

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**Anomalias Dinâmicas e Termodinâmicas em Modelos
Tipo Água**

Cristina Gavazzoni

Porto Alegre, 2010

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Instituto de Física

Anomalias Dinâmicas e Termodinâmicas em Modelos Tipo Água

Cristina Gavazzoni

Monografia apresentada ao Programa de Graduação em Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob orientação da Prof^a Dr^a Marcia Cristina Bernardes Barbosa, como preenchimento dos pré-requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Física.

Porto Alegre, 2010

Anomalias Dinâmicas e Termodinâmicas em Modelos Tipo Água

Cristina Gavazzoni

14 de dezembro de 2010

Sumário

1	Introdução	2
2	Modelo	10
3	Resultados	15
3.1	Diagrama de Fase	15
3.2	Anomalias	17
4	Conclusões e Perspectivas	23
A	Dinâmica Molecular	25
	Referências	30

Resumo

Neste trabalho usamos dinâmica molecular para investigar um sistema de 250 moléculas diatômicas que interagem através de um potencial *core-softened* quanto a estrutura e a presença de anomalias dinâmicas, termodinâmicas e estruturais. As anomalias estudadas foram: anomalia na densidade, caracterizada por uma expansão do sistema sob resfriamento; anomalia na difusão, caracterizada por um aumento na mobilidade das partículas quando o sistema é comprimido; e anomalia estrutural, caracterizada por uma diminuição da organização do sistema quando a pressão aumenta.

Nosso modelo apresenta todas as anomalias descritas acima bem como uma fase de cristal líquido. Essa fase é caracterizada por partículas que se movem somente em planos restritos, ou seja, o sistema apresenta uma estrutura, essa difunde.

Comparamos nossos resultados com o estudo do sistema monomérico e observamos que tanto a fase sólida como as regiões de anomalias do modelo de dímeros ocupam uma área maior do diagrama de fases pressão-temperatura e que ele apresenta uma fase de cristal líquido, que não aparece no caso dos monômeros.

Abstract

In this work we used molecular dynamics to investigate a system of 250 diatomic molecules interacting by a core-softened potential as the structure and the presence of dynamic, thermodynamic and structural anomalies. The researched anomalies were: density anomaly, when system expands upon cooling; diffusion anomaly, characterized by an increase in mobility of particles when the system is compressed; and structural anomaly, characterized by a decrease in the organization of the system when the pressure increases.

Our model shows all the anomalies described above and a liquid crystal phase. This phase is characterized by particles that move only in restricted planes, i.e., it is structured and the particles show mobility.

We compare our results with the monomeric system and observed that both the solid phase and the regions of anomalies in the dimeric system occupy a larger area of the pressure-temperature phase diagram and it shows a crystal liquid phase, which does not appear in monomeric system.

Capítulo 1

Introdução

A água está presente em cada aspecto das nossas vidas. Ela é utilizada na indústria como solvente, regula a temperatura, transporta nutrientes, é necessária para a fotossíntese, etc. É uma substância essencial, o que a torna a substância mais estudada da terra. Entretanto o seu comportamento não está completamente entendido. A água apresenta inúmeras anomalias dinâmicas e termodinâmicas, anomalias estas, fundamentais para a manutenção da vida como a conhecemos.

Um desses comportamentos é a chamada anomalia na densidade. Um líquido normal, quando é resfriado, se contrai. A água, no entanto, se expande abaixo de $4^{\circ}C$ a pressão ambiente, como mostrado na Fig 1.1. Esse comportamento é responsável, por exemplo, pela existência de vida em lagos e rios congelados [7]. Como o gelo é menos denso que a água líquida ele flutua, assim ao invés de congelar totalmente, apenas uma camada de gelo se forma na superfície desses lagos, preservando a vida no interior deles.

A explicação para tal fenômeno está na formação de ligações de hidrogênio. Através destas ligações de hidrogênio, cada molécula de água se liga as suas vizinhas formando uma estrutura tetraédrica. Essas ligações necessitam de ângulos e distâncias específicas para se formarem. Quando a água se encontra em temperaturas muito baixas, cada molécula se liga a quatro vizinhas formando uma espécie de rede, como podemos ver na Fig 1.2. Conforme aquecemos o sistema, algumas dessas ligações se rompem diminuindo a rigidez da estrutura tetraédrica e permitindo que as moléculas se aproximem, aumentando assim a densidade do sistema. Podemos dizer então que a água apresenta uma competição entre duas estruturas, uma aberta de baixa densidade e uma fechada de alta densidade (Fig 1.3), que é responsável pela existência de anomalias.

Muitos outros materiais apresentam anomalias na densidade. Por exemplo, foram encontradas experimentalmente anomalias na densidade em Se_xTe_{1-x}

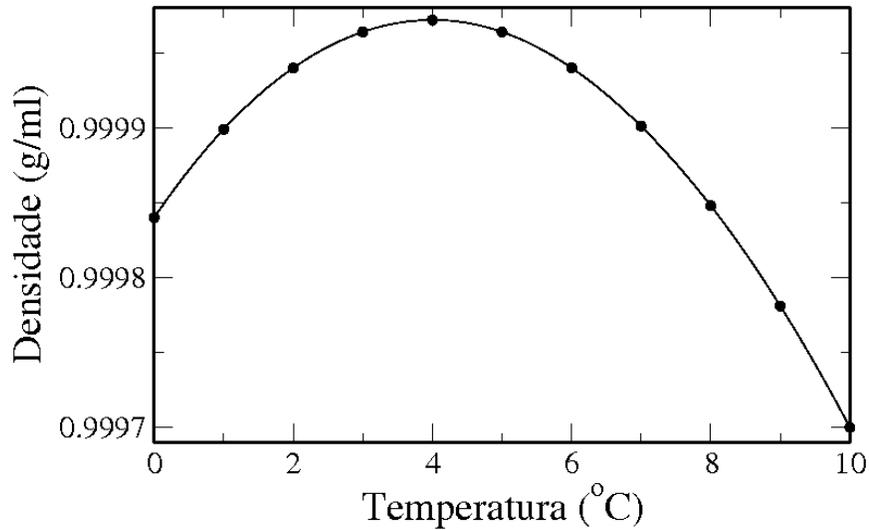


Figura 1.1: Anomalia na densidade em pressão ambiente. Abaixo de 4°C a densidade diminui, comportamento incomum para líquidos comuns.

[49] e em $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{85}$ [51] e simulações para sílica [2, 3, 35, 46, 47], silicone [40] e BeF_2 [2] também apresentaram essa anomalia.

A anomalia na densidade não é o único comportamento anômalo que a água apresenta. Atualmente a literatura cita cerca de sessenta anomalias [7]. Por exemplo, para líquidos normais esperamos que a compressibilidade isotérmica do sistema decresça quando o sistema é resfriado. A água apresenta um mínimo na compressibilidade em 46.5°C como podemos ver na Fig 1.4 [7]. Também podemos citar o calor específico da água à pressão constante que apresenta um mínimo em 36°C , mostrado na Fig 1.5 quando o esperado seria o mesmo comportamento qualitativo observado na compressibilidade [7]. O elevado calor específico da água é de fundamental importância para regular a temperatura corporal, por exemplo.

Outro comportamento interessante é que, em uma larga região do diagrama de fase pressão-temperatura, a difusão da água aumenta conforme a pressão aumenta, comportamento contrário ao apresentado por líquidos normais. Podemos ver pela Fig 1.6 que a água apresenta um máximo na difusão [15, 31–33], ou seja, para uma dada pressão, inferior a pressão referente a esse máximo, mantendo a mesma temperatura as moléculas de água se difundem com mais dificuldade. Em simulações computacionais, além de um máximo podemos enxergar um mínimo na difusão [30–33]. A explicação para tal comportamento é que ao aumentarmos a pressão aumentamos o número de moléculas que compartilham uma mesma ligação de hidrogênio com outra

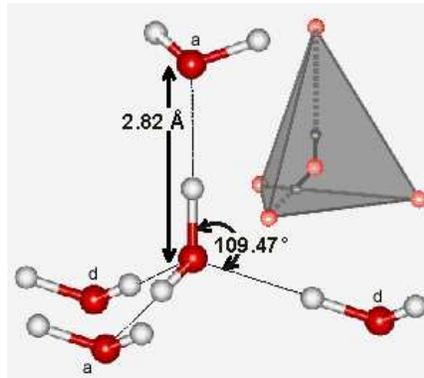


Figura 1.2: Estrutura tetraédrica da água.

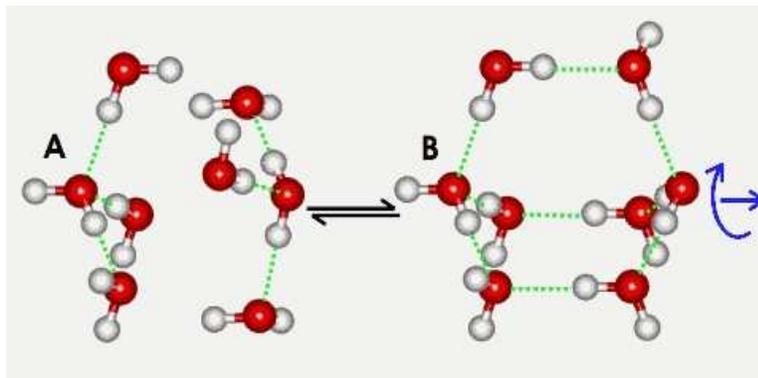


Figura 1.3: Arranjos entre moléculas de água. Podemos observar estruturas fechadas ou abertas dependendo da temperatura.

molécula resultando em um enfraquecimento das ligações que acabam por se romper, e assim a molécula fica livre para se mover. Uma vez livre, a molécula se liga com uma outra, possibilitando uma difusão translacional.

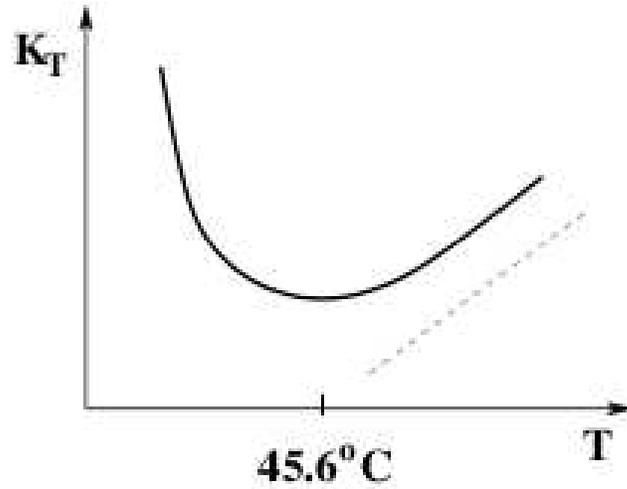


Figura 1.4: Compressibilidade para uma temperatura fixa da água a pressão constante.

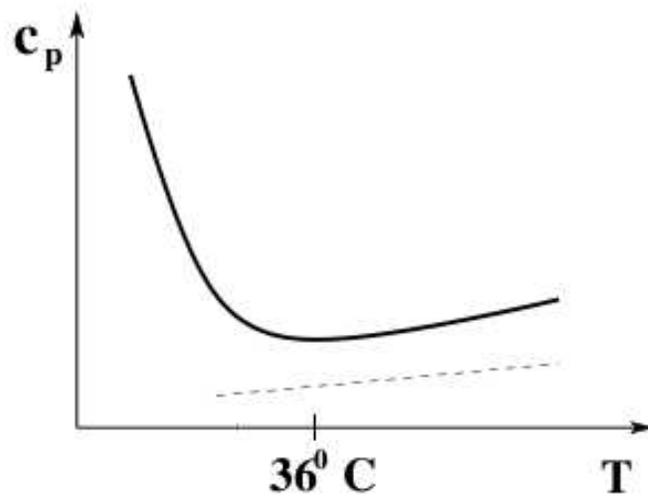


Figura 1.5: Calor específico sob pressão constante da água á pressão constante.

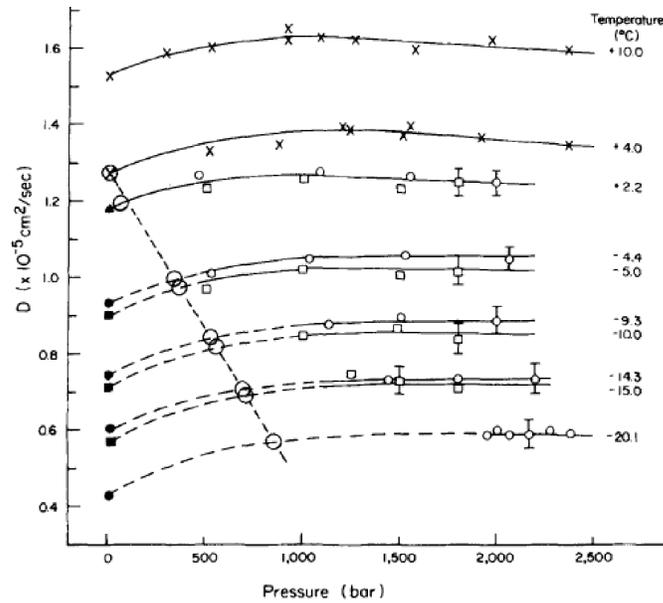


Figura 1.6: Coeficiente de difusão da água como função da pressão.

Para tentar explicar a existência dessas anomalias foi proposto a existência de um segundo ponto crítico que estaria localizado entre uma fase líquida de baixa densidade e outra de alta densidade [20, 36, 37, 45] em uma região super-resfriada do diagrama de fase (Fig 1.7) muito difícil de acessar experimentalmente. Como na região crítica as funções resposta como o calor específico e a compressibilidade divergem, o comportamento anômalo destas quantidades seria explicável com a presença de um segundo ponto crítico, pois na criticalidade estas quantidades divergem.

A comprovação da presença do segundo ponto crítico e do mecanismo que leva às anomalias não podem ser obtidas via experimentos, pois resultados experimentais são mais difíceis de se obter nesta região super fria de nucleação homogênea. Neste sentido simulações se tornam uma ferramenta importante para compreender as anomalias, particularmente nas regiões de baixa temperatura e de pressão negativa onde experimentos são inacessíveis. Utilizando simulações de dinâmica molecular, Netz *et al.* [33] mostraram que as regiões de anomalias dinâmica e termodinâmica do modelo computacional SPC/E apresentam uma hierarquia (Fig 1.8), onde a região de anomalia dinâmica engloba a região de anomalia na densidade. Esses resultados são similares aos obtidos em dados experimentais porém, como podemos ver na Fig 1.9, a medida experimental do mínimo na difusão e da parte reentrante da anomalia da densidade envolveria pressões negativas.

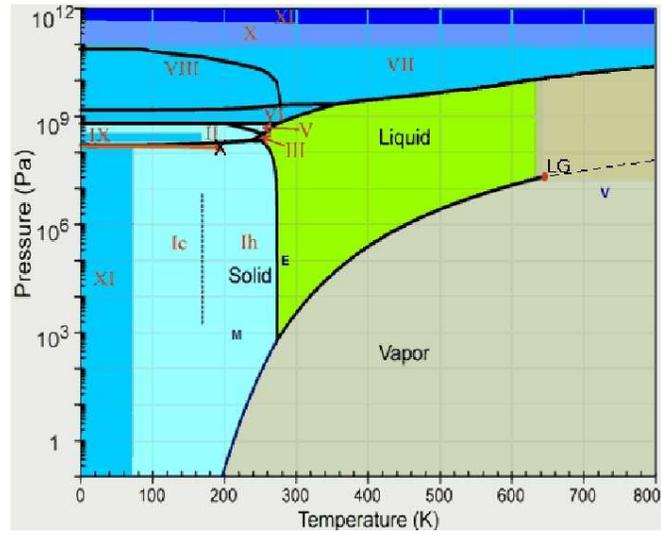


Figura 1.7: Diagrama de fase da água. O segundo ponto crítico está em uma região metaestável dentro da fase sólida (X no diagrama).

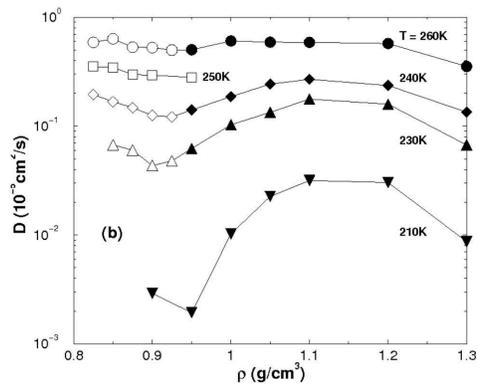


Figura 1.8: Difusão como função da densidade obtida na Ref. [33].

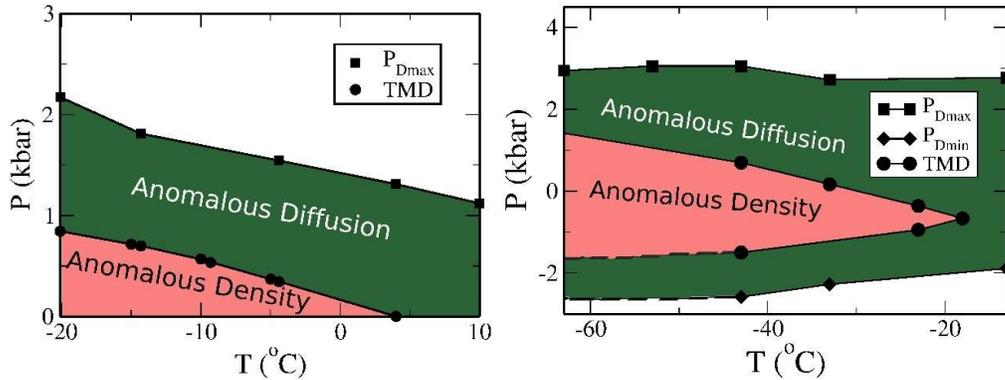


Figura 1.9: Diagrama de fase obtido experimentalmente (esquerda) e computacionalmente (direita). Vemos que os dados computacionais concordam muito bem com os experimentais.

Também poderíamos nos perguntar se a estrutura do sistema está relacionada às anomalias presentes na água. Mas como poderíamos definir estruturas em líquidos? Para isso, foi proposto o parâmetro de ordem translacional t [15] que nos diz se os pares de moléculas tendem a uma separação preferencial. Para um sistema descorrelacionado o parâmetro t é igual a zero e para um sistema mais correlacionado ele cresce excedendo a unidade.

Líquidos normais ficam mais estruturados quando aumentamos a pressão exercida sob o sistema, e portanto, t cresce. Em simulações para a água no entanto, observamos que o parâmetro de ordem translacional decresce em uma certa região do diagrama de fases pressão-temperatura, ilustrado na Fig 1.10, definido assim uma região de anomalia estrutural.

Como a região de anomalias é difícil de acessar experimentalmente, para entender os mecanismos por trás desses comportamentos anômalos muitos modelos computacionais foram propostos. Dentre esses estão o SPC/E [5] e o TIP5P [27], porém esses modelos são extremamente complicados e, portanto, se torna difícil entender os mecanismos por trás das anomalias. Tendo isso em vista, foi proposto um modelo efetivo utilizando um potencial isotrópico contínuo, cuja força entre as partículas é contínua [9,13,14]. O uso de modelos efetivos tem duas vantagens: são mais econômicos computacionalmente e permitem explorar que tipo de interação de caráter universal um potencial deve possuir para apresentar anomalias. Neste sentido seria possível a partir de um potencial efetivo construir novos sistemas que tivessem anomalias na densidade e difusão. Nesse trabalho, Oliveira *et al.* sugeriram que a existência de anomalias em um potencial contínuo estaria relacionada com a presença de duas escalas de interação. Para tanto, propuseram um potencial

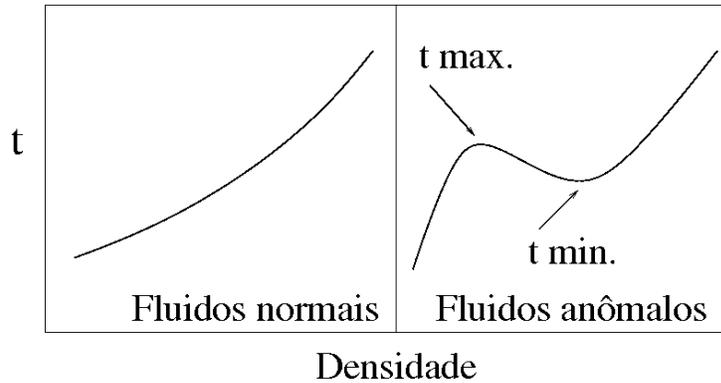


Figura 1.10: Parâmetro de ordem translacional t para fluidos normais e anômalos.

de ombro repulsivo contínuo com duas escalas que, além de apresentar regiões de anomalias dinâmicas, termodinâmicas e estrutural, também respeita a hierarquia das anomalias.

Este potencial não é o único potencial de duas escalas apresentado na literatura [24, 52, 53], mas certamente é o mais simples e o único puramente repulsivo, o que nos permite o fenômeno da anomalia descorrelacionado da presença de um segundo ponto crítico.

O potencial sugerido por de Oliveira e colaboradores, no entanto, é isotrópico e, neste sentido, não pode representar de forma adequada sistemas anisotrópicos como a água e outras substâncias que apresentam anomalias. Qual seria o efeito de introduzir uma anisotropia no potencial de duas escalas sugerido por de Oliveira e colaboradores? Com o objetivo de investigarmos esses efeitos, neste trabalho propomos um modelo anisotrópico interagindo através de um potencial *core-softened*. Estudaremos as fases presentes nesse sistema bem como as anomalias dinâmicas, termodinâmicas e estruturais e compararemos com o modelo monomérico proposto por Oliveira *et al.* afim de entender melhor os mecanismos por trás dos comportamentos anômalos.

Este trabalho está estruturado da seguinte forma. No capítulo 2 justificamos a escolha do modelo utilizado e descrevemos os detalhes da simulação. No capítulo 3 discutimos os resultados obtidos com o modelo proposto, primeiramente estudando as fases em que o sistema se encontra através da análise da $g(r), \langle r^2(t) \rangle$ e por inspeção visual, depois discutindo as anomalias apresentadas pelo sistema. Finalmente, no capítulo 4 apresentamos nossas conclusões e nossas perspectivas.

Capítulo 2

Modelo

Acredita-se que várias anomalias presentes em água líquida ocorrem devido à formação e destruição de ligações de hidrogênio. Ângulos e distâncias específicas são necessários para a formação de tais ligações, o que gera uma competição entre duas estruturas - estrutura de baixa densidade (aberta) e de alta densidade (fechada) - dependendo do estado termodinâmico do líquido. Em água, essa competição atua na distância de segundos vizinhos [25], isso poderia ser entendido como uma competição entre duas distâncias preferenciais entre partículas em um potencial de interação intermolecular esfericamente simétrico. Baseado nesse mecanismo sistemas isotrópicos onde as partículas interagem através de um potenciais *core-softened* são utilizados para estudar os comportamentos anômalos da água [1, 4, 8–14, 16–19, 21–24, 30, 38, 43, 48, 52, 54].

Um dos maiores desafios em adotar esses modelos para descrever água e sistemas que exibem as anomalias presentes na água é reproduzir o comportamento anômalo [29, 41], tais como a existência de uma temperatura de máxima densidade (TMD), transição de fase líquido-líquido ou difusão com respeito a uma variação isotérmica de pressão.

A proposta de um potencial *core-softened* [13, 14, 30, 49] reproduz as anomalias na densidade, na difusão e anomalia estrutural. Esse potencial pode representar efetivamente a interação entre parâmetros da água caracterizados pela presença de duas estruturas - uma aberta e uma fechada - discutidas anteriormente, ou seja, representa a interação entre os tetrâmeros ilustrados na Fig 2.1.

Anomalias dinâmicas e termodinâmicas resultam dessa competição. A estrutura aberta é favorecida por baixas pressões e a fechada por altas pressões, mas só se torna acessível em temperaturas suficientemente altas. Além disso, potenciais simples são particularmente interessantes por serem computacionalmente mais baratos do que modelos moleculares, e passíveis a tratamentos

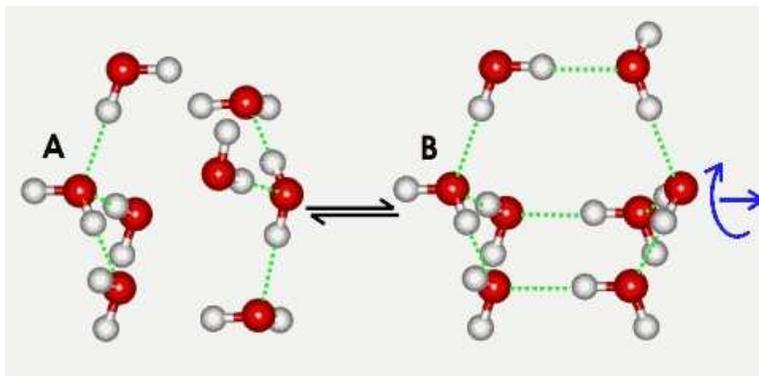


Figura 2.1: Duas estruturas do sistema - uma de alta densidade(A) e outra de baixa densidade(B).

analíticos [13, 42, 51].

Apesar de potenciais *core-softened* terem sido usados principalmente para modelar água [8, 12–14, 19, 46], muitos outros materiais apresentam as anomalias presentes na água. Sendo assim, é razoável usar potenciais *core-softened* como blocos de construção para uma ampla classe de materiais que podemos classificar como fluidos anômalos. Em princípio, isso nos permitirá fabricar líquidos anômalos através da imposição desse tipo de potencial, por exemplo, alguém poderia desenvolver um polímero que difunda mais rápido em altas pressões, o que seria uma propriedade interessante para a fabricação de plásticos. Mas polímeros são sistemas anisotrópicos e até agora a literatura a respeito de potenciais *core-softened* e anomalias tipo-água é restrita a sistemas esfericamente simétricos. A introdução de uma anisotropia em uma direção do sistema de partículas que interagem através de um potencial *core-softened* conservaria as anomalias presentes em um sistema esfericamente simétrico? Que novos aspectos um sistema anisotrópico apresentaria?

Com a finalidade de responder tais perguntas estudamos o diagrama de fases pressão-temperatura de um modelo composto por dímeros rígidos. Cada partícula do dímero interage com as partículas dos outros dímeros através de um potencial *core-softened*. O resultado obtido utilizando o sistema dimérico foi comparado com o diagrama de fases pressão-temperatura do sistema de monômeros interagindo através do mesmo potencial utilizado no caso dos dímeros. Obviamente sistemas anisotrópicos são mais complicados computacionalmente mas a adição de mais um grau de liberdade resulta em um diagrama de fases mais rico.

Tendo isso em vista, nosso modelo consiste em $N/2$ moléculas formadas por duas partículas esfericamente simétricas de diâmetro σ , ligadas rigida-

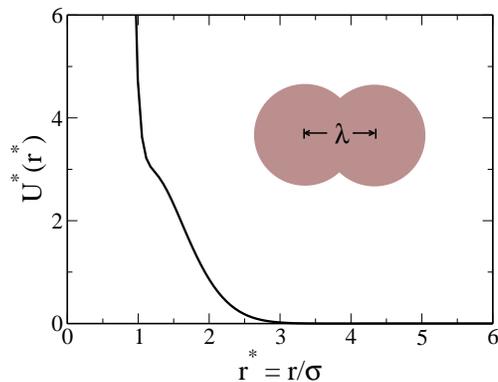


Figura 2.2: Potencial efetivo versus distância em unidades reduzidas.

mente em pares e separadas a uma distância λ a partir de seus centros de massa como mostrado na Fig 2.2. Cada partícula do dímero interage com todas as outras partículas pertencentes aos outros dímeros através do potencial contínuo [13] dado por

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

Esse potencial pode representar uma família inteira de interações intermoleculares de duas escalas, desde um poço fundo [30, 49] até um ombro repulsivo [24], dependendo da escolha dos valores de a , r_0 e c .

O potencial para sistemas de monômeros foi estudado com uma parte atrativa muito pequena, com $a = 5$, $r_0/\sigma = 0.1$ e $c = 1$ assim as regiões instáveis e metaestáveis seriam evitadas [13,14]. Esse potencial era composto por duas escalas: uma rampa repulsiva seguida de uma poço atrativo muito pequeno.

Nesse trabalho exploramos o mesmo potencial interacional analisado para o sistema de monômeros, mas para o modelo de dímeros. Em particular usamos $\lambda/\sigma = 0.2$. Afim de estudar o diagrama de fases pressão-temperatura, utilizamos simulações de dinâmica molecular para obter a pressão em função da temperatura ao longo de isócoras, difusão constante como função da densidade e temperatura e o comportamento das estruturas como função da temperatura e pressão.

Nós utilizamos simulações de dinâmica molecular no ensemble canônico usando $N = 500$ partículas (250 dímeros) em uma caixa cúbica de volume

V com condições periódicas de contorno nas três direções, interagindo com o potencial intermolecular descrito acima. A densidade do sistema é $\rho = N/V$. O raio de corte foi definido em 5.5σ . Pressão, temperatura, densidade e difusão são calculados em unidades adimensionais

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

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

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

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

Simulações preliminares mostraram que, dependendo da temperatura e densidade escolhidas, o sistema se encontrava em uma fase de fluido mas se torna metaestável com respeito a fase sólida. Para encontrar a linha de coexistência entre a fase sólida e de fluido, realizamos dois grupos de simulações, um começando a partir de uma estrutura de cristal ordenado e outro começando em uma estrutura líquida obtida das simulações de equilíbrio já realizadas. Propriedades dinâmicas e termodinâmicas foram calculadas utilizando 700000 passos para o primeiro grupo (e 900000 passos para o segundo grupo), previamente equilibrados com 200000 (ou 300000) passos. Para a região de altas temperaturas o tempo de equilíbrio foi de 500000 passos e as propriedades dinâmicas, termodinâmicas e estruturais foram calculadas com 2000000 passos. Em unidades reduzidas o passo utilizado foi 0.001 e a constante de tempo do termostato de Berendsen [6] utilizada foi 0.1. As ligações internas entre as partículas em cada dímero permanecem fixas utilizando o algoritmo SHAKE [39], com tolerância de 10^{-12} .

A estabilidade do sistema foi verificada analisando a dependência da pressão na densidade e também por inspeção visual da estrutura final. A estrutura do sistema foi caracterizada usando a função de distribuição radial intermolecular, $g(r)$ (RDF), que não leva em conta a correlação entre átomos pertencentes a mesma molécula. O coeficiente de difusão foi calculado usando a inclinação do melhor ajuste para a parte linear da curva de deslocamento quadrático médio. Ambos $g(r)$ e $\langle r^2(t) \rangle$ são calculados a partir da origem do centro de massa do dímero.

Para analisar a estrutura do sistema nós definimos a região de anomalia estrutural como a região onde o parâmetro de ordem translacional t decai com o aumento da densidade. O parâmetro t dado por

$$t = \int_0^{\xi_c} |g(\xi) - 1| d\xi \quad (2.2)$$

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, $\rho^{1/3}$, ξ_c é a distância de corte definida como metade da caixa de simulação vezes $\rho^{1/3}$, como na Ref. [14], $g(\xi)$ é a RDF como uma função da distância ξ de uma dada partícula. Para um gás ideal $t = 0$. Na fase de cristal $g \neq 1$ para grandes distâncias e t é grande.

Capítulo 3

Resultados

Nesse capítulo iremos discutir os resultados obtidos utilizando o modelo descrito no capítulo anterior e compará-los com os resultados obtidos para o modelo de monômeros [13, 14].

3.1 Diagrama de Fase

O diagrama de fase pressão-temperatura, Fig 3.1(a), apresenta em baixas temperaturas uma fase sólida de baixa densidade, uma fase sólida de alta densidade, uma fase de fluido de baixa densidade e uma fase de fluido de alta densidade. Próximo da fase sólida de alta densidade identificamos uma fase de cristal líquido, que será discutida a seguir.

Em temperaturas intermediárias, conforme a pressão cresce [seguindo a seta na Fig. 3.1(a)] o sistema se comporta da seguinte maneira: Para baixas pressões o sistema está em uma fase de fluido, com o aumento da pressão ele se torna sólido, e em seguida o sistema apresenta uma fase de fluido seguida por uma fase de cristal líquido. Para pressões muito altas o sistema se torna sólido e para pressões mais altas ainda ele volta a ser fluido (não mostrado na figura).

A natureza das fases foi investigada de três maneiras diferentes: A função de distribuição radial, $g(r)$, Fig 3.1(b); deslocamento quadrático médio, $\langle r^2(t) \rangle$, Fig 3.1(c); e as imagens estruturais, que são fotografias da simulação tiradas depois que o sistema equilibrou, Fig 3.1(d).

A função de distribuição radial $g(r)$ nos dá a probabilidade de encontrar uma partícula a uma certa distância r e é obtida através da equação 3.1. Computacionalmente, montamos um histograma das distâncias entre partículas em um determinado tempo.

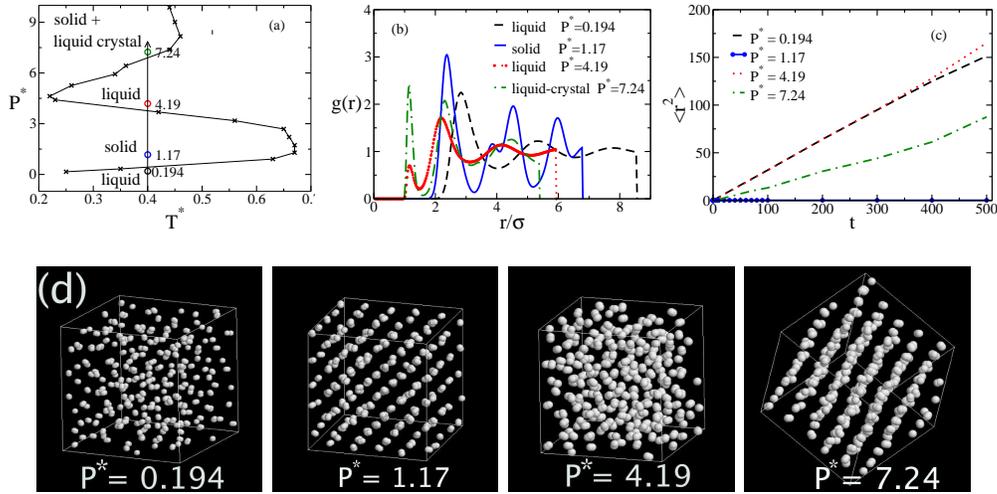


Figura 3.1: (a) Diagrama de fase pressão reduzida vs. temperatura reduzida mostrando as fases líquida e sólida. A flecha em $T^* = 0.4$ atravessa as regiões com $P^* = 0.194, 1.17, 4.19$ e 7.24 mostradas no RDF. (b) RDF vs. distância reduzida para $T^* = 0.4$ e $P^* = 0.194, 1.17, 4.19$, e 7.24 . (c) MSD vs. tempo para as quatro regiões mostradas em (a). (d) Imagens das configurações mostradas em (a).

$$g(r) = \rho^{-2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}) \right\rangle = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \right\rangle \quad (3.1)$$

O deslocamento quadrático médio é obtido através da equação 3.2. Computacionalmente, obtemos a posição de uma partícula no instante t_0 e calculamos uma projeção para r em um tempo $t_0 + \Delta t$ e por fim obtemos a diferença entre esses dois valores e o elevamos ao quadrado.

$$\langle r(t)^2 \rangle = \langle [r(t_0 + \Delta t) - r(t_0)]^2 \rangle \quad (3.2)$$

Para $P^* = 1.17$ e $P^* = 7.24$ a Fig 3.1(d) mostra uma estrutura ordenada, ou seja, leva-nos a pensar que nestas duas fases o sistema está sólido. Para $P^* = 0.194$ e $P^* = 4.19$ a estrutura é desordenada, o que poderia ser típico de um líquido ou um vidro, dependendo da mobilidade das partículas no sistema.

De acordo com o $\langle r^2(t) \rangle$ ilustrado na Fig 3.1(c), para $P^* = 0.194$ e $P^* = 4.19$ as partículas apresentam alta mobilidade, enquanto que para $P^* = 1.17$ as partículas não se movem. Isso já seria esperado se olharmos para a correspondente $g(r)$ na Fig 3.1(b). Neste caso, fica claro que para $P^* = 0.194$ e $P^* = 4.19$ o sistema está líquido e para $P^* = 1.17$ está sólido. A função de distribuição radial, a difusão e a fotografia destes sistemas corroboram esta asserção. Entretanto para $P^* = 7.24$ as partículas se movem quase tanto quanto na fase líquida e e estão estruturadas como em um sólido pelo que é mostrado pela $g(r)$ e a imagem estrutural.

Para entender a fase em que o sistema se encontra em $P^* = 7.24$ fizemos um vídeo mostrando a evolução do sistema. Esse vídeo nos mostra que nesse caso as partículas realmente se movem, mas somente em planos específicos, o que caracteriza uma fase de cristal líquido. A distância entre as linhas coincide com o mínimo do potencial ilustrado na Fig 2.2. Essa fase difere das fases sólidas devido a sua mobilidade [28]. Além da presença de uma fase de cristal líquido, o sistema de dímeros também apresenta uma fase líquida em pressões muito altas.

A interface sólido-líquido para (a) o caso de dímeros e (b) o sistema monomérico e (c) o sistema de dímeros reescalado por um fator 4 (para melhor comparação o caso de monômeros deve ser comparado com o sistemas de dímeros com um quarto da energia) são mostradas na Fig 3.2 como cruces. Comparado com o sistema monomérico, a fase sólida ocupa uma região maior no diagrama de fase pressão-temperatura.

3.2 Anomalias

Como no estudo do sistema monomérico [13] anomalias também foram encontradas na versão do sistema dimérico. Analisamos três anomalias já encontradas no caso monomérico, as anomalias na densidade, difusão e estrutural como descritas a seguir.

A anomalia na densidade é a expansão não usual do sistema quando ele é resfriado a uma pressão constante. Em um ensemble NTP-constante (número de partículas, temperatura e pressão fixos) essa anomalia é caracterizado por um máximo na densidade ao longo das linhas isobáricas no plano densidade temperatura. Através das relações termodinâmicas, mostradas a baixo, nós somos capazes de encontrar essa anomalia procurando um mínimo na pressão ao longo de isocóras no diagrama de fases pressão-temperatura. Essa é a técnica usada nesse trabalho já que é mais adequado para ensemble NVT (número de partículas, volume e temperatura fixos) que é o ensemble

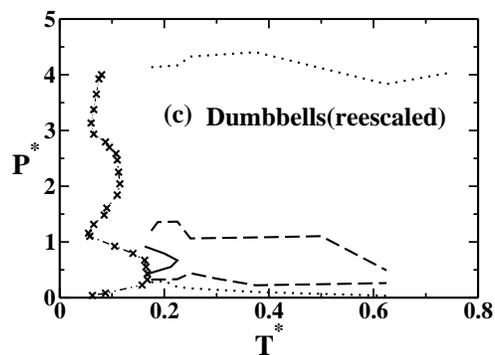
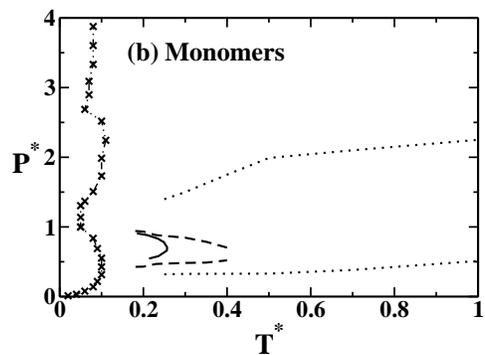
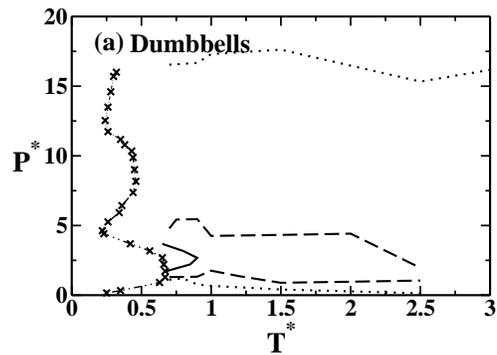


Figura 3.2: Diagrama de fases pressão-temperatura para (a)dímeros e (b)monômeros interagindo através do potencial mostrado na Fig 2.1 e (c)o sistema de dímeros reescalado , no qual a pressão e a temperatura de (a) são divididos por 4. Os resultados mostrados em (b) foram retirados das Ref. [13] e [14]. A linha reentrante mostrada com cruzes em (a) representa a interface entre a fase de sólido e fluido. As linhas sólida, traçadas e pontilhadas representam a TMD, a anomalia da difusão e anomalia estrutural respectivamente, em ambos (a) e (b).

	A		B		C	
	Dímero	Monômero	Dímero	Monômero	Dímero	Monômero
$P^*_{max.}$	3.66	0.90	5.42	0.94	17.6	0.94
$P^*_{min.}$	1.73	0.55	0.90	0.43	0.14	0.43
$T^*_{max.}$	0.90	0.26	2.50	0.40	> 3.0	1.00
$T^*_{min.}$	0.65	0.18	0.70	0.18	< 0.7	0.25

Tabela 3.1: Pressões e temperaturas máximas e mínimas que limitam (A) a TMD (linha sólida na Fig 3.2) em ambos os sistemas, (B) a região de anomalia dinâmica (linha tracejada na Fig 3.2) em ambos os sistemas, e (C) a região de anomalia estrutural (linha pontilhada na Fig 3.2) para ambos os sistemas.

que usamos em nossas simulações.

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_P = -\frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\rho}{\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T} \quad (3.3)$$

As regiões de anomalia para ambos sistemas (a) dimérico e (b) monomérico são mostradas na Fig 3.2 como linhas sólidas. Para o sistema com monômeros ou para o sistema com dímeros a curva que liga os máximos na densidade têm o formato típico de uma TMD, também encontrada em modelos moleculares para a água [15, 33] assim como para outros potenciais isotrópicos [10, 53, 55, 56].

Para o modelo de dímeros a região de anomalia na densidade é localizada em pressões e temperaturas mais altas no diagrama de fase pressão-temperatura do que o observado para o sistema monomérico. Isso pode ser evidenciado pelos valores máximos e mínimos de pressões e temperaturas que englobam a linha da TMD em ambos os sistemas como mostrados na Tabela 3.1.

Nós também estudamos a mobilidade molecular calculando o coeficiente de difusão usando a variação do deslocamento quadrático médio

$$\langle \delta r(t)^2 \rangle = \langle [r(t_0 + t) - r(t_0)]^2 \rangle \quad (3.4)$$

O coeficiente de difusão é calculado a partir do centro de massa do movimento e é obtido através da relação

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \delta r(t)^2 \rangle / 6t \quad (3.5)$$

O procedimento usual para detectar as regiões de anomalia na difusão é fazer um gráfico do coeficiente de difusão versus densidade para temperaturas fixas [10, 13, 14, 26, 53] como mostra a Fig 3.3. Nessa figura nós vemos que para um certo intervalo de densidades o coeficiente de difusão aumenta com o aumento da densidade, mudando sua inclinação de negativa para positiva dentro desse intervalo. Isso determina um local de máximo e mínimo para $D\rho$. O máximo e o mínimo na difusão são identificados no diagrama de fases pressão-temperatura, determinando as linhas de máximo e mínimo no coeficiente de difusão dentro das quais as partículas se movem mais rápido quando o sistema é comprimido, ou equivalentemente, quando há um aumento na densidade.

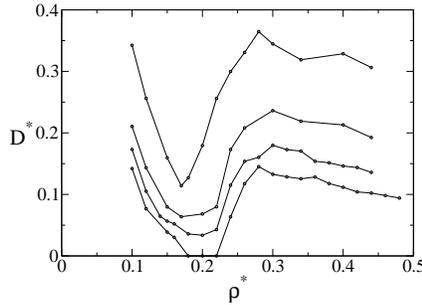


Figura 3.3: Coeficiente de difusão vs. densidade a temperaturas fixas, que são $T = 0.65, 0.75, 0.90$ e 1.20 de baixo para cima.

A Fig 3.2(a) mostra a região de máxima e mínima difusão nas linhas tracejadas. Uma comparação entre as Fig 3.2(a) e 3.2(b) indica que a anomalia na densidade ocupa uma região maior no diagrama de fases pressão vs. temperatura no caso de dímeros do que para o caso de monômeros. Isso pode ser evidenciado pelos valores de máximos e mínimos de pressão e temperatura que englobam a região de anomalia na difusão na Tabela 3.1.

Nós também estudamos o comportamento do parâmetro de ordem translacional. Podemos ver pela Fig 3.4 que t decresce quando a densidade cresce

para quase todas as densidades, ao contrário do que é esperado para fluidos normais. O local de máximo e mínimo em $t(\rho)$ pode ser mapeado no diagrama de fase pressão vs. temperatura resultando na linha que delimita a região de anomalia estrutural no diagrama de fase (linhas pontilhadas na Fig 3.2).

Comparando as Fig 3.2(a) e 3.2(b) podemos observar que região de anomalia estrutural é mais ampla para o modelo de dímeros do que para o sistema monomérico. Deve ser salientado que o sistema de dímeros pode ser encontrado em fase líquida a pressões muito altas, como $P = 17,6$, que delimitam o limite superior na região de anomalia estrutural. Por outro lado, o limite inferior da região de anomalia estrutural do modelo dimérico atinge pressões muito baixas, como $P = 0.14$ em unidades reduzidas, até mais baixas do que para o caso de monômeros.

O parâmetro de ordem translacional avalia quão ordenado ou desordenado o sistema fica com o aumento da densidade. No caso dos monômeros, a região onde o sistema se torna desordenado conforme a densidade aumenta é observado. Essa desordem é devido a presença de duas escalas competitivas. Conforme a densidade aumenta um número maior de partículas são observadas em duas escalas formando nenhuma estrutura em particular e t decresce com ρ . Entretanto, isso é limitado por uma região de densidades muito altas, onde o sistema prefere uma escala mais próxima. No caso do sistema de dímeros, o dímero pode se ordenar em diferentes orientações, o que aumenta os possíveis arranjos. Consequentemente a densidade de máximo no parâmetro de ordem translacional para o caso dimérico é maior do que a densidade de máximo t para o caso dos monômeros.

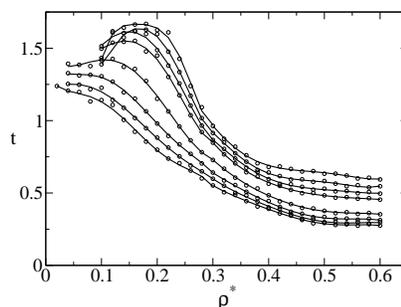


Figura 3.4: Parâmetro de ordem translacional para o sistema de dímeros vs densidade para temperaturas fixas, que são $T = 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5$ e 3.0 de baixo para cima.

As diferenças entre o sistema de monômeros e de dímeros podem ser

interpretadas pressupondo que uma molécula dimérica é uma molécula monomérica com quatro vezes o potencial ϵ . Para verificar se esse era o caso, nós reescalamos pressão e temperatura, $T^{**} = T^*/4$ e $P^{**} = P^*/4$ e plotamos novamente o diagrama ilustrado na Fig 3.2(a) e obtemos a Fig 3.2(c). Mesmo nesse caso o sistema de dímeros apresenta diferenças notáveis comparado com o caso monomérico.

Comparando os sistemas monoméricos e dimérico de partículas interagindo através de um potencial *core-softened*, nós podemos observar que a adição de anisotropia muda o diagrama de fase, sendo a diferença significativamente maior em relação às regiões de anomalia na difusão e anomalia estrutural. Uma escolha apropriada dos parâmetros, talvez um ajuste fino da distância λ entre duas partículas do dímero, poderia mover a região de anomalia para uma área específica do diagrama de fase. Isso permitiria a fabricação de materiais com propriedades anômalas específicas.

Capítulo 4

Conclusões e Perspectivas

Nesse trabalho nos perguntamos se a adição de uma anisotropia em um potencial *core-softened* nos levaria a uma mudança nas anomalias e fases. Com este propósito nós investigamos a versão dimérica, descrita no capítulo 2, de um modelo de monômeros estudado anteriormente cuja as partículas estão submetidas a um potencial *core-softened*. Em uma primeira etapa, construímos o diagrama de fases pressão-temperatura usando a técnica de dinâmica molecular. Encontramos que o sistema dimérico apresenta as mesmas anomalias presentes no sistema dimérico.

Comparando os dois sistemas encontramos um diagrama de fase mais rico para os dímeros do que o obtido no modelo de monômero. Enquanto que, para o sistema de monômeros a fase sólida se encontra em temperaturas muito mais baixas do que a região da TMD, para os dímeros a fase sólida ocupa uma região muito maior em temperatura e termina na fronteira da região de anomalia na densidade. Isso indica que a anisotropia favorece certos ordenamentos do sistema em baixas temperaturas e em pressões baixas e intermediárias.

No modelo de dímeros encontramos duas regiões de fase sólida separadas por uma região de fluido e uma de cristal líquido, sugerindo que as duas escalas de interação junto com o arranjo anisotrópico resultam em duas fases sólidas com densidades diferentes. A presença de uma fase de cristal líquido pode ser atribuída aos dímeros já que essa fase não é observada no caso monomérico. Ainda mais surpreendente é que observamos uma fase líquida em pressões muito altas.

Também observamos que as anomalias dinâmicas, termodinâmicas e estruturais mantém a mesma hierarquia no caso de dímeros que a observada no caso monomérico. A região de anomalia estrutural ocupa uma região maior no diagrama de fase pressão-temperatura quando comparada com a região de anomalia na difusão, e essa, por sua vez, ocupa uma região maior do que

a região de anomalia na densidade. Essa hierarquia também é observada na água. Essas regiões atingem uma região mais ampla de pressões e temperaturas no sistema dimérico do que no modelo monomérico. Esse comportamento pode ser em princípio explicado se considerarmos os dímeros como monômeros com quatro vezes o potencial de interação mantendo a mesma distância entre partículas. Desde que a pressão e temperatura escalem com o potencial, um aumento do potencial nos leva a um aumento na pressão e temperatura.

A adição de uma anisotropia em um potencial *core-softened* nos leva a um diagrama de fase mais rico, mas não elimina as anomalias dinâmicas, termodinâmica e estruturais presentes no caso isotrópico, e resulta em uma região sólida maior. Esse resultado indica que o uso de dímeros de qualquer polímero que interaja com um potencial isotrópico é um modelo promissor de desenvolver moléculas complexas que podem apresentar as mesmas anomalias presentes na água ou até mesmo outros comportamentos anômalos.

Como perspectivas para o futuro queremos estudar qual será o efeito nas anomalias e fases do sistema dimérico se modificarmos a distância entre partículas dos dímeros. Para tanto, realizaremos os mesmos procedimentos descritos nesse trabalho para diferentes valores de λ/σ a fim de comparar os diferentes diagramas de fases. Atualmente estamos trabalhando com $\lambda/\sigma = 0.50$ e alguns resultados preliminares estão ilustrados na Fig 4.1.

Este trabalho deu origem ao trabalho [34].

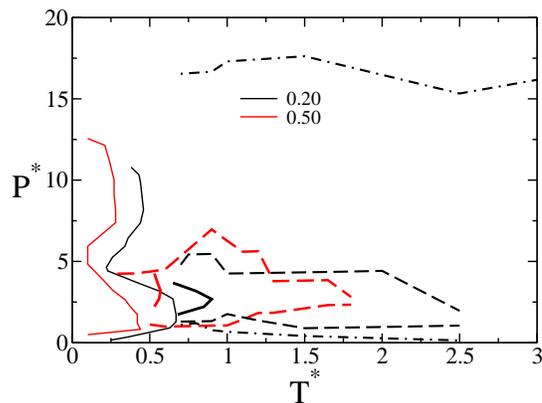


Figura 4.1: Diagrama de fases pressão vs. temperatura comparando os sistemas com $\lambda/\sigma = 0.2$ e $\lambda/\sigma = 0.5$

Apêndice A

Dinâmica Molecular

Dinâmica molecular é uma técnica de simulação computacional utilizada para calcular propriedades de equilíbrio de sistemas de muitas partículas [44,50], visto que não é possível encontrar uma solução analítica.

Essa técnica consiste em calcular as equações de movimento para cada partícula do sistema, considerando que esta interage com todas as outras partículas. Conforme os átomos variam seus estados, caracterizados por suas posições e velocidades, calcula-se as variáveis dinâmicas relevantes.

Para sistemas com poucas partículas pode-se utilizar a "Dinâmica Molecular de Primeiros Princípios", que consiste em calcular as forças de interação a cada passo de integração utilizando a aproximação adiabática e em seguida as novas posições e velocidades em consequência do deslocamento ocorrido no intervalo Δt devido a ação das forças.

Quando tratamos sistemas de muitas partículas se torna inviável a utilização de "Dinâmica Molecular de Primeiros Princípios". Nesses casos é comum utilizar potenciais de interação inter-atômica ou uma abordagem semi-clássica onde as forças são geralmente de curto alcance.

Um programa de dinâmica molecular típico pode ser dividido essencialmente em quatro partes: Inicialização, cálculo das forças, cálculo das novas posições e velocidades e o cálculo das variáveis dinâmicas relevantes.

Na inicialização introduzimos os parâmetros do sistema, tais como o potencial e a dimensão do sistema, e as posições e velocidades iniciais de cada partícula. Em seguida temos o cálculo das forças que determina as distâncias entre os vizinhos dentro de um certo raio de ação do potencial e as componentes da força resultante em cada partícula do sistema. Feito isso calculamos as novas posições e velocidades através da integração das equações de movimento. Por fim, calculamos as variáveis dinâmicas interessantes ao estudo em questão. Geralmente esse cálculo é feito depois de um determinado número de passos.

Geralmente o sistema a ser estudado é constituído por muitas partículas, sendo assim calcular as forças de interação de cada partícula com todas as outras torna o processo extremamente demorado já que a cada passo teríamos que calcular $N^2/2$ distâncias intermoleculares. Em dinâmica molecular é comum que esse cálculo seja feito somente para as partículas vizinhas visto que as forças de interação são normalmente de curto alcance. Para isso se divide o sistema em células e então calcula-se as forças de interação de cada partícula apenas com as partículas da mesma célula e das células vizinhas.

Também é importante ressaltar que apesar de sistemas computacionais serem compostos por um grande número de partículas, eles ainda são pequenos comparados com sistemas reais e isso pode ter influência sobre suas propriedades. Um truque usual para diminuir esses efeitos é o uso de condições periódicas de contorno. Esse procedimento consiste em considerar que nosso sistema é apenas um pequeno pedaço da nossa amostra e que uma extremidade é a continuação da extremidade oposta. Assim, quando uma partícula se desloca uma distância x para fora da amostra por um lado, ela é recolocada do outro lado da amostra a uma mesma distância x .

Referências Bibliográficas

- [1] N. G. Almarza, J. A. Capitan, J. A. Cuesta, and E. Lomba. *J. Chem. Phys.*, 131(124506), 2009.
- [2] C. A. Angell, R. D. Bressel, M. Hemmatti, E. J. Sare, and J. C. Tucker. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2:1559, 2000.
- [3] C. A. Angell and H. Kano. *Science*, 1121(193), 1976.
- [4] A. Balladares and M. C. Barbosa. *J. Phys.: Cond. Matter*, 16:8811, 2004.
- [5] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, and Straatsma T. P. *J. Phys. Chem.*, 91:6269, 1987.
- [6] 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.
- [7] M. Chaplin. Sixty-seven anomalous properties of water. <http://www.lsbu.ac.uk/water/anmlies.html>, 2010.
- [8] A. B. de Oliveira and M. C. Barbosa. *J. Phys.: Cond. Matter*, 17:399, 2005.
- [9] A. B. de Oliveira, M. C. Barbosa, and P. A. Netz. *Physica A*, 386(744), 2007.
- [10] A. B. de Oliveira, G. Franzese, P. A. Netz, and M. C. Barbosa. *Journal of Chemical Physics*, 128:064901, 2008.
- [11] A. B. de Oliveira, P. A. Netz, and M. C. Barbosa. *European Physics Journal B*, 64:481, 2008.
- [12] A. B. de Oliveira, P. A. Netz, and M. C. Barbosa. *Europhysics Letters*, 85:36001, 2009.

- [13] A. B. de Oliveira, P. A. Netz, T. Colla, and M. C. Barbosa. *J. Chem. Phys.*, 124:084505, 2006.
- [14] A. B. de Oliveira, P. A. Netz, T. Colla, and M. C. Barbosa. *J. Chem. Phys.*, 125:124503, 2006.
- [15] J. R. Errington and P. D. Debenedetti. Relationship between structural order and the anomalies of liquid water. *Nature (London)*, 409:318, Jan. 2001.
- [16] Yu. D. Fomin, N. V. Gribova, V. N. Ryzhoy, S.M. Stishov, and D. Frenkel. *J. Chem. Phys.*, 129(064512), 2008.
- [17] G. Franzese, G. Malescio, A. Skibinsky, S. V. Buldyrev, and H. E. Stanley. *Nature (London)*, 409:692, 2001.
- [18] G. Franzese, G. Malescio, A. Skibinsky, S. V. Buldyrev, and H. E. Stanley. *Phys. Rev. E*, 66:051206, 2002.
- [19] H. M. Gibson and N. B. Wilding. Metastable liquid-liquid coexistence and density anomalies in a core-softened fluid. *Phys. Rev. E*, 73:061507, June 2006.
- [20] S. Harrington, R. Zhang, P. H. Poole, F. Sciortino, and H. E. Stanley. *Phys. Rev. Lett.*, 78(2409), 1997.
- [21] P. C. Hemmer and G. Stell. *Phys. Rev. Lett.*, 24:1284, 1970.
- [22] V. B. Henriques and M. C. Barbosa. *Phys. Rev. E*, 71:031504, 2005.
- [23] V. B. Henriques, N. Guisconi, M. A. Barbosa, M. Thielo, and M. C. Barbosa. *Mol. Phys.*, 103:3001, 2005.
- [24] E. A. Jagla. Phase behavior of a system of particles with core collapse. *Phys. Rev. E*, 58:1478, Aug. 1998.
- [25] W. P. Krekelberg, J. Mittal, V. Ganesan, and M. Truskett, T. *Phys. Rev. E*, 77:041201, 2008.
- [26] P. Kumar, G. Franzese, and H. E. Stanley. Molecular dynamics study of orientational cooperativity in water. *Phys. Rev. E*, 73:041505, 2006.
- [27] M. W. Mahoney and W. L. Jorgensen. *J. Chem. Phys.*, 112:8910, 2000.
- [28] G. Malescio and G. Pellicane. *Nature Mater.*, 2(97), 2003.

- [29] O. Mishima and H. E. Stanley. *Nature (London)*, 396:329, 1998.
- [30] P. A. Netz, J. F. Raymundi, A. S. Camera, and M. C. Barbosa. Dynamic anomalies of fluids with isotropic doubled-ranged potential. *Physica A*, 342:48, Oct. 2004.
- [31] P. A. Netz, F. W. Starr, M. C. Barbosa, and H. E. Stanley. *J. Mol. Phys.*, 101(159), 2002.
- [32] P. A. Netz, F. W. Starr, M. C. Barbosa, and H. E. Stanley. *Physica A*, 314:470, 2002.
- [33] P. A. Netz, F. W. Starr, H. E. Stanley, and M. C. Barbosa. *J. Chem. Phys.*, 115:344, 2001.
- [34] A. B. Oliveira, E. B. Neves, C. Gavazzoni, Paukowski. J. Z., P. A. Netz, and M. C. Barbosa. Liquid crystal phase and waterlike anomalies in a core-softened shoulder-dumbbells system. *J. Chem. Phys.*, 132:164505, 2010.
- [35] P. H. Poole, M. Hemmati, and C. A. Angell. *Phys. Rev. Lett.*, 79:2281, 1997.
- [36] P. H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann, and H. E. Stanley. *Nature (London)*, 360(324), 1992.
- [37] P. H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann, and H. E. Stanley. *Phys. Rev. E*, 48(3799), 1993.
- [38] M. Pretti and C. Buzano. *J. Chem. Phys.*, 121(11856), 2004.
- [39] J. P. Ryckaert, G Ciccotti, and H. J. C. Berendsen. *J. Comput. Phys.*, 23:327, 1977.
- [40] S. Sastry and C. A. Angell. *Nature Mater.*, 2:739, 2003.
- [41] S. Sastry, P. G. Debenedetti, and F. Sciortino. *Phys. Rev. E*, 53:6144, 1996.
- [42] G. E. Sauer and L. B. Borst. *Science*, 158:1567, 1967.
- [43] A. Scala, M. R. Sadr-Lahijany, N. Giovambattista, S. V. Buldyrev, and H. E. Stanley. *J. Stat. Phys.*, 100:97, 2000.
- [44] C. Scherer. Métodos computacionais da física.

- [45] F. Sciortino, P. Poole, U. Essmann, and H. E. Stanley. *Phys. Rev. E*, 55(727), 1997.
- [46] R. Sharma, S. N. Chakraborty, and C. Chakravarty. *J. Chem. Phys.*, 125:204501, 2006.
- [47] M. S. Shell, P. G. Debenedetti, and A. Z. Panagiotopoulos. *Phys. Rev. E*, 66:011202, 2002.
- [48] A. Skibinsky, S. V. Buldyrev, G. Franzese, G. Malescio, and H. E. Stanley. *Phys. Rev. E*, 69:061206, 2004.
- [49] H. Thurn and J. Ruska. *J. Non-Cryst. Solids*, 22:331, 1976.
- [50] D. J. Tildesley and M. P. Allen. Computer simulation of liquids.
- [51] T. Tsuchiya. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 60:227, 1991.
- [52] N. B. Wilding and J. E. Magee. Phase behavior and thermodynamic anomalies of core-softened fluids. *Phys. Rev. E*, 66:031509, Sep. 2002.
- [53] L. Xu, S. Buldyrev, C. A. Angell, and H. E. Stanley. *Phys. Rev. E*, 74:031108, 2006.
- [54] L. Xu, P. Kumar, S. V. Buldyrev, S.-H. Chen, P. Poole, F. Sciortino, and H. E. Stanley. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 102:16558, 2005.
- [55] Z. Yan, S. V. Buldyrev, N. Giovambattista, P. G. Debenedetti, and H. E. Stanley. *Phys. Rev. E*, 73:051204, 2006.
- [56] Z. Yan, S. V. Buldyrev, N. Giovambattista, and H. E. Stanley. *Phys. Rev. Lett.*, 95:130604, 2005.