0 + t)$ . A função de autocorrelação de velocidade é calculada para cada intervalo de tempo e toma-se a média sobre todos os dímeros e todas as origens de tempo através da expressão

$$v_{acf}(t) = \langle \vec{v}_i(t_0) \cdot \vec{v}_i(t_0 + t) \rangle \quad (2.7)$$

Para sistemas que não são esfericamente simétricos, como o nosso caso, podemos calcular a função de autocorrelação orientacional. Para tanto definimos um vetor unitário de orientação para cada dímero. Em um intervalo de tempo  $\Delta t$  esse vetor terá se deslocado um ângulo  $\theta_i$  em relação a sua posição inicial. Assim, a função de autocorrelação orientacional pode ser calculada através da expressão

$$O_{acf}^l(t) = \langle P_l(\cos\theta_i) \rangle \quad (2.8)$$

onde  $P_l$  é o polinômio de Legendre de ordem  $l$  e  $\theta_i$  é o ângulo percorrido pela partícula em relação ao seu estado inicial.

Se as partículas do sistema não interagirem entre si o sistema permanecerá no seu estado original e, portanto, um gráfico de  $v_{acf}$  vs  $t$  será uma linha horizontal e o  $O_{acf}$  vs  $t$  pode ser ou uma linha horizontal, se a partícula não estiver rodando, ou uma função trigonométrica, se a partícula for um rotor rígido isolado. Nesses casos se diz que o sistema não esqueceu seu estado inicial. Se houver interação entre partículas, o gráfico apresentará um decaimento. No caso do  $v_{acf}$  esse decaimento indica que a velocidade dos dímeros está mudando de magnitude e sentido e, no caso do  $O_{acf}$ , será observado um padrão de oscilador amortecido.

## 2.5 Temperatura Translacional e Não-Translacional

O objetivo de se trabalhar com um sistema dimérico é entender como a quebra da simetria esférica afeta as regiões anômalas e a transição de fases e qual é o papel dos novos graus

de liberdade nessas mudanças. Para tanto foi necessário desenvolver ferramentas capazes de mensurar os efeitos gerados pelos diferentes graus de liberdade. A essas ferramentas demos os nomes de temperatura translacional e não-translacional.

Nas nossas simulações a temperatura é mantida fixa através do termostato de Berendsen. Esse termostato define temperatura como a energia cinética do sistema dividida pelos graus de liberdade. Em um sistema monomérico a energia cinética é devido apenas a translação enquanto que, para sistemas diméricos, temos também contribuições devido a rotação e a vibração. No caso do modelo aqui empregado, os dímeros são rígidos, o que exclui a vibração intramolecular.

As contribuições devido a translação foram vinculadas a temperatura translacional,  $T_t$ . Essas contribuições foram obtidas calculando a energia cinética do centro de massa dos dímeros. Assim, se um dímero estiver girando ao redor de um ponto fixo, ele não contribuirá para a  $T_t$ . Contribuições devido a rotação foram vinculadas a temperatura não-translacional,  $T_{nt}$  e foram obtidas através do teorema de equipartição de energia. A energia interna do nosso sistema é dada por

$$u = f \frac{k_B T}{2} = (6 - 1) \frac{N k_B T}{2} = 5 \frac{N k_B T}{2} \quad (2.9)$$

onde  $f$  é o número de graus de liberdade e  $N$  é o número de partículas esféricas no sistema, i.e.,  $N/2$  é o número de dímeros no sistema. Um grau de liberdade é perdido devido ao vínculo entre as duas partículas pertencentes ao dímero. As contribuições translacional e não-translacional são, respectivamente

$$u_t = 3 \frac{N k_B T_t}{2} \quad (2.10)$$

$$u_{nt} = 2 \frac{N k_B T_{nt}}{2} \quad (2.11)$$

como  $u = u_t + u_{nt}$ , podemos escrever uma equação para  $T_{nt}$ :

$$T_{nt} = \frac{5}{2}T - \frac{3}{2}T_t \quad (2.12)$$

## 2.6 Resumo

Neste capítulo apresentamos o modelo utilizado no nosso estudo bem como as técnicas empregadas para a análise dos dados obtidos da simulação. Além disso definimos as temperaturas translacional e não translacional como ferramentas para mensurar o papel dos novos graus de liberdade.

## Capítulo 3

### Resultados

Neste capítulo apresentamos e discutimos os resultados obtidos com o modelo dimérico descrito no capítulo anterior. Mapeamos as regiões anômalas e de fases sólida e fluida no diagrama de fases pressão temperatura para diferentes separações entre dímeros e comparamos os diferentes diagramas.

#### 3.1 Comparação com o Modelo Monomérico

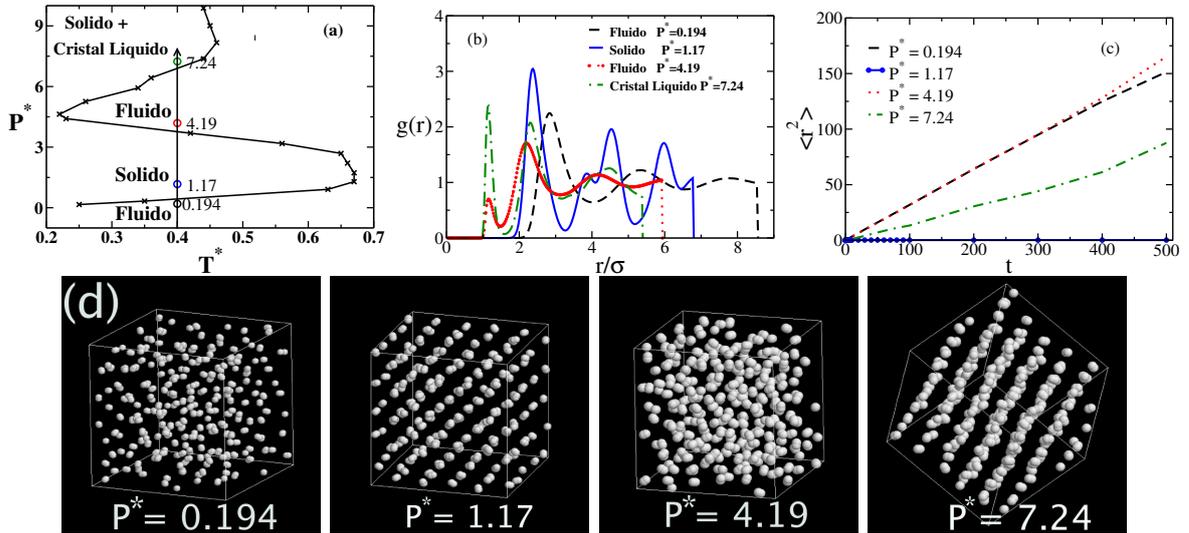
Inicialmente estudamos o sistema com separação entre o centro de massa dos dímeros  $\lambda/\sigma = 0.20$  e o comparamos com o modelo monomérico proposto por Oliveira *et.al.* [60, 58] com a finalidade de entender quais os efeitos da introdução de uma anisotropia.

O primeiro passo foi mapear as diferentes fases do sistema. Para tanto utilizamos as técnicas descritas anteriormente: função de distribuição radial,  $g(r)$ , a função de deslocamento quadrático médio,  $\langle r^2(t) \rangle$  e inspeção visual. As quantidades termodinâmicas adimensionais usadas foram explicitadas no capítulo anterior. Observamos que para uma dada temperatura  $T^* = 0.40$  e pressão baixa o sistema se encontra em um estado de fluido, com o aumento da pressão o sistema se torna sólido e em seguida volta a ser fluido. Para pressões ainda mais altas o sistema assume uma fase distinta, semelhante a de um cristal líquido (Fig 3.1(a)).

As figuras 3.1(b) e 3.1(c) mostram as funções de distribuição radial e deslocamento

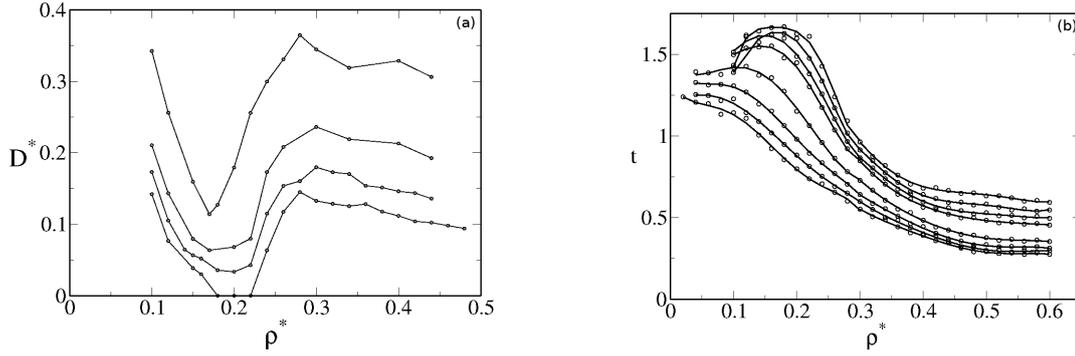
quadrático médio para as quatro pressões representadas na figura 3.1(a). Podemos observar que para  $P^* = 0.194$  e  $P^* = 4.19$  tanto a função de distribuição radial,  $g(r)$ , quanto o deslocamento quadrático médio,  $\langle r^2(t) \rangle$ , indicam que o sistema está em um estado de fluido. A imagem do sistema (Fig. 3.1(d)) para essas duas pressões também corrobora para tal afirmação. Para pressão  $P^* = 1.17$  observamos  $g(r)$  e a  $\langle r^2(t) \rangle$  típicas de um sólido e a imagem do sistema mostra que este está estruturado.

Para a pressão  $P^* = 7.24$  observamos que a funções de distribuição radial,  $g(r)$ , tem um comportamento típico de um sólido no entanto a função de deslocamento quadrático médio apresenta uma inclinação não nula, indicando que o sistema é difusivo. Para estudar a natureza dessa fase criamos um vídeo com a evolução das configurações do sistema que pode ser encontrado no site [67].



**Figura 3.1:** (a) Diagrama de fases pressão temperatura. (b) Função de distribuição radial. (c) função de deslocamento quadrático médio e (d) Imagens da configuração do sistema[68]

Esse vídeo mostra que o sistema está se movendo mas somente em linhas formadas pelos dímeros, que podem ser visualizadas na figura 3.1(d). A distância entre as linhas é a mesma do mínimo no potencial enquanto que a distância entre os dímeros pertencentes a mesma linha é a mesma do ombro do potencial. Essa fase não foi encontrada no modelo



**Figura 3.2:** (a) Diagrama  $D^*$  vs  $\rho^*$  a temperaturas fixas de  $T^* = 0.65, 0.75, 0.90$  e  $1.20$  e (b) diagrama  $t$  versus  $\rho$  a temperaturas fixas  $T^* = 0.70, 0.80, 0.90, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50$  e  $3.00$  [68].

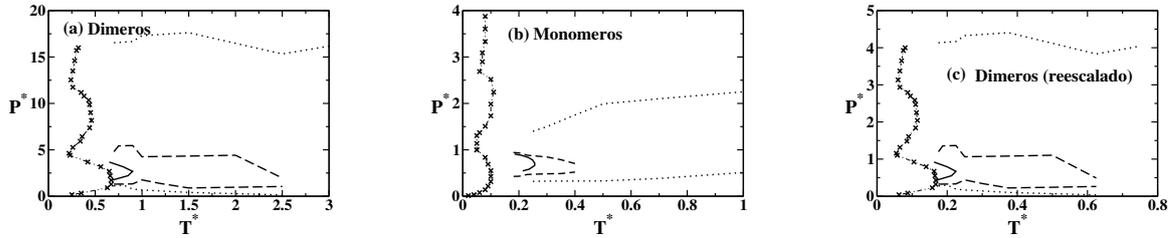
monomérico, sendo assim, pode estar associada a anisotropia do sistema.

Também investigamos o sistema quanto á presença de anomalias. Como no modelo monomérico, foram encontradas anomalia na densidade, na difusão e estrutural. A anomalias na densidade foi mapeada no diagrama de fases pressão-temperatura procurando-se um mínimo nas isócoras, segundo o método descrito no Capítulo 2.

A anomalia na difusão foi obtida fazendo-se um gráfico do coeficiente de difusão  $D$  versus a densidade  $\rho$  e depois mapeada no diagrama pressão versus temperatura. A figura 3.2 mostra uma região onde o coeficiente de difusão  $D$  aumenta com o aumento da densidade caracterizando a anomalia na difusão. Nessa figura também temos o diagrama do coeficiente de ordem translacional  $t$ , definido anteriormente, versus a densidade  $\rho$ . Podemos observar que, em uma certa região,  $t$  diminui com o aumento da densidade. Mapeando essa região no diagrama de fases  $P^*$  versus  $T^*$  obtemos a região de anomalia estrutural.

O diagrama de fases pressão temperatura completo para  $\lambda/\sigma = 0.20$  e para o modelo monomérico são mostrados na figura 3.3. Nessa figura também mostramos o diagrama de fases para os dímeros reescalado por um fator quatro a fim de melhor comparar com o modelo monomérico. Esse fator é utilizado pois uma molécula dimérica é composta por duas partículas esféricas e cada uma dessas partículas interagem com outras duas pertencentes a outras moléculas diméricas e, portanto, obtemos valores de pressão e temperatura quatro vezes maior do que sistemas monoméricos. Para todos os casos a linha com cruces representa

a linha de transição de fases entre sólido e fluido, as linhas sólida, tracejada e pontilhada representam, respectivamente, as regiões de anomalia na densidade, anomalia na difusão e anomalia estrutural.



**Figura 3.3:** Diagrama de fases pressão temperatura para (a) sistema dimérico com  $\lambda/\sigma = 0.20$ , (b) sistema monomérico e (c) sistema dimérico reescalado. Para todos os casos a linha com cruzeis representa a linha de transição de fases entre sólido e fluido, as linhas sólida, tracejada e pontilhada representam, respectivamente, as regiões de anomalia na densidade, anomalia na difusão e anomalia estrutural [68].

Tanto a fase sólida quanto as regiões anômalas são muito afetadas pela inserção de anisotropia (Fig. 3.3(a)) passando a ocupar uma região muito mais ampla no diagrama de fases quando comparado com o modelo monomérico (Fig. 3.3(b)). Mesmo quando comparamos com o diagrama reescalado as diferenças são notáveis (Fig. 3.3(c)). A região sólida se desloca para maiores temperaturas, a anomalia na densidade ocupa uma região maior do diagrama de fases e as regiões de anomalia na difusão e estrutural aumentam consideravelmente de tamanho.

Concluimos então que a adição de anisotropia modifica o diagrama de fases fazendo com que as regiões sólida e anômalas ocupem um espaço maior do diagrama de fases quando comparados com um modelo esfericamente simétrico. As regiões de anomalia na difusão e estrutural são as mais afetadas com o acréscimo de anisotropia [68].

## 3.2 Comparação com Outros $\lambda/\sigma$

Se modificarmos o parâmetro  $\lambda/\sigma$ , ou seja, se tornarmos o sistema mais, ou menos, anisotrópico, o que acontece com essas regiões de anomalias no diagrama de fases pressão versus temperatura ilustradas na figura 3.3(a)? O diagrama de fases sofrerá modificações?

Para responder esta questão estudamos o sistema dimérico com separação entre os dímeros  $\lambda/\sigma = 0.50$  e comparamos com os resultados obtidos para  $\lambda/\sigma = 0.20$ . Investigamos o sistema quanto as suas fases e quanto a presença de anomalia na densidade, difusão e estrutural.

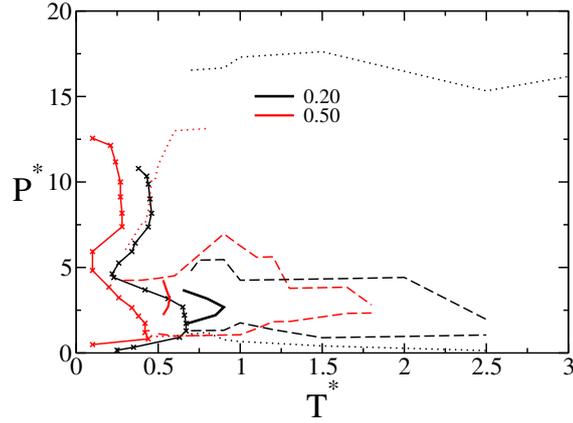
O processo de mapeamento dessas regiões é o mesmo utilizado para o caso de  $\lambda/\sigma = 0.20$ . As fases foram determinadas utilizando a  $g(r)$ , a  $\langle r^2(t) \rangle$  e inspeção visual. A região de anomalia na densidade foi determinada procurando-se um mínimo na pressão ao longo de isócoras. As regiões de anomalia na difusão e estrutural foram obtidas através dos gráficos  $D^*$  vs  $\rho^*$  e  $t$  vs  $\rho^*$  respectivamente.

A figura 3.4 mostra o diagrama de fases pressão versus temperatura completo para  $\lambda/\sigma = 0.20$  e  $\lambda/\sigma = 0.50$ . A linha com cruces representa a transição entre sólido e fluido. as linhas sólida, tracejada e pontilhada representam respectivamente as anomalias na densidade, na difusão e estrutural.

Os limites das regiões sólida e anômalas dependem claramente de  $\lambda/\sigma$ . A linha de transição entre sólido e fluido e a região de anomalia na densidade deslocaram-se para temperaturas menores e para pressões levemente maiores. As regiões de anomalia na difusão e estrutural encolheram com o aumento da separação entre os dímeros.

Para confirmar a dependência do diagrama de fases com a separação  $\lambda/\sigma$  realizamos simulações restritas a uma pequena região do diagrama de fases entre  $\rho^* = 0.10$  até  $\rho^* = 0.30$  e  $T^* = 0.10$  até  $T^* = 0.90$  para  $\lambda/\sigma = 0.10$  e  $\lambda/\sigma = 0.70$ . A figura 3.5 mostra a linha de transição de fases para diferentes valores de  $\lambda/\sigma$ .

Observamos que, ao introduzirmos uma anisotropia no sistema, a região ocupada pela fase sólida aumenta. No entanto, se aumentarmos o valor de  $\lambda/\sigma$  essa região encolhe. Esse comportamento não monotônico é inesperado já que imaginávamos que quando  $\lambda/\sigma$

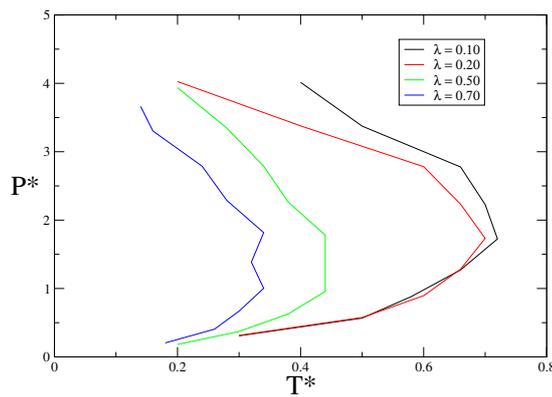


**Figura 3.4:** Diagrama fase pressão temperatura para  $\lambda/\sigma = 0.20$  (preto) e  $\lambda/\sigma = 0.50$  (vermelho). A linha com cruzeiros representa a transição de fases. As linhas sólida, tracejada e pontilhada representam respectivamente a anomalia na densidade, na difusão e estrutural [69].

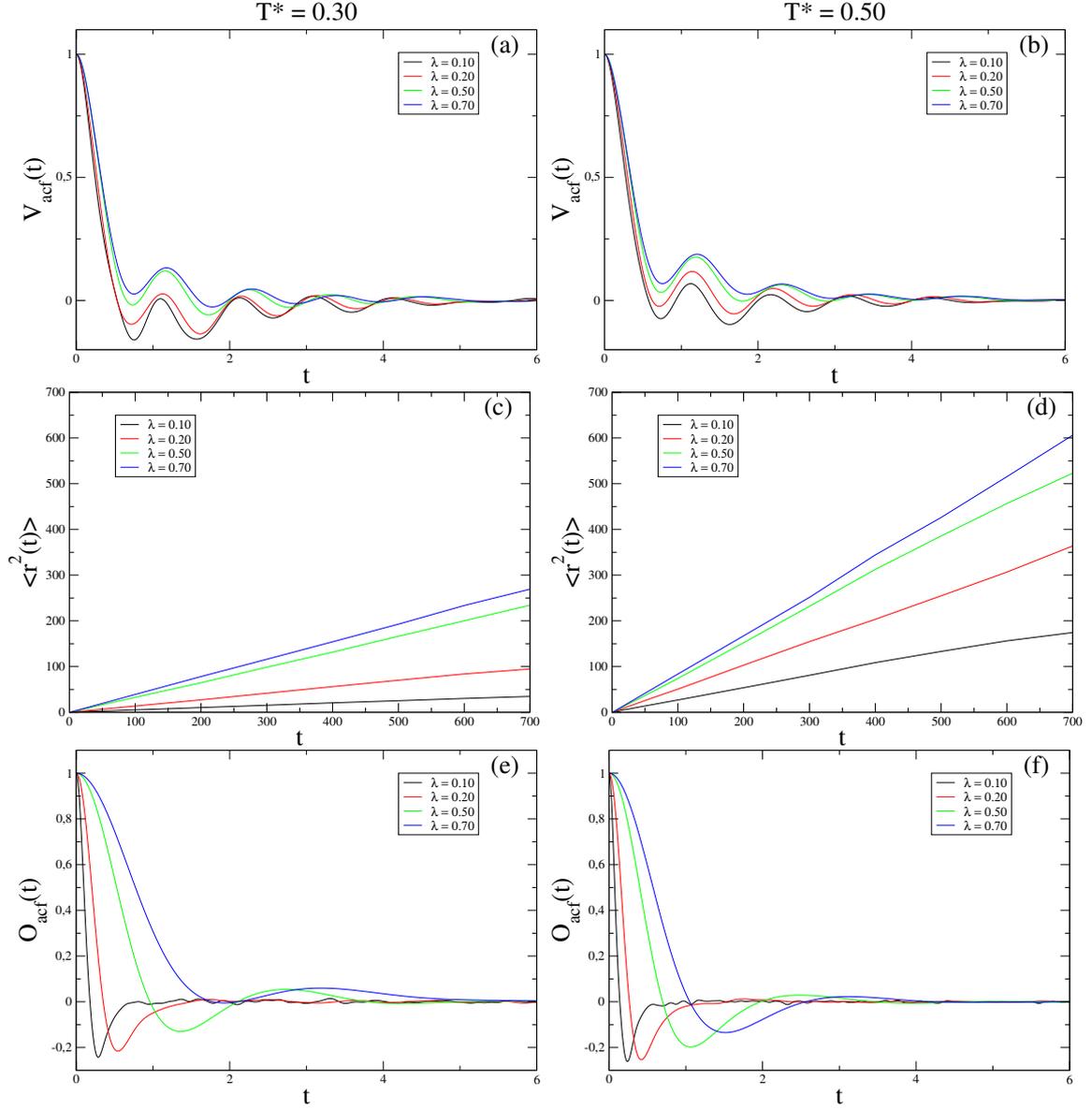
tendesse a zero o sistema retomaria o comportamento monomérico.

Para tentar compreender os motivos desse comportamento estudamos as funções de autocorrelação de velocidade e orientacional e a função de deslocamento quadrático médio,  $\langle r^2(t) \rangle$  pois estas função podem nos exemplificar o que está acontecendo com o sistema. Na figura 3.6 mostramos essas funções para os diferentes valores de separação  $\lambda/\sigma$  estudados, densidade  $\rho^* = 0.30$  e temperatura  $T^* = 0.30$  e  $0.50$ .

Nas funções de autocorrelação de velocidade,  $v_{acf}$ , observamos que todas as curvas



**Figura 3.5:** Linhas de transição de fases entre sólido e fluido para  $\lambda/\sigma = 0.10, 0.20, 0.50$  e  $0.70$ .



**Figura 3.6:** Função de autocorrelação de velocidade,  $V_{acf}(t)$ , para (a) $T^* = 0.30$  e (b) $T^* = 0.50$ , deslocamento quadrático médio,  $\langle r^2(t) \rangle$ , para (c) $T^* = 0.30$  e (d) $T^* = 0.50$  e a função de autocorrelação orientacional,  $O_{acf}(t)$ , para (e) $T^* = 0.30$  e (f) $T^* = 0.50$ . Em todos os gráficos  $\rho^* = 0.30$  e  $\lambda/\sigma = 0.10, 0.20, 0.50$  e  $0.70$ .

sofrem um rápido decaimento, no entanto, apenas as curvas para pequenas separações entre os dímeros cruzam o zero, ou seja, somente o vetor velocidade dos dímeros com menor  $\lambda/\sigma$

mudam de sinal. Esse resultado indica que partículas menos anisotrópicas descorrelacionam sua velocidade translacional mais rapidamente, seja por causa de colisões ou por causa da alteração da direção do vetor velocidade. Com o aumento da temperatura esse efeito é enfraquecido de tal forma que o comportamento da  $v_{acf}$  para  $\lambda/\sigma = 0.10$  e  $T^* = 0.50$  é similar ao comportamento da  $v_{acf}$  para  $\lambda/\sigma = 0.20$  e  $T^* = 0.30$ . Dessa forma podemos dizer que um aumento na temperatura compensaria uma diminuição na separação entre dímeros  $\lambda/\sigma$ .

A inclinação da função de deslocamento quadrático médio,  $\langle r^2(t) \rangle$ , está relacionada a difusão do sistema. Para densidade  $\rho^* = 0.30$  e temperatura  $T^* = 0.30$  observamos que quanto maior o  $\lambda/\sigma$  maior é a difusão translacional do sistema. Ao aumentarmos a temperatura todos os sistemas se tornam mais difusivos, no entanto, as maiores mudanças ocorrem para os sistemas menos anisotrópicos fazendo com que a diferença relativa entre as curvas diminua.

Por último, temos as funções de autocorrelação orientacionais,  $O_{acf}$ . Observamos que sistemas menos anisotrópicos, para  $\rho^* = 0.30$  e  $T^* = 0.30$ , decaem rapidamente a zero. Esse comportamento nos indica que, para esses sistemas, o tempo necessário para se realizar uma rotação de  $90^\circ$  é muito pequeno, ou seja, sistemas com menores valores de  $\lambda/\sigma$  rodam mais. Ao aumentarmos a temperatura todos os sistemas tem sua mobilidade orientacional facilitada. A diferença entre os valores das funções de autocorrelação orientacionais,  $O_{acf}$ , é muito maior do que entre os valores das funções de autocorrelação de velocidade,  $v_{acf}$ , indicando quase uma rotação "livre" para sistemas de baixa anisotropia. Nesse caso as maiores mudanças ocorrem com os sistemas mais anisotrópicos.

Com essa análise podemos afirmar que sistemas mais anisotrópicos difundem translacionalmente mais, no entanto, rodam menos. Baseados nisso levantamos a hipótese que o encolhimento da região de fase sólida está associada com uma quebra de correlação entre os movimentos translacionais e não translacionais.

### 3.3 O Papel do Novos Graus de Liberdade

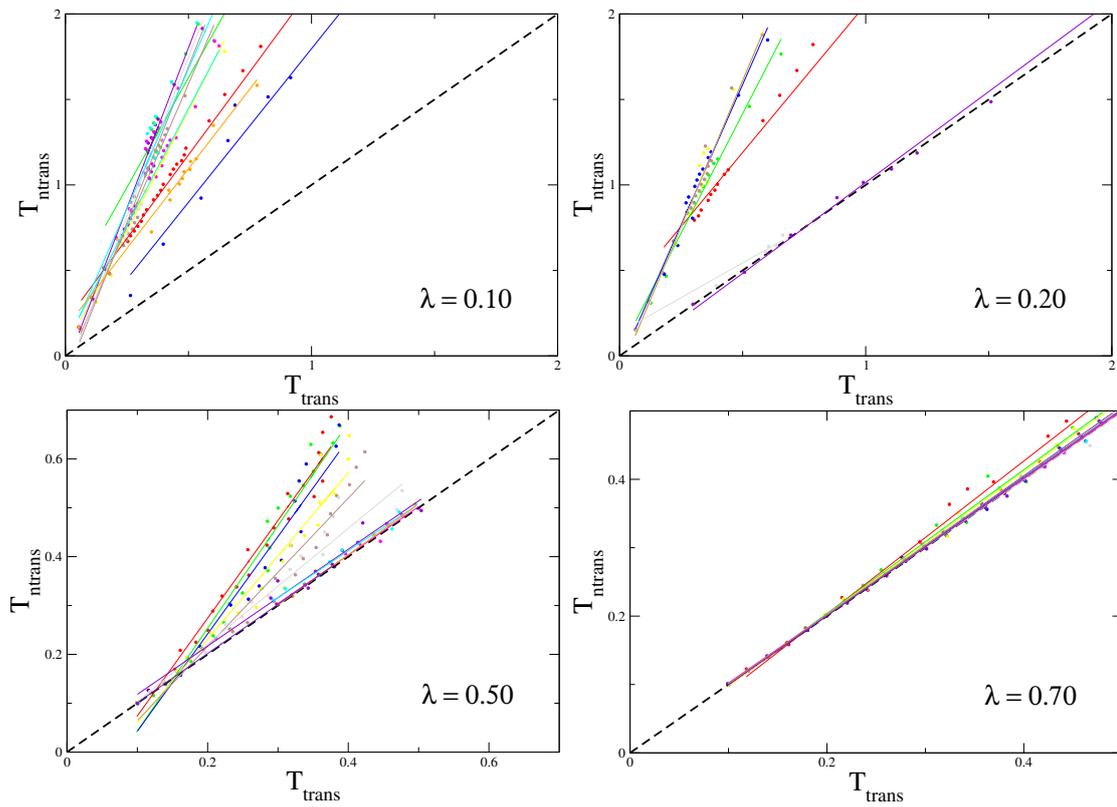
No sistema monomérico a dinâmica era regida estritamente por movimentos translacionais visto que o sistema era esfericamente simétrico. Ao introduzirmos uma anisotropia permitimos que o sistema realize tanto movimentos translacionais quanto não translacionais. A participação desses novos graus de liberdade na dinâmica do sistema pode estar relacionado com o comportamento não monotônico da linha de transição de fases.

Nossa hipótese argumenta que partículas com baixa anisotropia conseguem realizar movimentos não translacionais sem realizar movimentos translacionais, ou seja, quase uma rotação livre e, dessa forma, contribuir para a temperatura efetiva do sistema apenas com tais movimentos. Isso é possível porque o dímero com baixo valor de  $\lambda/\sigma$  roda num ambiente relativamente amplo, de baixa energia de interação, quase como uma “cavidade” de energia potencial, criado pela geometria dos seus vizinhos. Uma partícula com a separação entre dímeros  $\lambda/\sigma$  grande, porém, não possui rotação livre e precisa realizar movimentos translacionais para ser capaz de realizar movimentos não translacionais. Essa argumentação está de acordo com a figura 3.5.

Para estudar tal hipótese criamos ferramentas capazes de mensurar o papel dos novos graus de liberdade. A essas ferramentas demos o nome de Temperatura Translacional e Temperatura Não Translacional definidas anteriormente no Capítulo 2.

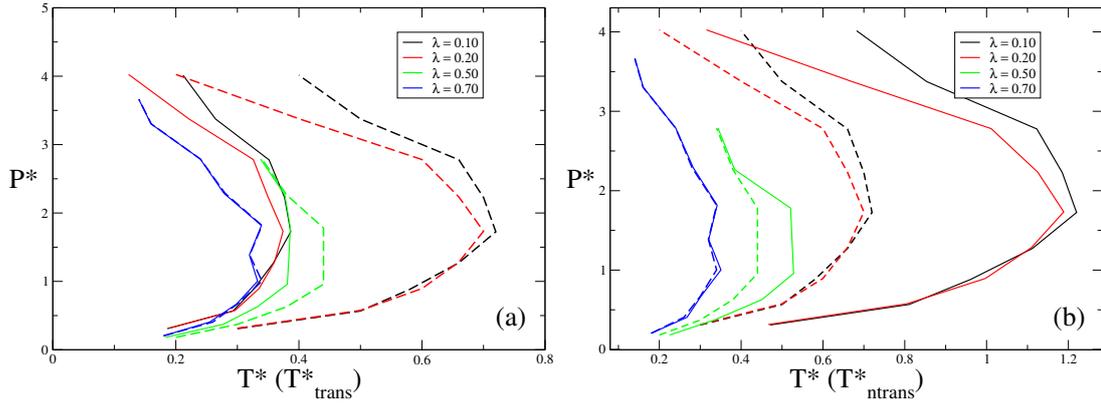
Na figura 3.7 mostramos pra todos os valores de  $\lambda/\sigma$  estudados o gráfico da Temperatura Translacional vs Temperatura Não Translacional para diferentes valores de  $\rho^*$ . A linha sólida preta representa a reta identidade e foi colocada nos gráficos para servir de referência para os olhos.

Podemos observar que para sistemas pouco anisotrópicos a temperatura não translacional é sempre maior do que a temperatura translacional. Mesmo com o aumento da densidade essas duas temperaturas não se igualam. Conforme o sistema se torna mais anisotrópico as curvas tendem a cair sobre a reta identidade com o aumento de  $\rho^*$ . Para a separação entre os dímeros  $\lambda/\sigma = 0.70$  todas as curvas caem na reta identidade, independentemente da densidade. Essa análise corrobora para a nossa afirmativa de que quando



**Figura**

**3.7:** *Temperatura translacional vs Temperatura não translacional para  $\lambda/\sigma = 0.10, 0.20, 0.50$  e  $0.70$ . Para  $\rho^* = 0.10, 0.12, 0.14, 0.16, 0.18, 0.20, 0.22, 0.24, 0.26, 0.28$  e  $0.30$*



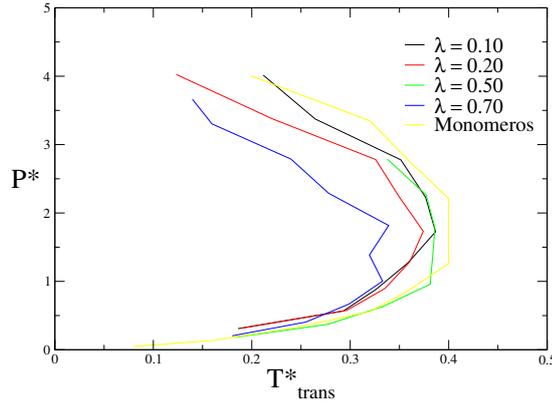
**Figura 3.8:** Linha de transição de fases para diferentes lambdas. As linhas sólidas representam as linhas de transição reescaladas com (a) a temperatura translacional e (b) a temperatura não translacional e as linhas tracejadas representam as linhas de transição original.

temos sistemas pouco anisotrópicos os movimentos translacionais e não translacionais estão desacoplados e que a dinâmica é governada pelos movimentos de rotação, já para sistemas mais anisotrópicos os dois movimentos estão fortemente correlacionados.

Para uma análise mais aprofundada dos efeitos vinculados a cada grau de liberdade podemos reescalar o diagrama de fases pressão temperatura utilizando essas ferramentas. Fazendo essa reescala com a temperatura translacional (figura 3.8(a)) observamos que todas as linhas de transição de fases se aproximam. As linhas referentes a sistemas menos anisotrópicos são as que mais recuam enquanto que, a transição para sistemas mais anisotrópicos quase não sofre modificações.

Reescalando o diagrama com a temperatura não translacional observamos o comportamento contrário: as linhas de transição de fase se distanciam uma das outras. Novamente sistemas menos anisotrópicos sofrem uma mudança maior do que sistemas menos anisotrópicos.

O comportamento no diagrama de fases das regiões de fase sólida, bem como as linhas que delimitam as regiões anômalas são, na verdade, sensíveis a temperatura translacional visto que em um sistema, cujas moléculas são capazes de realizar movimentos não translacionais sem realizar movimentos translacionais, os dímeros interagem de forma a se man-



**Figura 3.9:** Linha de transição de fases para diferentes lambdas reescalados com a temperatura translacional. A linha amarela representa a linha de transição para o sistema monomérico reescalado por um fator 4.

terem ordenados em um rede sólida. Sendo assim temperatura translacional deve ser vista como a verdadeira temperatura efetiva do sistema.

Desta forma, podemos concluir que sistemas com baixa anisotropia apresentam uma discrepância muito maior entre a temperatura translacional e a temperatura formal (termostática) do que sistemas com alta anisotropia devido ao desacoplamento dos graus de liberdade translacional e não translacional e que, essa discrepância é a responsável pelo comportamento não monotônico da linha de transição de fases.

Por fim, apresentamos a figura 3.9 com o objetivo de evidenciar unicamente os efeitos dos graus de liberdade translacionais. Nesse diagrama temos as linhas de transição de fases reescalado com a temperatura translacional para diferentes valores de  $\lambda/\sigma$  comparadas com a linha de transição de fases obtida para o modelo monomérico.

Observamos que, tratando apenas de movimentos translacionais, a introdução da anisotropia faz com que a região ocupada pela fase sólida recuem levemente em temperatura. Também observamos que as linhas de transição de fase referentes a sistemas com  $\lambda/\sigma = 0.10, 0.20$  e  $0.50$  colapsam em uma mesma região do diagrama de fases mostrando que, do ponto de vista dos graus de liberdade translacionais, a introdução da anisotropia pouco altera os limites da região de fase sólida.

A linha de transição de fases para  $\lambda/\sigma = 0.70$  não colapsa como as demais. O motivo por trás disso ainda é uma questão em aberto. Apesar disso, demos um importante passo para a compreensão de sistemas anisotrópicos e dos papéis assumidos pelos diferentes graus de liberdade do sistema nas mudanças ocorridas no diagrama de fases.

### 3.4 Resumo

Neste capítulo comparamos o sistema dímérico com  $\lambda/\sigma = 0.20$  com o modelo monomérico e concluímos que a introdução de uma anisotropia leva a um aumento nas regiões sólida e anômalas no diagrama de fases. No entanto, se tornarmos o sistema mais anisotrópico essas regiões diminuem.

Para entender o que leva a esse comportamento não monotônico utilizamos as ferramentas definidas no capítulo 2: Temperatura translacional e não translacional. Observamos que para sistemas pouco anisotrópicos os movimentos translacionais e não translacionais são descorrelacionados e que o responsável pelo aumento da regiões sólidas e anômalas é discrepância entre a temperatura translacional e a temperatura formal (termostática).

Parte dos resultados discutidos neste capítulo encontram-se publicados nas referências [68, 69]. Os resultados sobre a relação dos graus de liberdade e a definição das temperaturas translacional e não translacional estão em um artigo em preparação [70].

## Capítulo 4

### Conclusão

Nesse trabalho utilizamos simulações de dinâmica molecular para estudar um sistema de dímeros que interagem através de um potencial de caroço duro atenuado. O objetivo em se estudar esse tipo de sistema é entender quais os efeitos da introdução de uma anisotropia nas regiões de fase sólida e anômalas.

Para isso comparamos o modelo dimérico com separação entre as partículas  $\lambda/\sigma = 0.20$  com o modelo monomérico proposto por Oliveira *et. al.* [60, 58]. O modelo dimérico apresenta anomalias na densidade, na difusão e estrutural. A introdução de anisotropia leva ao aumento das regiões anômalas e de fase sólida, com destaque para as anomalias na difusão e estrutural [68].

A seguir, estudamos o sistema dimérico com  $\lambda/\sigma = 0.50$ . Esse sistema também apresenta anomalias na densidade, na difusão e estrutural porém, ao compararmos o diagrama de fases pressão temperatura para esse sistema com o sistema com separação  $\lambda/\sigma = 0.20$ , observamos que as regiões anômalas e de fase sólida encolhem com o aumento da separação entre os dímeros [68]

Para confirmar a dependência do tamanho das regiões sólida e anômalas realizamos simulações restritas a uma pequena faixa do diagrama de fases para  $\lambda/\sigma = 0.10$  e  $0.70$ [69]. Com isso, comparamos a linha de transição de fases para os diferentes valores de separação  $\lambda/\sigma$  e confirmamos o comportamento não monotônico observado anteriormente: a introdução de uma anisotropia leva a um aumento das regiões sólida e anômalas porém, ao

aumentarmos a anisotropia essas regiões diminuam.

Através da análise das funções de autocorrelação de velocidade e orientacional e da função de deslocamento quadrático médio chegamos a conclusão de que sistemas menos anisotrópicos rodam mais do que sistemas mais anisotrópicos no entanto, sua difusão translacional é menor. Com isso formulamos a hipótese de que, a razão por trás do comportamento não monotônico observado, é o desacoplamento entre os movimentos translacional e não translacional.

A fim de confirmar tal hipótese criamos ferramentas capazes de mensurar o papel dos novos graus de liberdade do sistema: a temperatura translacional e a temperatura não translacional. A temperatura translacional está relacionada com os movimentos translacionais e foi calculada através da velocidade do centro de massa dos dímeros. A temperatura não translacional está relacionada com movimentos não translacionais que, no nosso caso se restringe a movimentos rotacionais, e foi calculada através do teorema da equipartição de energia.

Com o auxílio dessas ferramentas observamos que sistemas pouco anisotrópicos tem uma temperatura não translacional maior do que a temperatura translacional, ou seja, esses sistemas conseguem realizar movimentos de rotação sem realizar movimentos translacionais. Por outro lado, sistemas com anisotropia maior apresentam forte semelhança entre as duas temperaturas indicando que movimentos translacionais e não translacionais estão correlacionados.

Uma reescala do diagrama de fases com a temperatura translacional mostrou que, as linhas de transição de fase para os diferentes valores de  $\lambda/\sigma$  tendem a recuar, quando comparados com as linhas originais, e a se aproximar, sendo que, sistemas menos anisotrópicos são os que sofrem as maiores mudanças.

Por outro lado, uma reescala do diagrama de fases com a temperatura não translacional faz com que as linhas de transição se afastem e avancem quando comparadas as linhas originais. Novamente sistemas menos anisotrópicos são os que sofrem as maiores mudanças.

Argumentamos que a temperatura translacional atua como a verdadeira temperatura

efetiva e que há uma discrepância entre a temperatura translacional e a temperatura formal (termostática) e que essa discrepância é a responsável pelo comportamento não monotônico da linha de transição de fases.

Por fim, comparamos a linha de transição de fases reescalada com a temperatura translacional com a linha de transição de fases obtida para o modelo monomérico. Observamos que a introdução da anisotropia faz com que a região ocupada pela fase sólida diminua levemente. Também observamos que as linhas para  $\lambda/\sigma = 0.10, 0.20$  e  $0.50$  colapsam em uma região do diagrama de fases, sugerindo que, do ponto de vista do movimento translacional, esses sistemas se comportam de maneira semelhante.

A linha de transição de fases para  $\lambda/\sigma = 0.70$  não colapsa como as demais e a razão por trás disso ainda não é clara. Apesar disso demos um grande passo no estudo de sistemas anisotrópicos e na compreensão dos efeitos relacionados à introdução de anisotropia.

Esse trabalho gerou um artigo (referência [68]) e um capítulo de livro (referência [69]) e estamos com um artigo em redação [70].

# Apêndice A

## Dinâmica Molecular

Neste apêndice explicamos de forma resumida os métodos de simulação de dinâmica molecular utilizadas nesse trabalho.

### A.1 Um Programa Básico de Dinâmica Molecular

Dinâmica molecular é uma técnica computacional que nos permite calcular propriedades de equilíbrio de sistemas de muitas partículas através da integração numérica das equações de movimento. Estas equações podem ser escritas segundo o formalismo Lagrangiano, Hamiltoniano ou diretamente como as equações de movimento de Newton.

Um programa básico de dinâmica molecular pode ser dividido nas seguintes partes: inicialização, cálculo das forças, atualização das posições e velocidades e cálculo das propriedades de interesse.

**Na inicialização** introduzimos todos os parâmetros do sistema tais como o tamanho da caixa de simulação, os parâmetros do potencial de interação, o tempo total de simulação, o intervalo  $\Delta t$ , etc. Também, é nessa parte do programa que especificamos as condições iniciais do sistema que envolvem a atribuição de posições e velocidades iniciais às partículas do sistema.

Outros parâmetros que aparecem na inicialização dependem da escolha do ensemble. Nesse trabalho utilizamos o ensemble NVT, ou seja, número de partículas, volume e tem-

peratura fixos e, portanto, também são introduzidos na inicialização a temperatura e a densidade do sistema.

O próximo passo é o **cálculo das forças** que atuam nas  $N$  partículas do sistema. Esta é, normalmente, a parte do programa que mais consome tempo de processamento. Essa etapa envolve a determinação das distâncias entre cada átomo e seus vizinhos dentro do raio de ação do potencial de interação e a determinação da força resultante sobre cada átomo.

Em seguida temos a **atualização das posições e velocidades** através da integração numérica das equações de movimento. Existem vários algoritmos para a integração numérica, sendo o algoritmo de Verlet e suas variantes os mais utilizados. Nesse trabalho utilizou-se o algoritmo Leap-frog.

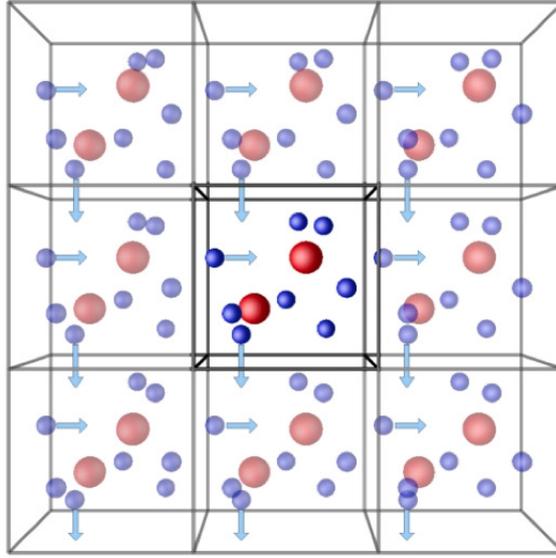
Deixa-se o sistema evoluir durante um certo número de passos a fim de garantir que este se encontre em sua configuração de equilíbrio e, no fim desse processo podemos **calcular as propriedades de interesse**.

## A.2 Condições Periódicas de Contorno

Sistemas simulados por computadores contêm normalmente  $10^2 - 10^6$  partículas enquanto que sistemas manipulados em laboratório contêm da ordem de  $10^{24}$  partículas. Sistemas pequenos tem um número relativo de partículas na superfície do sistema muito maior do que sistemas macroscópicos e por essa razão, quando se quer simular sistemas macroscópicos, é necessário ter o cuidado de eliminar efeitos de superfície.

Para isso, utiliza-se condições periódicas de contorno, que consistem, de grosso modo, em replicar o sistema de forma exata no espaço de modo a formar uma rede infinita de cópias, não havendo paredes nem moléculas na superfície. Dessa forma, qualquer partícula que atravesse a fronteira de um cópia volta a entrar nessa mesma cópia pelo lado oposto com a mesma velocidade.

Apesar desse tipo de abordagem ajudar a eliminar efeitos de superfície ela também pode introduzir efeitos de periodicidade. Para minimizar tais efeitos devemos garantir que



**Figura A.1:** Representação do princípio da condição periódica de contorno

o comprimento do menor lado da caixa de simulação seja superior a distância a partir da qual as partículas do sistema deixam de possuir correlação espacial.

### A.3 Algoritmo de Leap-Frog

O algoritmo de Leap-frog é uma versão do algoritmo de Verlet que consiste em atualizar as velocidades em tempos intermediários em que são atualizadas as posições. No algoritmo de Verlet as equações para se calcular posição e velocidade são:

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + \frac{F(t)}{m} \Delta t^2 + O(\Delta t^4) \quad (\text{A.1})$$

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

Tomando-se as velocidades a metade de  $\Delta t$

$$v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t)}{\Delta t} \quad (\text{A.3})$$

$$v\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) = \frac{r(t) - r(t - \Delta t)}{\Delta t} \quad (\text{A.4})$$

utilizando a expressão A.1 truncada para além do termo em  $\Delta t^2$ , obtemos

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \Delta t \quad (\text{A.5})$$

e a expressão para o cálculo das velocidades em  $(t + \frac{\Delta t}{2})$  fica:

$$v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = v\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{F(t)}{m} \Delta t \quad (\text{A.6})$$

Essas duas expressões são utilizadas no algoritmo de Leap-frog. Esse método é problemático quando trabalha-se com forças dependentes da velocidade. Nesse caso existem métodos de integração numérica melhores, por exemplo Runge-Kutta de 4ª ordem.

## A.4 Termostato de Berendsen

Quando simulamos sistemas a temperatura fixa necessitamos de um método que nos permita fixar a temperatura desejada. Nesse trabalho utilizamos o termostato de Berendsen [65].

A temperatura instântanea do sistema está relacionada com a energia cinética através da expressão

$$\sum_{i=1}^N N \frac{m_i v_i^2}{2} = f \frac{k_B T}{2} \quad (\text{A.7})$$

onde  $m_i$  é a massa da partícula  $i$ ,  $v_i$  é a velocidade da partícula  $i$ ,  $f$  é o número de graus de liberdade e  $k_B$  é a constante de Boltzmann. Uma maneira óbvia de alterar a temperatura do sistema é reescalar as velocidades. Se a temperatura do sistema em um tempo  $t$  é  $T(t)$  e as velocidades forem multiplicadas por um fator  $\lambda$  a mudança associada a temperatura é de:

$$\Delta T = (\lambda^2 - 1)T(t) \quad (\text{A.8})$$

O termostato de Berendsen faz essa reescala acoplando o sistema a um banho externo de calor com temperatura fixa  $T_0$ . Nessa técnica a reescalonamento das velocidades se dá de forma que a taxa de variação de temperatura seja proporcional a diferença entre a temperatura instântanea  $T(t)$  e a temperatura do banho  $T_0$ :

$$\frac{dT(t)}{dt} = \frac{1}{\tau}(T_0 - T(t)) \quad (\text{A.9})$$

onde  $\tau$  é o parâmetro de acoplamento que determina quão fortemente o sistema e o banho estão acoplados. Assim, a mudança na temperatura é dada por

$$\Delta T = \frac{\delta t}{\tau}(T_0 - T(t)) \quad (\text{A.10})$$

E, conseqüentemente, o fator de reescala das velocidades é

$$\lambda^2 = 1 + \frac{\delta t}{\tau} \left( \frac{T_0}{T(t - \frac{\delta t}{2})} - 1 \right) \quad (\text{A.11})$$

Onde  $(t - \frac{\delta t}{2})$  é devido ao algoritmo de Leap-frog utilizado nas simulações. Nesse trabalho a constante de tempo do termostato de Berendsen  $\tau$  em unidades reduzidas é 0.1.

## Referências Bibliográficas

- [1] M. Chaplin. Sixty-nine anomalous properties of water. <http://www.lsbu.ac.uk/water/anmlies.html>, 2013.
- [2] G.S. Kell. *J. Chem. Eng. Data*, 20:97, 1975.
- [3] H. Thurn and J. Ruska. *J. Non-Cryst. Solids*, 22:331, 1976.
- [4] T. Tsuchiya. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 60:227, 1991.
- [5] C. A. Angell and H. Kano. *Science*, 1121:193, 1976.
- [6] C. A. Angell, R. D. Bressel, M. Hemmatti, E. J. Sare, and J. C. Tucker. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2:1559, 2000.
- [7] R. Sharma, S. N. Chakraborty, and C. Chakravarty. *J. Chem. Phys.*, 125:204501, 2006.
- [8] M. S. Shell, P. G. Debenedetti, and A. Z. Panagiotopoulos. *Phys. Rev. E*, 66:011202, 2002.
- [9] P. H. Poole, M. Hemmati, and C. A. Angell. *Phys. Rev. Lett.*, 79:2281, 1997.
- [10] S. Sastry and C. A. Angell. *Nature Mater.*, 2:739, 2003.
- [11] C. A. Angell, E.D. Finch, and P. Bach. *J. Chem. Phys.*, 65:3063, 1976.
- [12] P. A. Netz, F. W. Starr, H. E. Stanley, and M. C. Barbosa. *J. Chem. Phys.*, 115:344, 2001.

- [13] J. R. Errington and P. D. Debenedetti. *Nature (London)*, 409:318, 2001.
- [14] P. A. Netz, F. W. Starr, M. C. Barbosa, and H. E. Stanley. *J. Mol. Phys*, 101:159, 2002.
- [15] P. A. Netz, F. W. Starr, M. C. Barbosa, and H. E. Stanley. *Physica A*, 314:470, 2002.
- [16] P. A. Netz, J. F. Raymundi, A. S. Camera, and M. C. Barbosa. *Physica A*, 342:48, 2004.
- [17] H. E. Stanley, M. C. Barbosa, S. Mossa, P. A. Netz, F. Sciortino, F. W. Starr, and M. Yamada. *Physica A*, 81:281, 2002.
- [18] M. R. Sadr-Lahijany, A. Scala, S.V. Buldyrev, and H. E. Stanley. *Phys. Rev. Lett.*, 315:4895, 1998.
- [19] A. Scala, M. R. Sadr-Lahijany, N. Giovambattista, S.V. Buldyrev, and H. E. Stanley. *J. Stat. Phys.*, 97:100, 2000.
- [20] H.E. Stanley, P. Kumar, L. Xu, Z. Yan, M.G. Mazza, S.V. Buldyrev, S.-H Chen, and F. Mallamace. *Physica A*, 386:729, 2007.
- [21] J. R. Errington and P. G. Debenedetti. *Nature(London)*, 409:318, 2001.
- [22] G. W. Robinson, S. B. Zhu, S. Singh, and Evans M. W. World Scientific Sigapore, 1996.
- [23] P. G. Kusalik and I. M. Svishchev. *Science*, 265:1219, 1994.
- [24] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, and T. P. Straatsma. *J. Phys. Chem.*, 91:6269, 1987.
- [25] M. W. Mahoney and W. L. Jorgensen. *J. Phys. Chem.*, 112:8910, 2000.
- [26] P. G. Debenedetti. *J. Phys. Con. Matter*, 15:R1669, 2003.

- [27] A. Scala, M. R. Sadr-Lahijany, N. Giovambattista, S. V. Buldyrev, and H. E. Stanley. *Phys. Rev. E*, 63:041202, 2001.
- [28] G. Franzese, G. Malescio, A. Skibinsky, S. V. Buldyrev, and H. E. Stanley. *Nature (London)*, 409:692, 2001.
- [29] S. V. Buldyrev, G. Franzese, N. Giovambattista, G. Malescio, M. R. Sadr-Lahijany, A. Scala, A. Skibinsky, and H. E. Stanley. *Physica A*, 304:23, 2002.
- [30] S. V. Buldyrev and H. E. Stanley. *Physica A*, 330:124, 2003.
- [31] G. Franzese, G. Malescio, A. Skibinsky, S. V. Buldyrev, and H. E. Stanley. *Phys. Rev. E*, 66:051206, 2002.
- [32] A. Balladares and M. C. Barbosa. *J. Phys.: Cond. Matter*, 16:8811, 2004.
- [33] A. B. de Oliveira and M. C. Barbosa. *J. Phys.: Cond. Matter*, 17:399, 2005.
- [34] V. B. Henriques and M. C. Barbosa. *Phys. Rev. E*, 71:031504, 2005.
- [35] V. B. Henriques, N. Guisconi, M. A. Barbosa, M. Thielo, and M. C. Barbosa. *Mol. Phys.*, 103:3001, 2005.
- [36] A. Skibinsky, S. V. Buldyrev, G. Franzese, G. Malescio, and H. E. Stanley. *Phys. Rev. E*, 69:061206, 2005.
- [37] G. Malescio, G. Franzese, A. Skibinsky, S. V. Buldyrev, and H. E. Stanley. *Phys. Rev. E*, 71:061504, 2005.
- [38] P. Camp. *Phys. Rev. E*, 68:061506, 2003.
- [39] P. Camp. *Phys. Rev. E*, 71:031507, 2005.
- [40] P. C. Hemmer and G. Stell. *Phys. Rev. Lett.*, 24:1284, 1970.
- [41] G. Stell and P. C. Hemmer. *J. Chem. Phys.*, 56:4274, 1972.

- [42] J. M. Kincaid, G. Stell, and C. K. Hall. *J. Chem. Phys.*, 65:2161, 1976.
- [43] J. M. Kincaid, G. Stell, and E. Goldmark. *J. Chem. Phys.*, 65:2172, 1976.
- [44] C. K. Hall and G. Stell. *Phys. Rev. A*, 7:1679, 1973.
- [45] E. Velasco, L. Medeiros, G. Navascués, P. C. Hemmer, and G. Stell. *Phys. Rev. Lett.*, 85:122, 2000.
- [46] P. C. Hemmer, E. Velasco, L. Medeiros, G. Navascués, and G. Stell. *J. Chem. Phys.*, 114:2268, 2001.
- [47] E. A. Jagla. *Phys. Rev. E*, 63:061501, 2001.
- [48] E. A. Jagla. *Phys. Rev. E*, 63:061509, 2001.
- [49] E. A. Jagla. *Phys. Rev. E*, 58:1478, 1998.
- [50] E. A. Jagla. *J. Chem. Phys.*, 110:451, 1999.
- [51] E. A. Jagla. *J. Chem. Phys.*, 111:8980, 1999.
- [52] N. B. Wilding and J. E. Magee. *Phys. Rev. E*, 66:031509, 2002.
- [53] P. Kumar, S. V. Buldyrev, F. Sciortino, E. Zaccarelli, and H. E. Stanley. *Phys. Rev. E*, 72:021501, 2005.
- [54] H. M. Gibson and N. B. Wilding. *Phys. Rev. E*, 73:061507, 2006.
- [55] Z. Yan, S. V. Buldyrev, N. Giovambattista, and H. E. Stanley. *Phys. Rev. Lett.*, 95:130604, 2005.
- [56] Z. Yan, S. V. Buldyrev, N. Giovambattista, P. G. Debenedetti, and H. E. Stanley. *Phys. Rev. E*, 73:051204, 2006.
- [57] M. R. Sadr-Lahijany, A. Scala, S. V. Buldyrev, and H. E. Stanley. *Phys. Rev. E*, 60:6714, 1999.

- [58] A. B. de Oliveira, P. A. Netz, T. Colla, and M. C. Barbosa. *J. Chem. Phys.*, 125:124503, 2006.
- [59] A. B. de Oliveira, P.A. Netz, and Barbosa M. C. *Euro. Phys. Lett*, 85:36001, 2009.
- [60] A. B. de Oliveira, P. A. Netz, T. Colla, and M. C. Barbosa. *J. Chem. Phys.*, 124:084505, 2006.
- [61] J. N. Silva, E. Salcedo, A. B. de Oliveira, and Barbosa M. C. *J. Chem. Phys*, 133:244506, 2010.
- [62] N. M. Barraz Jr., E. Salcedo, and Barbosa M. C. *J. Chem. Phys*, 135:104507, 2011.
- [63] L. B. Krott and Barbosa M. C. *J. Chem. Phys*, 138:084505, 2013.
- [64] J.R. Bordin, A. B. de Oliveira, and Barbosa M. C. *J. Chem. Phys*, 137:084504, 2012.
- [65] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postuma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, and J. R. Haak. *J. Chem. Phys.*, 81:3684–3690, 1984.
- [66] J. P. Ryckaert, G Ciccotti, and H. J. C. Berendsen. *J. Comput. Phys.*, 23:327, 1977.
- [67] M.C. Barbosa. <http://www.if.ufrgs.br/barbosa/liqcrystal1.avi>.
- [68] A.B. de Oliveira, E.B. Neves, C. Gavazzoni, J. Z. Paukowski, P.A. Netz, and Barbosa M. C. *J. Chem. Phys*, 132:164505, 2010.
- [69] P.A. Netz, G.K. Gonzatti, Barbosa M. C., J. Z. Paukowski, C. Gavazzoni, and A. B. de Oliveira. *Thermodynamics - Physical Chemistry of Aqueous Systems*, 2011.
- [70] C. Gavazzoni, G.K. Gonzatti, L.H.C. Ramos, P.A. Netz, and M.C. Barbosa. Phase diagram and water anomalies in core-softened shoulder-dumbbells system., 2013.