

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Instituto de Física e Matemática
Programa de Pós-Graduação em Física



Tese de Doutorado

Estudo Computacional de Sistemas Polimórficos

Thiago Puccinelli Orlandi Nogueira

Pelotas, 2024

Thiago Puccinelli Orlandi Nogueira

Estudo Computacional de Sistemas Polimórficos

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física e Matemática como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. José Rafael Bordin

Coorientador: Prof. Dr. Francesco Piazza

Pelotas

2024

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação da Publicação

N778e Nogueira, Thiago Puccinelli Orlandi

Estudo computacional de sistemas polimórficos [recurso eletrônico] /
Thiago Puccinelli Orlandi Nogueira ; José Rafael Bordin, orientador ;
Francesco Piazza, coorientador. — Pelotas, 2024.
108 f. : il.

Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto
de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, 2024.

1. Coloides. 2. Sistema 2D. 3. Auto-montagem. 4. Carço amolecido.
I. Bordin, José Rafael, orient. II. Piazza, Francesco, coorient. III. Título.

CDD 574.1912

Thiago Puccinelli Orlandi Nogueira

Estudo Computacional de Sistemas Polimórficos

Tese aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Doutor em Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 28 de fevereiro de 2024

Banca examinadora:

Documento assinado digitalmente
gov.br JOSE RAFAEL BORDIN
Data: 29/02/2024 14:16:45-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. José Rafael Bordin (Orientador)
Doutor em Ciências pela Universidade
Federal do Rio Grande do Sul

LOMBA GARCIA ENRIQUE Digitally signed by LOMBA GARCIA
ENRIQUE - DNI 32633577G
- DNI 32633577G Date: 2024.02.29 19:53:11 +01'00'

Prof. Dr. Enrique Lomba Garcia
Doutor em Química-Física pela Universidad
Complutense de Madrid

Documento assinado digitalmente
gov.br GUSTAVO MARTINI DALPIAN
Data: 01/03/2024 06:34:38-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Gustavo Martini Dalpian
Doutor em Física pela Universidade de São
Paulo

Documento assinado digitalmente
gov.br ALEXANDRE DIEHL
Data: 04/03/2024 14:18:33-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Alexandre Diehl
Doutor em Ciências pela Universidade
Federal do Rio Grande do Sul

Carlos Alberto Vaz de Moraes Jr

Prof. Dr. Carlos Alberto V. de Moraes Jr
Doutor em Física pela Universidade Federal
de Santa Maria

Pelotas
2024

*Ao Rafa,
Que por longas andanças,
Testemunhou as transformações,
Que me tornam, hoje, um **cientista***

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer à agência de fomento CAPES pela oportunidade de ter uma bolsa de doutorado durante meu curso. E ao CNPQ e a FAPERGS por fornecerem equipamentos técnicos, como computadores para a realização de nossas simulações, que foram valiosos para nossa pesquisa.

Como também, gostaria de expressar minha gratidão ao programa de Pós-Graduação em Física da UFPEL pela oportunidade de realizar minha Tese de Doutorado. Além disso, agradeço aos meus colegas de laboratório tanto no Brasil quanto os novos colegas adquiridos na Itália pelas nossas brincadeiras e conversas científicas, que foram de extrema importância para nossa pesquisa. Assim como, gostaria de agradecer o diretor do departamento de Física e Astronomia da Universidade de Florença, Duccio Fanelli, tanto por ceder espaço em seu cluster para eu realizar simulações, quanto na ajuda na adaptação em Florença.

Um agradecimento especial a Alexandra Pereira e Natan Casero por me receberem em sua casa e por me ajudarem na re-adaptação a Pelotas na volta do estágio sanduíche, além dos momentos felizes e científicos que compartilhamos. E um agradecimento especial a Rafael Meireles por sua paciência miraculosa durante os momentos alegres que tivemos durante meu mestrado e, agora, doutorado.

Por fim, mas não menos importante, quero agradecer aos meus orientadores, Prof. Dr. José Rafael Bordin e Prof. Dr. Francesco Piazza, por me proporcionarem a oportunidade de continuar minha carreira científica e por acreditarem em mim, mesmo quando nuvens obscuras pairaram sobre a ciência brasileira no início do meu curso do Doutorado.

“Ludwig Boltzmann, que passou grande parte de sua vida estudando Mecânica Estatística, morreu em 1906 por sua própria mão. Paul Ehrenfest, continuando o trabalho, morreu de forma semelhante em 1933. Agora é a nossa vez de estudar a Mecânica Estatística.”
(Tradução livre, David Goodstein, States of Matter, p. 1, 1985)

RESUMO

NOGUEIRA, Thiago Puccinelli Orlandi. **Estudo Computacional de Sistemas Polimórficos**. 2024. 108 f. Tese (Doutorado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2024.

Neste trabalho analisamos o comportamento estrutural de coloides com duas formas; são elas: moléculas esféricas e em forma de haltere com separações distintas, desde sobreposição quase completa a sem sobreposição. Usando simulações de Dinâmica Molecular no *ensemble* NpT , identificamos que os coloides esféricos podem apresentar estruturas cristalinas bem definidas como uma fase Triangular de Baixa Densidade, stripes, uma rede Kagome e uma fase Triangular de Alta Densidade. Para os coloides em forma de halteres, as estruturas são fortemente afetadas pela anisotropia. Para os dímeros com menor distância intramolecular, identificamos a fase Triangular de Baixa Densidade, uma fase de agregados e stripes lado a lado, enquanto para os casos com distância intermediária, identificamos uma fase Triangular de Baixa Densidade, e stripes com padrões de orientação distintos. Quando não há sobreposição entre os monômeros em um haltere, um comportamento semelhante ao do caso esférico simétrico é recuperado. Ao selecionar o sistema com distância intermediária e explorar seu diagrama de fase a baixa temperatura, devido à sua capacidade de exibir uma variedade de padrões de stripes, através da análise de mudanças termodinâmicas e estruturais ao longo das isotermas de compressão, exploramos a transição entre esses padrões polimórficos. Além das fases stripes e sólida triangular de baixa densidade obtidas, observamos uma fase de fluido nemático caracterizada por um padrão semelhante ao de polímero em altas temperaturas e pressões intermediárias. Além disso, demonstramos o papel significativo desempenhado pela nova escala de comprimento característica, que surge da geometria anisotrópica dos dímeros, na transição entre os padrões de stripes. Notavelmente, não apenas as propriedades estruturais exibem comportamento intrigante, mas a difusão e a densidade na fase fluida nemática, também, apresentam um aumento anômalo semelhante ao observado na água sob compressão. Essas descobertas podem ser valiosas para orientar o design de materiais baseados em nanopartículas, com o objetivo de alcançar mesopadrões específicos, através do uso da anisotropia na geometria molecular para, assim, controlar os padrões de auto-montagem.

Palavras-chaves: Coloides; Sistema 2D; Auto-Montagem; Carço Amolecido.

ABSTRACT

NOGUEIRA, Thiago Puccinelli Orlandi. **Computational Study of Polymorphic Systems**. 2024. 108 p. Thesis (Doctor in Physics) - Graduate Program in Physics, Institute of Physics and Mathematics, Federal University of Pelotas, Pelotas, 2024.

In this study, we analyze the structural behavior of two types of core-softened colloids: spherical and dumbbell-shaped colloids with distinct separations, ranging from almost complete overlap to no overlap. Using Molecular Dynamics simulations in the NpT ensemble, we identify that spherical colloids can exhibit well-defined crystalline structures such as a Low-Density Triangular phase, stripes, a Kagome lattice, and a High-Density Triangular phase. For dumbbell-shaped colloids, the structures are strongly affected by anisotropy. For dimers with a short intramolecular distance, we identify the Low-Density Triangular phase, an aggregate phase, and side-by-side stripes, while for cases with an intermediate distance, we identify a Low-Density Triangular phase and stripes with distinct orientation patterns. When there is no overlap between the monomers in a dumbbell, behavior similar to the symmetric spherical case is recovered. By selecting the system with an intermediate distance and exploring its phase diagram at low temperatures, due to its ability to exhibit a variety of stripe patterns, through the analysis of thermodynamic and structural changes along compression isotherms, we explore the transition between these polymorphic stripes patterns. In addition to the obtained stripe and low-density triangular solid phases, we observe a nematic fluid phase characterized by a polymer-like pattern at high temperatures and intermediate pressures. Furthermore, we demonstrate the significant role played by the new characteristic length scale, arising from the anisotropic geometry of the dimers, in the transition between stripe patterns. Notably, not only do the structural properties exhibit intriguing behavior, but diffusion and density in the nematic fluid phase also display an anomalous increase similar to that observed in water under compression. These findings can be valuable for guiding the design of materials based on nanoparticles, aiming to achieve specific mesopatterns, through the use of molecular geometry anisotropy to control self-assembly patterns.

Keywords: Colloids; 2D system; self-assembly; core-softened

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Diagrama de energia livre de Gibbs G de três polimorfos em função da temperatura T	24
Figura 2 – Painel superior: estruturas cristalinas comuns a diferentes metais. Painel inferior: diagrama de fase do Ferro (Fe).	26
Figura 3 – Transformação polimórfica do ZrO_2 a medida que se aquece o cristal.	27
Figura 4 – Estrutura molecular do gelo I e o diagrama de fase água/gelo.	28
Figura 5 – Empacotamento de ambas as formas polimórficas do paracetamol, forma I, à esquerda, e Forma II, à direita.	29
Figura 6 – Isoterma de pressão versus volume com $T < T_C$ obtida a partir de simulações de um sistema de partículas interagindo através do potencial de Fermi-Jagla	32
Figura 7 – Força em função da distância.	34
Figura 8 – Descrição esquemática da hierarquia de simulações em diferentes escalas de tempo e tamanho.	36
Figura 9 – Exemplo de CG <i>bottom-up</i> , onde grupos de átomos de lipídeos, proteínas ou mesmo várias moléculas de água são agrupados em monômeros, diminuindo os graus de liberdade do sistema.	37
Figura 10 – Painel esquerdo: Potencial de Lennard-Jones em função da distância. Painel central e direito: Esquematisação dos diagramas de fase para substância constituída de uma espécie só, nos planos da temperatura T e pressão p , e densidade ρ e temperatura T , respectivamente. A área sombreada na direita indica as regiões de coexistência.	39
Figura 11 – O potencial em uma dimensão e o intervalo de seus parâmetros onde existem duas transições estruturais.	40
Figura 12 – Potencial de interação $U(r)$ sem parte atrativa (linha sólida) e para dois parâmetros relativos a parte atrativa do potencial (linhas tracejada e pontilhada).	41
Figura 13 – Potenciais CA com diferentes escalas características.	42
Figura 14 – Ilustração das nanopartículas enxertadas com polímeros. Temos o núcleo duro (esfera vermelha), a camada amolecida (esfera vermelha clara) e os enxertos poliméricos (partículas azuis).	42
Figura 15 – Grau de determinismo relativo entre os diversos métodos de simulação molecular.	44
Figura 16 – Fluxograma esquemático de um algoritmo usual da integração pelo método de <i>velocity</i> - Verlet.	47

Figura 17 – Ilustração esquemática de como calcular a $g(r)$. A partícula vermelha é a partícula de referência, sobre a qual um algoritmo irá computar as partículas da vizinhança em uma casca a uma distância r e $r + dr$	52
Figura 18 – Potencial CA usado nesse trabalho e a força de interação em função da escala de comprimento.	57
Figura 19 – Diagrama de fases p versus T para o sistema monomérico.	58
Figura 20 – Ilustração das moléculas utilizadas nesse trabalho, com a molécula monomérica à esquerda e a molécula dimérica com distância intramolecular λ à direita.	59
Figura 21 – Bloco do script que contém as informações técnicas do código de simulação.	61
Figura 22 – Campo de forças e tipo de <i>ensemble</i> para o caso monomérico.	62
Figura 23 – Campo de forças e tipo de <i>ensemble</i> para o caso dimérico.	63
Figura 24 – Compressibilidade isotérmica K_T como função da pressão p para baixa temperatura (a) e alta temperatura (b).	65
Figura 25 – (a) Instantâneos de simulação para baixa (partículas azuis) e alta (partículas vermelhas) temperaturas. (b) Padrão de difração para a fase LDT - $p = 1.00$, $T = 0.10$; (c) Padrão de difração para a fase <i>Stripes</i> - $p = 4.00$, $T = 0.10$; (d) Padrão de difração para a fase Kagome - $p = 9.50$, $T = 0.10$ e (e) Padrão de difração para a fase HDT - $p = 14.00$, $T = 0.10$	65
Figura 26 – Entropia de excesso s_2 como função da pressão p para ambas as isotermas.	66
Figura 27 – (a), (b) e (c) são a função de distribuição radial $g(r)$ para o sistema monomérico a baixa temperatura. (d), (e) e (f) são a $g(r)$ a alta temperatura. (g), (h) e (i) são o cumulante da entropia de excesso $ C_{s_2} $ para ambas baixa (linhas sólidas) e alta (linhas pontilhadas) temperaturas. As linhas verticais pontilhadas, da esquerda para a direita, são r_1 , r_2 , $2r_1$ e $r_1 + r_2$	67
Figura 28 – Ψ_2 , Ψ_4 e Ψ_6 como função da pressão p para baixa (a) temperatura e alta (b) temperatura.	69
Figura 29 – (a) e (b) são os parâmetros de correlação orientacional g_6 para baixa e alta temperatura, respectivamente. (c) e (d) são os parâmetros de correlação orientacional g_2 para baixa e alta temperatura, respectivamente.	69

- Figura 30 – (a) Instantâneos para os dímeros com $\lambda = 0.25$, demonstrando as fases: LDT, cluster, SSSs. Esferas azuis representam a temperatura baixa, enquanto as esferas vermelhas a temperatura alta. (b) Padrão de difração da fase HDT, $p = 0.50$ e $T = 0.10$; (c) padrão de difração da fase de cluster, $p = 8.50$ e $T = 0.10$; (d) padrão de difração da fase SSSs, $p = 11.50$ e $T = 0.10$. (e) e (f) São os parâmetros de ordem orientacional Ψ_l do centro de massa dos coloides para baixa e alta temperatura, respectivamente. 71
- Figura 31 – (a) Instantâneos para os dímeros com $\lambda = 0.50$, demonstrando as fases: LDT, EES, TS e SSS. Esferas azuis representam a temperatura baixa, enquanto as esferas vermelhas a temperatura alta. (b) Padrão de difração da fase HDT, $p = 1.00$ e $T = 0.10$; (c) padrão de difração da fase EES, $p = 6.50$ e $T = 0.10$; (d) padrão de difração da fase TS, $p = 9.50$ e $T = 0.10$; (e) padrão de difração da fase SSSs, $p = 13.00$ e $T = 0.10$. (f) e (g) São os parâmetros de ordem orientacional Ψ_l do centro de massa dos coloides para baixa e alta temperatura, respectivamente. 72
- Figura 32 – (a) Instantâneos para os dímeros com $\lambda = 0.60$, demonstrando as fases: LDT, EES, TS e *stripes* dente de serra. Esferas azuis representam a temperatura baixa, enquanto as esferas vermelhas a temperatura alta. (b) Padrão de difração da fase HDT, $p = 0.50$ e $T = 0.10$; (c) padrão de difração da fase EES, $p = 6.50$ e $T = 0.10$; (d) padrão de difração da fase TS, $p = 9.00$ e $T = 0.10$; (e) padrão de difração da fase *Stripes* dente de serra, $p = 14.50$ e $T = 0.10$. (f) e (g) São os parâmetros de ordem orientacional Ψ_l do centro de massa dos coloides para baixa e alta temperatura, respectivamente. 73
- Figura 33 – (a) Instantâneos para os dímeros com $\lambda = 1.0$, demonstrando as fases: LDT, EES, Kagome e HDT. Esferas azuis representam a temperatura baixa, enquanto as esferas vermelhas a temperatura alta. (b) Padrão de difração da fase HDT, $p = 0.50$ e $T = 0.10$; (c) padrão de difração da fase EES, $p = 4.00$ e $T = 0.10$; (d) padrão de difração da fase Kagome, $p = 8.00$ e $T = 0.10$; (e) padrão de difração da fase HDT, $p = 14.50$ e $T = 0.10$. (f) e (g) São os parâmetros de ordem orientacional Ψ_l do centro de massa dos coloides para baixa e alta temperatura, respectivamente. 74
- Figura 34 – (a), (b) e (c) são a função de distribuição radial $g(r)$ para $\lambda = 0.25$ a baixa temperatura. (d), (e) e (f) são a $g(r)$ a alta temperatura. (g), (h) e (i) são o cumulante da entropia de excesso $|C_{s_2}|$ para ambas baixa (linhas sólidas) e alta (linhas tracejadas) temperaturas. Linhas verticais pontilhadas são da esquerda para a direita r_1 , r_2 , $2r_1$, $r_1 + r_2$ e $2r_2$. . . 76

Figura 35 – (a), (b) e (c) são a função de distribuição radial $g(r)$ para $\lambda = 0.50$ a baixa temperatura. (d), (e) e (f) são a $g(r)$ a alta temperatura. (g), (h) e (i) são o cumulante da entropia de excesso $ C_{s_2} $ para ambas baixa (linhas sólidas) e alta (linhas tracejadas) temperaturas. Linhas verticais pontilhadas são da esquerda para a direita $r_1, r_2, 2r_1, r_1 + r_2$ e $2r_2$. . .	77
Figura 36 – (a), (b) e (c) são a função de distribuição radial $g(r)$ para $\lambda = 0.60$ a baixa temperatura. (d), (e) e (f) são a $g(r)$ a alta temperatura. (g), (h) e (i) são o cumulante da entropia de excesso $ C_{s_2} $ para ambas baixa (linhas sólidas) e alta (linhas tracejadas) temperaturas. Linhas verticais pontilhadas são da esquerda para a direita $r_1, r_2, 2r_1, r_1 + r_2$ e $2r_2$. . .	77
Figura 37 – (a), (b) e (c) são a função de distribuição radial $g(r)$ para $\lambda = 1.00$ a baixa temperatura. (d), (e) e (f) são a $g(r)$ a alta temperatura. (g), (h) e (i) são o cumulante da entropia de excesso $ C_{s_2} $ para ambas baixa (linhas sólidas) e alta (linhas tracejadas) temperaturas. Linhas verticais pontilhadas são da esquerda para a direita $r_1, r_2, 2r_1, r_1 + r_2$ e $2r_2$. . .	78
Figura 38 – (a) Diagrama de fase pT obtido para $\lambda = 0.5$. As legendas no gráfico são as estruturas identificadas. (b) Instantâneos de cada estrutura identificada.	79
Figura 39 – Compressibilidade isotérmica K_T como função da pressão p para (a) $T = 0.02$, (b) $T = 0.10$, (c) $T = 0.18$ e para as mesmas isotermas em (d) ilustramos a entropia de excesso s_2 como função da pressão p . Nas figuras (a) a (c) as setas indicam, ou um máximo, ou uma descontinuidade.	81
Figura 40 – Função de distribuição radial $g(r)$ para cada estrutura identificada a medida que aumentamos a pressão, (a) para: LDT a $T = 0.02$ e $p = 0.5$; EES a $T = 0.10$ e $p = 6.5$; TS a $T = 0.10$ e $p = 9.0$, e (b) para: NAL a $T = 0.16$ e $p = 9.0$; SSS a $T = 0.16$ e $p = 14.0$. As setas em ambos os gráficos indicam a nova escala característica $r_1 + \lambda$	82
Figura 41 – De (a) a (c) temos o cumulante da entropia de excesso $ C_{s_2} $ para todas as distintas estruturas obtidas.	83
Figura 42 – (a) Ψ_6 e (b) Ψ_2 para as isotermas $T = 0.02, 0.10$ e 0.18 como função da pressão p	84
Figura 43 – Parâmetro de correlação g_2 para (a) $T = 0.02$, (b) $T = 0.10$ e (c) $T = 0.18$ a pressões distintas.	85
Figura 44 – Susceptibilidade do parâmetro de ordem de ligação orientacional χ_{Ψ_2} em função da pressão p para (a) isotermas $T = 0.02, 0.10$ e 0.18 ; e (b) para todas as isotermas que cruzam a fase NAL.	85
Figura 45 – Função de distribuição radial $g(r)$ para as pressões nos intervalos de $p = 6.0$ até $p = 7.5$ (curvas em preto), de $p = 8.0$ (curva em vermelho) até $p = 10.0$ (curvas em azul) para (a) $T = 0.10$ e (b) $T = 0.18$	86

Figura 46 – (a) Gráfico de espalhamento $\Psi_6 \times \Psi_2$ por partícula do sistema a temperatura $T = 0.10$ e duas pressões: $p = 7.0$ na fase EES e $p = 9.0$ na fase TS. (b) O mesmo gráfico de espalhamento, mas para a temperatura $T = 0.18$. Obtivemos esse gráfico através da computação dos valores médios de Ψ_6 e Ψ_2 para cada partícula no sistema, de forma que cada ponto no gráfico representa uma partícula.	87
Figura 47 – (a) Coeficiente de auto-difusão como função da pressão do sistema para as isotermas onde identificamos a fase NAL. Barras de erros são menores que os pontos e as linhas são para guiar os olhos. (b) Curva da temperatura de máxima densidade (TMD) para as isóbaras, onde observamos a anomalia da densidade.	88
Figura 48 – A compressibilidade isotérmica K_T em função da pressão p para (a) $\lambda = 0.25$, (b) $\lambda = 0.50$, (c) $\lambda = 0.60$ e (d) $\lambda = 1.00$ e $T = 0.01$	108
Figura 49 – A compressibilidade isotérmica K_T em função da pressão p para (a) $\lambda = 0.25$, (b) $\lambda = 0.50$, (c) $\lambda = 0.60$ e (d) $\lambda = 1.00$ e $T = 0.10$	109
Figura 50 – A entropia de excesso s_2 para ambas isotermas e sistemas com (a) $\lambda = 0.25$, (b) $\lambda = 0.50$, (c) $\lambda = 0.60$ e (d) $\lambda = 1.00$	109

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	POLIMORFISMO	21
2.1	Definição	21
2.2	Termodinâmica de Sistemas Polimórficos	22
2.3	Alotropia X Polimorfia	23
2.4	Exemplos de Polimorfia e Aplicações	24
2.4.1	Polimorfia em Elementos e Compostos Inorgânicos	25
2.4.2	Polimorfia em Compostos Orgânicos	28
2.4.3	Polimorfia em Líquidos	29
3	MODELOS MOLECULARES	33
3.1	Panorama Histórico	33
3.2	Modelagem Multiescala	34
3.3	Modelagem <i>Coarse-Grained</i>	35
3.4	Modelos de Interação	37
3.5	Potenciais caroço amolecido	39
4	MÉTODOS COMPUTACIONAIS	43
4.1	Modelagem Computacional	43
4.2	Dinâmica Molecular	45
4.2.1	Algoritmo Padrão	46
4.2.2	Integração das equações de movimento	46
4.2.3	MD no <i>ensemble</i> isobárico-isotérmico	49
4.3	LAMMPS e Infraestrutura Computacional	50
4.4	Análise dos Dados	50
4.4.1	Compressibilidade Isotérmica	51
4.4.2	Função de Distribuição Radial	51
4.4.3	Entropia de Excesso	52
4.4.4	Parâmetro de Ordem Orientacional	53
4.4.5	Deslocamento Quadrático Médio e o Coeficiente de Auto-Difusão	54
4.4.6	Padrões de Difração	55
5	DETALHES E <i>SCRIPT</i> DE SIMULAÇÃO	56
5.1	Unidades Reduzidas	56
5.2	Interação de caroço-amolecido	57

5.3	O diagrama de fase	58
5.3.1	Moléculas	59
5.4	Detalhes da Simulação	59
5.5	<i>Script</i>	60
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
6.1	Moléculas Monoméricas	64
6.2	Moléculas Diméricas	70
6.3	Polimorfismo e Diagrama de Fase de $\lambda = 0.50$	78
7	CONCLUSÃO	89
	REFERÊNCIAS	91
	APÊNDICES	107
	APÊNDICE A – RESULTADOS EXTRAS	108

1 INTRODUÇÃO

Quando moléculas se agregam e se organizam espontaneamente, a literatura científica cunha esse processo como auto-montagem. Ele é encontrado na natureza, assim como em muitos processos biológicos, e é tido como uma estratégia efetiva para a fabricação de nanoestruturas, cujo objetivo é a produção e o desenvolvimento de novos materiais com características e propriedades únicas (BRINKER et al., 1999; VOGEL et al., 2015). Mais especificamente, cristais coloidais em duas dimensões podem ser obtidos através da litografia coloidal, que os usa como máscaras para gravura e deposição, e permite a fabricação de várias nanoestruturas em substratos planos e não planos (ZHANG; WANG, 2009). Esse método de nanofabricação de estruturas é considerado barato, de fácil acesso e apresenta alta reprodutibilidade (ZHANG et al., 2010; AI et al., 2017; FERNANDEZ-RODRIGUEZ; ANTONOPOULOU; ISA, 2021), além disso nos leva a observar fases estruturais não convencionais e não observadas em *bulk* (CHEN; BAE; GRANICK, 2011; CONG et al., 2013; LIU et al., 2021; GRILLO et al., 2020; ZU; TAN; XU, 2017; MARQUES; BORDIN, 2021), como também às novas formas de tecnologias sensoriais, eletro-fotônicas, catalisadoras e plasmônicas (ZHENG et al., 2006; KALSIN et al., 2006; UEDA; DOTERA; GEMMA, 2007; BONESCHANSCHER et al., 2014; VOGEL; WEISS; LANDFESTER, 2012; PARK et al., 1997; IWATA et al., 2021; HENDRIKSE et al., 2021; KASANI; CURTIN; WU, 2019; LIANG; DONG; HO, 2019; MAYER et al., 2019).

Embora o efeito de auto-montagem seja muito relacionado a cristais coloidais, há também estudos envolvendo os copolímeros em bloco (BCP do inglês, *Block Copolymers*), também conhecidos como blocos de construção, cuja definição é dada por moléculas com uma disposição linear de blocos, sendo um bloco definido como uma porção de uma molécula polimérica na qual as unidades monoméricas têm pelo menos uma característica constitucional ou configuracional ausente das porções adjacentes (QUIRK; KINNING; FETTERS, 1989). Normalmente, BCPs apresentam interações de natureza repulsiva a longas distâncias e uma escala atrativa a curtas distâncias, podem se organizar em mesofases semelhantes a polímeros e padrões de *stripes* distintas (HADDADI et al., 2021b; HADDADI et al., 2021a). Esses materiais têm mostrado aplicações em revestimentos ópticos (VIGNOLINI et al., 2012; HULKKONEN; SAH; NIEMI, 2018), metamateriais (KILCHOER et al., 2020; MURATAJ et al., 2021; ALVAREZ-FERNANDEZ et al., 2021), cristais fotônicos (NORO et al., 2016; LIBERMAN-MARTIN; CHU; GRUBBS, 2017) e membranas (ABETZ, 2015; NUNES, 2016).

Rigorosamente, um dito ótimo processo de auto-montagem permite o sistema encontrar o equilíbrio termodinâmico, e portanto, dar origem a distintas estruturas. Tal

diversidade estrutural, em cristais coloidais e em materiais BCPs, está estritamente relacionada às competições geradas por modelos de interações entre macromoléculas (YETHIRAJ, 2007), de forma que essas interações podem sofrer ajustes finos através de dados experimentais (QUESADA-PEREZ et al., 2001; LOTITO; ZAMBELLI, 2017). Essas competições surgem quando duas conformações distintas – como uma repulsão suave de longo alcance seguida de uma interação *hard-core* de curto alcance – competem para governar o comportamento da suspensão (SHUKLA et al., 2008; SOMERVILLE et al., 2020; BRETONNET, 2019). A curta distância, as forças de van der Waals, ou efeitos de solventes, podem gerar regiões atrativas (PEKALSKI; CIACH; ALMARZA, 2014), enquanto a repulsão suave de longo alcance pode ter muitas origens, como a repulsão eletrostática em coloides carregados e moléculas (ONG et al., 2015; MONTES-CAMPOS et al., 2017), ou conchas macias, como nas nanopartículas de polímero enxertadas (QUESADA-PEREZ et al., 2001; Contreras-Aburto; PRIEGO, 2010; HADDADI et al., 2020), nanopartículas metálicas decoradas com polímeros (MARQUES et al., 2020; LAFITTE; KUMAR; PANAGIOTOPOULOS, 2014; CURK et al., 2014; NIE et al., 2016; WANG et al., 2016) e polímeros em forma de estrela (BOS et al., 2019).

Em relação aos BCPs, devido a forma como eles interagem, as competições, condições iniciais e efeitos cinéticos, a auto-montagem pode levar a estados metaestáveis (CHEN et al., 2023). Portanto, estruturas como a fase *stripes* podem ser encontradas. Tais padrões são formados não apenas por filmes altamente confinados de uma única camada de cilindros (HAHM et al., 1998; HAHM; SIBENER, 2000; HAHM; SIBENER, 2001) ou por BCPs simetricamente lamelares de composição (KIM et al., 2003; KIM et al., 2009). Esses padrões de *stripes* não estão livres de defeitos, e foi observado que não se tratam de flutuações de equilíbrio, mas sim de estados metaestáveis de longa duração nos quais a cinética da formação da estrutura foi aprisionada (LI; MÜLLER, 2015). Além disso, esses padrões foram reportados na literatura em simulações computacionais que variam desde abordagens quânticas até clássicas (NOGUEIRA; BORDIN, 2022; CHEN et al., 2023; HERTKORN et al., 2021), incluindo estudos envolvendo sistemas competitivos (CARDOSO et al., 2021; BORDIN; BARBOSA, 2018; BORDIN, 2018).

Por outro lado, quando se trata unicamente da forma como coloides interagem entre si, Tsiok *et al* (2022) em um artigo muito interessante, discutiram o papel da parte atrativa do potencial de Lennard-Jones sobre padrões de estruturas observadas em um cenário de derretimento para um sistema em duas dimensões. Nesse estudo, eles apresentam que uma redução no alcance da parte atrativa do modelo de interação, reduz a temperatura do ponto crítico gás-líquido, trazendo para perto do seu ponto triplo. Desta forma, uma redução da atração leva a uma menor região de coexistência gás-líquido. Configurando assim a importância de se analisar as competições geradas por modelos de interações e seus impactos sobre as estruturas da matéria condensada.

Outra forma de tratar fluidos com competição para além do modelo de Lennard-Jones, é modelar matematicamente através de potenciais caroço amolecido (CA). Potenciais dessa natureza, com duas escalas de competição, têm sido utilizados desde os trabalhos seminais de Jagla (JAGLA, 1998a; JAGLA, 1999a; JAGLA, 1999b) com o objetivo de entender os diversos padrões estruturais gerados através de competições de escala. Nesse sentido, muitos estudos foram direcionados usando uma gama variada desses potenciais para analisar o comportamento de sistemas coloidais competitivos em duas dimensões (PADILLA; RAMÍREZ-HERNÁNDEZ, 2020; KRYUCHKOV et al., 2018; ZU; TAN; XU, 2017; BORDIN, 2018; BORDIN; BARBOSA, 2018; HADDADI et al., 2021b; HADDADI et al., 2021a; DUDALOV et al., 2014; FOMIN; TSIOK; RYZHOV, 2019; FOMIN, 2021). O ponto comum entre esses trabalhos, é a competição entre duas conformações, ou duas escalas características. Mais especificamente, potenciais de tipo-rampa, como o nome indica, têm duas distâncias características, são elas: uma repulsão de longo alcance, e uma de curto alcance, próxima ao núcleo duro do coloide (JAGLA, 1998a; MARQUES et al., 2020; MARQUES; BORDIN, 2021).

A partir das muitas fases observadas nos coloides em duas dimensões, cuja interação é dada pelo potencial CA, trabalhos recentes relataram a montagem espontânea de coloides esféricos em dímeros que podem se organizar em uma rede triangular de dímeros (CARDOSO et al., 2021; MAMBRETTI et al., 2021). Isto indica que coloides em formato de halteres, com separação intramolecular igual a escala característica do núcleo duro, podem reproduzir as mesmas estruturas que coloides isotrópicos. Entretanto, coloides anisotrópicos demonstram propriedades físico-químicas e fases diferentes se comparadas com coloides isotrópicos (ZONG; LIU; ZHAO, 2022). Logo, espera-se que através da inclusão de anisotropia, cujo papel é adicionar competição ao sistema, novos e distintos padrões de estrutura podem ser obtidos.

De fato, a partir da anisotropia inserida ao sistema devido à geometria dos coloides diméricos com separação intramolecular fixa, observamos uma polimorfia de fases *stripes* para uma separação específica. Quando se fala em polimorfismo, normalmente temos um conjunto de cristais com composições químicas idênticas, ou composto de moléculas com a mesma conectividade molecular, mas que permite diferentes conformações por meio da rotação de ligações simples, além de apresentar distintas simetrias tridimensionais periódicas (GAVEZZOTTI, 2007). A polimorfia, obtida ao longo desse trabalho, oriunda da competição extra no sistema, levou-nos a padrões de auto-montagem únicos. Um objetivo a ser alcançado é avaliar a estabilidade desses padrões ao serem aquecidos e comprimidos.

Nesse sentido, buscamos com essa Tese de Doutorado, explorar o comportamento de coloides modelados com o potencial CA ao longo de duas isotermais: (i) uma de maior temperatura, onde os coloides isotrópicos demonstraram padrões estruturais bem definidos, são eles: uma fase triangular de baixa densidade, *stripes*, Kagome e triangular de alta

densidade; e (ii) outra de menor temperatura, onde os padrões de estrutura apresentaram defeitos, devido a falta de energia suficiente para vencer a barreira entálpica dada pela repulsão suave a longas distâncias (CARDOSO et al., 2021). Além disso, analisaremos coloides em formato de halteres, os quais apresentaram fases distintas de *stripes* para específicas separações intramoleculares. Iremos, também, explorar em detalhes o diagrama de fase a baixas temperaturas para o tipo dimérico que apresentou polimorfia de fase *stripes*, com o objetivo de entender a estabilidade dessas fases ao serem aquecidas e comprimidas. Para isso, apresentaremos as extensivas simulações de Dinâmica Molecular no *ensemble* isobárico-isotérmico NpT realizadas para ambos os sistemas isotrópicos e anisotrópicos.

Portanto, organizamos essa Tese de Doutorado da seguinte forma: apresentaremos no Capítulo 2 a definição de polimorfia e no Capítulo 3 os modelos de interação. No Capítulo 4, iremos apresentar os métodos computacionais utilizados nesse trabalho, assim como a apresentação dos métodos de análise de dados empregados. Em seguida, no Capítulo 5, iremos apresentar os detalhes das simulações computacionais utilizadas ao longo do trabalho e apresentar ambos os sistemas isotrópicos e anisotrópicos. No Capítulo 6 iremos apresentar a discussão dos resultados e, finalmente, no Capítulo 7, iremos concluir a Tese de Doutorado. Além disso, reservamos o Apêndice A para a apresentação de resultados extras, cuja utilização não foi necessária na discussão de resultados.

2 POLIMORFISMO

“[...] pois se os sentidos, e os sujeitos, não fossem múltiplos, não pudessem ser outros, não haveria necessidade de dizer [...]”

(*Eni Orlandi, Análise de Discurso, 2015, p36*)

Neste capítulo iremos definir o conceito de polimorfismo no caso de estruturas sólidas, quanto líquidas. Apresentaremos a termodinâmica de sistemas polimórficos, assim como diferenciaremos os conceitos de alotropia e polimorfia. Em seguida, traremos exemplos de polimorfia e algumas aplicações para elementos, compostos inorgânicos e orgânicos, além de líquidos.

2.1 Definição

O termo polimorfismo deriva do grego, que significa muitas formas. Utilizado em muitas disciplinas do conhecimento científico, ele foi primeiramente empregado em 1785 nos campos da história natural, biologia e patologia. Foi empregado, também, por Darwin em *A Origem das Espécies* (BERNSTEIN, 2002). Mas, sua primeira utilização em cristalografia, foi quando se reconheceram diferentes estruturas cristalinas do mesmo composto em uma gama de sais de arseniato e fosfato, por Mitscherlich (1821). Entretanto, McCrone (1965) foi quem definiu um polimorfo como uma fase cristalina de um dado composto resultante da possibilidade de ao menos dois arranjos diferentes de moléculas desse composto no estado sólido. A partir dessa definição, outras se seguiram, aprofundando melhor esse conceito e adicionando mais condições para se definir um polimorfo. As definições mais atualizadas vêm de Gavezzotti (2007) que delimitou um polimorfo em três pontos: (i) polimorfos são um conjunto de cristais com composições químicas idênticas; (ii) composto de moléculas com a mesma conectividade molecular, mas que permite diferentes conformações por meio da rotação de ligações simples; e (iii) com distintas simetrias tridimensionais periódicas.

Após definido um polimorfo, podemos nos perguntar o porquê de nos interessarmos pelo estudo de materiais polimórficos. Primeiramente, vale ressaltar que o estudo desses materiais intersecciona muitas áreas da Ciência como: Química, Ciências dos Materiais, Ciências Farmacêuticas, entre outras. O que todas essas áreas têm em comum, ao analisarem esses materiais sob sua perspectiva, é o fato de que materiais polimórficos possuem diferentes propriedades que podem ser exploradas (BROG et al., 2013). De fato, polimorfos possuem

propriedades físicas e termodinâmicas diferenciadas: condutividade térmica e elétrica, temperaturas de derretimento, densidade e índice de refração, solubilidade, estabilidade térmica; propriedades espectroscópicas, cinéticas, de superfície, químicas e além de outras. Desta forma, para se desenvolver um composto, ora de aplicação farmacêutica, ora de aplicação química, é crucial ter o controle das diversas estruturas sólidas obtidas desse composto para, assim, garantir suas propriedades. Tal controle pode ser relevante para a vida, através da Medicina que utiliza compostos farmacêuticos polimórficos.

Um bom exemplo de aplicação farmacêutica é um polimorfo, conhecido como 5-metil-2-[(2-nitrofenil) amino] - 3 tiofenocarbonitrila, que apresenta polimorfismo através da expressão de diferentes cores à medida que sua estrutura se transforma. Esse composto foi inicialmente sintetizado como agente antipsicótico (CALLIGARO et al., 1997), conhecido como ROY (acrônimo do inglês, *Red, Orange and Yellow*). Esse composto foi cristalizado em 10 diferentes polimorfos, que mudam de cor dependendo de sua estrutura, por esse motivo tem essa alcunha, assim como apresentam diferentes temperaturas de derretimento (YU, 2010). Desta forma, esse exemplo ilustra perfeitamente as alterações de propriedades físicas que um polimorfo pode apresentar.

Para caracterizar um material polimórfico do ponto de vista experimental, existem alguns conjuntos de técnicas. Uma delas é a microscopia de estágio quente, pela qual se determina a temperatura de transição acoplada a um microscópio que permite identificar mudanças no cristal, bem como na transmissão de luz, fornecendo informações sobre transição de fase de estado sólido. Outras técnicas utilizam análises térmicas, como a Calorimetria Diferencial de Varredura (CDV), Análise Térmica Diferencial (ATD) e a Análise Termogravimétrica (ATG). O CDV permite medir temperaturas de derretimento, assim como estudar a transformação de formas metaestáveis do material e determinar a relação entre os polimorfos. A ATD é similar ao DSC, mas mais qualitativa, enquanto o ATG permite monitorar alterações na massa da amostra em função da temperatura. Outras técnicas de caracterização, envolvem espectroscopia, como Infravermelho, Raman e Ressonância Magnética Nuclear (RMN), como também Difrações de Raios-X (DRX). Esta lista de técnicas experimentais não é exaustiva. Selecionamos algumas das mais conhecidas para a caracterização de materiais polimórficos, com a observação de que muitas vezes essas técnicas são usadas em combinação para uma caracterização mais abrangente do material.

2.2 Termodinâmica de Sistemas Polimórficos

A formação, nucleação e crescimento de polimorfos dependem das propriedades termodinâmicas dos compostos químicos que os compõem (BROG et al., 2013). A estabilidade entre dois polimorfos, por exemplo, dependerá de suas energias livres, de modo

que o polimorfo que possuir a menor energia livre, mais estável será (BERNSTEIN, 2002). Desta forma, a energia livre de Gibbs G de um composto é dada por

$$G = H - TS, \quad (2.1)$$

onde H é a entalpia, T é a temperatura e S é a entropia. Todas essas quantidades representam nesta forma uma substância, ou polimorfo. Quando se quer analisar polimorfos entre si, temos de trabalhar com ΔG , cuja função é determinar a estabilidade termodinâmica e as forças motrizes de uma transformação – a temperatura e pressão constantes – entre formas polimórficas. A equação (2.1), então, torna-se

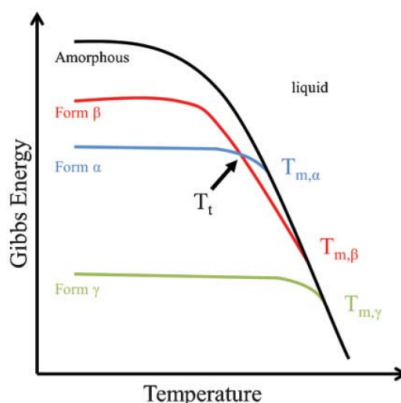
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (2.2)$$

onde ΔH é a diferença de entalpia entre as formas polimórficas em análise e caracteriza a diferenciação entre as energias estruturais (rede) dos polimorfos, enquanto ΔS é a diferença de entropia e está ligada às vibrações de rede e desordem. O interessante, aqui, é analisar o sinal de ΔG , que fornece a relativa estabilidade entre as formas polimórficas, isto é, se for negativo, a transformação de uma forma para a outra pode-se dar espontaneamente; se for igual a zero, ambas as formas encontram-se em equilíbrio; e se for positivo, a transformação espontânea não pode ocorrer, a não ser que se tenha uma fonte externa de energia que permita a transformação. Para ilustrar esses conceitos, na figura 1, temos a energia de Gibbs em função da temperatura para formas polimórficas α , β e γ . É possível observar que a forma γ será o estado termodinâmico mais estável. Na temperatura de transição T_t , ambas as formas α e β têm a mesma energia livre de Gibbs, então, estão em equilíbrio. Se aumentarmos a temperatura, α irá transitar para β espontaneamente ($\Delta G < 0$). Do ponto de vista contrário, se tivermos o polimorfo β , e estamos do lado direito do ponto de transição, ao diminuir a temperatura, teremos a transição de β para α . Quando um par de polimorfos como esses tem uma transição estrutural abaixo da temperatura de derretimento, esse par é denominado *enantiotropic*. Enquanto, pares de polimorfos como γ e α , ou γ e β , têm uma das formas mais estáveis (menor energia livre de Gibbs) para todas as temperaturas, esse par, então, é denominado *monotropic*.

2.3 Alotropia X Polimorfia

Antes de seguirmos com o aprofundamento de alguns exemplos de polimorfia e suas aplicações, vale ressaltar a diferença entre Alotropia e Polimorfia, pois, ambos os conceitos podem ser facilmente confundidos. Portanto, o termo alotropia foi inicialmente empregado por um dos pais fundadores da Química moderna, Berzelius (1841), para definir elementos químicos em suas diferentes formas, por exemplo, enxofre, silício e carbono. Assim como a Polimorfia, o termo Alotropia deriva do grego *állos*, outro, diferente, e *tropos*, maneira, ou seja, maneira diferente. Os critérios para diferenciar ambos os termos, são:

Figura 1 – Diagrama de energia livre de Gibbs G de três polimorfos em função da temperatura T .



Fonte: Brog *et al.* (2013).

- para polimorfos: o empacotamento deve ser diferente de uma estrutura para a outra, compreendendo tanto elementos quanto compostos químicos;
- para alótropos: a ligação química que liga os elementos químicos em sua estrutura deve mudar de uma forma para a outra.

Desta forma, devemos também abordar as transformações, ou transições, alotrópicas e polimórficas. Logo, uma transição alotrópica é a transição de um elemento químico, a uma dada temperatura e pressão, de uma estrutura cristalina para outra, cujas propriedades entre as duas estruturas mudam, mas o elemento que as compõem é o mesmo (JIRÁT *et al.*, 2009). Ao passo que, uma transição polimórfica é a transição reversível de uma fase cristalina sólida, a uma dada temperatura e pressão, para outra fase cristalina do mesmo composto, mas com uma diferente estrutura cristalina (NIČ *et al.*, 2009).

As duas definições são semelhantes devido ao fato de que, no primeiro caso, o critério, isto é, a diferença nas propriedades físicas, resulta diretamente de uma estrutura cristalina ou arranjo molecular distinto. No caso dos polimorfos, em que a diferença na estrutura cristalina é o critério, a estrutura cristalina desempenha um papel fundamental na determinação de muitas das propriedades físicas de compostos, como solubilidade, forma do cristal, dureza e densidade. Enquanto as transições alotrópicas se limitam a elementos químicos, as transições polimórficas se estendem a compostos químicos e, portanto, incluem a condição de que a conectividade entre os átomos seja a mesma - um requisito que nem sempre é cumprido pelas formas alotrópicas.

2.4 Exemplos de Polimorfia e Aplicações

Nesta seção, iremos apresentar alguns exemplos de polimorfia nos materiais e suas possíveis aplicações. Assim sendo, para manter a clareza, iremos dividir essa seção em

duas, onde apresentaremos, primeiro, a polimorfia de elementos e compostos inorgânicos e, em seguida, a polimorfia em compostos orgânicos.

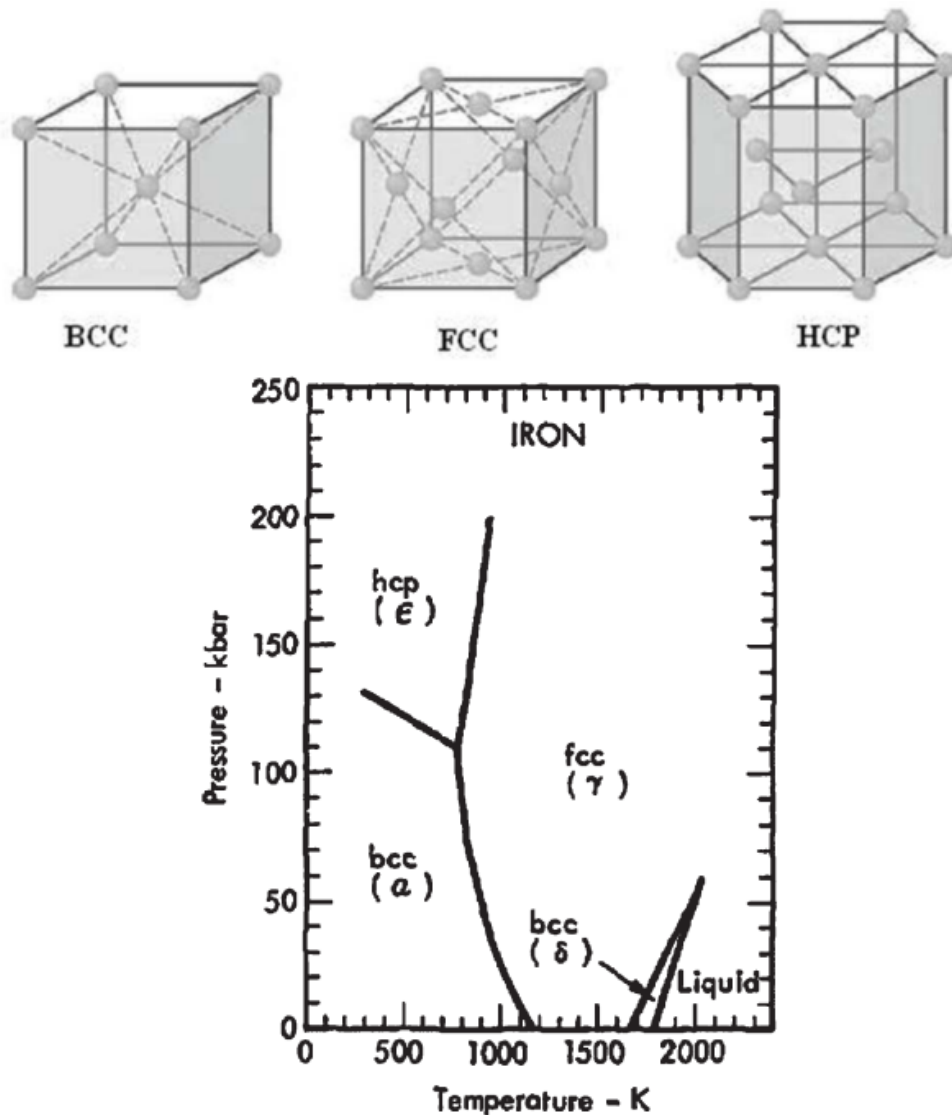
2.4.1 Polimorfia em Elementos e Compostos Inorgânicos

Normalmente, metais puros adotam uma das três redes cristalinas, seguintes: cúbica de corpo centrado (BCC do inglês, *Body Centered Cubic*), cúbica de face centrada (FCC do inglês, *Face Centered Cubic*) e hexagonal compacto (HCP do inglês, *Hexagonal Packing Crystal*). Estas três estruturas estão ilustradas no painel superior da figura. 2. Esta escolha de estruturas deve-se ao fato de que muitos metais têm número de coordenação de seus átomos de 8 a 12, além de que essas estruturas foram desenvolvidas usando o modelo de esferas duras para melhor preencher o espaço (FLINN; TROJAN, 1994; BARRETT; TB, 1980).

A produção e o processamento de elementos como o Ferro (Fe) é um conhecimento antigo que foi passado de geração em geração durante séculos da existência humana. Por conta disso, a manipulação desse elemento, atualmente, é bem entendida e controlada, através de ferramentas como o seu diagrama de fases, que está ilustrado no painel inferior da figura. 2. Desta forma, quando se aquece o Ferro, ele adota duas possíveis estruturas: BCC (forma α) a baixas temperaturas, FCC (forma γ) a altas temperaturas e, a extremas temperaturas, a estrutura BCC (forma δ) é novamente obtida. A forma δ tem uma distância entre os átomos de Ferro maior do que a forma α , mas ambas são consideradas polimorfias, pois a conectividade entre os átomos é a mesma. Algumas modificações importantes nas propriedades do Ferro ocorrem ao longo dessas transformações. Por exemplo, o volume da célula unitária diminui, mas a densidade, o número de ligações entre os átomos e a solubilidade de átomos de Carbono aumentam na transição da estrutura BCC para FCC. Desta forma, átomos de Carbono podem ser inseridos numa possível estrutura de Ferro hospedeira FCC, através de processos de dopamento. Assim, formando uma estrutura de corpo centrado tetragonal (BCT do inglês, *Body Centered Tetragonal*) conhecida como aço, cujas aplicações na nossa sociedade são inúmeras, desde a construção civil até a produção de utensílios de cozinha (CAMPBELL, 2008).

Outro exemplo de polimorfismo é o encontrado em materiais feitos a base de Zircônia, que são usados como simulantes de gemas e diamantes (PATTERSON; MARGRAVE, 1990), como materiais eletrocerâmicos (MOULSON; HERBERT, 2003) e também em implantes dentários devido à sua biocompatibilidade e alta tenacidade à fratura (PARKER, 2007). O óxido de Zircônia puro, ZrO_2 , sofre um processo de expansão de sua célula unitária durante o seu processo de cristalização, seja através da síntese, ou aquecimento. O seu sistema cristalino, então, transita entre as fases: monoclinica, tetragonal e cúbica à medida que se aumenta a temperatura (MURTHY, 2003). Essas estruturas estão ilustradas na figura 3. A expansão do volume causa stress interno na estrutura a medida que ela resfria levando

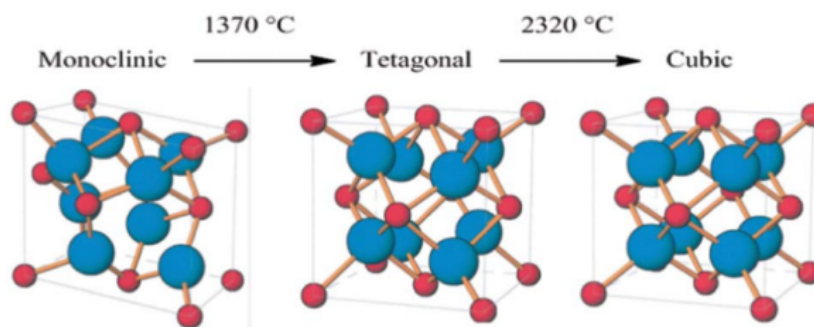
Figura 2 – Paineis superiores: estruturas cristalinas comuns a diferentes metais. Painel inferior: diagrama de fase do Ferro (Fe).



Fonte: Brog *et al.* (2013).

a fissuras, fraturas e, portanto, inhomogeneidades no material. Uma solução encontrada para isso é dopar o material com óxido de Ítrio, preenchendo, assim, os espaços vazios na estrutura, e estabilizar a forma metaestável tetragonal e, até mesmo, a fase cúbica. Através disso, é possível transformar uma transição polimórfica em um processo benéfico. Assim, quando rachaduras se formam no material tetragonal metastável devido às fontes externas, o stress local resultante fornece energia ao sistema, desencadeando a transição polimórfica do estado tetragonal para o estado monoclinico. Isso resulta em uma redução do volume da célula unitária e, conseqüentemente, em uma contração global do material na zona de estresse em questão. Dessa forma, a rachadura, um defeito físico indesejado, é reparada pela transição polimórfica e pela conseqüente redução de volume do material (HEUER, 1987; STUMP; BUDIANSKY; SCIENCES, 1989; CANNON, 1989; OSENDI; LEWIS, 1988).

Figura 3 – Transformação polimórfica do ZrO_2 a medida que se aquece o cristal.

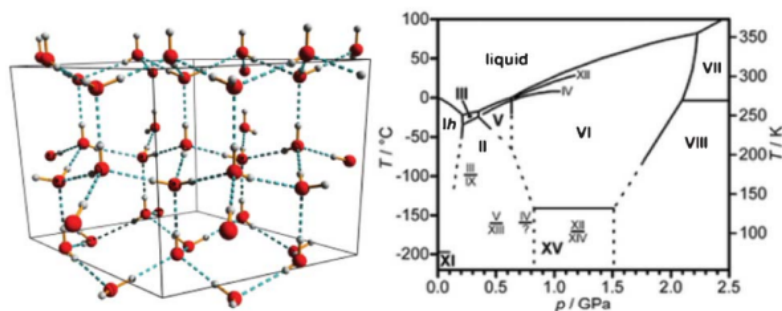


Fonte: Brog *et al.* (2013).

Os exemplos de polimorfia em elementos e compostos inorgânicos não se limitam ao que foi apresentado até agora. No entanto, encerraremos com a apresentação do composto químico mais abundante na Terra, que contribuiu para o apelido planeta azul. A água, ou H_2O , em sua forma sólida apresenta ao menos 15 formas polimórficas sob diferentes condições de pressão e temperatura (SALZMANN *et al.*, 2009). Dentre elas, nem todas podem ser obtidas diretamente através de água líquida, mas é possível por meio de transformações de fase sólido-sólido (FRANKS, 2000; SALZMANN *et al.*, 2011), como é o caso das formas II, IV e VIII ilustradas no diagrama de fases da água/gelo (ver figura. 4). Esse número de possíveis estruturas surge diretamente da estrutura molecular da água (ver estrutura molecular na figura. 4), com uma estrutura de coordenação quatro, composta por duas funções doadoras de ligações de hidrogênio e duas funções receptoras. O empacotamento da água possibilita a formação de várias cavidades potenciais disponíveis para rearranjos de empacotamento, favorecendo, desse modo, a polimorfia (FRANKS, 2000). A forma I do gelo é a fase comum encontrada a baixas pressões, como indicado no diagrama de fases. Mas, existem dois sistemas de cristais, pelas quais esta fase pode cristalizar, uma é em forma hexagonal (Ih), comum aos flocos de neve ou a lagos congelados, a outra é a forma cúbica (Ic), que resulta da formação de gelo através da deposição sobre uma superfície entre as temperaturas $-120^{\circ}C$ e $-140^{\circ}C$. Dito isto, a simetria cúbica não pode ser obtida por transição sólido-sólido a partir da fase hexagonal usando apenas resfriamento e compressão, como é comum a outras fases do gelo. Esse efeito é devido à cristalização, pois a simetria cúbica é irreversivelmente perdida ao longo do processo (VIGIER; THOLLET; VASSOILLE, 1987). Além disso, ela possui uma alta pressão de vapor se comparada a fase hexagonal e pode ser naturalmente formada na atmosfera superior (ASHTON; MURRAY, 2006).

Em resumo, existem diversas formas polimórficas do gelo, resultantes das ligações moleculares específicas e da disponibilidade de espaço para rearranjos na estrutura. Essa diversidade é resultado da combinação de ligações covalentes e, em especial, ligações de Hidrogênio, que, embora sejam relativamente fracas isoladamente, exercem um impacto

Figura 4 – Estrutura molecular do gelo I e o diagrama de fase água/gelo.



Fonte: Brog *et al.* (2013).

considerável nas interações globais no estado sólido, contribuindo significativamente para a formação de diferentes estruturas cristalinas. A maioria desses polimorfos pode ser distinguida com base em limites de temperatura e pressão em um diagrama de fases, porém alguns correspondem apenas a formas metaestáveis mais estreitas que emergem dentro desses domínios bem definidos.

2.4.2 Polimorfia em Compostos Orgânicos

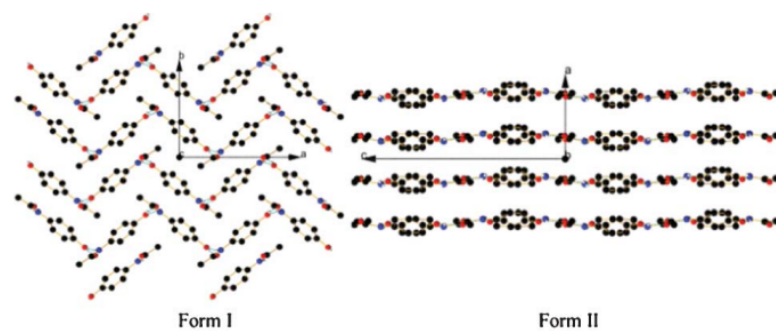
Nessa etapa, iremos demonstrar alguns exemplos de polimorfia encontrados em compostos orgânicos. Logo, vale ressaltar que a Ciência pode ser levada para um lado perigoso, a guerra. Nesse sentido, um composto orgânico que apresenta polimorfia, é o trinitrotolueno, ou TNT, originalmente usado como tinta de cor amarela, descoberto por Willbrand (1863). Passou a ser utilizado como explosivos em 1900 devido à sua densidade de energia 4184 MJ.kg^{-1} (THOMPSON; TAYLOR, 2008). No caso do TNT, a polimorfia é dada pela diferença de empacotamento, pois existem três formas que esse composto pode se organizar, uma ortorrômbica e duas outras monoclinicas (ITO, 1950). Destas, duas formas são polimórficas: uma é monoclinica e a outra ortorrômbica (BURKARDT; BRYDEN, 1954). Portanto, a conectividade do composto é a mesma, mas as estruturas são diferentes, seguindo a definição de polimorfia. O uso dessa característica para o TNT se dá no controle do caráter explosivo do mesmo, permitindo assim uma produção segura, já que as formas polimórficas possuem menor sensibilidade à detonação (BROG *et al.*, 2013).

Por outro lado, no campo da saúde, as indústrias farmacêuticas fazem bastante uso da polimorfia. Um exemplo é o ácido acetilsalicílico, ou aspirina, que foi sintetizado e isolado por Hoffman em 1897 (SNEADER, 2000). A polimorfia, aqui, se dá sutilmente na diferença entre as células unitárias de ambas as estruturas. As estruturas são monoclinicas, mas as diferenças surgem em relação a alguns ângulos de torções nas ligações moleculares da célula unitária (BROG *et al.*, 2013). Permitindo, assim, para o polimorfo com menor célula unitária, algumas ligações de Hidrogênio a mais. Resultando, globalmente, em duas estruturas monoclinicas do mesmo composto, com mesma conectividade, mas ao olhar

a nível molecular, essas pequenas torsões resultam em translações de posição de alguns elementos no cristal.

O acetaminofeno, ou paracetamol, é um medicamento comumente utilizado para ações analgésicas e antipiréticas no corpo humano. Ele, assim como a aspirina, é um composto que apresenta duas formas polimórficas, mas de diferentes simetrias, ou seja, uma monoclinica (I) e outra metaestável ortorrômbica (II). Ambas as formas estão ilustradas na figura 5. Elas foram descobertas em 1976 e 2004, respectivamente (HAISA et al., 1976; DREBUSHCHAK; BOLDYREVA, 2004). Um problema encontrado pelas indústrias farmacêuticas com esse composto foi a forma de produção em formato de pílulas (JOIRIS et al., 1998). A forma I, monoclinica, é difícil de comprimir devido ao empacotamento em formato de onda em que a estrutura cristalina se organiza, enquanto a forma II, ortorrômbica, se organiza em pilhas, o que facilita o design de pílulas com esse polimorfo. Isso demonstra a importância de se analisar o polimorfismo em materiais, não somente inorgânicos, mas orgânicos. Visto que, ao longo de todos os polimorfismos apresentados, a utilização de um ou outro polimorfo modificou, ou auxiliou, o ser humano no alcance das propriedades desejadas do material, como na produção industrial de medicamentos, por exemplo.

Figura 5 – Empacotamento de ambas as formas polimórficas do paracetamol, forma I, à esquerda, e Forma II, à direita.



Fonte: Brog *et al.* (2013).

2.4.3 Polimorfia em Líquidos

A fase líquida é um dos estados fundamentais da matéria. Ela é mais densa que a fase gasosa e apresenta fluxo de partículas, diferentemente da fase sólida. Em relação a um gás, a física por trás de sua descrição é mais simplificada, pois o caminho médio de uma partícula nessa fase é muito maior do que o tamanho da mesma. Desta forma, pode-se ignorar as interações entre as partículas que constituem essa fase e a tratar de forma perturbativa, enquanto a fase sólida, por ter uma ordem translacional de longo alcance, sua descrição pode ser tratada através do espaço de Fourier. Por outro lado, nenhuma dessas descrições pode ser aplicada à fase líquida. Embora exista uma teoria

robusta para descrever as propriedades estruturais e dinâmicas dessa fase, ainda existem alguns fenômenos que não foram bem esclarecidos (TANAKA, 2020). Dentre eles, temos as transições vítreas (DEBENEDETTI; STILLINGER, 2001; BERTHIER; BIROLI, 2011) e as anomalias da água (GALLO et al., 2016).

Além disso, substâncias constituídas por um componente podem possuir dois ou mais estados líquidos, o que é conhecido como **polimorfia líquida** (STANLEY, 2013), e a transição entre esses estados é definida como transição líquida-líquida (LLT) (POOLE et al., 1997; BRAZHKIN; POPOVA; VOLOSHIN, 1997; MISHIMA; STANLEY, 1998; ANGILELLA et al., 2003; DEBENEDETTI; STANLEY, 2003; PALMER et al., 2018). Alguns materiais, tais como a água, apresentam duas ou mais fases amorfas. Nesses casos, ao invés de definir como polimorfia, define-se como poliamorfia (POOLE et al., 1995) e a transição entre essas fases é definida como transição amorfo-amorfo (AAT do inglês, *Amorphous Amorphous Transition*).

Poole *et al.* (1992) realizaram simulações computacionais envolvendo água, descritas através de um potencial de tipo ST2, onde eles foram capazes de identificar duas fases, uma amorfa de baixa densidade (LDA do inglês, *Low Density Amorphous*) e outra amorfa de alta densidade (HDA do inglês, *High Density Amorphous*), ambas as fases separadas por uma transição de fase de primeira ordem. Esse resultado corrobora com o obtido experimentalmente por MISHIMA; CALVERT; WHALLEY, onde eles através de uma decompressão da fase amorfa HDA do gelo a $T = 77$ K e $p = 1$ atm, seguida de um aquecimento isobárico, a forma HDA transita para uma outra forma amorfa de gelo LDA (MISHIMA; CALVERT; WHALLEY, 1985). Voltando para o estudo computacional de Poole *et al.* (1992), eles também demonstraram que as fases LDA e HDA são encontradas em duas diferentes fases líquidas, uma de baixa densidade (LDL do inglês, *Low Density Liquid*), e outra de alta densidade (HDL do inglês, *High Density Liquid*), ambas as fases também separadas por uma transição de fase de primeira ordem (GIOVAMBATTISTA, 2013). Uma alternativa para descrever essa transição é por meio da transição líquido-líquido (LLT do inglês, *Liquid Liquid Transition*), conforme mencionado anteriormente.

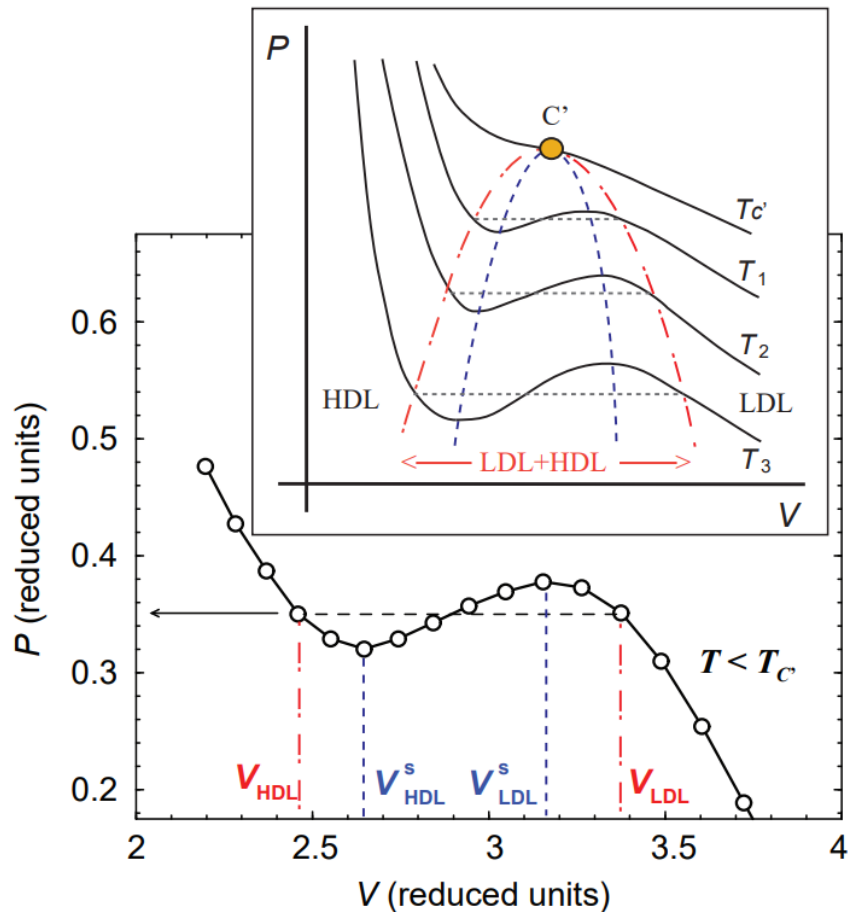
A uma temperatura menor que a temperatura crítica, as fases LDL e HDL podem ser interconvertidas através de uma compressão/descompressão isotérmica, um aquecimento/resfriamento isobárico, ou seguindo qualquer caminho termodinâmico no plano $p - T$ que cruze a LLT. Quando há esse cruzamento, uma coexistência de ambas as fases é observada. Do ponto de vista termodinâmico, uma LLT é análoga a uma coexistência líquido-gás, onde a fase líquida e a fase gasosa correspondem, respectivamente, as fases LDL e HDL. O parâmetro de ordem em ambas as transições é a diferença na densidade entre as duas fases envolvidas (GIOVAMBATTISTA, 2013).

Levando em consideração simulações computacionais de um líquido polimórfico, uma isoterma típica a uma temperatura menor que a temperatura crítica $T < T_C$ está

ilustrada na figura 6. Nesse contexto, a isoterma exibe um comportamento não físico: oscilações análogas às encontradas através da equação de estado de van der Waals para gases reais, que prediz uma coexistência líquido-gás (CALLEN, 1960). No gráfico apresentado na figura 6, o intervalo de densidades onde $(\partial p/\partial V)_T > 0$ encontramos instabilidades termodinâmicas e elas indicam que o sistema irá apresentar uma separação em duas fases LDL e HDL. Para obter a isoterma de equilíbrio, deve-se aplicar o método de construção de Maxwell, ilustrado no gráfico inferior da figura 6. Nas regiões, onde $V > V_{LDL}$ e $V < V_{HDL}$, temos os estados de equilíbrio onde só iremos encontrar as fases LDL e HDL, respectivamente. No intervalo intermediário, ou seja, $V_{HDL} < V < V_{LDL}$, há a coexistência entre as duas fases. Na figura 6, o mínimo e o máximo na isoterma indicam o limite da metaestabilidade de HDL e LDL, respectivamente. Isso significa que o sistema pode permanecer em um estado metaestável e homogêneo LDL em $V_{LDL}^s < V < V_{LDL}$; como também em um estado metaestável e homogêneo HDL em $V_{HDL} < V < V_{HDL}^s$. Todos os máximos nas isotermas, para $T < T_{C'}$, definem a linha espínodal da fase LDL, $P_{LDL}^s(T)$, assim como, todos os mínimos, para $T < T_{C'}$, definem a linha espínodal para a fase HDL, $P_{HDL}^s(T)$. Ambas as curvas estão ilustradas no painel superior por linhas pontilhadas.

Como LDL e HDL são dois líquidos diferentes, o comportamento das suas funções termodinâmicas de resposta diferem entre si (GIOVAMBATTISTA, 2013). Uma função de resposta de um determinado sistema quantifica quanto uma dada propriedade, tal como a pressão, muda sob uma perturbação de uma segunda propriedade, como a temperatura, a uma dada condição específica, por exemplo, a volume constante ou número de moles. Dentre essas funções, temos o calor específico a pressão constante $C_p(T, p)$, o coeficiente de expansão térmica a pressão constante $\alpha_p(T, p)$, a compressibilidade isotérmica $K_T(T, p)$, e em termos dessas pode-se expressar outras funções resposta (CALLEN, 1960). O comportamento dessas funções resposta na transição de primeira ordem LLT é descontínuo, enquanto na coexistência elas são infinitas. Propriedades dinâmicas, também, podem apresentar diferenças respectivas às fases LDL e HDL. Alguns estudos computacionais que envolvem sílica (SAIKA-VOIVOD; POOLE; SCIORTINO, 2001), silício (SASTRY; ANGELL, 2003) e sistemas polimórficos da água (XU et al., 2005), assim como modelos monoatômicos isotrópicos (XU et al., 2005), demonstraram que o coeficiente de auto-difusão a pressão constante $D(p, T)$ exibe um comportamento dependente da temperatura para as fases HDL e LDL.

Figura 6 – Isoterma de pressão versus volume com $T < T_{C'}$ obtida a partir de simulações de um sistema de partículas interagindo através do potencial de Fermi-Jagla, uma versão suavizada do potencial de Jagla (JAGLA, 1998b). O *loop* em $P(V)$ ocorre para volumes nos quais LDL coexiste com HDL. Nesta faixa de volumes, a isoterma de equilíbrio é representada pela linha horizontal tracejada obtida usando a construção de Maxwell (CALLEN, 1960). LDL é estável em $V \geq V_{LDL}$ e metaestável, em relação à HDL, em $V_{LDL}^s < V < V_{LDL}$. Da mesma forma, HDL é estável em $V \leq V_{HDL}$ e metaestável, em relação à LDL, em $V_{HDL}^s > V > V_{HDL}$. Os mínimos e máximos das isotermas em $P(V)$ definem as linhas espinodais de HDL e LDL, respectivamente, e são mostrados esquematicamente no anexo (curvas tracejadas). Linhas tracejadas no anexo indicam os limites de estabilidade de LDL e HDL. C' é o Ponto Crítico Líquido-Líquido (LLCP); $T_3 < T_2 < T_1 < T_{C'}$.



Fonte: Giovambattista (2013).

3 MODELOS MOLECULARES

“Se eu vi mais longe, foi por estar sobre ombros de gigantes”

(Tradução livre, Isaac Newton,
Letter to Robert Hooke, 1675)

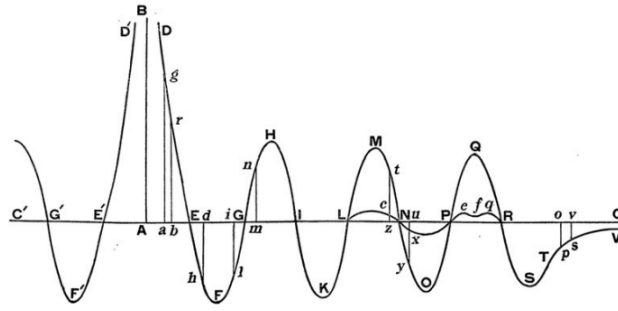
Neste capítulo iremos fazer um panorama histórico das técnicas de modelagem molecular, assim como descrever alguns deles, como é caso da abordagem multi-escala e *coarse-grained*, além de apresentar o modelo de interação e, finalmente, fazer um levantamento bibliográfico a respeito dos potenciais de interação caroço amolecido.

3.1 Panorama Histórico

Para responder a pergunta sobre como forças mantêm a matéria unida devemos, primeiro, olhar para trás. Foi com Isaac Newton (1704) que o assunto foi abordado, quando ele estendeu sua ideia de ação à distância entre planetas aos átomos, e juntou os conceitos de força e átomos em uma hipótese só. Ele começou por olhar as evidências físicas, como a coesão dos sólidos, a tensão superficial e a viscosidade, o que o levou a concluir que há, sim, uma atração forte entre os átomos que compõem a matéria (NEWTON, 1704).

Na segunda metade do Séc. XVIII, Boscovich (1758) em sua obra *Philosophiae Naturalis Theoria*, a qual pode ser considerada um pilar das modernas teorias sobre forças atômicas, considerou os elementos primários da matéria como pontos indivisíveis e não estendidos. Isso contrasta com a hipótese de Newton, pois o contato direto desses pontos não é permitido, uma vez que para partículas impenetráveis isso implicaria em uma mudança descontínua na velocidade no momento do contato. Portanto, partículas nunca se encontram, ou seja, a distâncias muito pequenas a força mútua existente entre os pares de partículas é repulsiva. Além disso, ela aumenta indefinidamente a medida que a distância entre o par diminui. Por outro lado, quando as distâncias são grandes, as partículas sentem atração devido a força gravitacional. Enquanto que, a distâncias intermediárias, a força é ora atrativa, ora repulsiva. Boscovich representou sua teoria graficamente através de uma curva da força em função da distância, onde as forças, acima do eixo horizontal, são repulsivas, enquanto as forças abaixo do eixo, são atrativas. Essa curva está ilustrada na figura 7. Embora a teoria de Boscovich seja qualitativa, ele triunfa quando insere alguns conceitos modernos sobre interações intermoleculares, tal como a repulsão entre moléculas a distâncias de contato, além de usar o jogo entre forças atrativas

Figura 7 – Força em função da distância.



Fonte: Boscovich (1758).

e repulsivas para explicar as propriedades da matéria. De fato, sua lei sobre interações pode ser considerada o primeiro modelo de interações entre partículas (GUZZARDI, 2017).

Seguindo adiante a discussão sobre a atração molecular, foi 50 anos após que Giuseppe Belli, professor de Física em Pavia, considerou em detalhes esse assunto. Em um artigo publicado em 1814, Belli (1814) analisou alguns experimentos conhecidos à época e pontuou que a atração molecular não é equivalente a atração gravitacional, assim como sua intensidade é proporcional a $1/r^n$, onde r é a distância da partícula, e n estando no intervalo entre 4 e 6.

Entretanto, foi no alvorecer do século XIX que a observação de fenômenos a nível molecular trouxe consigo novas hipóteses a despeito das interações intermoleculares (MALESCIO, 2003). Através de trabalhos de cristalógrafos físicos e químicos foi elucidado que átomos se arranjam em redes dentro da matéria e, assim, lançou os alicerces dos nossos conhecimentos atuais. Esses alicerces são familiares entre os físicos, e teve a contribuição de Maxwell (1867), van der Waals (WAALS; ROWLINSON, 1988), Reinganum (KAPLAN, 2006), Debye (1912) e, finalmente, London (1930) e Israelachvili (2015), que desenvolveram rigorosas descrições de forças intermoleculares através da Mecânica Quântica. Estas resultando de interações eletromagnéticas entre elétrons e núcleos atômicos, cujas moléculas são formadas e, portanto, o cálculo exato dessas quantidades requer resolver a equação de Schrödinger para sistemas de partículas interagentes (MALESCIO, 2003).

3.2 Modelagem Multiescala

Para quase todos os sistemas de nosso interesse, a descrição fundamental da matéria é aquela que utiliza a Mecânica Quântica. Isto significa resolver a equação de Schrödinger para todas as partículas subatômicas de um sistema. Do ponto de vista prático e computacional, muitas aproximações têm de ser feitas para se poder fazer uso de métodos *ab initio* – além de tais simulações serem limitadas a um número pequeno de átomos. Por outro lado, estudar sistemas grandes e realizar simulações com tempos grandes se faz

necessário para compreender as propriedades da matéria em escalas grandes de tempo e grandeza, o que exigiria o uso de supercomputadores para realizar as simulações quânticas - e, mesmo assim, limitado a centenas de átomos e escala de tempo de nanossegundos. Deste modo, somos encorajados a usar modelos mais simples. As forças motrizes por trás dos fenômenos de interesse muitas vezes se manifestam, naturalmente, em maior comprimento e escala de tempo, de modo que não há a necessidade de detalhes finos para compreendê-los. Em última análise, nossa visão do mundo é de natureza multiescala: há diferentes modelos e formas de ver os comportamentos dos sistemas à medida que atravessamos diferentes escalas de comprimento e de tempo. Nas escalas maiores, estamos preocupados com as interações efetivas e forças motrizes que emergem da descrição detalhada do sistema.

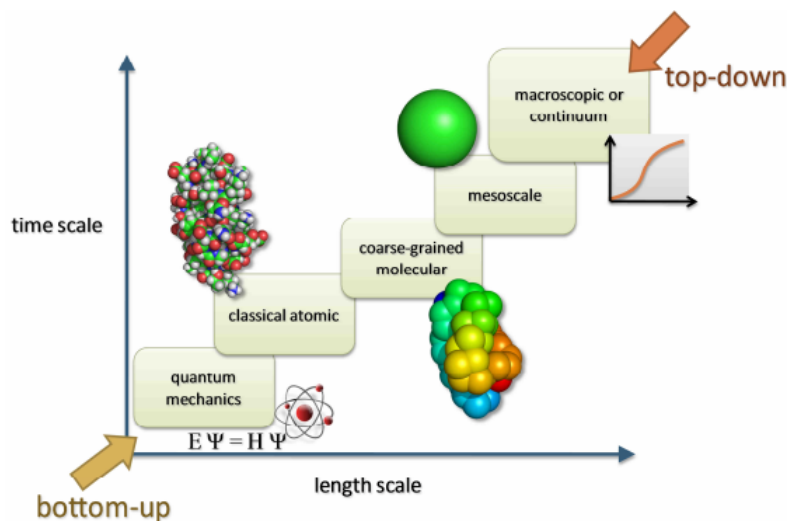
O termo modelagem multiescala é amplamente utilizado para descrever uma hierarquia de abordagens de simulação para tratar sistemas com diferentes escalas. Para uma determinada escala de interesse, escolhe-se um método de simulação capaz de simular sistemas nas escalas de comprimento e de tempo de interesse. Uma forma comum de visualizar esta abordagem é o diagrama ilustrado na figura 8. Quando se vai em direção a escalas maiores, um modelo *coarse-grained* é necessário. Um desafio, além de uma área de pesquisa em consolidação, é ligar simulações de modelos mais detalhados com simulações de modelos *coarse-grained*, de modo que o comportamento do sistema possa ser resolvido em múltiplas escalas, e que as interações em diferentes escalas se informem mutuamente (SHELL, 2008). Através da interpretação do diagrama na figura 8, há duas formas de se modelar tais sistemas:

1. **da esquerda à direita** - princípios físicos fundamentais na escala mais detalhada são usados para parametrizar um modelo em uma escala *coarse-grained*. Um exemplo é quando são usadas simulações atomísticas para calcular coeficientes de transporte de fluidos que podem, então, ser usados em simulações contínuas das equações de transporte de fluidos (por exemplo, dinâmica de fluidos, difusão);
2. **da direita à esquerda** - o comportamento em escalas maiores é usado para informar as interações em escalas mais detalhadas. Por exemplo, cálculos eletrostáticos em massa e contínuos em um sistema grande podem ser usados para parametrizar o campo elétrico em simulações atomísticas, ou, a entrada de parâmetros experimentais - tais como estruturas moleculares - podem orientar o desenvolvimento de modelos moleculares.

3.3 Modelagem *Coarse-Grained*

Como não é uma tarefa trivial tratar todas as escalas descritas anteriormente em uma simulação só, a ideia de se utilizar a técnica de modelagem *Coarse-Grained* (CG)

Figura 8 – Descrição esquemática da hierarquia de simulações em diferentes escalas de tempo e tamanho.



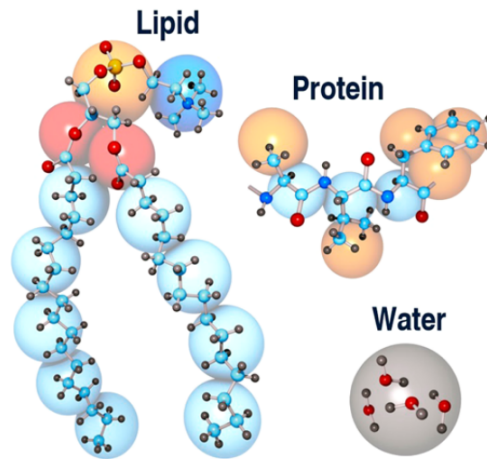
Fonte: Adaptada da Ref. (SHELL, 2008).

nasceu (BASCHNAGEL et al., 1991; PAUL et al., 1991). Através dela, foi demonstrado que simplificar a descrição molecular, ou seja, reduzir seus graus de liberdade, torna a simulação computacional mais rápida e menos cara computacionalmente, abrindo assim, novas formas de simular sistemas com escalas de comprimento e de tempo nunca antes utilizados (REITH; PÜTZ; MÜLLER-PLATHE, 2003; HARMANDARIS et al., 2006; SALERNO et al., 2016; PAPOIAN, 2017). Esse ganho computacional, de certo modo, é efeito do procedimento CG nos potenciais de interação entre as moléculas contidas no sistema (DINPAJOOH; GUENZA, 2018). Através da eliminação de detalhes atomísticos que são considerados desnecessários, esses modelos fornecem três ou mais ordens de magnitude em termos de eficiência, se comparados com simulações usando modelos puramente atomísticos (FRITZ et al., 2009). Como a imaginação humana e as exigências computacionais superam significativamente a lei de Moore, a popularidade dos modelos CG continua a crescer rapidamente, apesar dos avanços recentes nos métodos de simulação, modelos atomicamente detalhados e recursos computacionais (SCHLICK et al., 2011).

Quando se visa construir um modelo de partícula para um sistema específico, é necessário, primeiramente, definir as partículas que serão usadas para representar o sistema. No caso de uma descrição atomística, como é usual em simulações de Dinâmica Molecular Clássica, essas partículas correspondem ao átomo modelado como uma esfera. Entretanto, as partículas em um modelo CG correspondem a grupos de um ou mais átomos, como está ilustrado na figura 9. Iremos nos referir a esse processo de transformação do detalhamento atômico em uma representação CG, como mapeamento CG. Logo, pode-se adaptar o mapeamento para capturar com precisão as características-chave de um sistema ou fenômeno de interesse específico, eliminando simultaneamente detalhes atômicos

considerados desprezíveis. Esta flexibilidade no projeto do mapeamento proporciona uma das maiores vantagens dos modelos CG (NOID, 2013).

Figura 9 – Exemplo de CG *bottom-up*, onde grupos de átomos de lipídeos, proteínas ou mesmo várias moléculas de água são agrupados em monômeros, diminuindo os graus de liberdade do sistema.



Fonte: Adaptada da Ref. (KMIECIK et al., 2016).

Embora a modelagem CG vise invariavelmente reduzir a complexidade do sistema, é importante que uma descrição mesoscópica, ou CG, reproduza corretamente as propriedades termodinâmicas do sistema real do ponto de vista macroscópico (MCCARTY et al., 2012). Nesse sentido, muitos modelos CG foram sendo desenvolvidos ao longo dos anos (NERI et al., 2005; ED et al., 2008; PRAPROTNIK; SITE; KREMER, 2008; GUENZA, 2007), cuja semelhança entre eles é que são numéricos, ou seja, o potencial de interação efetivo é numericamente otimizado para reproduzir propriamente as propriedades de interesse. Por exemplo, temos o modelo CG proposto para a estrutura de DNA, no qual os parâmetros do campo de força são obtidos através de um processo iterativo para corroborar resultados experimentais em relação às suas temperaturas de fusão (KNOTTS et al., 2007).

3.4 Modelos de Interação

Como vimos anteriormente, uma característica-chave na modelagem molecular, tanto CG quanto atomística, é perguntar-se como as moléculas no sistema interagem entre si. Ou, em outras palavras, como são os potenciais de interação? Uma característica importante nos potenciais de interação é a repulsão forte que aparece quando duas partículas encontram-se bem próximas entre si devido ao princípio de exclusão de Pauli. Além disso, o efeito dessas forças fortemente repulsivas é criar a ordem de curto alcance que é característica do estado líquido. As forças atrativas, que atuam a longa distância, variam muito mais suavemente com a distância entre partículas e desempenham também

um papel na determinação da estrutura do líquido. Elas dão origem à energia coesiva necessária para estabilizar o líquido (HANSEN; MCDONALD, 2013).

A energia potencial $U(r)$, ou potencial de interação, contém informações sobre como interagem as moléculas numa modelagem computacional. Através dela, constroem-se as equações de movimento que governam a evolução temporal e as propriedades mecânicas do sistema (GOLDSTEIN; POOLE, 2002). Normalmente, o procedimento usual é separar $U(r)$ em termos envolvendo pares, tripletos e assim por diante, na forma

$$U(r) = \sum_i v_1(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} v_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} v_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots \quad (3.1)$$

Na relação acima, temos uma soma sobre pares (ou tripletos) de moléculas i , j e k sem contar pares e tripletos repetidos. O primeiro termo na equação (3.1), $v_1(\mathbf{r}_i)$, representa a influência de uma interação externa no sistema. Os termos que sobram representam as interação entre partículas. O termo mais importante é v_2 , ou seja, o termo de interação de pares de partículas. Esse, depende inteiramente da separação entre os pares de partículas r_{ij} , enquanto o termo v_3 deve-se à interação entre tripletos, ou seja, conjunto de três partículas, e é mais importante levá-lo em consideração quando se trata de sistemas em densidades líquidas. Por exemplo, 10% da energia de rede do Argônio deve-se aos termos não aditivos no potencial de interação. Termos que relacionam quatro ou mais partículas são bem pequenos em relação a v_2 e v_3 e, portanto, são negligenciados em simulações computacionais, já que tornam o cálculo computacional mais caro (BARKER; SHELL; WATTS, 1971; MARCELLI; SADUS, 1999). Em muitos casos o termo de pares leva a bons resultados em relação às propriedades físicas, assim como os efeitos dados pelos termos que levam em conta mais corpos podem ser incluídos através da definição de um potencial efetivo. Para isso, reescreve-se a equação (3.1) na forma

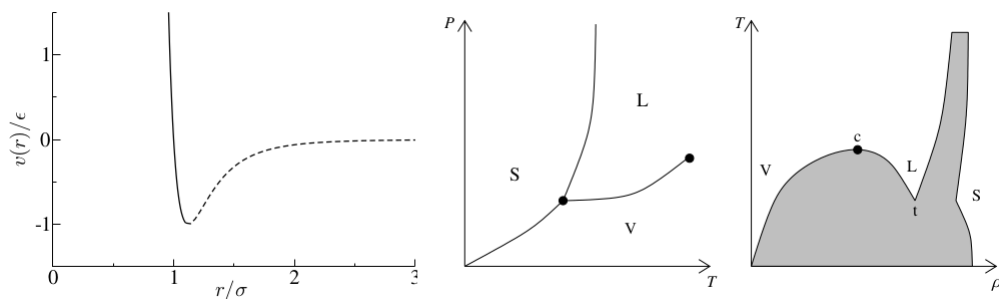
$$U(r) \approx \sum_i v_1(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} v_2^{eff}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j). \quad (3.2)$$

Os potenciais de pares que aparecem nas modelagens computacionais devem, geralmente, ser considerados como potenciais de pares efetivos deste tipo, representando todos os efeitos de muitos corpos.

Um potencial intermolecular típico, com média sobre as orientações da molécula, opera em três faixas: distâncias curtas, onde a interação é repulsiva devido à impossibilidade de sobreposição das camadas eletrônicas, ou princípio de exclusão de Pauli; distâncias longas, onde as forças são essencialmente atrativas (forças van der Waals) e diminuem gradualmente com a distância, a contribuição dominante proveniente das interações de dispersão multipolar; distâncias intermediárias com um mínimo determinado a partir do equilíbrio das forças repulsivas e atrativas. Tal comportamento está ilustrado através do

potencial de Lennard-Jones na figura 10. Esse potencial modela bem interações do tipo do Argônio. Moléculas que interagem segundo esse potencial possuem um diagrama de fase com duas fases fluidas (gasosa e líquida) abaixo do ponto crítico, além de uma fase sólida a altas densidades. A estrutura é determinada, essencialmente, pelas forças repulsivas, enquanto as forças atrativas fornecem a energia de coesão necessária para estabilizar o fluido e, assim, permitir a condensação (BARRAT; HANSEN, 2003).

Figura 10 – Painel esquerdo: Potencial de Lennard-Jones em função da distância. Painel central e direito: Esquematisação dos diagramas de fase para substância constituída de uma espécie só, nos planos da temperatura T e pressão p , e densidade ρ e temperatura T , respectivamente. A área sombreada na direita indica as regiões de coexistência.



Fonte: Adaptada de Barrat e Hansen (2003).

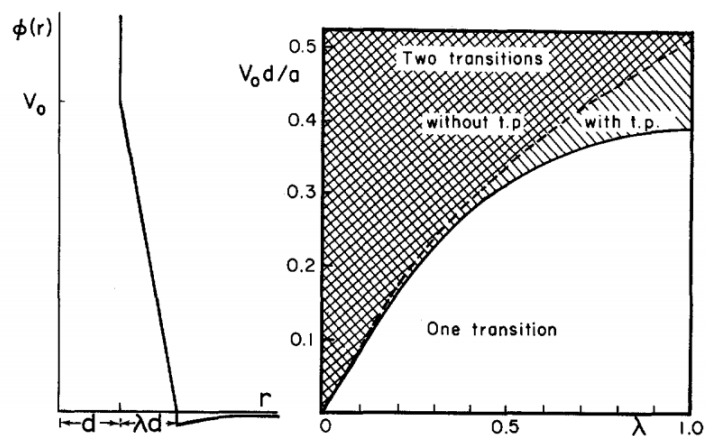
3.5 Potenciais caroço amolecido

O modelo mais rudimentar para moléculas capaz de fornecer bons resultados para os estados da matéria - sólido, líquido e gasoso - é baseado em partículas esféricas que interagem entre si. O mais conhecido dentre os modelos conhecidos, e o originalmente proposto para Argônio líquido, é o potencial de Lennard-Jones (LJ), o qual está ilustrado na figura 10 (RAPAPORT, 2004).

Para fins de investigação das propriedades gerais dos líquidos, e para comparação com a teoria, os potenciais de pares altamente idealizados podem ser de valor. Estudos foram sendo direcionados na determinação do comportamento de fases de partículas idênticas interagindo segundo diferentes modelos de potenciais. Foi demonstrado, por exemplo, que o diagrama de fase usual (sólido-líquido-gás) de partículas interagindo através de uma interação de núcleo duro (repulsão forte) mais uma atração a longa distância é modificado se o intervalo de atração é reduzido (TEJERO et al., 1994; BOLHUIS; FRENKEL, 1994). Mais precisamente, a coexistência líquido-gás desaparece se o intervalo atrativo é menor que 30% do raio do núcleo duro. Mais interessante ainda, quando o alcance do potencial atrativo é reduzido a 8% do alcance repulsivo, aparece uma curva de coexistência que separa duas fases sólidas isoestruturais (JAGLA, 1998b).

Sistemas constituídos por partículas únicas e que interagem segundo o potencial caroço-amolecido (CA) têm recebido muito atenção recentemente. Os primeiros estudos desse gênero foram realizados por Stell e Hemmer (HEMMER; STELL, 1970; STELL; HEMMER, 1972), que concluíram que se um sistema possui um modelo de interação com um núcleo duro mais uma suavização deste núcleo, como está ilustrado na figura 11, pode produzir uma segunda transição, se tiver realizado uma anteriormente. Essa conclusão se deve ao fato de se tentar explicar a transição isoestrutural sólido-sólido terminando em um ponto crítico.

Figura 11 – O potencial em uma dimensão e o intervalo de seus parâmetros onde existem duas transições estruturais.

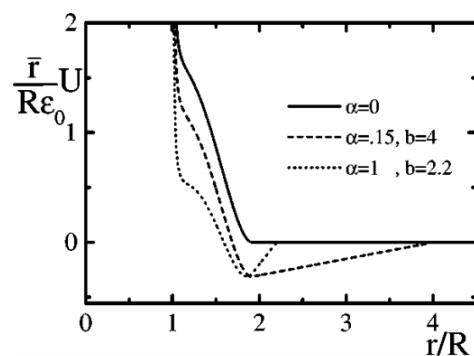


Fonte: Adaptada de Hemmer e Stell (1970).

Através de argumentos termodinâmicos, Debenedetti *et al.* (1991) confirmaram que potenciais do tipo CA podem levar a coeficientes de expansão térmica negativos e, por conseguinte, a anomalias de densidade. Mas foi nos anos 1990 que os trabalhos de Jagla (JAGLA, 1998b; JAGLA, 1999a; JAGLA, 2001) trouxeram a luz novos elementos para a discussão através da análise de como as transições de fase estão relacionadas às várias possibilidades de atenuação do potencial isotrópico de núcleo duro, bem como a relação entre esse amolecimento e o comportamento anômalo observado na água. A possibilidade recentemente reconhecida da existência de sistemas de componente único que mostram a coexistência entre duas fases líquidas diferentes abriu muitas questões interessantes e lançou uma nova luz para o estudo das propriedades anômalas desses sistemas (POOLE *et al.*, 1992). O caso da água, por exemplo, é provavelmente o mais intensamente estudado, devido a sua ubiquidade na natureza. A relação entre potenciais CA e o coeficiente negativo de expansão térmica, juntamente com o aumento da compressibilidade térmica, tem sido usada como indicação da presença de duas fases líquidas (SADR-LAHIJANY *et al.*, 1998; SCALA *et al.*, 2000). A dificuldade por trás dessas aproximações é que potenciais contínuos levam, normalmente, à cristalização na região do diagrama de fases onde se esperaria um ponto crítico (BALLADARES; BARBOSA, 2004).

Esses potenciais exibem um núcleo repulsivo com uma região suave, que se assemelha com uma rampa como ilustra a figura 12. No primeiro caso, o potencial consiste em um núcleo duro, um ombro repulsivo quadrado e, em alguns casos, um poço atrativo quadrado (SCALA et al., 2000; FRANZESE et al., 2001). No segundo caso, o potencial de interação tem duas distâncias de equilíbrio em competição definidas por uma rampa repulsiva (JAGLA, 1998b; JAGLA, 1999a; JAGLA, 2001). Através da inclusão de um termo atrativo no modelo, temos que o sistema apresenta uma fase líquida com uma transição líquido-gás de primeira ordem, cujo fim da linha apresenta um ponto crítico, além de uma transição líquido-líquido terminando, também, em um ponto crítico (JAGLA, 2004; XU et al., 2005).

Figura 12 – Potencial de interação $U(r)$ sem parte atrativa (linha sólida) e para dois parâmetros relativos a parte atrativa do potencial (linhas tracejada e pontilhada).

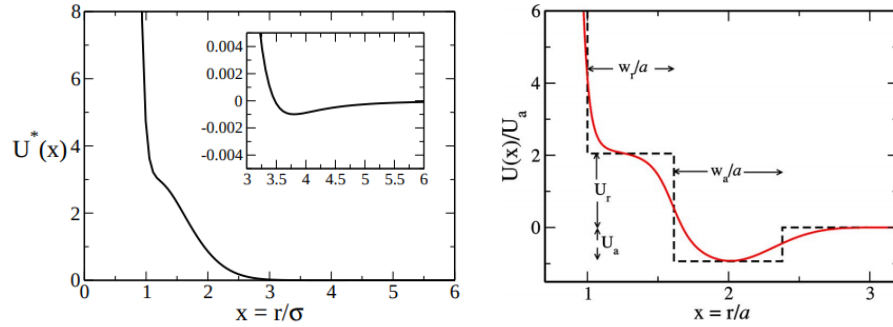


Fonte: Adaptada da Ref.(JAGLA, 2001).

Esses modelos se devem ao desejo de se construir um potencial isotrópico, capaz de descrever sistemas que interagem via potenciais anisotrópicos, de forma a tornar analítica e computacionalmente factíveis, além de se esperar que sejam capazes de manter as características qualitativas dos sistemas realmente complexos. Na última década, outros modelos de potenciais CA têm sido construídos, os quais descrevem bem anomalias de tipo-água. Dentre eles, temos o modelo de Barros de Oliveira *et al.* (2006) e o modelo de Vilaseca e Franzese (2010), ambos ilustrados na figura 13.

Por outro lado, Marques *et al.* (2020) demonstraram que nanopartículas com enxertos poliméricos podem ser modelados de forma efetiva por potenciais efetivos de CA. Essas nanopartículas estão ilustradas na figura 14. Temos na figura o núcleo duro, representado pela esfera de cor vermelha escura, a casca suave, dada pela esfera de cor vermelho clara, e os enxertos poliméricos ligados ao núcleo, dados pelas partículas de cor azul clara. Foi observado que controlando as propriedades da camada de polímeros, controla-se a forma do potencial efetivo CA, dada pela casca suave e o núcleo duro. Além disso, a mobilidade dos polímeros em torno do núcleo duro dos coloides modifica, também, o formato desse potencial efetivo. Em relação a densidade e tamanho dos enxertos poliméricos, estudos envolvendo a produção de filmes finos, usando essas mesmas nanopartículas e a utilização

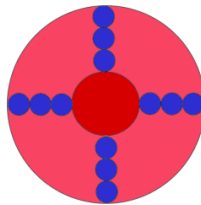
Figura 13 – Potenciais CA com diferentes escalas características.



Fonte: Adaptada das Refs. (Barros De Oliveira et al., 2006; VILASECA; FRANZESE, 2010).

do método iterativo inverso de Boltzmann para obtenção do potencial efetivo entre as nanopartículas, sugerem uma forte relação entre a formação de estruturas anisotrópicas e a existência de competição de duas escalas, esta uma característica fundamental do potencial CA (LAFITTE; KUMAR; PANAGIOTOPOULOS, 2014; HONG; CHREMOS; PANAGIOTOPOULOS, 2012; AKCORA et al., 2009). A utilização do potencial efetivo CA, e como consequência dessa interação, analisar a estrutura obtida nas simulações é um exemplo de construção de baixo para cima. De modo contrário, partindo de um padrão de estrutura e obter a forma efetiva de interação, temos o *design* inverso e é um método essencial para o desenvolvimento de metamateriais (PIÑEROS et al., 2018; LINDQUIST; JADRICH; TRUSKETT, 2016; JAIN; ERRINGTON; TRUSKETT, 2013).

Figura 14 – Ilustração das nanopartículas enxertadas com polímeros. Temos o núcleo duro (esfera vermelha), a camada amolecida (esfera vermelha clara) e os enxertos poliméricos (partículas azuis).



Fonte: Adaptada da Ref. (MARQUES et al., 2020).

4 MÉTODOS COMPUTACIONAIS

“A coisa mais incompreensível sobre o mundo é que é compreensível”.

Albert Einstein

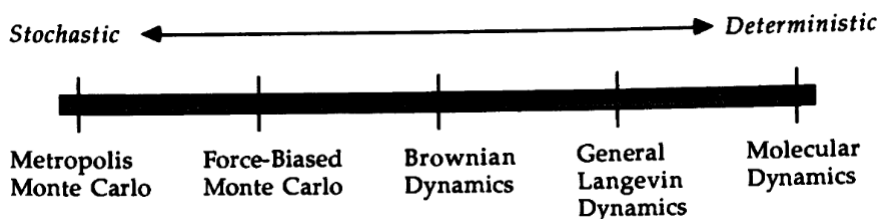
Neste capítulo, iremos descrever os principais métodos computacionais e teóricos de simulação empregados nesta Tese de Doutorado, como também, explorar o método de Dinâmica Molecular, o uso de termostatos e barostatos, para controlar a temperatura e a pressão, respectivamente. Iremos, também, abordar os métodos utilizados para análise de dados, por exemplo, a função de distribuição radial, o cálculo da entropia de excesso, o cálculo da compressibilidade isotérmica e o cumulante da entropia de excesso. Finalmente, como esse trabalho foi realizado com a ajuda do pacote de simulação LAMMPS do inglês, *Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator* (PLIMPTON, 1995), este será, também, apresentado.

4.1 Modelagem Computacional

Simulações de sistemas contendo muitos corpos têm uma trajetória tão grande quanto os computadores. Elas estão, atualmente, atreladas a muitas ramificações da ciência e têm como objetivo prever propriedades macroscópicas com base nas interações fundamentais entre as partículas, ou moléculas, constituintes do sistema que se almeja estudar. Através do uso de simulações computacionais de sistemas físicos, pode-se, por exemplo, eliminar algumas aproximações comumente feitas quando se trata de resolver problemas analiticamente (BALBUENA; SEMINARIO, 1999). Embora os valores experimentalmente obtidos para propriedades físicas de sistemas de muitos corpos, em equilíbrio, sejam médias de *ensemble*, tais sistemas são tão grandes que a soma sobre todos os estados acessíveis é uma tarefa impossível para o computador. Desse modo, faz-se necessário o uso de métodos que determinam essas quantidades físicas como médias estatísticas sobre um conjunto de estados. Dentre os métodos, temos a Dinâmica Molecular, como método determinístico, e o método de Monte Carlo, como método estocástico (THIJSEN, 2007). Esses métodos estão ilustrados na figura 15 e organizados de acordo com o grau de determinismo na forma de geração das posições moleculares.

Se tivermos um conjunto de configurações randômicas, por exemplo 10^7 , as quais são compatíveis com os parâmetros do sistema, espera-se que as médias das propriedades físicas sobre as configurações estejam bem próximas do que se espera para a média no *ensemble*

Figura 15 – Grau de determinismo relativo entre os diversos métodos de simulação molecular.



Fonte: Adaptada da Ref. (HAILE, 1997).

estatístico. Infelizmente, é impossível gerar tal conjunto de configurações randômicas. Por outro lado, podemos gerar uma amostra composta por um grande número de configurações que são determinadas sucessivamente umas pelas outras e, assim, correlacionadas. Isso é feito através dos métodos de Dinâmica Molecular e Monte Carlo. Além disso, com simulações computacionais podemos estudar sistemas ainda não analisados com métodos analíticos, embora pareçam ter dois inconvenientes (BARNES; ORVILLE-THOMAS; YARWOOD, 2012):

- (a) A descrição da interação entre um grande número de partículas, como uma soma de potenciais de pares, negligencia as interações entre muitos corpos.
- (b) A descrição dos potenciais de pares de forma simplificada é computacionalmente necessária e conceitualmente desejável, mas representa uma aproximação. A precisão da aproximação pode ser julgada pelos resultados.

Em meados da década de 1950, cientistas norte-americanos do Laboratório de Los Alamos construíram um computador eletrônico batizado de MANIAC I (*Mathematical Analyzer, Numerator, Integrator, and Computer*), o qual era muito similar ao primeiro computador, ENIAC (*Electronic Numerical Integrator and Computer*). Esse computador foi utilizado em muitos estudos importantes, incluindo simulações de líquidos usando o método de Monte Carlo (METROPOLIS et al., 1953). Para a época, esse era o computador mais robusto disponível no mundo. Todas essas atividades intensivas de pesquisa realizadas nos anos 50 mostraram que a computação não era mais apenas uma ferramenta de apoio à pesquisa científica, mas um meio real de sondagem de problemas científicos e de previsão de novos fenômenos físicos, químicos e biológicos. Então, nasce um novo ramo na Ciência, a Ciência computacional (PANG, 2010). À medida que se avançou na produção de novas tecnologias de computação, dispositivos portáteis de potência comparável estão agora disponíveis para todos a um custo modesto. O rápido desenvolvimento de *hardware* de computador significa que a potência de computação continua a aumentar a um ritmo alto. Usando arquiteturas modernas de computadores paralelos, podemos esperar desfrutar de computação exaflop (um exaflop é 10^{18} operações de ponto flutuante por segundo).

Isto é complementado pelo enorme aumento do armazenamento de dados à disposição dos pesquisadores e do público em geral (SCOTT; ALLEN; TILDESLEY, 1991). É bem possível que o desenvolvimento de computadores venha a ser uma das maiores realizações tecnológicas da humanidade, podendo estar próximo ao uso do fogo, à descoberta da roda e ao aproveitamento da eletricidade. Estes avanços anteriores exploraram as forças básicas, enquanto o computador explora sua própria inteligência (STRATHERN, 2000).

Juntamente com o rápido desenvolvimento dos computadores, as simulações de moléculas, e particularmente, o método de Dinâmica Molecular, que trata átomos e moléculas como partículas clássicas, foi sendo desenvolvido na últimas décadas com o objetivo de se obter informações das propriedades termodinâmicas, estruturais e dinâmicas da matéria condensada, desde líquidos simples a complexos sistemas biomoleculares (BALBUENA; SEMINARIO, 1999; DEUFLHARD et al., 1999). Na próxima seção discutiremos esse método em mais detalhes.

4.2 Dinâmica Molecular

A ideia principal por trás do método de Dinâmica Molecular (MD do inglês, *Molecular Dynamics*) é resolver problemas que envolvem sistemas de muito corpos, ou seja, sistemas com muitas moléculas, e quando resolvido se analisam propriedades de transporte e equilíbrio (FRENKEL; SMIT, 2001). Para se usar esse método, deve-se resolver as equações de movimento clássicas de Newton, para sistemas conservativos, dadas na forma lagrangiana (GOLDSTEIN; POOLE, 2002) por

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_j} \right) - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_j} = 0, \quad (4.1)$$

onde a função lagrangiana $\mathcal{L}(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}})$ é definida pelas energias cinética T e potencial V das partículas, logo

$$\mathcal{L} = T - V. \quad (4.2)$$

Nesse tratamento, estamos considerando que a função lagrangiana depende das coordenadas generalizadas q_j e de suas derivadas temporais \dot{q}_j . Fazendo isso, e conhecendo as definições usuais de T e V adicionados às posições espaciais das partículas definidas nas coordenadas cartesianas, a equação (4.1) se torna,

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{f}_i, \quad (4.3)$$

onde m_i é a massa da partícula i e

$$\mathbf{f}_i = \nabla_{\mathbf{r}_i} \mathcal{L} = -\nabla_{\mathbf{r}_i} V, \quad (4.4)$$

é a força resultante sobre a partícula i dada pela sua interação com sua vizinhança. Portanto, simulações de MD implicam em resolver a equação diferencial (4.3) para cada partícula

que compõe o sistema, ou seja, o objeto de estudo. Nesse sentido, deve-se resolver para um sistema tridimensional N equações de movimento, onde N é o número de partículas contidas no sistema. Logo, para um sistema com um mol de moléculas, devemos resolver $6,02 \times 10^{23}$ equações diferenciais, algo humanamente impossível. Para isto, deve-se recorrer ao computador e aproximações para facilitar a realização de tais simulações.

4.2.1 Algoritmo Padrão

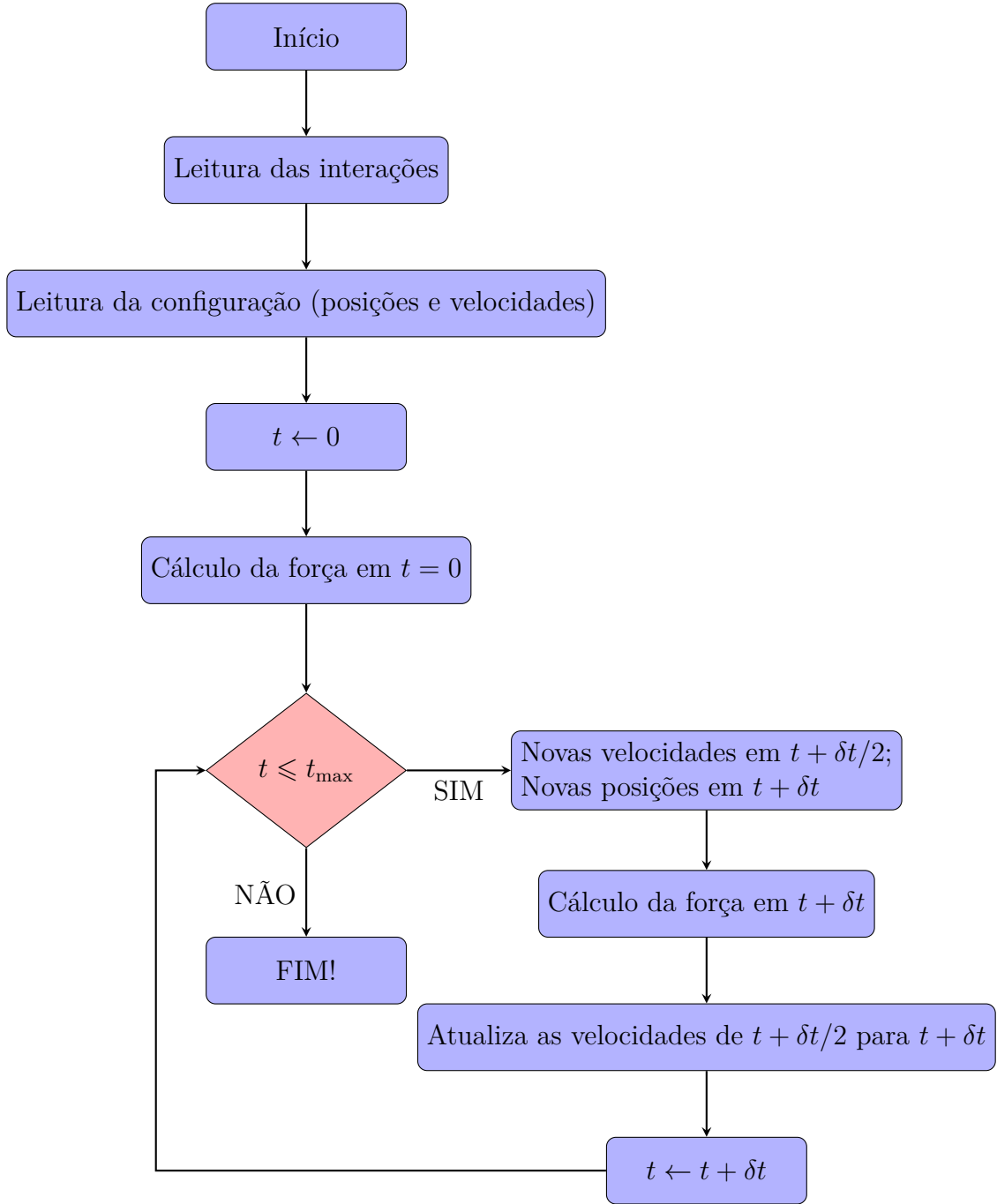
No desenvolvimento de um programa padrão que execute a MD, primeiramente, necessita-se de uma configuração inicial do sistema, ou seja, as posições e as velocidades iniciais de cada partícula que compõem o sistema a um dado tempo $t = 0$. Em relação às posições iniciais, estas podem ser randomicamente distribuídas, ou seguindo uma distribuição de rede. Da mesma forma, as velocidades podem ser randomicamente distribuídas, ou seguindo uma distribuição gaussiana. Além disso, para a computação das forças de interação entre as partículas seus parâmetros iniciais devem ser informados. Com isso, pode-se iniciar o programa de MD.

Após a configuração inicial ser lida, para executar uma simulação, um tempo final é setado. Desta forma, o programa irá computar uma gama de quantidades durante a simulação até que o tempo chegue ao tempo final, previamente setado. Quanto às quantidades, o programa irá calcular, por exemplo, a força total que cada partícula sente devido as interações com as partículas vizinhas, além de seguir a forma de interação que se está usando. Após isso, as equações de movimento são resolvidas para gerar as novas posições e velocidades de cada partícula a um tempo t e $t + \delta t$, onde δt é o incremento de tempo, ou o passo de simulação. Alguns algoritmos para a resolução das equações de movimento irão ser apresentadas na próxima seção. Após a integração das equações de movimento, normalmente um programa de MD calcula algumas propriedades de interesse, tal como a energia do sistema, a pressão, a temperatura, o coeficiente de auto-difusão das partículas, a função de distribuição radial, além de outras propriedades para análise.

4.2.2 Integração das equações de movimento

Na literatura científica é comum encontrar uma gama de algoritmos que integrem as equações de movimento. O algoritmo padrão *velocity* - Verlet, ilustrado na figura 16, é o mais utilizado em simulações de MD, e este método é utilizado, por exemplo, no pacote de simulações LAMMPS. Para apresentar esse método, primeiramente, se faz necessário apresentar o algoritmo de Verlet, proposto por Loup Verlet (1967, 1968). O objetivo principal desse método consiste em escrever a expansão de Taylor para a posição da partícula $\mathbf{r}(t)$, para um tempo futuro $t + \delta t$ e para um tempo passado $t - \delta t$. Definindo

Figura 16 – Fluxograma esquemático de um algoritmo usual da integração pelo método de *velocity* - Verlet.



Fonte: O autor (2023).

$\mathbf{b} = d^3\mathbf{r}/dt^3$, podemos escrever ambas as expansões como

$$\begin{aligned} \mathbf{r}(t + \delta t) &= \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\delta t^2 + \frac{1}{6}\mathbf{b}(t)\delta t^3 + \mathcal{O}(\delta t^4) \\ \mathbf{r}(t - \delta t) &= \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\delta t^2 - \frac{1}{6}\mathbf{b}(t)\delta t^3 + \mathcal{O}(\delta t^4), \end{aligned} \quad (4.5)$$

respectivamente. Somando ambas as equações, temos

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \delta t) + \mathbf{a}(t)\delta t^2 + \mathcal{O}(\delta t^4). \quad (4.6)$$

Esse é o algoritmo tradicional de Verlet, com a incerteza proporcional a ordem de δt^4 . Como estamos integrando as equações de movimento de Newton, a aceleração $\mathbf{a}_i(t)$ é dada por

$$\mathbf{a}_i(t) = -\frac{1}{m_i}\nabla U(r_{ij}), \quad (4.7)$$

onde m_i é a massa da partícula i e $U(r_{ij})$ é o potencial de interação entre a partícula i e a partícula j . O cálculo da aceleração nos permite calcular as novas posições de cada partícula. Entretanto, nota-se que o cálculo das novas velocidades não é calculado junto ao cálculo das novas posições de forma simulatânea. Para calcular as novas velocidades usa-se a relação seguinte

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \delta t) - \mathbf{r}(t - \delta t)}{2\delta t}. \quad (4.8)$$

Com isto, a energia cinética do sistema pode ser computada, assim como a temperatura do mesmo. Usando esse método, infelizmente, a geração das novas velocidades possuem uma incerteza na ordem de δt^2 . Essa incerteza pode gerar flutuações importantes na computação dos resultados. Para evitar isso, outros algoritmos foram desenvolvidos, tal como o *velocity* - Verlet (SWOPE et al., 1982) que está ilustrado na figura 16, o qual envolve o cálculo simultâneo das novas posições e velocidades.

Este método segue duas etapas intercaladas pelo cálculo da força. Primeiro conhecendo $\mathbf{a}(t)$ e $\mathbf{v}(t)$, o programa calcula as novas velocidades para um tempo $t + \delta t/2$, dado por

$$\mathbf{v}\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) = \mathbf{v}(t) + \frac{\delta t}{2}\mathbf{a}(t). \quad (4.9)$$

Então, as novas posições são computadas para um tempo $t + \delta t$, usando

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right)\delta t. \quad (4.10)$$

Em seguida, as novas acelerações são computadas para um tempo $t + \delta t$ usando a equação (4.10), como também as novas velocidades, usando

$$\mathbf{v}(t + \delta t) = \mathbf{v}\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) + \frac{\delta t}{2}\mathbf{a}\left(t + \delta t\right). \quad (4.11)$$

Dessa forma, as novas posições, velocidades e acelerações são calculadas simultaneamente para um tempo t .

Seguindo esse método, a integração das equações de movimento de Newton nos leva naturalmente ao *ensemble* microcanônico (NVE), já que a energia é conservada. Para estender o método de MD a outros *ensembles* se faz necessário o uso de algumas modificações nas equações de movimento. Simulações enquadradas no *ensemble* canônico (NVT) são obtidas através da reescalação das velocidades moleculares, ou modificando as equações de movimento para levar em conta a presença de termostatos (NOSE, 1984; HOOVER, 1985). Andersen (1980) formulou algumas outras modificações, cuja implementação do

algoritmo de MD, possibilitou a simulação nos *ensembles* isobarico-isoentálpico (NpH) e isobárico-isotérmico (NpT). Isso se deve à adição de graus de liberdade acoplados às coordenadas das partículas (SADUS, 2002). Este trabalho fez uso do *ensemble* NpT e, portanto, será discutido na próxima seção.

4.2.3 MD no *ensemble* isobárico-isotérmico

É comum encontrar na literatura experimentos cuja realização se faz em condições de temperatura T e pressão p constantes. Portanto, é interessante que se possa realizar experimentos no *ensemble* NpT , ou isotérmico-isobárico. Do ponto de vista físico, se fixamos p , permitimos a variação de seu volume V . Dessa forma, existem algumas técnicas que variam o tamanho do sistema (ANDERSEN, 1980; HOOVER, 1986) ou a forma da caixa de simulação (PARRINELLO; RAHMAN, 1980; PARRINELLO; RAHMAN, 1981) para se controlar p .

O pacote de simulação LAMMPS, para realizar simulações no *ensemble* NpT , utiliza um método mais vantajoso em relação à eficiência computacional e relativamente diferente dos citados anteriormente. Ele utiliza as mesmas equações de movimento propostas por Shinoda *et al.* (SHINODA; SHIGA; MIKAMI, 2004), onde há a combinação de equações hidrostáticas (MARTYNA; TOBIAS; KLEIN, 1994) com a energia de deformação da caixa (PARRINELLO; RAHMAN, 1981) de simulação. O método utiliza, também, o algoritmo de longas cadeias de Nosé-Hoover (1985) aliando o controle da temperatura. Desta forma, permitimos que o sistema possua um barostato e um termostato, respectivamente, com alguns parâmetros ajustáveis. Logo as equações de movimento, são dadas por

$$\begin{aligned}
\dot{\mathbf{r}}_i &= \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} + \frac{\mathbf{p}_g}{W_g} \mathbf{r}_i, \\
\dot{\mathbf{p}}_i &= \mathbf{F}_i - \frac{\mathbf{p}_g}{W_g} \mathbf{p}_i - \frac{1}{N_f} \frac{\text{Tr}[\mathbf{p}_g]}{W_g} \mathbf{p}_i - \frac{p_\xi}{Q} \mathbf{p}_i, \\
\dot{\mathbf{h}} &= \frac{\mathbf{p}_g}{W_g} \mathbf{h}, \\
\dot{\mathbf{p}}_g &= V(\mathbf{P}_{\text{int}} - \mathbf{I}P_{\text{ext}}) - \mathbf{h} \sum \mathbf{h}^t + \left(\frac{1}{N_f} \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} \right) \mathbf{I} - \frac{P_{\xi_1}}{Q_1} \mathbf{p}_g, \\
\dot{\xi}_k &= \frac{P_{\xi_k}}{Q_k} \quad \text{para } k = 1, \dots, M, \\
\dot{p}_{\xi_i} &= \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} + \frac{1}{W_g} \text{Tr}[\mathbf{p}_g^t \mathbf{p}_g] - (N_f + d^2)kT_{\text{ext}} - p_{\xi_1} \frac{P_{\xi_2}}{Q_2} \\
\dot{P}_{\xi_k} &= \left(\frac{P_{\xi_{k-1}}^2}{Q_{k-1}} - kT_{\text{ext}} \right) - p_{\xi_k} \frac{P_{\xi_{k+1}}}{Q_{k+1}} \quad \text{para } k = 2, \dots, M-1, \\
\dot{p}_{\xi_M} &= \left(\frac{P_{\xi_{M-1}}^2}{Q_{M-1}} - kT_{\text{ext}} \right), \tag{4.12}
\end{aligned}$$

onde $\{\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i\}$ são as posições e os momentos do átomo i , \mathbf{h} é a matrix celular, afinal eles dividem a caixa em pequenas células para otimização computacional, \mathbf{p}_g é a forma modular invariante do momento da célula, e $\{\xi_k, p_{\xi_k}\}$ estão relacionados às variáveis e seus momentos conjugados do termostato k das cadeias de Nosé-Hoover, de tamanho M , respectivamente. As constantes m_i , W_g e Q_k são a massa do átomo i , o barostato e o k -ésimo termostato, respectivamente. A constante $N_f = 3N$ é o número de graus de liberdade e o tensor \mathbf{I} é a matrix de identidade. O parâmetro T_{ext} é a temperatura externa e o parâmetro P_{ext} é a pressão hidrostática, e a pressão interna \mathbf{P}_{int} é definida por

$$(P_{\text{int}})_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \left\{ \sum_{i=1}^N \frac{(\mathbf{p}_i)_\alpha (\mathbf{p}_i)_\beta}{m_i} + (\mathbf{F}_i)_\alpha (\mathbf{r}_i)_\beta - (\phi' \mathbf{h}^t)_{\alpha\beta} \right\}, \quad (4.13)$$

onde

$$(\phi')_{\alpha\beta} = \frac{\partial \phi(\mathbf{r}, \mathbf{h})}{\partial (h)_{\alpha\beta}} \quad (4.14)$$

e a matrix Σ é definida como

$$\Sigma = \mathbf{h}_0^{-1} (\mathbf{t} - \mathbf{I} P_{\text{ext}}) \mathbf{h}_0^{t-1}, \quad (4.15)$$

onde \mathbf{t} é o stress aplicado sobre o sistema. Desta forma o método de Shinoda *et al.* (2004) utilizando as equações acima permite controlar a pressão e a temperatura do sistema. Além disso, em relação a integração dessas equações de movimento, através do método descrito nessa seção torna-se possível utilizar a integração das equações pelo método de *velocity* - Verlet, seguindo, assim, os procedimentos descritos anteriormente.

4.3 LAMMPS e Infraestrutura Computacional

O pacote de simulações LAMMPS (PLIMPTON, 1995) do inglês, *Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*, é um simulador clássico de MD com foco em modelagem de materiais. Ele foi desenvolvido pelo laboratório Nacional Sandia, nos EUA, para ser executado tanto em paralelo, quanto em série. Além disso, é um código aberto para os usuários contribuírem e distribuído gratuitamente através do endereço <www.lammps.org>. Onde se podem encontrar ferramentas, como também tutoriais destinados ao aprendizado de como utilizar o LAMMPS. O pacote de simulações está instalado e paralelizado no cluster computacional do grupo de pesquisa, Bordin Lab, onde todas as simulações utilizadas para essa Tese de Doutorado foram realizadas. O cluster computacional é composto por duas workstation com 24 núcleos de processadores *Intel i9* cada.

4.4 Análise dos Dados

Nessa seção iremos discutir os métodos de análise abordados nesse trabalho. Trabalharemos com a análise estrutural, com ênfase nas fases encontradas para dois sistemas,

um monomérico e um dimérico, mas ambos interagindo segundo o potencial CA, além da análise de propriedades dinâmicas, como a obtenção do coeficiente de auto-difusão. Portanto, iremos discutir como calcular a função de distribuição radial, a entropia de excesso, o parâmetro de ordem orientacional, o coeficiente de auto-difusão e, consequentemente, os padrões de difração para ambos os sistemas usando o pacote de análises Freud (RAMASUBRAMANI et al., 2020), distribuído gratuitamente na internet e todo escrito na linguagem de programação *Python*.

4.4.1 Compressibilidade Isotérmica

No *ensemble* isotérmico-isobárico NpT , mantemos fixos o número de partículas N , a pressão sobre o sistema p e a temperatura T . Portanto, nessas condições, tanto o volume da caixa de simulação, quanto a energia do sistema irão flutuar (SCOTT; ALLEN; TILDESLEY, 1991). Logo, mudanças estruturais, sensíveis às flutuações do volume da caixa, podem ser mapeadas através do cálculo dessa flutuação. Nesse sentido, uma quantidade que mede essa flutuação é a compressibilidade isotérmica K_T , calculada através de

$$K_T = \frac{1}{k_B T} \frac{1}{V} \langle \delta V^2 \rangle_{NpT}, \quad (4.16)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura do sistema e V é o volume da caixa. Essa quantidade foi calculada para cada isoterma, e para ambos os sistemas monomérico e dimérico.

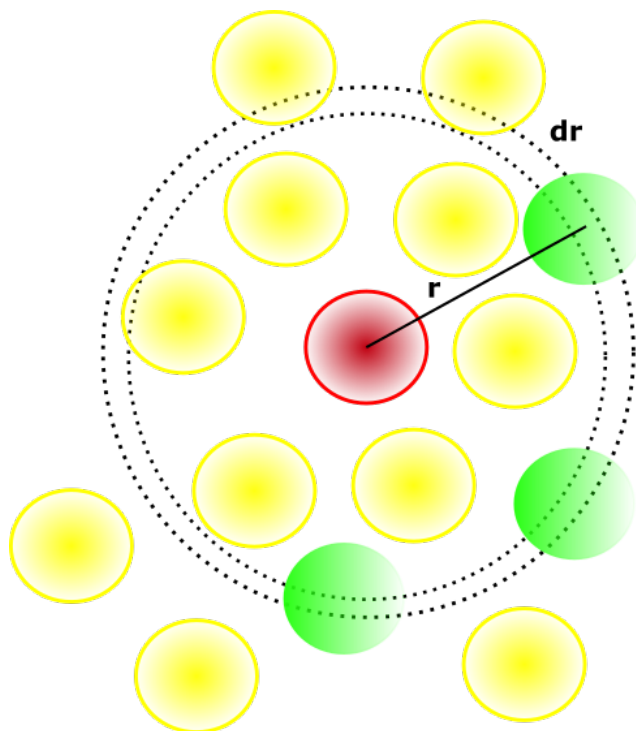
4.4.2 Função de Distribuição Radial

Para analisar a estrutura de uma simulação de MD, utilizam-se funções de distribuições atômicas (ALLEN; TILDESLEY, 2017). Dentre elas, a mais comum é a função de distribuição radial $g(r)$, dada por

$$g(r_{ij}) = \frac{1}{\rho} \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{r}_j + \mathbf{r}_i) \right\rangle, \quad (4.17)$$

onde r_{ij} é a distância entre o átomo i e o átomo j , ρ é a densidade do sistema, N é o número de partículas contidas no sistema, e δ é delta de Dirac. A $g(r)$ fornece informações a respeito da probabilidade de se encontrar um par de moléculas a uma distância r em relação a uma probabilidade esperada para um sistema de mesma densidade, mas completamente randômico (ALLEN; TILDESLEY, 2017). Então, essa função nos informa se o sistema encontra-se em fase sólida, líquida ou gasosa, dependendo da organização molecular a curtas e longas distâncias dadas pelo comportamento do gráfico dessa função (GOODSTEIN, 2014).

Figura 17 – Ilustração esquemática de como calcular a $g(r)$. A partícula vermelha é a partícula de referência, sobre a qual um algoritmo irá computar as partículas da vizinhança em uma casca a uma distância r e $r + dr$.



Fonte: O autor (2023).

Como computar a $g(r)$ está ilustrado na figura 17. Basicamente, medimos a probabilidade de se encontrar uma partícula a uma distância r longe de uma partícula tomada como referência relativa a uma distribuição de gás ideal. O algoritmo para calcular esta função envolve a determinação de quantas partículas são encontradas dentro da região esférica pontilhada a uma distância r e $r + dr$ longe da partícula de referência (vermelho). Olhando para a figura, a partícula vermelha no centro é a partícula de referência, e a partícula verde dentro da casca será contabilizada no cálculo, produzindo histogramas com pares, que serão normalizados em relação ao caso de um gás ideal.

4.4.3 Entropia de Excesso

A estratégia comumente difundida para se analisar a estrutura nas simulações de MD é de fato usar a $g(r)$. Entretanto, a entropia de excesso demonstrou ser uma aliada quando se busca olhar para anomalias encontradas nos sistemas, já que a entropia de excesso é uma medida termodinâmica para anomalias (KROTT; BORDIN; BARBOSA, 2015).

Na Mecânica Estatística, o termo excesso vem da contribuição das interações entre as partículas na energia livre, se comparadas ao caso de uma configuração de gás ideal (HANSEN; MCDONALD, 2006). Portanto, a entropia de excesso é a diferença entre

a entropia de um sistema real e a entropia de um gás ideal, a mesma temperatura e densidade, $s^{ex} = s - s^{ig}$, onde a entropia de gás ideal $s^{ig} = -\ln \rho + c(T)$ é dada em termos do logaritmo da densidade e de uma constante, dependente da temperatura, $c(T)$. Nesse sentido, para um fluido normal, a entropia de excesso decresce em função da densidade a temperatura constante (ERRINGTON; TRUSKETT; MITTAL, 2006).

Para computar essa quantidade física, usamos a aproximação de pares (DZUGUTOV, 1996; KROTT; BORDIN; BARBOSA, 2015; ERRINGTON; TRUSKETT; MITTAL, 2006), dada por

$$s_2 = -2\pi\rho \int \{g(r) \ln[g(r)] - [g(r) - 1]\} r^2 dr \quad (4.18)$$

onde $g(r)$ é a função de distribuição radial. A definição acima foi originalmente introduzida por Nettleton *et al.* (1958), como uma expressão da entropia de par no *ensemble* grande canônico. Mais adiante, essa restrição foi derrubada por Baranyai *et al.* (1989) ao declararem que a expressão é invariante sobre os diversos *ensembles*.

Além da análise da entropia de excesso, utilizamos o cumulante dela para analisar a ordenação translacional a longas distâncias (KLUMOV; KHRAPAK, 2020), usando a $g(r)$ como base, assim temos

$$C_{s_2}(R) = -\pi \int_0^R [g(r_{ij}) \ln(g(r_{ij})) - g(r_{ij}) + 1] r_{ij} dr_{ij}. \quad (4.19)$$

onde r_{ij} é a distância dos pares de partículas i e j e R é o limite de integração do espaço onde estamos avaliando $|C_{s_2}|$. Nessa distância, para fases fluidas e amorfas, temos que o cumulante irá convergir, enquanto que para fases sólidas bem organizadas, o cumulante irá divergir.

4.4.4 Parâmetro de Ordem Orientacional

Outra forma de análise estrutural é olhar para o parâmetro de ordem orientacional Ψ_l , dado por

$$\Psi_l = \frac{1}{N} \sum_{m=1}^N \psi_l(r_m), \quad (4.20)$$

onde

$$\psi_l(r_m) = \frac{1}{n_N} \sum_{n=1}^{n_N} e^{li\theta_{mn}} \quad (4.21)$$

é o parâmetro de ordem orientacional local. A soma sobre n é sobre todos o vizinhos da partícula m , tomados através da construção de Voronoi (PRESTIPINO; SAIJA; GIAQUINTA, 2011; PRESTIPINO; SAIJA; GIAQUINTA, 2012). θ_{mn} é o ângulo entre um eixo fixado e a ligação entre a partícula m e a partícula vizinha n . Para uma rede triangular, toma-se $l = 6$, então, quando $|\Psi_6| \rightarrow 1.0$, implica que o sistema encontra-se em uma rede triangular perfeita. Além disso, como é comum encontrar fases *stripes* em sistemas que interagem segundo o potencial CA (FOMIN; TSIOK; RYZHOV, 2019), iremos usar

também $l = 2$ como propõe Hurley *et al* (1992). Além disso, iremos utilizar Ψ_l na função de auto-correlação orientacional, dada por

$$g_l(r) = \rho^{-2} \left\langle \sum'_{i,j} \delta^3(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}) \delta^3(\mathbf{r}_j - \mathbf{R}') \Psi_l(\mathbf{r}_i) \Psi_l^*(\mathbf{r}_j) \right\rangle, \quad (4.22)$$

onde a linha ' no somatório exclui $i = j$ e $r = |\mathbf{R} - \mathbf{R}'|$. A utilização dessa função se faz necessária na análise de transições de fase, assim como, quando se quer analisar orientação a curtas e longas distâncias no sistema em duas dimensões. Já que estamos analisando a compressão de sistemas ao longo de isothermas, é interessante, também, avaliar as transições entre fase *stripes* a medida que aumentamos a pressão. Portanto, pode-se fazer isso através da análise da susceptibilidade isotérmica do parâmetro de ordem orientacional χ_{Ψ_2} , dado por

$$\chi_{\Psi_2} = \frac{1}{k_B} \left(\frac{\partial \Psi_2}{\partial p} \right). \quad (4.23)$$

Tanto o cálculo de Ψ_l quanto o cálculo de g_l foram feitos através da biblioteca de códigos em *Python* batizada de Freud (RAMASUBRAMANI *et al.*, 2020), que fornece um conjunto simples, flexível e poderoso de ferramentas para analisar trajetórias obtidas a partir de simulações de MD ou simulações de Monte Carlo. Além de calcular parâmetros de ordem orientacional, é possível usar o Freud para calcular funções de distribuição radial, funções de correlação, e clusters, bem como métodos originais de análise incluindo potenciais de força média e torque (PMFTs) e correspondência de ambiente local.

4.4.5 Deslocamento Quadrático Médio e o Coeficiente de Auto-Difusão

Auto-difusão é um processo pelo qual um perfil de concentração inicialmente não uniforme, como por exemplo uma gota de tinta na água, é suavizado na ausência de fluxo. Tal fenômeno é causado pelo movimento molecular das partículas no fluido (FRENKEL; SMIT, 2001). Para analisar a dinâmica das partículas em uma simulação de MD, deve-se utilizar o deslocamento quadrático médio (MSD), que é uma função do tempo, conforme fornecido por

$$\langle [\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t_0)]^2 \rangle = \langle \Delta \mathbf{r}(t)^2 \rangle, \quad (4.24)$$

onde $\mathbf{r}(t_0)$ e $\mathbf{r}(t)$ denotam a posição de uma molécula marcada em um tempo t_0 e em um tempo t , respectivamente. O deslocamento quadrático médio (MSD) está relacionado ao coeficiente de difusão, D , pela relação de Einstein (EINSTEIN *et al.*, 1905),

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle \Delta \mathbf{r}(t)^2 \rangle}{4t}. \quad (4.25)$$

Esta relação foi inicialmente derivada por Einstein (1905). Enquanto o coeficiente de auto-difusão D é uma propriedade macroscópica do sistema, $\langle \Delta \mathbf{r}(t)^2 \rangle$ possui uma interpretação microscópica: é a distância média ao quadrado pela qual as moléculas se moveram durante

um intervalo de tempo t (FRENKEL; SMIT, 2001). Portanto, isso fornece um método para calcular D em simulações computacionais. Para cada instante passado na simulação, é necessário medir a distância percorrida pelas partículas e plotar o deslocamento quadrático médio dessas distâncias em função do tempo. Para sistemas sólidos, esperamos que $D \rightarrow 0$, ou a inclinação do MSD $\rightarrow 0$ quando $t \rightarrow \infty$.

4.4.6 Padrões de Difração

Assim como utilizamos o Freud para calcular o parâmetro de ordem orientacional, é conveniente para a análise estrutural a computação de padrões de difração. A geração das imagens de difração de raios-X pelo Freud representa a dispersão da radiação incidente e é útil para identificar a simetria translacional e/ou rotacional presente no sistema. Para isso, o pacote calcula o fator de estrutura $S(\mathbf{k})$ para um plano com vetor de onda \mathbf{k} ortogonal ao eixo de visualização. Logo, é como se estivéssemos olhando, para baixo do eixo z , o plano xy . O fator de estrutura, então, é calculado através da relação

$$S(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k)} \right\rangle, \quad (4.26)$$

onde \mathbf{k} é o vetor de onda, \mathbf{R}_j e \mathbf{R}_k são as posições dos átomos j e k , respectivamente. Os pontos gerados são usados em uma convolução com uma função gaussiana com amplitude σ dada pelo usuário. Essa convolução, então, é feita como uma multiplicação no espaço de Fourier gerando assim a imagem de difração. O método implementado na biblioteca Freud para geração dessa imagem tem como semente os métodos de Jones *et al* (2017), onde descrevem um modo de se calcular a dispersão de raios-X e comparar com resultados experimentais.

5 DETALHES E *SCRIPT* DE SIMULAÇÃO

“Ciência é a poesia da realidade.”

(Tradução livre, Richard Dawkins, Podcast *The Poetry of Reality*)

Nesse capítulo iremos descrever os aspectos técnicos das simulações de MD utilizadas para esse trabalho, como a utilização de unidades reduzidas, descrever a interação de CA, demonstrar o diagrama de fase para o sistema monomérico e as isotermas que nos interessam analisar para o sistema monomérico, como também o dimérico, descrever as geometrias moleculares, além de demonstrar os detalhes e os *scripts* da simulação de MD.

5.1 Unidades Reduzidas

Em simulações de MD, é conveniente a utilização de unidades reduzidas, isto é, escrever propriedades, tais como a densidade, a pressão, a temperatura, entre outras, em termos dessas unidades reduzidas (FRENKEL; SMIT, 2001). Por exemplo, podemos escrever a densidade em unidades reduzidas, como

$$\rho^* \equiv \rho\sigma^3, \quad (5.1)$$

para o tempo,

$$t^* \equiv t \underbrace{\left(\frac{\epsilon}{m\sigma^2} \right)^{1/2}}_{\tau} \equiv t\tau, \quad (5.2)$$

para a temperatura,

$$T^* \equiv T \frac{k_B}{\epsilon}, \quad (5.3)$$

para a pressão,

$$p^* \equiv \frac{p\sigma^3}{\epsilon}. \quad (5.4)$$

Esse procedimento facilita, por exemplo, a execução de simulações de MD, já que lidar com constantes muito pequenas, como a constante de Boltzmann, ao mesmo tempo com unidades muito grandes, pode levar a erros matemáticos. Além desse fato, temos uma motivação maior para tratar sistemas em unidades reduzidas, que é o fato de permitir múltiplas combinações de densidade ρ , temperatura T e parâmetros de Lennard-Jones, como a profundidade do potencial ϵ e o diâmetro da partícula σ , que correspondem

ao mesmo estado termodinâmico (FRENKEL; SMIT, 2001). Portanto, trabalhar com simulações de Argônio líquido a temperatura 60 K e densidade 840 kg/m³, é o mesmo que trabalhar com Xenônio a temperatura 112 K e densidade 1617 kg/m³. Em unidades reduzidas, ambos os casos correspondem ao estado com densidade $\rho^* = 0.5$ e temperatura $T^* = 0.5$, conferindo ao método uma dada universalidade. Desta forma, a partir daqui, iremos omitir * nas propriedades calculadas sem perda de qualquer generalidade.

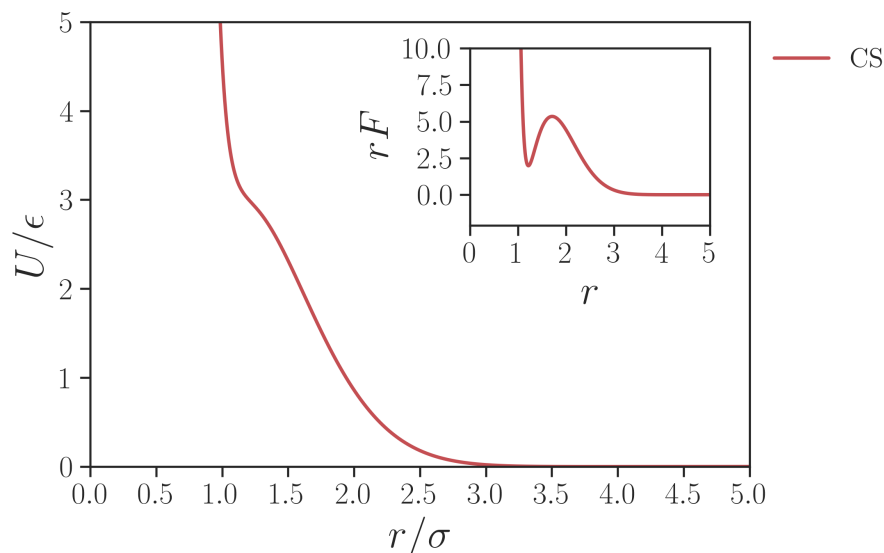
5.2 Interação de caroço-amolecido

Neste trabalho, fizemos uso de um modelo de interação conhecido como interação de caroço-amolecido, dada pela relação

$$U_{CS}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + u_0 \exp \left[- \frac{1}{c_0^2} \left(\frac{r - r_0}{\sigma} \right)^2 \right], \quad (5.5)$$

que se baseia em uma composição do tradicional potencial de Lennard-Jones (VERLET, 1967) com um potencial gaussiano centrado no termo r_0 , com profundidade u_0 e amplitude c_0 . Fazendo $u_0 = 5\epsilon$, $c_0^2 = 1.0$ e $r_0/\sigma = 0.7$ (BORDIN; BARBOSA, 2018; Barros De Oliveira et al., 2006; De Oliveira et al., 2006), esse potencial adquire um caráter de rampa e está ilustrado na figura 18. Tal modelo de interação é conhecido como interação de caroço-

Figura 18 – Potencial CA usado nesse trabalho e a força de interação em função da escala de comprimento.



Fonte: O autor (2022).

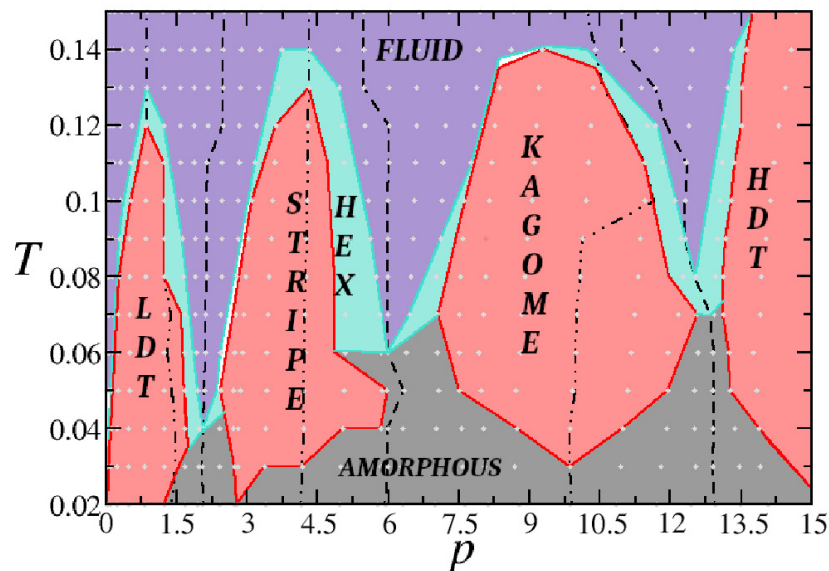
amolecido, pois ele possui duas escalas, uma em $r = 2\sigma$, e outra em $r = 1.2\sigma$. A primeira está relacionada com o núcleo duro, e a segunda está relacionada com a casca suave. Logo, quando duas partículas que interagem segundo esse modelo de interação formam seus pares, elas podem se aproximar suavemente através da segunda escala, entretanto nunca

colapsam devido a repulsão forte dada pelo caroço duro. Isto está ilustrado no *Inset* da figura 18, onde vemos que a força derivada desse potencial tem um mínimo local em $r = 1.2\sigma$. Nesse trabalho, utilizamos como raio de corte para essa interação, $r_c = 3.5\sigma$, com o objetivo de facilitar a computação das forças de interação entre as moléculas presentes na simulação.

5.3 O diagrama de fase

Em relação ao sistema monomérico, em um artigo recentemente publicado por Cardoso *et al.* (2021), tal sistema coloidal foi investigado através de simulações de MD no *ensemble NVT*. Um dos resultados importantes desse trabalho foi o diagrama de fases pT que está ilustrado na figura 19. Nota-se que esse sistema coloidal apresenta uma riqueza de estruturas. Foram observadas fases, como por exemplo, uma triangular de baixa densidade (LDT), uma fase stripes, fases hexáticas (HEX), uma fase Kagome, uma fase triangular de alta densidade (HDT) e a temperaturas baixas, uma fase amorfa. Através

Figura 19 – Diagrama de fases p versus T para o sistema monomérico.



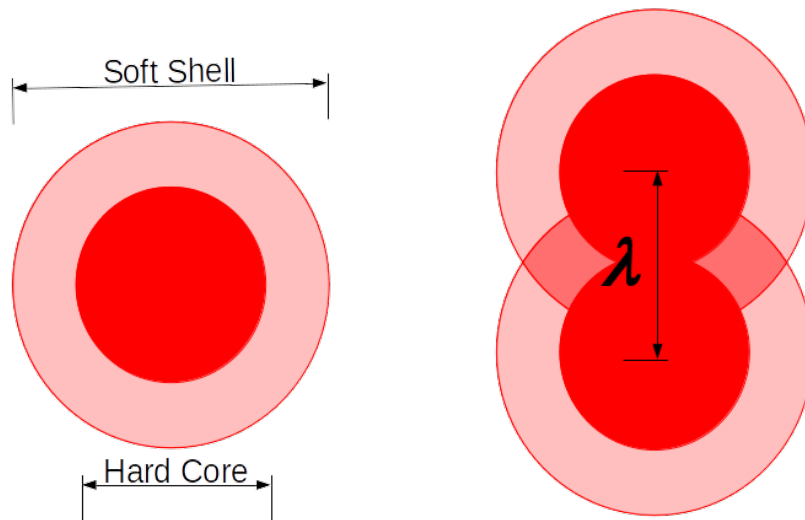
Fonte: Extraído de Cardoso *et al.* (2021).

deste trabalho de doutorado, queremos dar um passo a mais, e analisar segundo algumas isotermas desse sistema, $T = 0.01$ e $T = 0.10$, como ficam estas estruturas encontradas para o caso monomérico, assim como para o caso de um sistema molecular constituído por dímeros com distância intramolecular fixa, ou seja, partículas anisotrópicas. Desta forma, visamos contemplar os efeitos anisotrópicos sobre o diagrama de fases.

5.3.1 Moléculas

Neste trabalho, investigamos um sistema monomérico modelado pelo potencial de interação dado pela equação (5.5), como também um sistema dimérico com distância intramolecular λ fixa. Ambas as moléculas estão ilustradas na figura 20. Fizemos uso de ambos os tipos de coloides, pois um dos objetivos deste trabalho é investigar a influência da anisotropia sobre o diagrama de fases ilustrado na figura 19. Como vimos, para um sistema coloidal monomérico, o sistema apresentou uma riqueza de estruturas, por exemplo, foram observados em um artigo recente (CARDOSO et al., 2021), uma fase LDT, *stripe*, hexática, Kagome, amorfa e HDT. Nesse sentido, estamos interessados em observar se algumas dessas fases ainda serão preservadas, ou se irão mudar, à medida que aumentamos o parâmetro λ , devido a efeitos de anisotropia. Em nossas simulações, usamos $\lambda = 0.25\sigma$, 0.50σ , 0.60σ e 1.00σ .

Figura 20 – Ilustração das moléculas utilizadas nesse trabalho, com a molécula monomérica à esquerda e a molécula dimérica com distância intramolecular λ à direita.



Fonte: O autor (2023).

5.4 Detalhes da Simulação

As simulações de MD realizadas para esse trabalho foram feitas no *ensemble* isotérmico-isobárico (NpT), como descrito na seção 4.2.3, com número total de partículas $N = 2000$. Como visto na seção anterior, além do sistema monomérico, temos um sistema dimérico com separação intramolecular $\lambda = 0.25\sigma$, 0.50σ , 0.60σ e 1.00σ . Essa separação foi mantida fixa através do algoritmo SHAKE (RYCKAERT; CICCOTTI; BERENDSEN, 1977), que tem como objetivo permitir simulações de MD de moléculas com graus de

liberdade interna. Tanto a temperatura, quanto a pressão, foram mantidas constantes através de um termostato e um barostato de Nose-Hoover, com parâmetros de acoplamento $Q_T = 0.1$ e $Q_p = 1000$, respectivamente, em unidades reduzidas. Estamos, também, interessados no diagrama de fase a temperatura baixa para o sistema dimérico com $\lambda = 0.50\sigma$, onde iremos analisar as propriedades de estrutura e dinâmicas para curvas de compressão de $p = 0.5$ a $p = 15.0$ com isotermas variando de $T = 0.01$ a $T = 0.20$.

As moléculas foram randomicamente introduzidas na caixa de simulação para um caso diluído, com densidade $\rho = N/A_0 = 0.01$, onde $A_0 = L_0 \times L_0$ é a área da caixa inicial. Em seguida, fizemos 8×10^6 passos para equilíbrio do sistema, seguidos por 1×10^7 passos para produção de resultados, com médias e trajetórias tiradas a cada 1×10^4 passos. O incremento de passo utilizado foi $\delta t = 0.001$. Para garantir que a temperatura e a pressão fossem mantidas constantes, tomamos a média dessas quantidades ao longo das simulações, assim como avaliamos as energias cinéticas e potenciais dos sistemas para nos certificarmos que estes atingiram o equilíbrio termodinâmico. Como ambas as energias não variaram drasticamente ao longo do tempo, apenas oscilando em torno de um mesmo valor, consideramos que o sistema atingiu o equilíbrio (BORDIN; BARBOSA, 2018).

A densidade molecular ρ durante uma simulação foi definida como $\rho = N/\langle A_m \rangle$, onde $\langle A_m \rangle$ é a média da área da caixa da simulação, já que simulações no NpT o tamanho da caixa varia com o objetivo de fixar p . Duas isotermas foram analisadas $T = 0.01$ e $T = 0.10$, para ambos os sistemas monomérico e dimérico, com pressões variando de $p = 0.05$ até $p = 15.0$.

5.5 Script

Nessa seção vamos ilustrar o *script* de simulação para realizar simulações de MD através do LAMMPS. Com o objetivo de manter uma organização, iremos dividir o código em blocos e explicar cada bloco. Em relação à figura 21, temos os parâmetros iniciais para que o LAMMPS inicie a simulação. Nas linhas de 1 a 6, temos o comando para setar as unidades reduzidas, a dimensionalidade do sistema, o tipo de partícula que o pacote irá simular, as condições de contorno periódicas e o critério para criação de listas de partículas vizinhas para otimização do cálculo das forças de interação durante a simulação, respectivamente. No intervalo das linhas 8 e 14, temos a leitura da configuração inicial, o comando para garantir que o LAMMPS irá simular o sistema em duas dimensões, a indexação das massas dos tipos moleculares e a indexação do grupo de moléculas do tipo 1 como dímeros.

Em relação à figura 22, temos, das linhas 1 a 5, a indexação dos potenciais de interação seguidos pelo comando de minimização de energia, realizado com o objetivo de tirar sobreposições moleculares, além do comando de reinício da contagem do tempo de

Figura 21 – Bloco do script que contém as informações técnicas do código de simulação.

```
1 units      lj
2 dimension  2
3 atom_style molecular
4 boundary   p p p
5 neighbor   0.5 bin
6 neigh_modify every 2 delay 10 check yes
7
8 read_data  lammmps_temp_0.01_press_0.5_input.data
9
10 fix 2d all enforce2d
11
12 mass * 1.0
13
14 group dimer type 1
```

Fonte: O autor (2023).

simulação. Em seguida, das linhas 7 a 16, temos os comandos de indexação do tipo de *ensemble* utilizado (no nosso caso NpT) e da escolha de propriedades a calcular a cada passo de simulação para ser salvo em um arquivo de saída. No nosso caso, calculamos a pressão, a temperatura e as energias cinética e potenciais. Além disso, temos o comando para iniciar a simulação e executar 8×10^6 passos para atingir o equilíbrio termodinâmico.

Para o caso das moléculas diméricas, em relação ao campo de forças, temos uma alteração já que usamos o algoritmo SHAKE para fixar a distância intramolecular λ . Logo, temos na figura 23, que a indexação do potencial CA é seguido pela introdução de uma ligação linear harmônica e uma ligação angular harmônica por causa da molécula dimérica (linhas 5 a 9). Além disso, temos o comando do SHAKE (linha 13) logo após a minimização.

Finalmente nas últimas linhas de código das figuras 22 e 23, temos o final do *script* de simulação, o qual é igual para ambos os casos monoméricos e diméricos, onde temos a indexação do comando de registro da trajetória a cada 1×10^4 passos de simulação e o comando para simular 1×10^7 passos de simulação. Este com o objetivo de gerar trajetória pós-equilíbrio e, assim, podermos processá-las para cálculo de propriedades de interesse via pós-processamento.

Figura 22 – Campo de forças e tipo de *ensemble* para o caso monomérico.

```
1 pair_style hybrid/overlay lj/cut 3.5 gauss/cut 3.5
2 pair_coeff 1 1 lj/cut 1.0 1.0 3.5
3 pair_coeff 1 1 gauss/cut 8.862269254527579 0.7 0.7071067811865476
4
5 minimize 1e-6 1e-6 10000 100000
6
7 reset_timestep 0
8
9 timestep 0.001
10
11 fix 2 all npt temp 0.01 0.01 $(100.0*dt) iso 0.5 0.5 1000.0
12
13 thermo_style custom step temp ke pe press
14 thermo 1000
15
16 run 8000000
17
18 reset_timestep 0
19
20 dump img all xyz 10000 lammps_temp_0.01_press_0.5.snap
21
22 run 10000000
```

Fonte: O autor (2023).

Figura 23 – Campo de forças e tipo de *ensemble* para o caso dimérico.

```
1 pair_style hybrid/overlay lj/cut 3.5 gauss/cut 3.5
2 pair_coeff 1 1 lj/cut 1.0 1.0 3.5
3 pair_coeff 1 1 gauss/cut 8.862269254527579 0.7 0.7071067811865476
4
5 bond_style harmonic
6 angle_style harmonic
7 bond_coeff 1 1000 0.25
8 angle_coeff 1 30 0.0
9 special_bonds lj 0.0 1.0 1.0
10
11 minimize 1e-6 1e-6 10000 100000
12
13 fix fSHAKE dimer shake 0.000000000001 10 0 b 1 a 1
14
15 reset_timestep 0
16
17 timestep 0.001
18
19 fix 2 all npt temp 0.01 0.01 $(100.0*dt) iso 0.5 0.5 1000.0
20
21 thermo_style custom step temp ke pe press
22 thermo 1000
23
24 run 8000000
25
26 reset_timestep 0
27
28 dump img all xyz 10000 lammps_temp_0.01_press_0.5.snap
29
30 run 10000000
```

Fonte: O autor (2023).

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

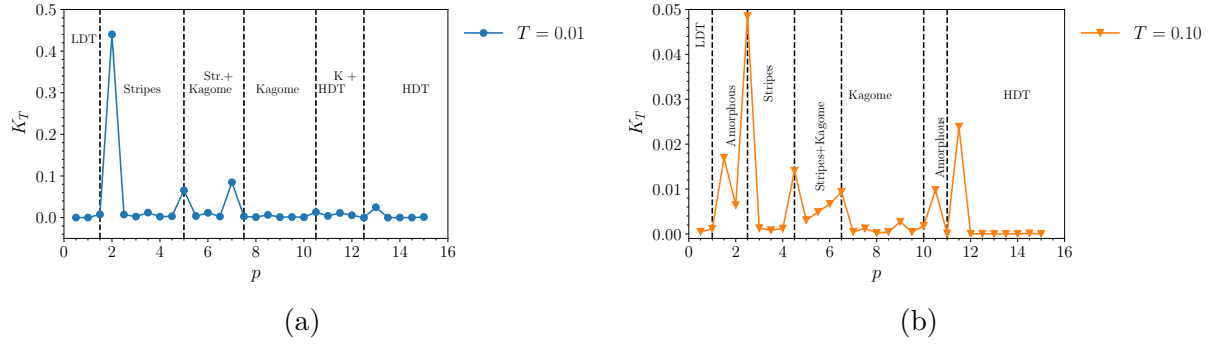
Nesse capítulo iremos apresentar os resultados das nossas simulações de MD no *ensemble* NpT para ambos os sistemas monomérico e dimérico. Portanto, iremos dividi-lo em três seções: uma para o sistema monomérico; uma segunda para as moléculas diméricas, onde iremos variar a separação intramolecular λ das mesmas; e uma terceira seção onde iremos explorar em detalhes o diagrama de fase para o caso de $\lambda = 0.50$, pois o mesmo apresentou um polimorfismo de fase *stripes*. Vale ressaltar que para as duas primeiras seções, iremos analisar a estrutura dos sistemas (monomérico e dimérico) a medida que aumentamos a pressão sobre os mesmos, ao longo de duas isothermas, uma em $T = 0.01$ e outra em $T = 0.10$. Mas, para a terceira seção, como estamos interessados no diagrama de fase a temperatura baixa, iremos analisar as propriedades de estrutura e dinâmicas para curvas de compressão de $p = 0.5$ a $p = 15.0$ com isothermas variando de $T = 0.01$ a $T = 0.20$. Todos os resultados, os quais serão apresentados e discutidos aqui foram publicados em periódicos científicos, e podem ser encontrados nas referências Nogueira e Bordin (2022, 2023).

6.1 Moléculas Monoméricas

Através de simulações de MD no *ensemble* NVT , Cardoso *et al.* (2021) analisaram o diagrama de fase para colóides esféricos e está ilustrado na figura 19. É interessante notar que a temperaturas baixas, como é o caso da isoterma $T = 0.01$, as fases sólidas possuem defeitos estruturais, ou encontram-se em fase amorfa. Enquanto, a temperaturas altas, por exemplo $T = 0.10$, as fases cristalinas demonstraram estruturas bem definidas. Por conseguinte, nesse trabalho investigaremos essas duas isothermas com simulações no *ensemble* NpT .

Uma forma interessante de se analisarem mudanças estruturais dos sistemas é através da compressibilidade isotérmica K_T . Nesse sentido, K_T está ilustrado nas figuras 24 (a), para baixa temperatura, e 24 (b), para alta temperatura. A análise de K_T nos permite mapear mudanças de estrutura através de descontinuidades e máximos em sua curva. De acordo com nossos resultados (CARDOSO *et al.*, 2021), para ambas as temperaturas, nós identificamos uma fase triangular de baixa densidade (LDT do inglês, *Low Density Triangular*) sólida a baixas pressões. Aumentando a pressão sobre o sistema, outros sólidos foram observados: uma fase *stripe*; uma fase Kagome; e uma fase triangular de alta densidade (HDT do inglês, *High Density Triangular*). As fases LDT e HDT são fases triangulares com empacotamento distintas. Para a primeira, duas partículas vizinhas são separadas por uma distância igual a segunda escala do potencial CA. Para a segunda, a

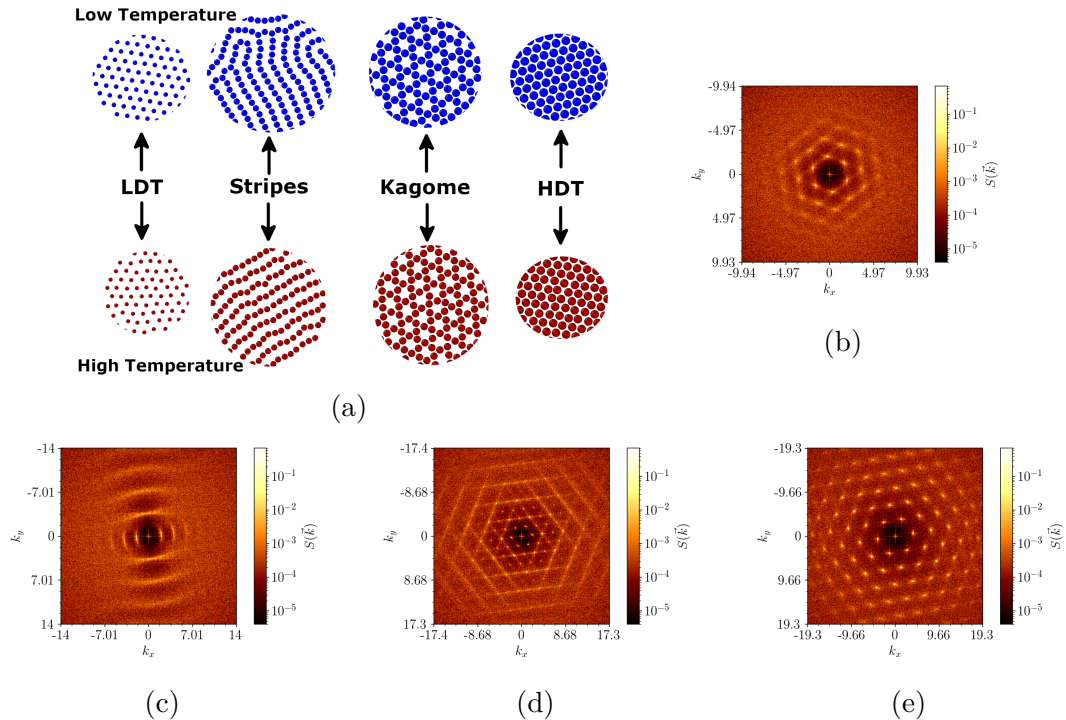
Figura 24 – Compressibilidade isotérmica K_T como função da pressão p para baixa temperatura (a) e alta temperatura (b).



Fonte: O autor (2022).

compressão é alta suficientemente a ponto dos coloides vencerem a barreira entálpica que separa as duas escalas do potencial CA, e assim, se acomodarem a uma distância igual a primeira escala. Embora similar, a forma como as fases se comportam ao longo de K_T são bem distintas: com T alto, há fases amorfas separando duas fases sólidas, enquanto a T baixo, não observamos fase amorfa, mas estruturas sólidas ou uma mistura de duas fases distintas. Como consequência, as curvas de K_T são bem distintas. Para a isoterma de baixa

Figura 25 – (a) Instantâneos de simulação para baixa (partículas azuis) e alta (partículas vermelhas) temperaturas. (b) Padrão de difração para a fase LDT - $p = 1.00$, $T = 0.10$; (c) Padrão de difração para a fase *Stripes* - $p = 4.00$, $T = 0.10$; (d) Padrão de difração para a fase Kagome - $p = 9.50$, $T = 0.10$ e (e) Padrão de difração para a fase HDT - $p = 14.00$, $T = 0.10$.

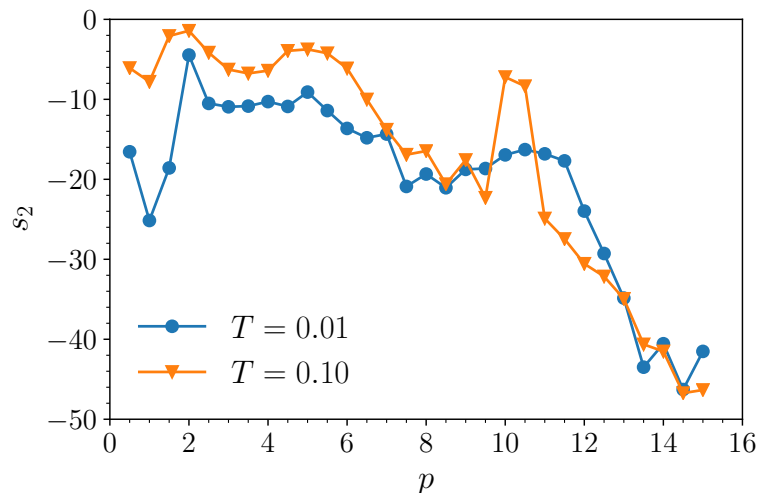


Fonte: O autor (2022).

temperatura, há uma transição de LDT para *stripes* com uma grande descontinuidade em K_T . Por outro lado, a $T = 0.10$, há uma fase amorfa localizada entre ambas as fases LDT e *stripes*.

Para ilustrar as fases distintas, ilustramos nas figura 25 (a) os instantâneos da simulação dessas fases observadas para ambas as isotermas com valores distintos de pressão. Além disso, os padrões de difração para as fases correspondentes estão ilustrados nas figuras 25 de (b) até (e). Os instantâneos, a temperatura alta, demonstram que as cadeias da fase *stripes* são alinhadas, enquanto que para temperatura baixa elas adotam uma conformação mais contorcida. Isso está relacionado a dois fatores, (i) a energia térmica, (ii) a competição entre as duas escalas, característica do potencial CA. Para atingir uma fase *stripes* alinhada, os coloides precisam se arranjar de tal forma que a distância entre dois coloides na mesma cadeia *stripes* seja igual a primeira escala, e a distância entre cadeias ser igual a segunda escala. Esse alinhamento tem um custo energético, ou uma penalidade entálpica, associado ao movimento da segunda escala para a primeira escala, e a contribuição entrópica, dada pela alta temperatura, permite aos coloides superarem a rampa (penalidade entálpica) que separa ambas as escalas, permitindo o alinhamento, assim, das cadeias da fase *stripes*. A medida que aumentamos a pressão, a fase *stripes* começa a dobrar. Nesse novo arranjo, os coloides, primeiro, assumem uma fase intermediária, uma mistura de *stripes* com Kagome, antes de mudar para uma rede propriamente Kagome. Comprimindo ainda mais o sistema, há uma mudança de uma fase Kagome para HDT, mas novamente intermediado por uma fase amorfa para o caso de alta temperatura.

Figura 26 – Entropia de excesso s_2 como função da pressão p para ambas as isotermas.

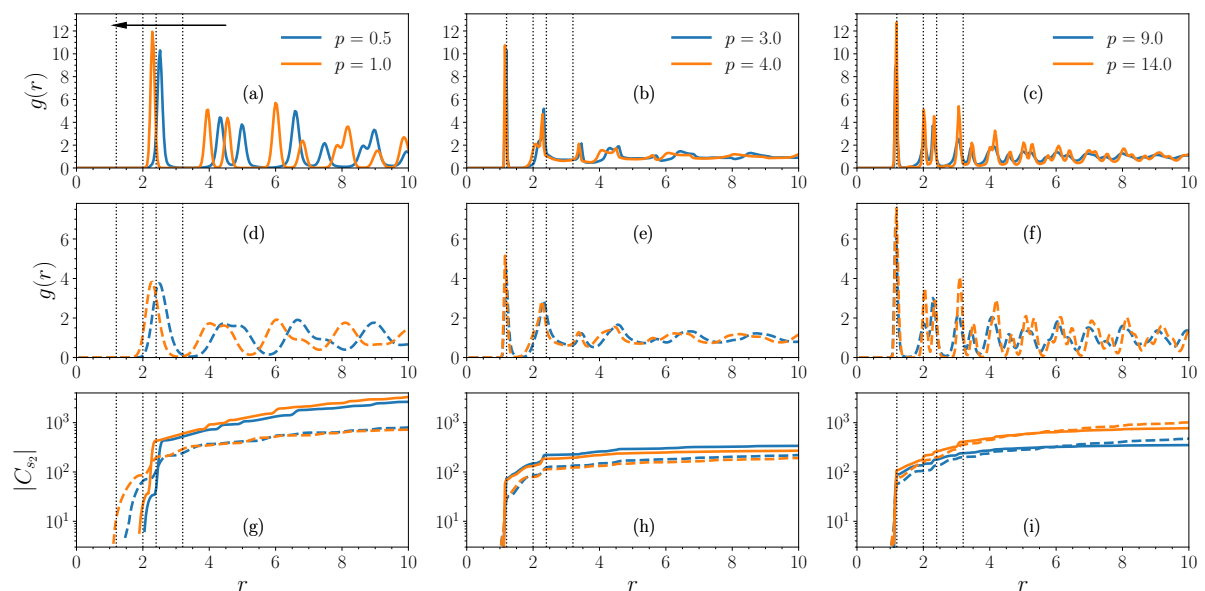


Fonte: O autor (2022).

É comum se observar anomalias conhecidas como tipo água quando se modelam coloides com o potencial CA (Barros De Oliveira et al., 2006; ERRINGTON; DEBENEDETTI, 2001; BORDIN, 2016). Tal anomalia é caracterizada pelo aumento da desordem a

medida que a densidade ou a pressão aumentam, o que vai de encontro ao que se espera, ou seja, um aumento da ordenação estrutural a medida que a pressão aumenta. Para fluidos constituídos por um componente molecular apenas, a anomalia é caracterizada pelo aumento da entropia de excesso, equação. (4.18) (ERRINGTON; DEBENEDETTI, 2001; SHARMA; CHAKRABORTY; CHAKRAVARTY, 2006; LASCARIS et al., 2010), a medida que a densidade do sistema aumenta. Para sistemas bidimensionais, foi observado um comportamento anômalo similar, mas associado com o sistema indo de uma fase sólida bem estruturada para uma fase amorfa a medida que a densidade aumenta (BORDIN; BARBOSA, 2018; CARDOSO et al., 2021). Nesse trabalho observamos a existência de máximos e mínimos em s_2 para ambas as isotermas a medida que aumentamos a pressão, como ilustrado na figura 26, correspondendo a transições de estruturas ordenadas a desordenadas, também observadas nas curvas de K_T (ver novamente a figura 24). A primeira transição de LDT para fase *stripes* é observada através do aumento em s_2 em $p = 2.00$, assim como uma transição de *stripes* para Kagome, e finalmente uma transição de Kagome para HDT. Mais ordenação significa um s_2 menor. Portanto, a altas pressões, a compressão induzida sobre as partículas as levam a se empacotar a distâncias mais próximas umas das outras, e esse efeito de empacotamento é observado pela diminuição de s_2 .

Figura 27 – (a), (b) e (c) são a função de distribuição radial $g(r)$ para o sistema monomérico a baixa temperatura. (d), (e) e (f) são a $g(r)$ a alta temperatura. (g), (h) e (i) são o cumulante da entropia de excesso $|C_{s_2}|$ para ambas baixa (linhas sólidas) e alta (linhas pontilhadas) temperaturas. As linhas verticais pontilhadas, da esquerda para a direita, são r_1 , r_2 , $2r_1$ e $r_1 + r_2$.



Fonte: O autor (2022).

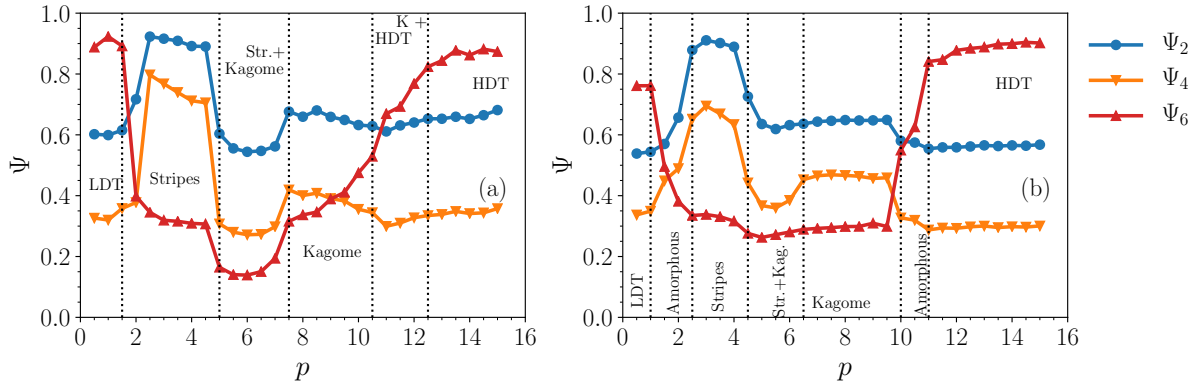
Como o cálculo da entropia de excesso utiliza a função de distribuição radial $g(r)$, podemos usar essa função para compreender a ordenação translacional das estruturas encontradas em nossas simulações. Da mesma forma, a ordenação de longo alcance

translacional pode ser explorada através do cálculo do cumulante da entropia de excesso $|C_{s_2}|$ (VILASECA; FRANZESE, 2010; MARQUES; HERNANDES; BORDIN, 2021). Este baseia-se em somar, a medida que se varre a distância, o valor de s_2 para cada r . Ambas essas quantidades nos permitem compreender o papel das duas escalas na estrutura dos coloides, como demonstramos na figura 27 para fases distintas: $p = 0.5$ e $p = 1.0$ para a fase LDT; $p = 3.0$ e $p = 4.0$ para a fase *stripes*, $p = 9.0$ para a fase Kagome e $p = 14.0$ para a fase HDT. Nessa figura as linhas pontilhadas verticais são as escalas do potencial CA, r_1 , r_2 , $2r_1$ e $r_1 + r_2$, da esquerda para a direita. Como se pode observar, para baixas pressões, as partículas tendem a empacotar com distância mínima maior que a segunda escala r_2 . A medida que aumentamos a pressão, os coloides ganham energia suficiente para superar a penalidade entálpica dada pela rampa no potencial CA e atingem distâncias igual a primeira escala r_1 , onde há um ombro atrativo (ver figura 18). Esse movimento na ocupação está indicado pela seta. A diminuição da ocupação na segunda escala, juntamente com o aparecimento da ocupação na primeira escala coincide com a transição LDT para *stripes*, como demonstrada na figura 27(a) e (b) para baixa temperatura. De forma correlata, a medida que o sistema muda de *stripes* para Kagome ou HDT, figura 27(c), o pico na segunda escala aumenta de forma a superar o pico em $2r_1$. Portanto, pode-se observar como as diferentes escalas, e suas respectivas distâncias, estão diretamente relacionadas com a ordenação translacional.

Aquecendo o sistema, a mesma mudança de uma ordenação de longo alcance (maior que r_2) para uma ordenação de curto alcance foi observada, como é demonstrado pelas figuras 27 (d) até (f). Como esperado, as gaussianas que compõem as $g(r)$ a $T = 0.10$ na fase LDT têm alturas menores e larguras maiores, devido ao aumento da contribuição entrópica a energia livre. A localização dos picos coincidem com $T = 0.01$, como pode ser observado se comparar ambas as figuras 27 (a) e (d). Esse comportamento é refletido no $|C_{s_2}|$, demonstrado na figura 27 (g) para $T = 0.01$ (linhas sólidas) e $T = 0.10$ (linhas pontilhadas), para a fase HDT. Observamos que o sistema aquecido tem contribuições na entropia de excesso a curtas distâncias, se comparados com o caso a temperatura baixa. Essa é uma consequência do aumento da contribuição entrópica dada pelo efeito de maior temperatura na energia livre: os coloides com energia cinética podem superar a rampa entre as escalas r_1 e r_2 do potencial CA. Levando assim a uma fase amorfa observada entre as fases HDT e *stripes* (CARDOSO et al., 2021), por exemplo.

Na região da fase *stripes*, o ganho de entropia permite a superação da barreira entálpica (rampa) de tal forma que a estrutura *stripes* enrolada, encontrada a temperatura baixa, torna-se alinhada a temperatura alta. A transição enrolada para alinhada afeta a ordenação de longo alcance, como pode ser observado na figura 27 (h), para baixa temperatura as curvas colapsam, enquanto para $T = 0.10$ $|C_{s_2}|$, elas divergem, indicando uma ordenação de longo alcance associada com o efeito de alinhamento. De forma similar, o efeito energético do aumento de temperatura permite uma maior vibração das fases

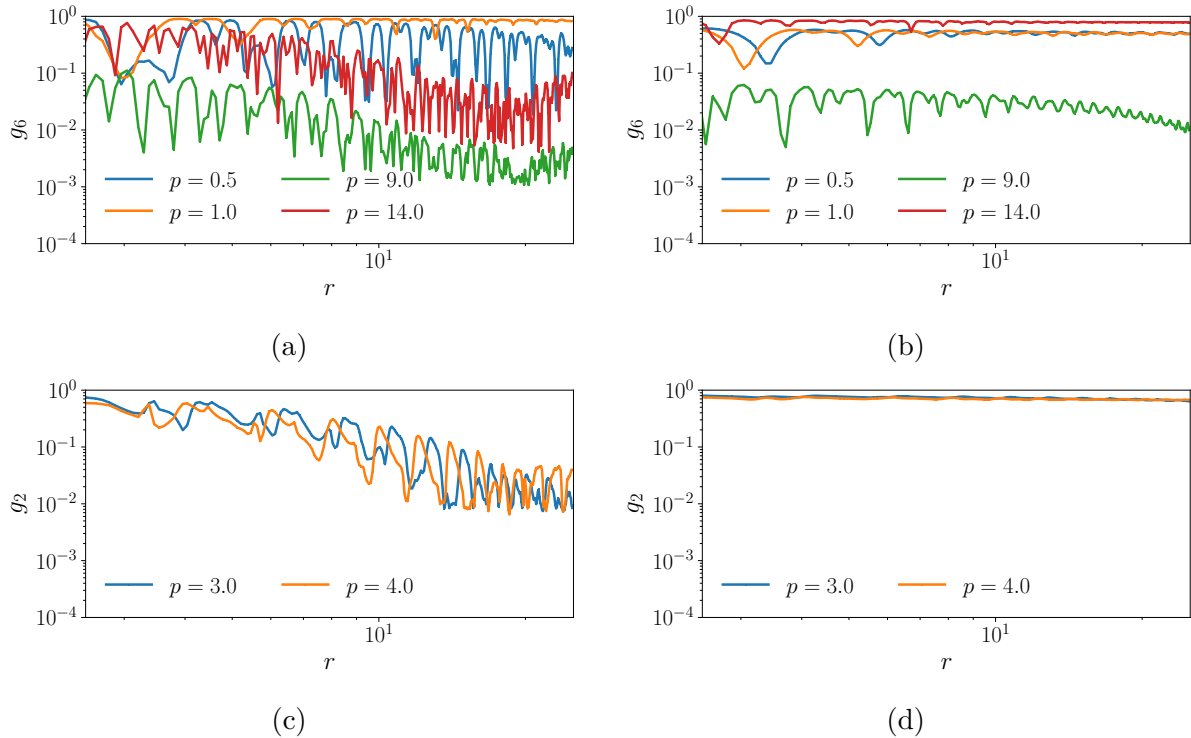
Figura 28 – Ψ_2 , Ψ_4 e Ψ_6 como função da pressão p para baixa (a) temperatura e alta (b) temperatura.



Fonte: O autor (2022).

Kagome e HDT, e assim mudar a posição dos coloides permitindo a redução de defeitos de estrutura. Como consequência, temos que o cumulante da entropia de excesso para essas fases, ilustrado na figura 27 (i), converge para $T = 0.01$ e diverge para $T = 0.10$.

Figura 29 – (a) e (b) são os parâmetros de correlação orientacional g_6 para baixa e alta temperatura, respectivamente. (c) e (d) são os parâmetros de correlação orientacional g_2 para baixa e alta temperatura, respectivamente.



Fonte: O autor (2022).

As mudanças representadas pela ordenação translacional, também podem ser observadas através da ordenação orientacional. Na figuras 28 (a) e (b), ilustramos os parâmetros de ordem orientacional Ψ_6 , Ψ_4 e Ψ_2 para as isotermas $T = 0.01$ e $T =$

0.10, respectivamente. As linhas verticais pontilhadas indicam a separação entre as fases identificadas. As LDT e HDT têm um valor alto de Ψ_6 , enquanto a fase *stripes* está bem delimitada pela região onde Ψ_2 se aproxima de 1.0, indicando o alinhamento dos colóides, e Ψ_4 é maior que Ψ_6 . Por outro lado o parâmetro de correlação orientacional g_6 , ilustrado na figura 29 (a) para $T = 0.01$, demonstra a perda da correlação a longas distâncias, se compararmos as fases LDT e HDT. Como foi observado através do parâmetro translacional dado por $|C_{s_2}|$. Quando o sistema é aquecido (ver figura 29 (b)), o efeito energético do aumento de temperatura permite uma maior vibração, e assim mudar a posição dos colóides permitindo a redução de defeitos de estrutura, e portanto uma correlação a longas distâncias, como observado em g_6 .

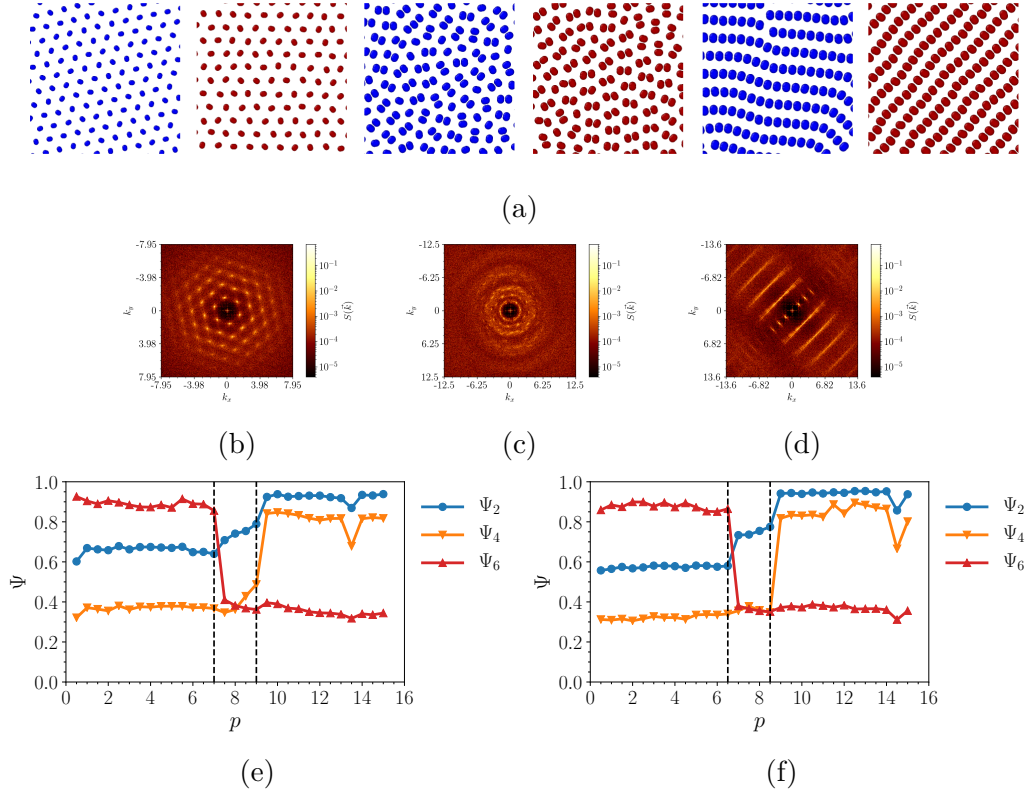
Em relação as fases *stripes*, ilustramos g_2 nas figuras 29 (c) e (d) para $T = 0.01$ e $T = 0.10$, respectivamente. Pode-se observar através do parâmetro de correlação orientacional g_2 , o efeito do ganho de entropia ao aquecer o sistema. Como vimos, há uma transição de *stripes* enroladas para *stripes* alinhadas a temperatura alta. Novamente, devido a superação da barreira entálpica dada pelo ganho de entropia, esse alinhamento pode ser observado quando comparamos a figura 29 (c) com a figura 29 (d), de forma que se pode observar para baixa temperatura, uma perda de correlação a curtas e longas distâncias, enquanto que para alta temperatura observamos uma correlação em ambas as distâncias, configurando, assim, um alinhamento das cadeias *stripes*. Portanto, vemos que ordenação translacional e orientacional estão relacionadas com as escalas características do potencial CA. Na próxima seção, iremos analisar como a anisotropia afeta os padrões de estrutura de moléculas diméricas, com separação intramolecular λ variável.

6.2 Moléculas Diméricas

Para explorar os efeitos da anisotropia sobre os padrões de estrutura de sistemas contendo moléculas diméricas, consideramos quatro sistemas: desde moléculas com pouca sobreposição $\lambda = 0.25$ (ver figura 20), até o caso de nenhuma sobreposição $\lambda = 1.00$, com dois valores de λ intermediários, $\lambda = 0.50$ e $\lambda = 0.60$, respectivamente. As simulações foram realizadas aumentando a pressão até $p = 15.0$ e ao longo de duas isotermas $T = 0.01$ e $T = 0.10$, como realizado para o caso de moléculas monoméricas.

Nossos resultados indicam que a separação intramolecular $\lambda < 1.0$ favorece a fase *stripes*. De fato, controlar a anisotropia, isto é, controlar λ , permite controlar como os colóides vão se arranjar ao longo de uma cadeia *stripes*. Por exemplo, para o caso de menor separação, $\lambda = 0.25$, a baixas pressões, o sistema encontra-se em fase LDT. Então, ao comprimir mais os colóides, eles se agregam em cluster compostos por moléculas lado a lado. A medida que p cresce, a agregação aumenta, até um limiar de percolação onde um padrão de *stripes* lado a lado é observado (SSS do inglês, *Side by Side Stripes*) - os

Figura 30 – (a) Instantâneos para os dímeros com $\lambda = 0.25$, demonstrando as fases: LDT, cluster, SSSs. Esferas azuis representam a temperatura baixa, enquanto as esferas vermelhas a temperatura alta. (b) Padrão de difração da fase HDT, $p = 0.50$ e $T = 0.10$; (c) padrão de difração da fase de cluster, $p = 8.50$ e $T = 0.10$; (d) padrão de difração da fase SSSs, $p = 11.50$ e $T = 0.10$. (e) e (f) São os parâmetros de ordem orientacional Ψ_l do centro de massa dos coloides para baixa e alta temperatura, respectivamente.

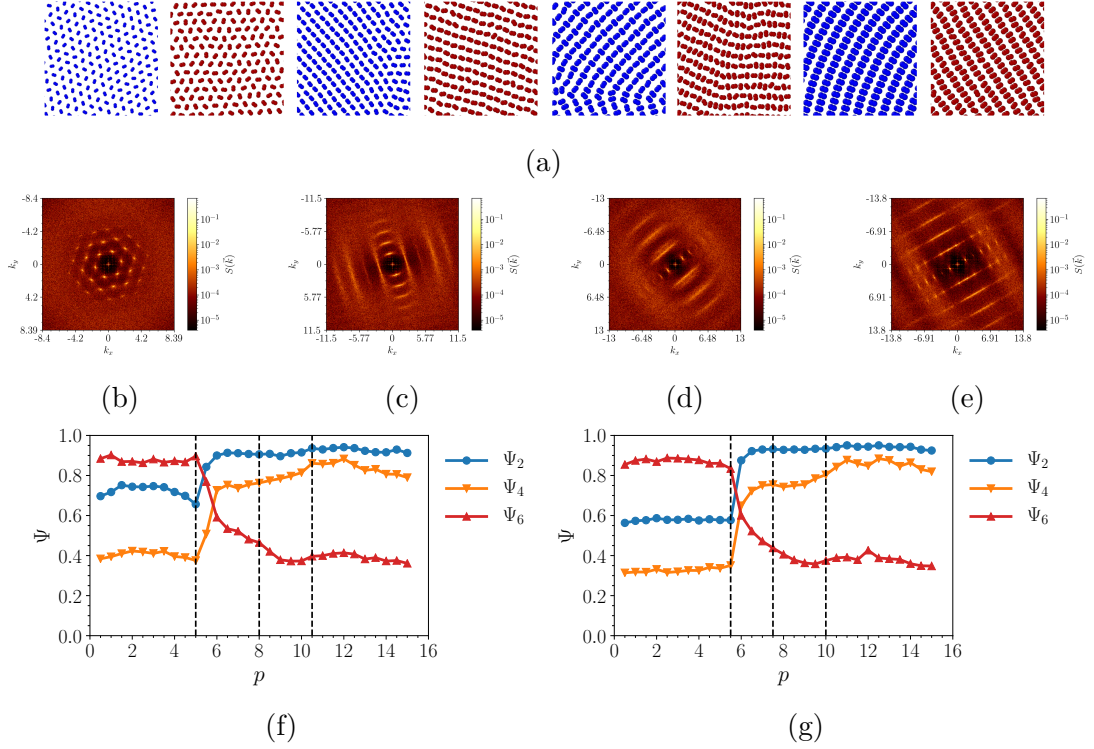


Fonte: O autor (2022).

instantâneos para cada uma das fases está ilustrado na figura 30 (a) para baixa temperatura (partículas azuis) e para alta temperatura (partículas vermelhas), além dos padrões de raios-X correspondentes para $T = 0.10$ de (b) a (d). Como o próprio nome já diz, na fase SSS, as moléculas se ordenam lado a lado. Verificamos isso através do parâmetro de ordem orientacional Ψ_l ilustrado na figura 30 (e) e (f). Em relação a fase LDT, seu Ψ_6 está próximo de 1.0, e em seguida observamos uma abrupta queda, indicando que os coloides estão se re-arranjando em clusters, pois Ψ_2 cresce. A ordenação da fase SSS é indicada não somente por um crescimento de Ψ_2 , mas também pelo crescimento do parâmetro de ordem orientacional quadrático Ψ_4 . Indicando assim o alinhamento das cadeias *stripes*.

A fase LDT foi observada para todas as moléculas diméricas para valores de λ menor que 1.0. Entretanto, diferentemente do caso de menor λ , para o caso de valores intermediários, temos que a medida que comprimimos o sistema, a fase LDT foi seguida por uma fase ponta a ponta *stripes* (EES do inglês, *End to End Stripes*), como ilustrado

Figura 31 – (a) Instantâneos para os dímeros com $\lambda = 0.50$, demonstrando as fases: LDT, EES, TS e SSS. Esferas azuis representam a temperatura baixa, enquanto as esferas vermelhas a temperatura alta. (b) Padrão de difração da fase HDT, $p = 1.00$ e $T = 0.10$; (c) padrão de difração da fase EES, $p = 6.50$ e $T = 0.10$; (d) padrão de difração da fase TS, $p = 9.50$ e $T = 0.10$; (e) padrão de difração da fase SSSs, $p = 13.00$ e $T = 0.10$. (f) e (g) São os parâmetros de ordem orientacional Ψ_l do centro de massa dos coloides para baixa e alta temperatura, respectivamente.

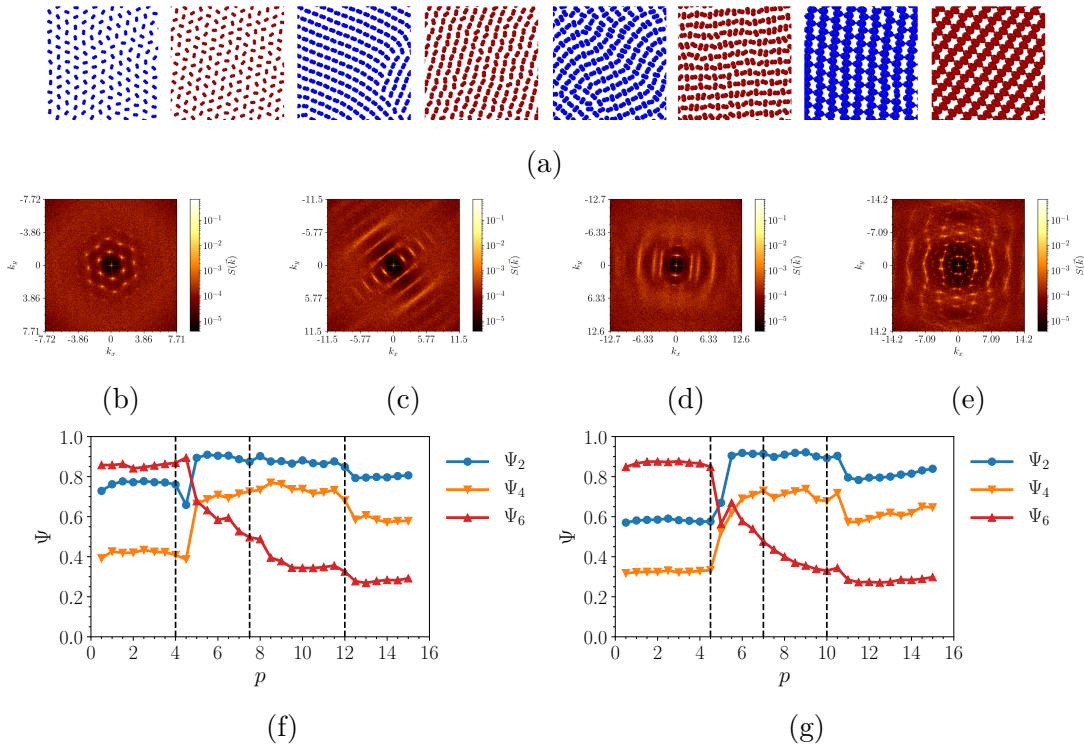


Fonte: O autor (2022).

pelos instantâneos de simulação na figura 31 (a) para $\lambda = 0.50$ e figura 32 (a) para $\lambda = 0.60$, e pelos padrões de difração correspondentes na figura 31 (b) e (c) para $\lambda = 0.50$ e nas figura 32 (b) e (c) para $\lambda = 0.60$. Devido a uma maior anisotropia, a ponta de um colóide fica em contato com a ponta do colóide adjacente. Como consequência, temos um crescimento acentuado de Ψ_2 , enquanto Ψ_6 cai na transição da fase LDT para EES, como indicado nas figuras 31 e 32 (f) e (g) para $\lambda = 0.50$ e $\lambda = 0.60$, respectivamente. A medida que aumentamos p , alguns colóides foram forçados a rotacionar de forma que a ponta de uma molécula entra em contato com o centro do dímero adjacente, criando assim uma estrutura em forma de T, que cunhamos de TS, do inglês *TStripes*, cujos instantâneos estão ilustrados nas figuras 31 (a) e 36 (a) para $\lambda = 0.50$ e $\lambda = 0.60$, respectivamente, assim como seus padrões de difração correspondentes nas figuras 31 (d) e 32 (d). A fase SSS é observada para $\lambda = 0.50$ a medida que comprimimos mais o sistema, como indicado pelo crescimento de ψ_4 nas figura 31 (f),(g) e os instantâneos e seus padrões de difração correspondentes nas figuras 31 (a) e (e). Quando comprimimos mais ainda o sistema com

$\lambda = 0.60$, esperamos o mesmo comportamento observado para $\lambda = 0.50$ de alinhamento da fase *stripes* em SSS. Entretanto, para esse λ em particular, as cadeias *stripes* se alinharam de forma distinta, como podemos observar nos instantâneos na figura 32 (a) e seu padrão de difração na figura 32 (e). Nessa fase, duas moléculas vizinhas na mesma cadeia não estão alinhadas lado a lado, mas um monômero de uma das moléculas próximo ao centro de massa da molécula vizinha, num padrão tipo dente de serra.

Figura 32 – (a) Instantâneos para os dímeros com $\lambda = 0.60$, demonstrando as fases: LDT, EES, TS e *stripes* dente de serra. Esferas azuis representam a temperatura baixa, enquanto as esferas vermelhas a temperatura alta. (b) Padrão de difração da fase HDT, $p = 0.50$ e $T = 0.10$; (c) padrão de difração da fase EES, $p = 6.50$ e $T = 0.10$; (d) padrão de difração da fase TS, $p = 9.00$ e $T = 0.10$; (e) padrão de difração da fase Stripes dente de serra, $p = 14.50$ e $T = 0.10$. (f) e (g) São os parâmetros de ordem orientacional Ψ_l do centro de massa dos coloides para baixa e alta temperatura, respectivamente.

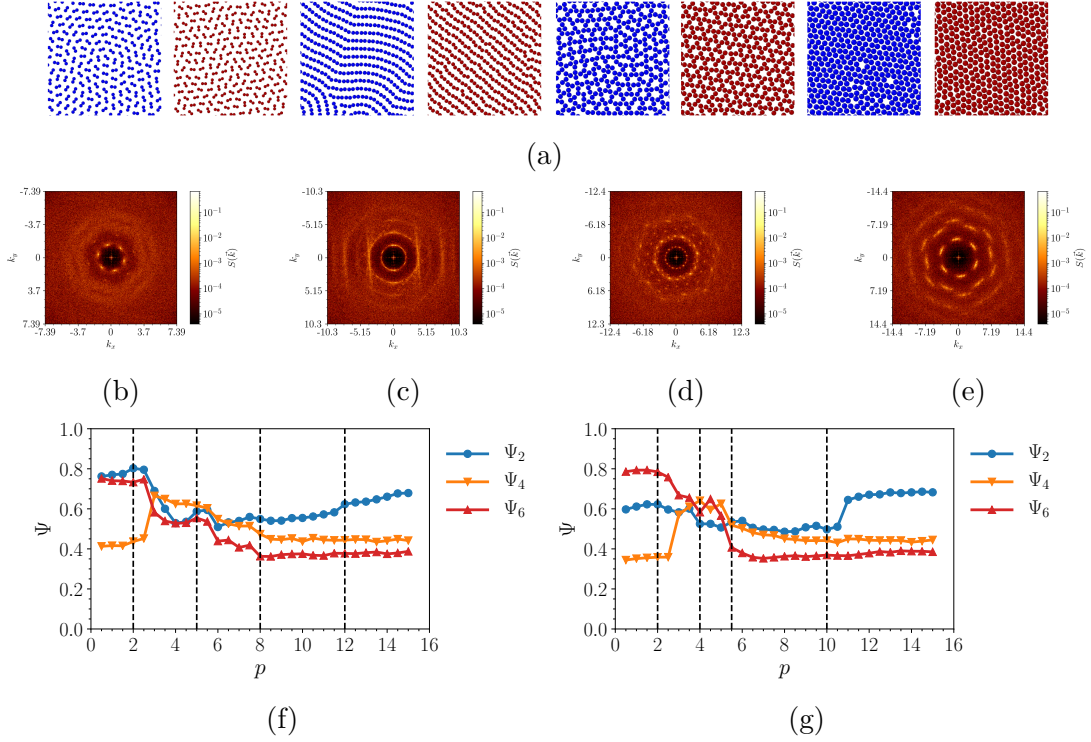


Fonte: O autor (2022).

Vimos, com isso, que para os três casos de $\lambda < 1.0$ os padrões são similares aos que observamos para o caso do sistema molecular monomérico, ou seja, encontramos as fases LDT e *stripes*, com uma particularidade a mais: pelo ajuste fino do parâmetro λ , obtivemos formas distintas da fase *stripes*. Conquanto, não observamos as fases Kagome e HDT, para essas separações intramoleculares.

O cenário muda quando a separação intramolecular é $\lambda = 1.0$. Em relação a ambas as isothermas e a pressões baixas, o sistema não apresentou nenhuma ordem de longo alcance como os dois primeiros instantâneos na figura 33 (a) indicam, apesar de uma

Figura 33 – (a) Instantâneos para os dímeros com $\lambda = 1.0$, demonstrando as fases: LDT, EES, Kagome e HDT. Esferas azuis representam a temperatura baixa, enquanto as esferas vermelhas a temperatura alta. (b) Padrão de difração da fase HDT, $p = 0.50$ e $T = 0.10$; (c) padrão de difração da fase EES, $p = 4.00$ e $T = 0.10$; (d) padrão de difração da fase Kagome, $p = 8.00$ e $T = 0.10$; (e) padrão de difração da fase HDT, $p = 14.50$ e $T = 0.10$. (f) e (g) São os parâmetros de ordem orientacional Ψ_l do centro de massa dos coloides para baixa e alta temperatura, respectivamente.



Fonte: O autor (2022).

estrutura triangular a curtas distâncias como indica o padrão de difração ilustrado na figura 33 (b). A medida que aumentamos p , uma fase EES foi observada (ver instantâneos na figura 33 (a) e padrão de difração na figura 33 (c)), de forma similar aos casos de λ menores. Entretanto, para esse caso de maior anisotropia, não encontramos outros padrões de fase *stripes* a medida que aumentamos a compressão, mas estruturas de tipo-Kagome e tipo-LDT, cujos instantâneos e padrões de difração estão ilustrados na figura 33 (d) e (e), respectivamente. Comparando essas estruturas com o caso das moléculas monoméricas (ver figura 33), pode-se notar similaridades, o que nos leva a afirmar que se aumentarmos λ até o diâmetro de um monômero, recuperamos as fases observadas para o caso do sistema monomérico. Por outro lado, a anisotropia elevada afeta as estruturas a altas pressões não permitindo que os coloides se acomodem de forma bem definida em estruturas Kagome e triangular. Isso se reflete no comportamento do parâmetro de ordem orientacional do centro de massa dos dímeros, ou seja, embora os instantâneos demonstrem uma fase HDT para ambas as temperaturas, seus respectivos Ψ_6 são menor que Ψ_2 (ver figura 33 (f)

e (g)).

Para correlacionar as escalas do potencial CA com a anisotropia dada por λ e todos esses padrões de estruturas observados, precisamos olhar para o arranjo espacial das partículas através da $g(r)$. Ilustramo-la para o caso de $\lambda = 0.25$ na figura 34 de (a) até (c) para o sistema a baixa temperatura, e de (d) a (f) para o sistema a alta temperatura, além dos respectivos cumulante da entropia de excesso $|C_{s_2}|$ de (g) a (i). Como observamos para o sistema monomérico, aqui a distribuição das partículas é governada pelas escalas do potencial. Pode-se observar o movimento das partículas da segunda para a primeira escala a medida que aumentamos a pressão sobre o sistema (indicado pela seta na figura 34 (a)). É importante salientar que a fase triangular para baixa temperatura apresentou maior ordenação de longo alcance, se comparado com o mesmo caso a alta temperatura (ver figura 34 (g)), assim como há a perda dessa organização, marcada pela diminuição da inclinação de $|C_{s_2}|$, quando aumentamos p e o sistema transita para uma fase de cluster e em seguida para a fase *stripes* (ver figura 34 (h) e (i), respectivamente).

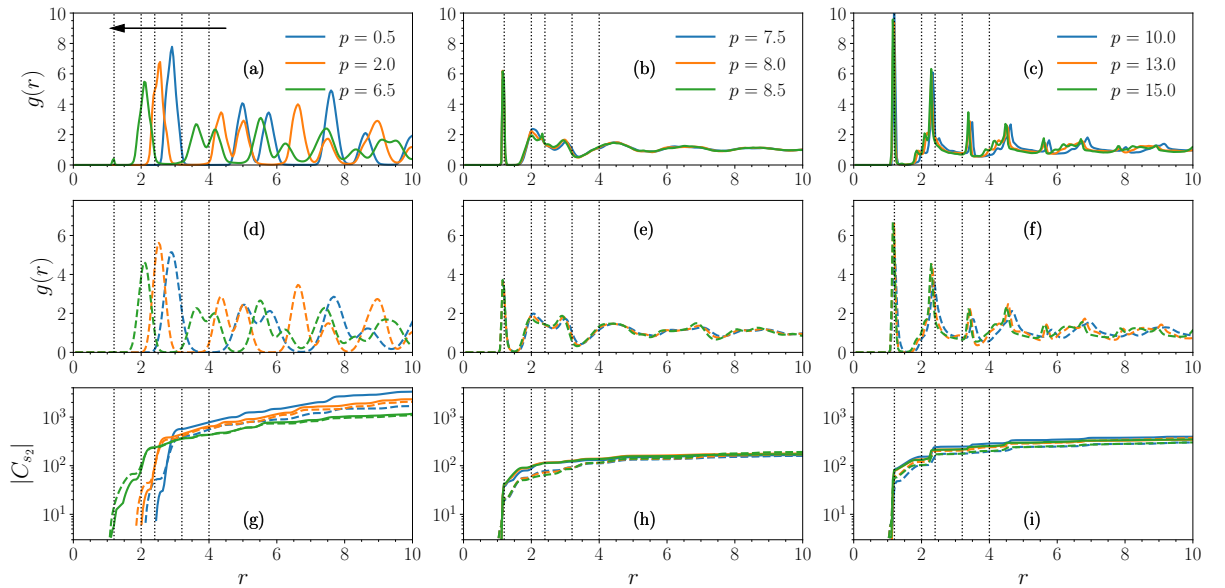
Para o valor intermediário $\lambda = 0.50$, a $g(r)$ está ilustrada na figura 35 de (a) a (c) para $T = 0.01$ e de (d) a (f) para $T = 0.10$. Assim como $|C_{s_2}|$ está ilustrado nas figuras 35 de (g) a (i). Como as estruturas identificadas são similares, a $g(r)$ também é, além de $|C_{s_2}|$ indicar uma orientação de longo alcance. Entretanto, observamos orientações distintas dos dímeros quando comparadas com $\lambda = 0.25$. Na região da fase LDT, a baixas pressões, as camadas de vizinhos movem-se de maneira similar ao caso monomérico, com coloides movendo-se em direção a primeira escala a medida que p aumenta. Mas, na região da fase *stripes*, um novo pico surge na $g(r)$, indicado pela flecha na figura 35 (b) e (c). A transição da fase EES para TStripe é marcada pelo aumento desse novo pico, enquanto que na transição TStripe para SSS esse pico diminui, além de notar-se o aumento da ocupação na primeira escala. Esse novo pico localiza-se a uma distância $r_1 + \lambda \approx 1.7$. Isso indica uma importante consideração a ser feita a despeito da anisotropia: se λ é grande o suficiente, a anisotropia, produzida pela distância intramolecular, introduz no sistema uma nova escala de competição, somando-se às escalas já pertencentes ao potencial CA.

A criação de escalas extras e a competição com as escalas usuais do potencial CA é corroborada quando setamos $\lambda = 0.60$. A $g(r)$ está ilustrada na figura 36 de (a) a (c) para baixa temperatura, de (d) a (f) para alta temperatura, e de (g) a (i) temos $|C_{s_2}|$ para ambas isotermas. Para valores baixos de p (ver (a) e (d)), temos o movimento das partículas da segunda para a primeira escala. Para valores intermediários de p (ver (b) e (e)), o pico, indicado pela seta, em $r_1 + \lambda \approx 1.8$ aumenta a medida que os coloides transitam de EES para TS. Sob maior compressão, na região das *stripes* dente de serra, mais partículas ocupam a primeira escala de forma similar ao caso anterior. Entretanto, um novo pico surge (ver seta em (c)), indicando que há monômeros no espaço entre dois coloides adjacentes, formando assim um padrão estrutural em zigue-zague. Analogamente,

um novo pico também é observado para o caso $\lambda = 1.0$ a uma distância $r_1 + \lambda \approx 2.2$, como ilustra as flechas na figura 37. Desta forma, podemos vislumbrar os efeitos de competição extras gerados pela adição de anisotropia ao sistema, formando assim mais uma escala junto às escalas típicas do potencial CA.

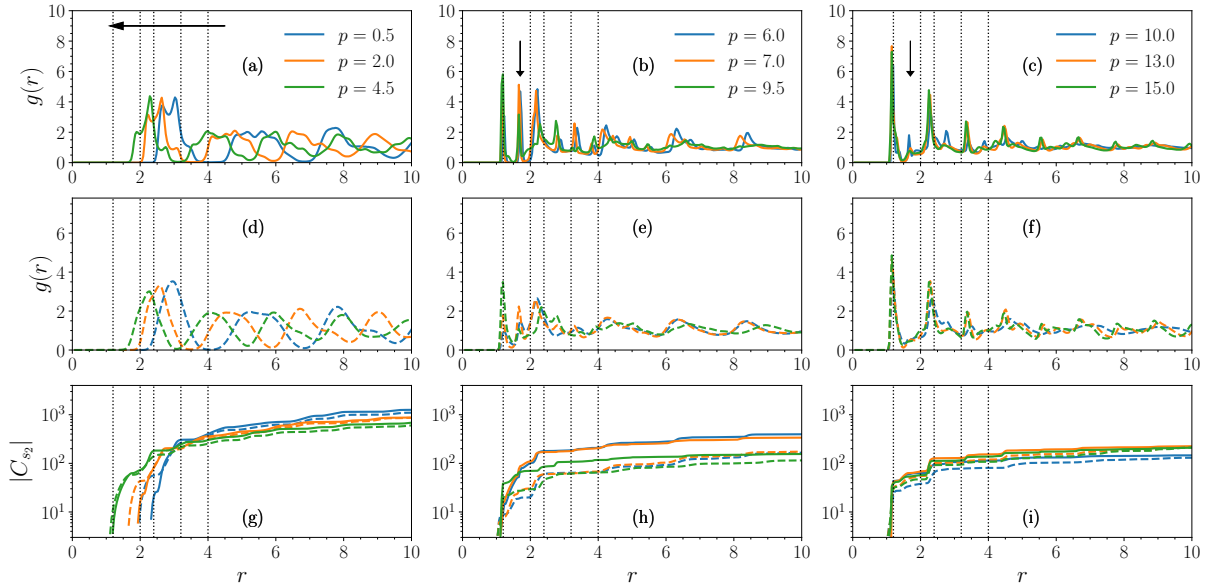
As transições estruturais desses padrões observados para o sistema dimérico podem ser observadas, também, através da entropia de excesso e da compressibilidade isotérmica. Porém, por simplicidade e coesão, reservamos o Apêndice A desse texto para apresentá-los em detalhes. Tomando os sistemas com $\lambda < 1.0$, pudemos observar através das duas isothermas analisadas uma pluralidade, ou polimorfia, de fases *stripes*, diferindo, assim, do caso monomérico. Essa polimorfia induzida pela anisotropia. Desta forma, na próxima seção selecionamos o caso de $\lambda = 0.50$ e iremos explorar o diagrama de fase desse sistema com o objetivo de se analisar a estabilidade dessa polimorfia a medida que aumentamos a temperatura.

Figura 34 – (a), (b) e (c) são a função de distribuição radial $g(r)$ para $\lambda = 0.25$ a baixa temperatura. (d), (e) e (f) são a $g(r)$ a alta temperatura. (g), (h) e (i) são o cumulante da entropia de excesso $|C_{s_2}|$ para ambas baixa (linhas sólidas) e alta (linhas tracejadas) temperaturas. Linhas verticais pontilhadas são da esquerda para a direita r_1 , r_2 , $2r_1$, $r_1 + r_2$ e $2r_2$.



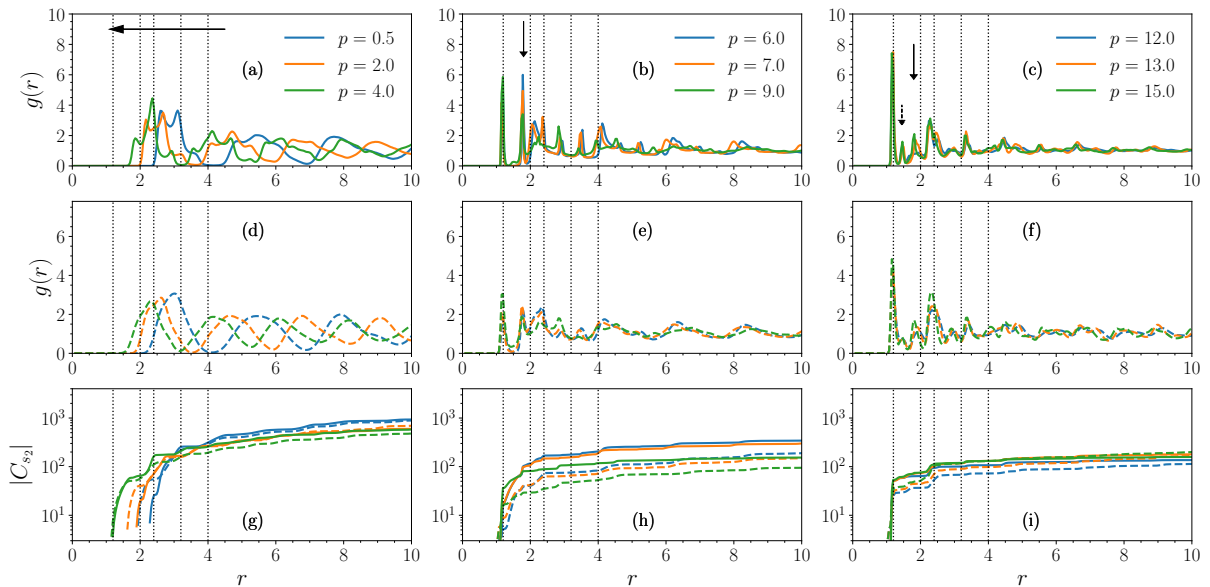
Fonte: O autor.

Figura 35 – (a), (b) e (c) são a função de distribuição radial $g(r)$ para $\lambda = 0.50$ a baixa temperatura. (d), (e) e (f) são a $g(r)$ a alta temperatura. (g), (h) e (i) são o cumulante da entropia de excesso $|C_{s_2}|$ para ambas baixa (linhas sólidas) e alta (linhas tracejadas) temperaturas. Linhas verticais pontilhadas são da esquerda para a direita $r_1, r_2, 2r_1, r_1 + r_2$ e $2r_2$.



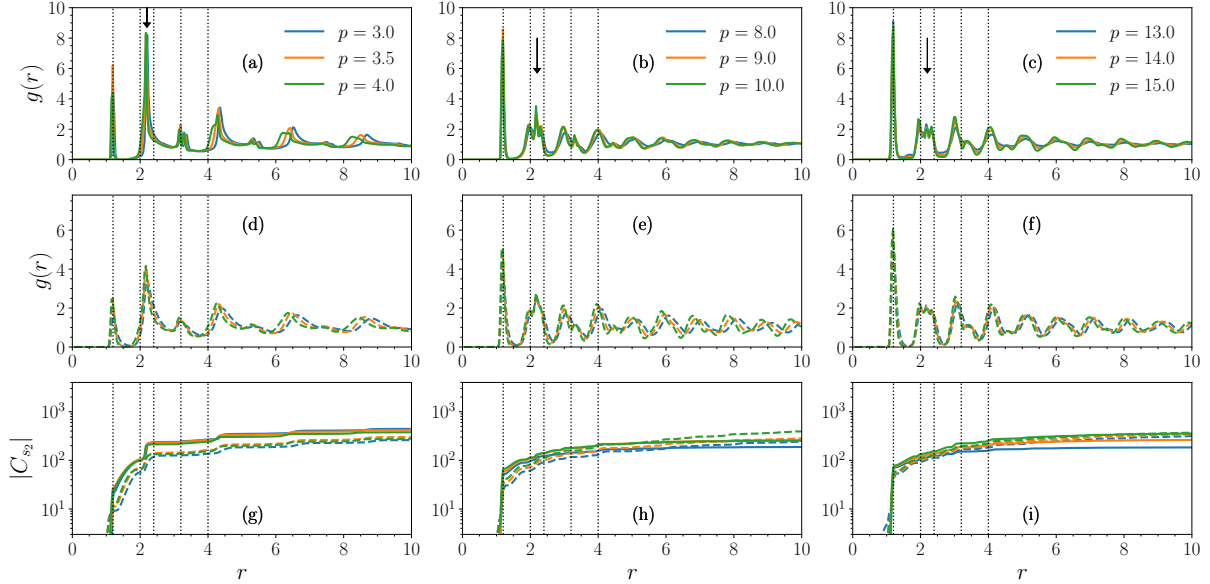
Fonte: O autor (2022).

Figura 36 – (a), (b) e (c) são a função de distribuição radial $g(r)$ para $\lambda = 0.60$ a baixa temperatura. (d), (e) e (f) são a $g(r)$ a alta temperatura. (g), (h) e (i) são o cumulante da entropia de excesso $|C_{s_2}|$ para ambas baixa (linhas sólidas) e alta (linhas tracejadas) temperaturas. Linhas verticais pontilhadas são da esquerda para a direita $r_1, r_2, 2r_1, r_1 + r_2$ e $2r_2$.



Fonte: O autor (2022).

Figura 37 – (a), (b) e (c) são a função de distribuição radial $g(r)$ para $\lambda = 1.00$ a baixa temperatura. (d), (e) e (f) são a $g(r)$ a alta temperatura. (g), (h) e (i) são o cumulante da entropia de excesso $|C_{s_2}|$ para ambas baixa (linhas sólidas) e alta (linhas tracejadas) temperaturas. Linhas verticais pontilhadas são da esquerda para a direita r_1 , r_2 , $2r_1$, $r_1 + r_2$ e $2r_2$.



Fonte: O autor (2022).

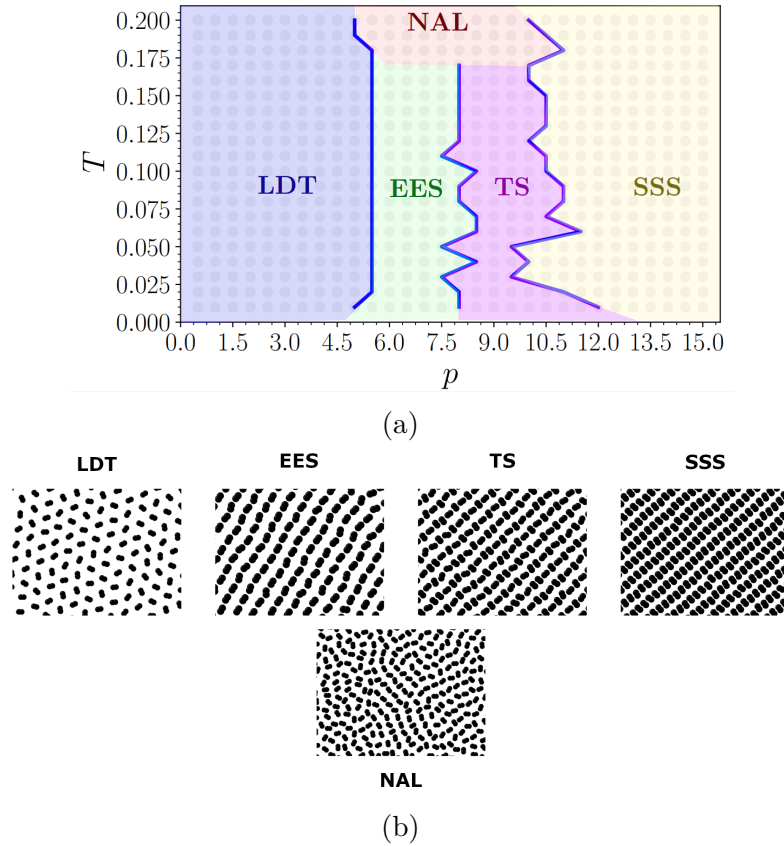
6.3 Polimorfismo e Diagrama de Fase de $\lambda = 0.50$

Como vimos, os sistemas com separação intramolecular λ intermediária apresentaram um polimorfismo de fases *stripes*, uma fase EES, TS. Desta forma, selecionamos o caso de $\lambda = 0.50$ para explorar seu diagrama de fase a temperatura baixa e avaliar a estabilidade dessas fases polimórficas. Assim, através de simulações no *ensemble* NpT analisamos curvas de compressão de $p = 0$ a $p = 15.0$ com isotermas variando de $T = 0.01$ a $T = 0.20$.

Ilustramos na figura 38 (a) o diagrama de fase pT obtido para o sistema com $\lambda = 0.5$. Quando o sistema encontra-se a baixas pressões, os dímeros organizaram-se em uma estrutura LDT. Por outro lado, sob pressões intermediárias, $p \approx 5.0$, a primeira fase *stripes*, caracterizada pela organização dos dímeros em um padrão ponta a ponta (EES). Quando aumentamos a pressão sobre o sistema, alguns colóides rotacionam e observamos o padrão TS. A medida que comprimimos, todos esses colóides rotacionam e o sistema adota uma organização lado a lado (SSS). Essas distintas estruturas podem ser observadas através dos instantâneos da simulação ilustrados na figura 38 (b).

Novamente, como fizemos tanto para o sistema monomérico quanto para o dimérico com λ variável, com o objetivo de identificar a transição entre essas diversas estruturas fizemos uso da compressibilidade isotérmica K_T . Essa análise é importante, pois mudanças de

Figura 38 – (a) Diagrama de fase pT obtido para $\lambda = 0.5$. As legendas no gráfico são as estruturas identificadas. (b) Instantâneos de cada estrutura identificada.



Fonte: O autor (2023).

estrutura podem ser mapeadas através de discontinuidades e máximos no comportamento de K_T . Esses máximos são indicados pelas linhas azuis no diagrama de fase na figura 38 (a). O comportamento dessas curvas em função da pressão p está ilustrado na figura 39 de (a) a (c) para baixa, intermediária e alta isothermas, ou seja, $T = 0.02$, $T = 0.10$ e $T = 0.18$, respectivamente. A primeira mudança estrutural está marcada pelo máximo em $p = 5.5$ para baixa temperatura e $p = 5.0$ para as temperaturas intermediária e alta. Esses máximos estão apontados pela primeira seta da esquerda para a direita na figura 39 de (a) a (c). Entretanto, estruturas distintas foram observadas antes e depois desse máximo, para os casos de temperaturas baixa e intermediária. Observamos uma transição de fase descontínua entre a fase triangular e a *stripes* de ponta a ponta, como pode ser visto pelos instantâneos na figura 38 (b), mas para o caso de alta temperatura, uma fase de fluido nemático anisotrópico (NAL do inglês, *Nematic Anisotropic Liquid*) com conformação de tipo polimérica foi observada. Quando aumentamos a pressão sobre o sistema, um segundo máximo é observado para as curvas de temperaturas baixa e intermediária, que corresponde a transição contínua entre as fases *stripes* ponta a ponta e TS (ver segunda seta na figura 39 (a) e (b)). Essa transição não foi observada para o caso de alta temperatura. Conquanto, quanto mais comprimimos o sistema, todas as isothermas apresentaram a transição para o

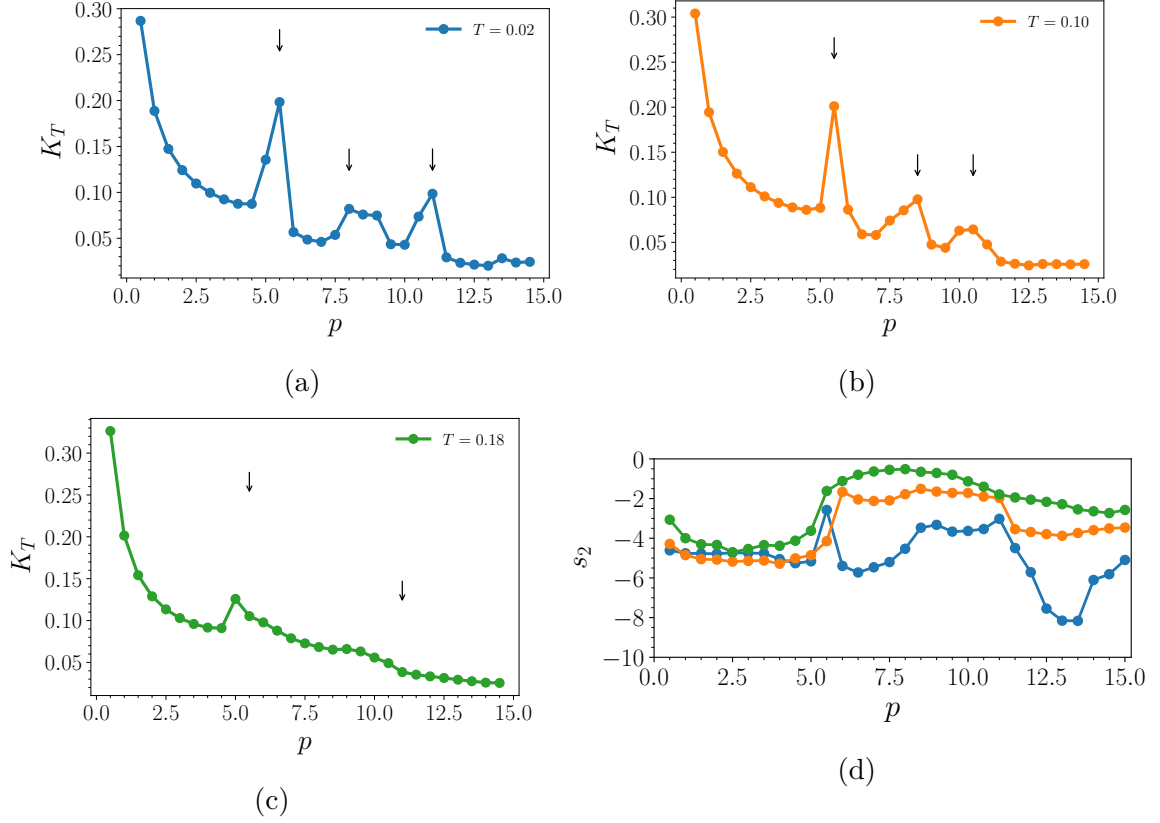
arranjo lado a lado.

As transições entre estruturas sólidas possuem distintos comportamentos nas funções de respostas termodinâmicas. A transição TS - SSS, por exemplo, é caracterizada por um máximo em K_T (ver a terceira seta na figura 39 (a) e (b)). Entretanto, para a transição NAL-SSS, ela é marcada por uma mudança suave na inclinação de K_T e está ilustrada pela segunda seta na figura 39 (c). Isso indica que a medida que comprimimos o sistema, a transição NAL-SSS acontece gradualmente com os colóides transitando de uma fase desordenada (como é o caso da fase NAL) para uma fase ordenada (como é o caso da fase SSS). Entretanto, para entendermos melhor essa transição devemos analisar outras propriedades estruturais e dinâmicas do sistema, e portanto, reservaremos essa análise para mais adiante nesse texto.

Quando estamos comprimindo um material, esperamos um aumento da ordenação do mesmo. Uma forma de se medir essa ordenação é através da entropia de excesso, dada pela equação (4.18) (LASCARIS et al., 2010; SHARMA; CHAKRABORTY; CHAKRAVARTY, 2006; ERRINGTON; TRUSKETT; MITTAL, 2006). Ela está ilustrada na figura 39 (d) para as isotermas $T = 0.02, 0.10$ e 0.18 . Para $p = 5.5$, observamos para o sistema a baixa temperatura e, $p \approx 5.0$ para temperaturas alta e intermediária, um aumento em s_2 . Esse comportamento indica que o sistema está mudando sua conformação de uma estrutura antes ordenada para uma desordenada. Como mapeado por K_T e através dos instantâneos das simulações, as moléculas estão transitando de uma estrutura LDT para EES a temperaturas baixas, e de uma estrutura LDT para NAL a temperaturas altas. Embora esse crescimento no comportamento de s_2 não seja esperado para a maioria dos materiais sob compressão, para sistemas modelados através do potencial CA tal comportamento já foi reportado para sistemas monoméricos em 3D e 2D (CARDOSO et al., 2021; BORDIN; BARBOSA, 2018; Barros De Oliveira et al., 2006). Esse fenômeno nada mais é do que a chamada anomalia estrutural caracterizada pelo aumento de s_2 a medida que se aumenta a compressão sobre um sistema.

Ainda, para a curva de baixa temperatura, podemos observar que após o primeiro máximo, s_2 decresce até voltar a crescer novamente. Embora esse segundo máximo seja mais pronunciado para $T = 0.02$ se compararmos com $T = 0.10$, o comportamento é similar, como observamos na seção anterior (NOGUEIRA; BORDIN, 2022). Esse movimento em s_2 indica que o padrão EES está se tornando cada vez mais ordenado a medida que aumentamos a pressão até o ponto em que começa a mudar a conformação com os dímeros rotacionando e formando a estrutura TS. Essa transição pode ser observada pelo pico em $p = 8.0$. Esse comportamento é observado novamente a medida que aumentamos a compressão e o sistema transita de TS para SSS para $p > 10.0$. Em relação a curva de alta temperatura, onde identificamos a fase NAL, s_2 apresenta uma tendência a diminuir, se olharmos o comportamento após o primeiro máximo a medida que aumentamos a pressão.

Figura 39 – Compressibilidade isotérmica K_T como função da pressão p para (a) $T = 0.02$, (b) $T = 0.10$, (c) $T = 0.18$ e para as mesmas isotermas em (d) ilustramos a entropia de excesso s_2 como função da pressão p . Nas figuras (a) a (c) as setas indicam, ou um máximo, ou uma descontinuidade.



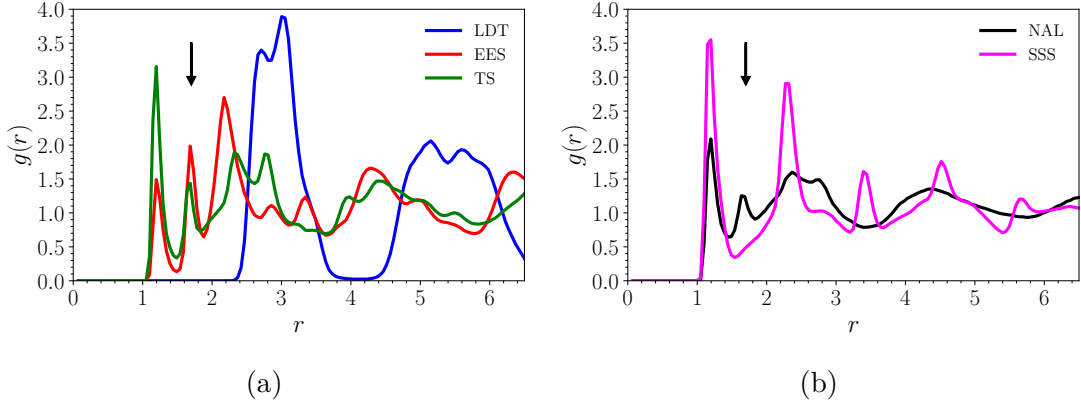
Fonte: O autor (2022).

Isso significa que o efeito de empacotamento induzido pela compressão força o sistema a se ordenar em uma estrutura SSS para $p > 10.0$.

Como é comum a sistemas modelados pelo potencial CA, o comportamento estrutural pode ser entendido através da competição induzida pela presença das duas escalas na forma do potencial de interação (Barros De Oliveira et al., 2006; JAGLA, 1999a). Nesse trabalho temos, também, mais um ingrediente: a anisotropia introduzida pela separação intramolecular λ dos dímeros, cuja existência adiciona mais uma escala de competição ao sistema (NOGUEIRA; BORDIN, 2022). Nesse sentido, a baixas pressões, a primeira camada de coordenação dos coloides CA está localizada na segunda escala. O efeito de empacotamento induzido pela compressão é, portanto, observado pelo movimento da camada de coordenação em direção a primeira escala r_1 , e isso pode ser apontado pela análise da $g(r)$. Ela está ilustrada na figura 40 (a) e (b) para todas as distintas estruturas observadas a medida que aumentamos a pressão de $p = 0.5$ até $p = 15.0$.

É importante notar que a primeira mudança estrutural que ocorre é o movimento da camada de coordenação dos coloides de escalas maiores até a primeira escala. Isso

Figura 40 – Função de distribuição radial $g(r)$ para cada estrutura identificada a medida que aumentamos a pressão, (a) para: LDT a $T = 0.02$ e $p = 0.5$; EES a $T = 0.10$ e $p = 6.5$; TS a $T = 0.10$ e $p = 9.0$, e (b) para: NAL a $T = 0.16$ e $p = 9.0$; SSS a $T = 0.16$ e $p = 14.0$. As setas em ambos os gráficos indicam a nova escala característica $r_1 + \lambda$.

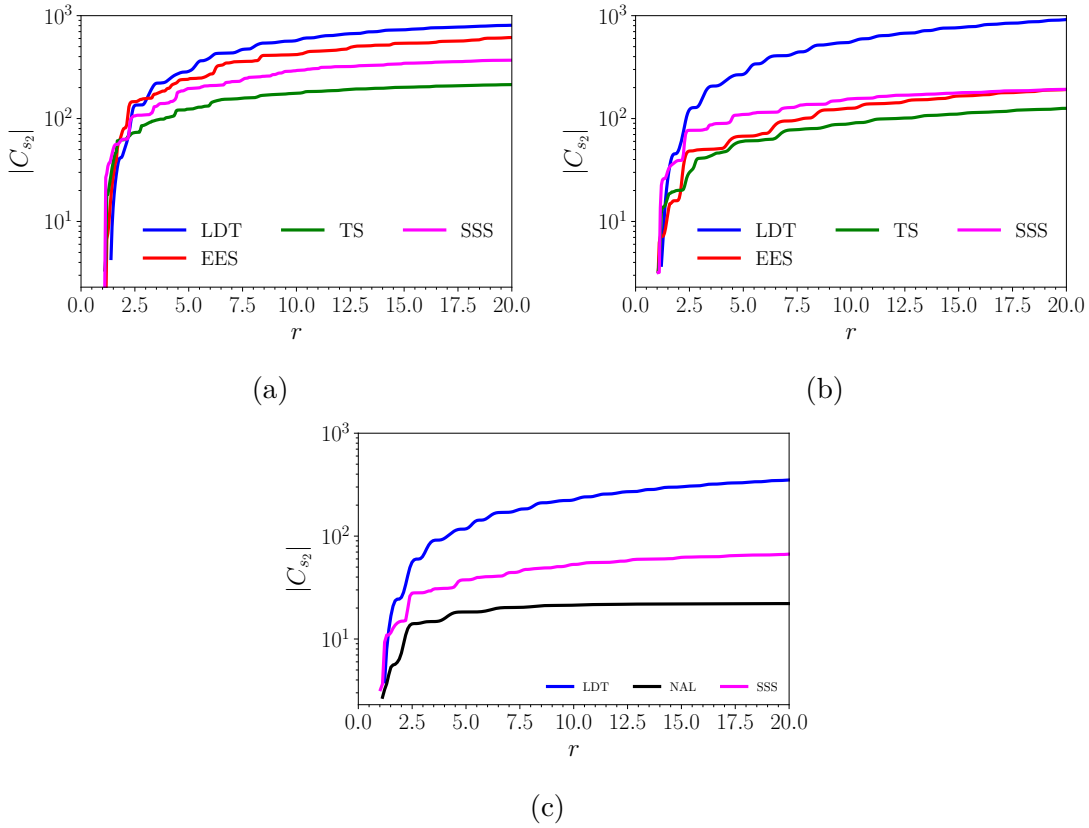


Fonte: O autor (2023).

pode ser observado quando comparamos a transição de LDT para EES e TS na figura 40 (a). De acordo com os resultados apresentados na seção anterior (NOGUEIRA; BORDIN, 2022), o parâmetro de anisotropia λ , ou a distância intramolecular, leva a uma nova escala característica a uma distância $r_1 + \lambda$. Esse ponto está indicado pelas setas na figura 40 (a) e (b). Nesse contexto, vale ressaltar a importância de como a ocupação nessa distância tem um papel fundamental nos padrões observados de *stripes*. A fase EES apresenta a maior ocupação nessa distância, que decresce sob compressão quando o sistema transita para a fase TS e desaparece na fase SSS. Isso sugere que λ pode ser usado para controlar os padrões de *stripes* observados (NOGUEIRA; BORDIN, 2022).

Quando queremos analisar a ordenação translacional de longo alcance, o fazemos através da análise do cumulante da entropia de excesso $|C_{s_2}|$ (VILASECA; FRANZESE, 2010; MARQUES; HERNANDES; BORDIN, 2021). Ilustramos na figura 41, de (a) a (c), $|C_{s_2}|$ para todas as distintas estruturas observadas e isotermas $T = 0.02$, 0.10 e 0.18 , respectivamente. Como se pode observar através das curvas azuis, a fase LDT para todas as isotermas apresenta ordenação de curto e longo alcance com $|C_{s_2}|$ crescendo até distâncias $r < 17.5$. Essa mesma ordenação de curto e longo alcance foi observada para a fase EES (curvas vermelhas) a baixas temperaturas. Entretanto, ao aquecer esse sistema até $T = 0.10$, por exemplo, essa estrutura apresentou apenas ordenação de alcance curto e intermediário (ver figura 41 (b)), pois ela atinge um plateau a distâncias $r > 15.0$. Isso está relacionado com o fato de, ao aquecer o sistema, estarmos fornecendo mais energia cinética aos colóides, permitindo, assim, uma maior relaxação, quebrando a ordenação translacional a longas distâncias. Em relação a fase TS, observamos apenas uma ordenação a distâncias intermediárias e curtas, pois $|C_{s_2}|$ atinge um plateau a longas distâncias (ver

Figura 41 – De (a) a (c) temos o cumulante da entropia de excesso $|C_{s_2}|$ para todas as distintas estruturas obtidas.

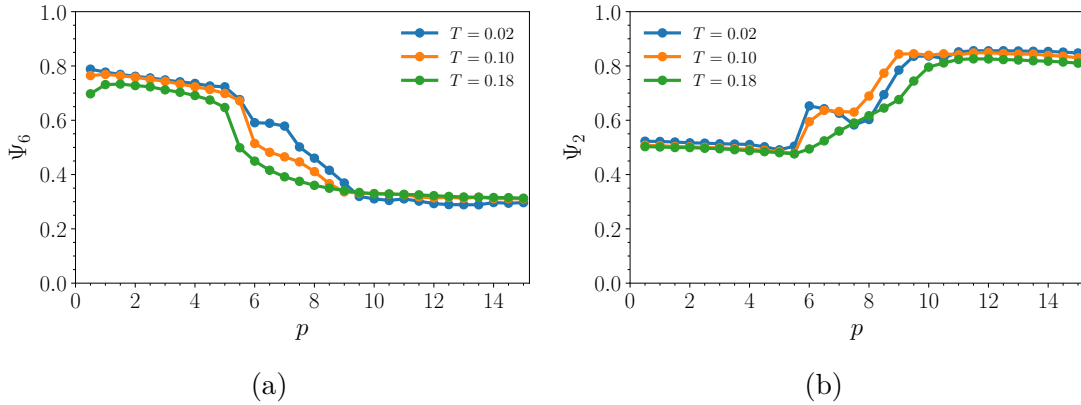


Fonte: O autor (2023).

curva magenta na figura 41 (a) e (b)). Mas, em relação a fase reentrante NAL, obtida a altas temperaturas acima da região do diagrama de fase, onde temos as fases EES e TS, ela apresentou uma ordenação de curto alcance caracterizada por um crescimento de $|C_{s_2}|$ até atingir um plateau para distâncias $r > 7.5$ (ver curva preta na figura 41 (c)).

Normalmente, mudanças translacionais são seguidas de rearranjos orientacionais. Nesse contexto, ilustramos na figura 42 os parâmetros orientacionais de ligação Ψ_6 em (a) e Ψ_2 em (b) para as isotermas $T = 0.02, 0.10$ e 0.18 como função da pressão p . A primeira observação a ser feita é que a baixas pressões, onde identificamos a fase LDT, devemos ter um alto Ψ_6 e, de fato, quando analisamos o gráfico, o Ψ_6 apresenta um valor mais alto se comparamos com Ψ_2 para todas as isotermas. Quando aumentamos a pressão sobre o sistema, esse valor decresce e temos a transição de LDT para o padrão *stripes*. Nessa região, o comportamento Ψ_2 pode ser empregado para analisar a transição entre os padrões *stripes* obtidos. Na figura 42 (b), podemos observar, através das curvas azul e laranja, um salto no valor de Ψ_2 entre $p = 5.75$ e $p = 6.0$, que corresponde à transição LDT para EES. Essa mesma descontinuidade é observada em K_T . Em seguida, Ψ_2 permanece aproximadamente constante até $p = 7.5$, onde Ψ_2 volta a crescer, devido ao rearranjo dos coloides sob maior compressão, o que leva à transição EES para TS. Na região da fase TS,

Figura 42 – (a) Ψ_6 e (b) Ψ_2 para as isotermas $T = 0.02, 0.10$ e 0.18 como função da pressão p .



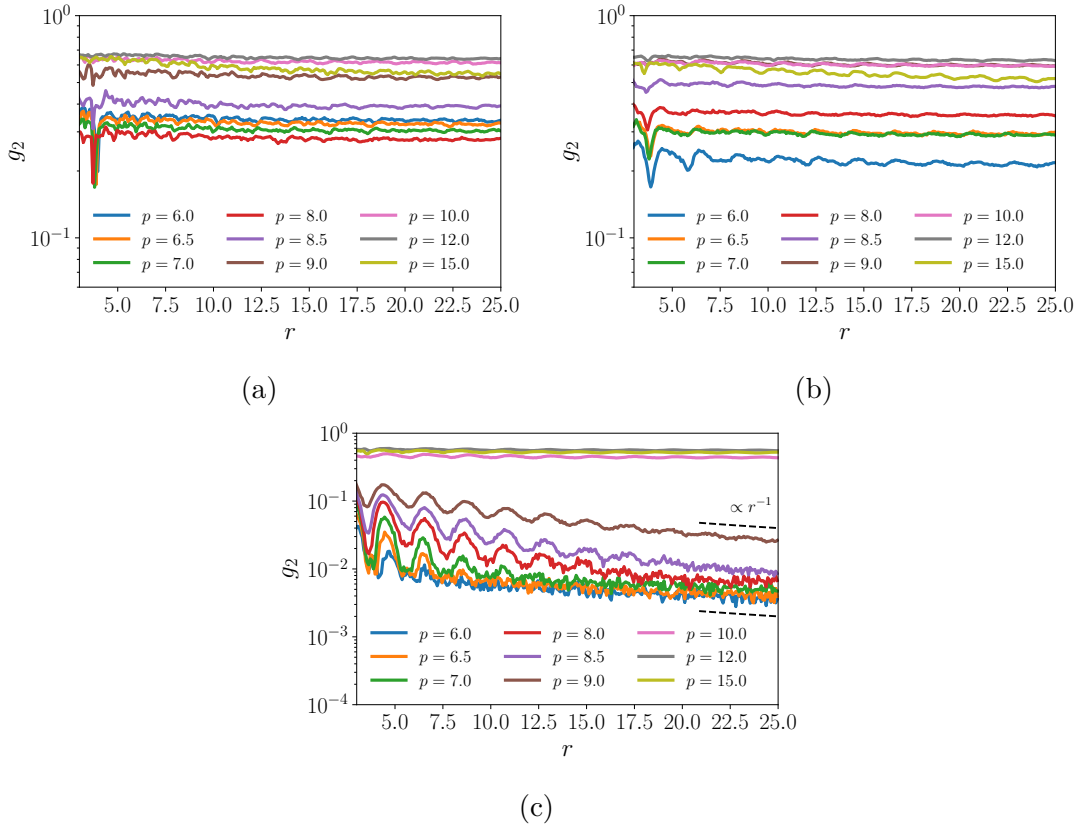
Fonte: O autor (2023).

Ψ_2 cresce linearmente com p , ao passo que a orientação dos coloides muda até o ponto de o sistema encontrar-se na fase SSS, e dessa forma Ψ_2 atinge um plateau. Em relação a isoterma de maior temperatura (curva verde nos gráficos), temos à baixa pressão um Ψ_6 alto, relativo a fase LDT. Então, ele decresce e Ψ_2 começa a crescer na região da fase NAL até atingir um plateau relativo a transição NAL-SSS.

Como a fase *stripes* apresenta simetria bilateral (HURLEY; SINGER, 1992), exploramos a ordenação orientacional de longo alcance na região, onde identificamos a fase *stripes*, através do parâmetro de correlação g_2 . Esse parâmetro está ilustrado na figura 43 de (a) a (c) para as isotermas $T = 0.02, 0.10$ e 0.18 , respectivamente. É interessante observar que apesar de estarmos comprimindo o sistema, em relação às isotermas $T = 0.02, 0.10$, g_2 permanece aproximadamente constante a longas distâncias, indicando um alinhamento bem definido das fases EES, TS e SSS (ver figura 43 (a) e (b)). Por outro lado, para a maior isoterma (ver figura 43 (c)), na região da fase NAL no intervalo de pressões entre $p = 6.0$ e $p = 9.0$, g_2 apresenta uma decorrelação com decaimento proporcional a lei de potência r^{-1} para longas distâncias. Esse decaimento proporcional com a lei de potência é característico de fases nemáticas anisotrópicas (LAGOMARSINO; DOGTEROM; DIJKSTRA, 2003; KUNDU; SAHA; MISHRA, 2021; TORRES-DÍAZ et al., 2022; FRENKEL; EPPENGA, 1985). Entretanto, a ordenação orientacional de longo alcance é recuperada quando o sistema transita da fase NAL para SSS (ver novamente figura 43 (c)).

Podemos explorar, também, as transições utilizando a susceptibilidade do parâmetro de ordem de ligação orientacional χ_{Ψ_2} , como ilustrada na figura 44 (a) para as isotermas $T = 0.02, 0.10$ e 0.18 . Para as isotermas baixa e intermediária, a transição LDT para EES é caracterizada por um máximo na função resposta χ_{Ψ_2} . Quando aumentamos a pressão, χ_{Ψ_2} atinge um mínimo próximo a $p = 7.25$ e aumenta até um segundo máximo em $p \approx 7.75$. Esse máximo coincide com a transição EES-TS. Vale ressaltar que observamos um comportamento similar para a alta isoterma na região da fase fluida reentrante. Dois

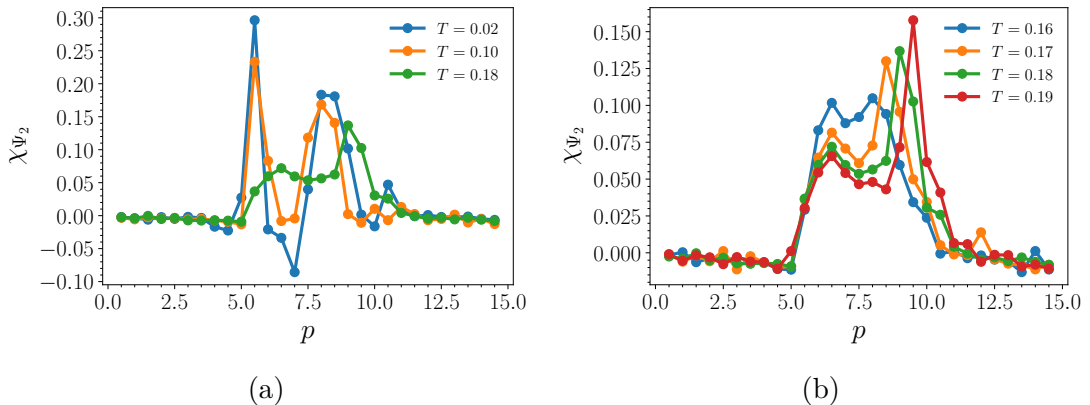
Figura 43 – Parâmetro de correlação g_2 para (a) $T = 0.02$, (b) $T = 0.10$ e (c) $T = 0.18$ a pressões distintas.



Fonte: O autor (2023).

máximos foram obtidos ao longo da curva verde na figura 44 (a), assim como para todas as isotermas que apresentam a fase fluida (ver figura 44 (b)). Isso indica a existência de duas conformações de tipo polimérica na fase fluida, uma de tipo EES e outra de tipo TS. Para confirmarmos essa particularidade, devemos voltar a análise da $g(r)$.

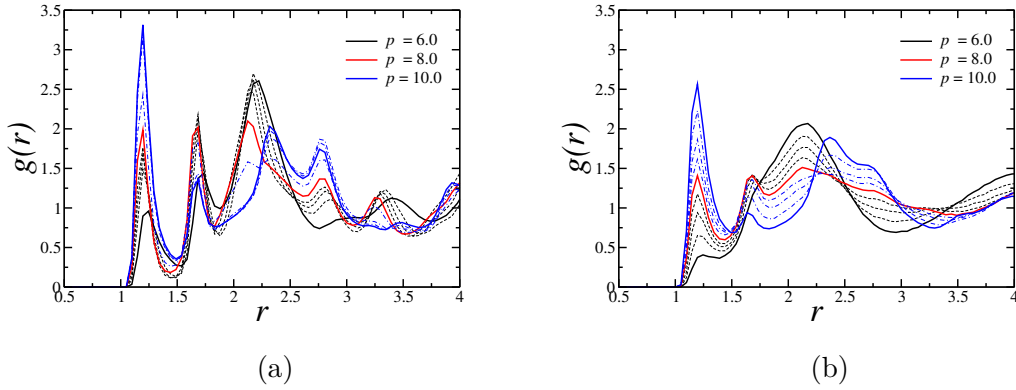
Figura 44 – Susceptibilidade do parâmetro de ordem de ligação orientacional χ_{Ψ_2} em função da pressão p para (a) isotermas $T = 0.02, 0.10$ e 0.18 ; e (b) para todas as isotermas que cruzam a fase NAL.



Fonte: O autor (2023).

Na figura 45 (a), ilustramos como a estrutura se modifica sob compressão ao longo da isoterma $T = 0.10$ para o intervalo de pressões de $p = 6.0$ (linha preta espessa), onde o sistema encontra-se na fase EES, até $p = 10.0$ (linha azul espessa), na fase TS. A pressão intermediária $p = 8.00$ está ilustrada pela linha espessa de cor vermelha. As linhas pontilhadas de cor preta vão de $p = 6.25$ até $p = 7.50$, e as linhas pontilhadas azuis vão de $p = 8.50$ até $p = 10.0$. Através desse gráfico, podemos observar como a compressão age diminuindo a ocupação na segunda escala $r_2 \approx 2.2$, aumentando a ocupação na primeira escala $r_1 \approx 1.2$, e o papel da nova escala devido a anisotropia dos dímeros em $r_1 + \lambda$.

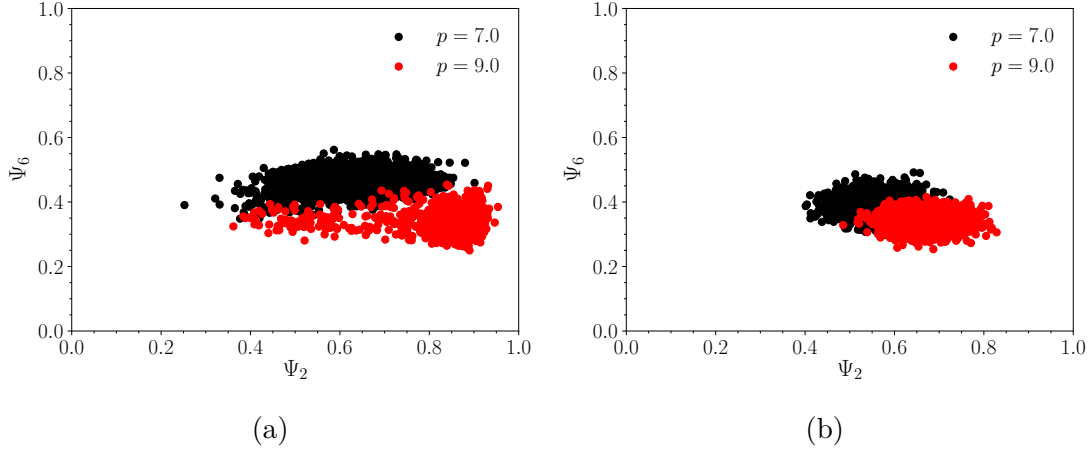
Figura 45 – Função de distribuição radial $g(r)$ para as pressões nos intervalos de $p = 6.0$ até $p = 7.5$ (curvas em preto), de $p = 8.0$ (curva em vermelho) até $p = 10.0$ (curvas em azul) para (a) $T = 0.10$ e (b) $T = 0.18$.



Fonte: O autor (2023).

ocupação em r_1 e $r_1 + \lambda$ aumenta sob a compressão até $p = 8.0$, onde para ambas as escalas a ocupação é aproximadamente a mesma. Acima desse limiar, a ocupação em $r_1 + \lambda$ diminui a medida que p aumenta, enquanto o pico em r_1 aumenta. Isso é consequência da transição EES-TS. O alinhamento ponta a ponta dos coloides favorece uma maior ocupação em $r_1 + \lambda$, enquanto os padrões TS e SSS favorecem uma maior ocupação na primeira escala r_1 . Essa transição, também é refletida na fase NAL, ilustrada na figura 45 (b). Para pressões menores que $p = 8.0$, a ocupação em r_2 diminui, enquanto ela aumenta em r_1 e $r_1 + \lambda$ a medida que p aumenta. Quando $p = 8.0$, a ocupação nessas escalas é a mesma, mas acima dessa pressão, o pico em r_1 vai se tornando maior. Além disso, a ordenação translacional indica uma competição entre os fluidos tipo EES e tipo TS, mas a ordenação orientacional, também. Ilustramos na figura 46 (a) o gráfico de espalhamento $\Psi_6 \times \Psi_2$, onde cada ponto representa o valor médio, de ambas as quantidades, para cada partícula do sistema, para a isoterma $T = 0.10$ e duas pressões: $p = 7.0$ (na fase EES) e $p = 9.0$ (na fase TS). Se analisarmos as mesmas pressões, mas para a isoterma $T = 0.18$ (ver figura 46 (b)), temos um comportamento similar de Ψ_6 e Ψ_2 . Isso indica a existência das duas fases fluidas de tipo EES e de tipo TS.

Figura 46 – (a) Gráfico de espalhamento $\Psi_6 \times \Psi_2$ por partícula do sistema a temperatura $T = 0.10$ e duas pressões: $p = 7.0$ na fase EES e $p = 9.0$ na fase TS. (b) O mesmo gráfico de espalhamento, mas para a temperatura $T = 0.18$. Obtivemos esse gráfico através da computação dos valores médios de Ψ_6 e Ψ_2 para cada partícula no sistema, de forma que cada ponto no gráfico representa uma partícula.



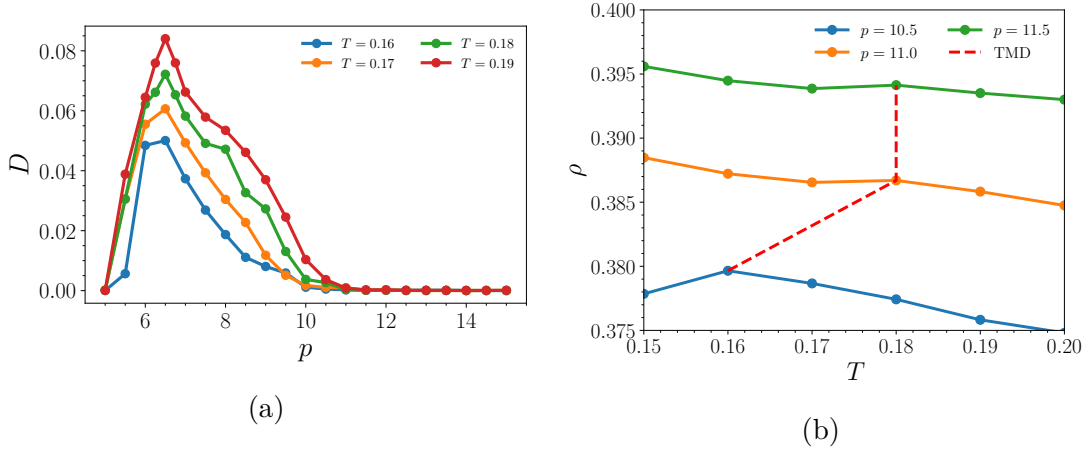
Fonte: O autor (2023).

A competição entre duas estruturas em um fluido pode levar a anomalias. A água, por exemplo, é conhecida por apresentar comportamentos anômalos, além de ter apresentado evidências da existência de uma transição de fase líquido-líquido, a qual culmina em um ponto crítico, uma possível origem de suas anomalias (POOLE et al., 1992; GALLO et al., 2016; GALLO et al., 2021; VERDE; ALARCÓN; APPIGNANESI, 2022) e está conectada com transições de fase entre duas fases vítreas a baixas temperaturas (MISHIMA; STANLEY, 1998; STANLEY et al., 2000; KIM et al., 2020; SHI; TANAKA, 2020; BACHLER; GIEBELMANN; LOERTING, 2021; FOFFI; SCIORTINO, 2021; GIOVAMBATTISTA; POOLE, 2021; CAUPIN; ANISIMOV, 2021).

Embora nesse trabalho não haja a existência de uma transição de fase líquido-líquido, devido ao fato do potencial CA ser puramente repulsivo (BORDIN; KROTT, 2023), o cenário parece similar: uma competição entre duas conformações numa fase fluida que está conectada a distintas fases *stripes*. Portanto, é importante procurar por comportamentos anômalos induzidos por tal polimorfismo.

Primeiramente, analisamos o comportamento dinâmico da fase fluida. A fase LDT transita para a fase NAL a pressão $p = 5.75$ para as isothermas $0.17 \leq T \leq 0.20$. Ilustramos na figura 47 (a) o comportamento do coeficiente de auto-difusão D como função da pressão p . Observamos, que para todas as isothermas analisadas, um máximo em D a uma pressão $p = 6.50$. Isso parece curioso a primeira vista, pois é intuitivo pensar que se comprimimos um sistema, o coeficiente de auto-difusão deveria diminuir. Esse comportamento observado é conhecido como anomalia da difusão, a qual já é conhecida em materiais como a

Figura 47 – (a) Coeficiente de auto-difusão como função da pressão do sistema para as isotermas onde identificamos a fase NAL. Barras de erros são menores que os pontos e as linhas são para guiar os olhos. (b) Curva da temperatura de máxima densidade (TMD) para as isóbaras, onde observamos a anomalia da densidade.



Fonte: O autor (2023).

água (ANGELL, 2014; GALLO et al., 2016; STANLEY et al., 2008) e em muitos sistemas modelados por potenciais de duas escalas (NOGUEIRA et al., 2020; OLIVEIRA et al., 2008), incluindo sistemas diméricos em 3D modelados por potencial CA (OLIVEIRA et al., 2010). Além disso, a anomalia na densidade é caracterizada por um máximo ao longo de um resfriamento a pressão constante. Desta forma ilustramos na figura 47 (b) o comportamento da densidade em função da temperatura para as isóbaras, onde observamos a anomalia da densidade.

7 CONCLUSÃO

Para essa Tese de Doutorado empregamos extensivas simulações de MD no *ensemble* NpT para analisar os padrões de estruturas formados por coloides que interagem segundo um potencial CA. Observamos para o caso isotrópico, ou para moléculas monoméricas, uma rica gama de estruturas sólidas, primeiro ao longo de duas isotermas. A medida que aumentamos a compressão sobre o sistema, foi observada uma fase LDT, onde as partículas encontram-se separadas por uma distância igual a segunda escala característica do potencial CA, uma fase de cluster seguida por uma fase *stripes*, uma fase Kagome e, finalmente, uma fase HDT, onde os coloides encontram-se separados por uma distância equivalente a primeira escala do potencial CA, ou uma separação dada pelo núcleo duro.

Por outro lado, referindo-se ao caso anisotrópico, ou de moléculas diméricas, foram observados padrões estruturais diferentes do caso isotrópico. Padrões distintos da fase *stripes* foram observados mediante a escolha do parâmetro λ , que é a distância intramolecular entre as partículas que compõem o dímero. Essa pluralidade, ou polimorfia, motivou-nos a explorar mais a fundo o sistema com $\lambda = 0.50$ através da análise do diagrama de fase a baixa temperatura, devido à capacidade desse sistema de exibir uma variedade de padrões de *stripes*, incluindo alinhamentos EES, TS e SSS. Nossos resultados lançam luz sobre as transições entre esses padrões distintos por meio da análise das mudanças termodinâmicas e estruturais ao longo de cada isoterma em que realizamos curvas de compressão. Além das fases *stripes* e LDT, observamos uma fase NAL com um padrão semelhante ao de polímero em altas temperaturas e pressões intermediárias. Esta fase fluida reentrante sugere que os padrões EES e TS são menos estáveis do que o padrão SSS, que permanece estável para as temperaturas simuladas.

Demonstramos, também, o papel significativo desempenhado pela nova escala de competição gerada pela geometria anisotrópica dos dímeros, $r_1 + \lambda$, na transição EES-TS-SSS. Esses resultados sugerem que controlar a anisotropia, ou o parâmetro λ , permite construir novos padrões de estruturas. Além do fato das propriedades estruturais exibirem esse comportamento intrigante, a auto-difusão na fase fluida nemática, também, apresenta um comportamento anômalo sob compressão, e a densidade exibe uma temperatura de densidade máxima. Ao contrário da anomalia da água, onde a fase fluida tem mínimos e máximos no coeficiente de auto-difusão, aqui o mínimo na difusão coincide com a pressão de solidificação. Esses resultados podem fornecer *insights* valiosos para o design de materiais baseados em nanopartículas com mesopadrões específicos. Os resultados apresentados, nessa Tese de Doutorado, foram publicados em dois artigos científicos.

Através desse estágio sanduíche realizado em 10 meses na cidade de Florença, Itália,

sob tutela do Prof. Dr. Francesco Piazza, foi possível aprender novas técnicas, como a análise da construção do diagrama de fases de coexistência líquido-líquido de proteínas que possuem regiões intrinsecamente desordenadas. Expandimos um trabalho iniciado em 2020, cujo foco é analisar as propriedades dinâmicas e estruturais de um fluido de partículas traçadoras imersas em matrizes de obstáculo com parâmetro de aderência variável, além de impor uma distância proibitiva de aproximação entre os traçadores e obstáculos. Tal distância se mostrou um ingrediente chave para induzir não só frustrações estruturais, como também um comportamento não monotônico da difusão, exibindo um máximo a um dado valor de aderência.

Esse estágio sanduíche, como programa de internacionalização, foi muito importante como experiência pessoal e profissional, essa por pavimentar novas possibilidades de colaborações internacionais como a estabelecida para a análise das proteínas com o Prof. Dr. Milanovic, assim como com os alunos e professores que tive o prazer de conhecer no Departamento de Física e Astronomia da Universidade de Florença. Quanto às experiências pessoais, tive o prazer de entrar em contato com a língua italiana e expandir o pensamento, não só se restringindo à realidade brasileira do cotidiano. Além disso, como na Universidade o idioma adotado era o Inglês, foi possível aprimorar ainda mais o meu domínio com o idioma.

REFERÊNCIAS

- ABETZ, V. Isoporous block copolymer membranes. *Macromolecular rapid communications*, Wiley Online Library, v. 36, n. 1, p. 10–22, 2015.
- AI, B. et al. Advanced colloidal lithography beyond surface patterning. *Advanced Materials Interfaces*, v. 4, n. 1, p. 1600271, 2017.
- AKCORA, P. et al. Anisotropic self-assembly of spherical polymer-grafted nanoparticles. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 8, n. 4, p. 354–359, 2009.
- ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. *Computer Simulation of Liquids*. 2nd. ed. New York, NY, USA: Oxford University Press, Inc., 2017. ISBN 9780198803201.
- ALVAREZ-FERNANDEZ, A. et al. Block copolymer directed metamaterials and metasurfaces for novel optical devices. *Advanced Optical Materials*, Wiley Online Library, v. 9, n. 16, p. 2100175, 2021.
- ANDERSEN, H. C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 72, n. 4, p. 2384–2393, 1980.
- ANGELL, C. A. *Supercooled water: Two phases?* [S.l.]: Nature Publishing Group, 2014. 673–675 p.
- ANGILELLA, G. et al. Phase transitions wholly within the liquid state. *Physics and Chemistry of Liquids*, Taylor & Francis, v. 41, n. 3, p. 211–226, 2003.
- ASHTON, A. D.; MURRAY, A. B. High-angle wave instability and emergent shoreline shapes: 2. wave climate analysis and comparisons to nature. *Journal of Geophysical Research: Earth Surface*, Wiley Online Library, v. 111, n. F4, 2006.
- BACHLER, J.; GIEBELMANN, J.; LOERTING, T. Experimental evidence for glass polymorphism in vitrified water droplets. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Acad Sciences, v. 118, n. 30, p. e2108194118, 2021.
- BALBUENA, P.; SEMINARIO, J. *Molecular Dynamics: From Classical to Quantum Methods*. [S.l.]: Elsevier Science, 1999. (ISSN). ISBN 9780080536842.
- BALLADARES, A. L.; BARBOSA, M. Density anomaly in core-softened lattice gas. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 16, p. 8811–8822, 08 2004.
- BARANYAI, A.; EVANS, D. J. Direct entropy calculation from computer simulation of liquids. *Physical Review A*, APS, v. 40, n. 7, p. 3817, 1989.
- BARKER, J.; SHELL, F. R.; WATTS, R. Liquid argon: Monte carlo and molecular dynamics calculations. *Molecular Physics*, Taylor & Francis, v. 21, n. 4, p. 657–673, 1971.
- BARNES, A.; ORVILLE-THOMAS, W.; YARWOOD, J. *Molecular Liquids: Dynamics and Interactions*. [S.l.]: Springer Netherlands, 2012. (Nato Science Series C:). ISBN 9789400964631.

- BARRAT, J.-L.; HANSEN, J.-P. *Basic Concepts for Simple and Complex Liquids*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2003.
- BARRETT, C. S.; TB, M. Structure of metals. crystallographic methods, principles and data. 1980.
- Barros De Oliveira, A. et al. Thermodynamic and dynamic anomalies for a three-dimensional isotropic core-softened potential. *Journal of Chemical Physics*, v. 124, n. 8, p. 64901, 2006. ISSN 00219606.
- BASCHNAGEL, J. et al. On the construction of coarse-grained models for linear flexible polymer chains: Distribution functions for groups of consecutive monomers. *The Journal of Chemical Physics*, v. 95, n. 8, p. 6014–6025, 1991.
- BELLI, G. *Riflessioni sulle leggi dell'attrazione molecolare*. [S.l.]: Giornale de Fisica, 1814.
- BERNSTEIN, J. Polymorphism. In: *Strength from Weakness: Structural Consequences of Weak Interactions in Molecules, Supermolecules, and Crystals*. [S.l.]: Springer, 2002. p. 247–260.
- BERTHIER, L.; BIROLI, G. Theoretical perspective on the glass transition and amorphous materials. *Reviews of modern physics*, APS, v. 83, n. 2, p. 587, 2011.
- BERZELIUS, J. Unorganische chemie: Isomerie. *Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften, Bd*, v. 20, n. 1841, p. 7–13, 1841.
- BOLHUIS, P.; FRENKEL, D. Prediction of an expanded-to-condensed transition in colloidal crystals. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 72, p. 2211–2214, 1994.
- BONESCHANSCHER, M. P. et al. Long-range orientation and atomic attachment of nanocrystals in 2D honeycomb superlattices. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 344, n. 6190, p. 1377–1380, jun 2014. ISSN 10959203.
- BORDIN, J. Waterlike features, liquid-crystal phase and self-assembly in janus dumbbells. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, v. 459, p. 1–8, 2016. Cited By 14.
- BORDIN, J. R. Distinct aggregation patterns and fluid porous phase in a 2D model for colloids with competitive interactions. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, v. 495, p. 215–224, apr 2018. ISSN 03784371.
- BORDIN, J. R.; BARBOSA, M. C. Waterlike anomalies in a two-dimensional core-softened potential. *Physical Review E*, v. 97, n. 2, p. 022604, feb 2018. ISSN 2470-0045.
- BORDIN, J. R.; KROTT, L. B. Solid-amorphous transition is related to the waterlike anomalies in a fluid without liquid–liquid phase transition. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 158, n. 13, 2023.
- BOS, I. et al. Two-dimensional crystals of star polymers: a tale of tails. *Soft Matter*, v. 15, p. 615–622, 2019.
- BOSCOVICH, R. J. *Philosophiae naturalis theoria redacta ad unicum legem virium in natura existentium*. [S.l.]: Officina Libraria Kaliwodiana, 1758.

- BRAZHKIN, V.; POPOVA, S.; VOLOSHIN, R. High-pressure transformations in simple melts. *International Journal of High Pressure Research*, Taylor & Francis, v. 15, n. 5, p. 267–305, 1997.
- BRETONNET, J.-L. Competing interactions in colloidal suspensions. *AIMS Materials Science*, v. 6, p. 509, 2019. ISSN 2372-0484.
- BRINKER, C. J. et al. Evaporation-Induced Self-Assembly: Nanostructures Made Easy. *Advanced Materials*, v. 11, n. 7, p. 579–585, may 1999. ISSN 0935-9648.
- BROG, J.-P. et al. Polymorphism, what it is and how to identify it: a systematic review. *Rsc Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 3, n. 38, p. 16905–16931, 2013.
- BURKARDT, L.; BRYDEN, J. X-ray studies of 2, 4, 6-trinitrotoluene. *Acta Crystallographica*, International Union of Crystallography, v. 7, n. 1, p. 135–136, 1954.
- CALLEN, H. B. Thermodynamics and an introduction to thermostatistics. *John Wiley & Sons, New York*, 1960.
- CALLIGARO, D. O. et al. The synthesis and biological activity of some known and putative metabolites of the atypical antipsychotic agent olanzapine (ly170053). *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, Elsevier, v. 7, n. 1, p. 25–30, 1997.
- CAMPBELL, F. C. *Elements of metallurgy and engineering alloys*. [S.l.]: ASM international, 2008.
- CANNON, W. R. Transformation toughened ceramics for structural applications. In: *Treatise on Materials Science & Technology*. [S.l.]: Elsevier, 1989. v. 29, p. 195–228.
- CARDOSO, D. S. et al. Structural behavior of a two length scale core-softened fluid in two dimensions. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, Elsevier B.V., v. 566, p. 125628, mar 2021. ISSN 03784371.
- CAUPIN, F.; ANISIMOV, M. A. Minimal microscopic model for liquid polyamorphism and waterlike anomalies. *Physical Review Letters*, APS, v. 127, n. 18, p. 185701, 2021.
- CHEN, Q.; BAE, S. C.; GRANICK, S. Directed self-assembly of a colloidal kagome lattices. *Nature*, v. 469, p. 381–384, 2011.
- CHEN, T. et al. Catalytic assembly of symmetric diblock copolymers in a thin film: a dissipative particle dynamics simulation study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 25, n. 14, p. 9779–9784, 2023.
- CONG, H. et al. Current status and future developments in preparation and application of colloidal crystals. *Chem. Soc. Rev.*, The Royal Society of Chemistry, v. 42, p. 7774–7800, 2013.
- Contreras-Aburto, C.; PRIEGO, J. M. and R. Structure and effective interactions in parallel monolayers of charged spherical colloids. *Journal of Chemical Physics*, v. 132, p. 174111, 2010.
- CURK, T. et al. Nanoparticle organization in sandwiched polymer brushes. *Nano Letters*, v. 14, p. 2617–2622, 2014.

De Oliveira, A. B. et al. Structural anomalies for a three dimensional isotropic core-softened potential. *Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics AIP, v. 125, n. 12, p. 124503, sep 2006. ISSN 00219606.

DEBENEDETTI, P. G.; RAGHAVAN, V. S.; BORICK, S. S. Spinodal curve of some supercooled liquids. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 95, n. 11, p. 4540–4551, 1991.

DEBENEDETTI, P. G.; STANLEY, H. E. Supercooled and glassy water. *Physics Today*, American Institute of Physics, v. 56, n. 6, p. 40–46, 2003.

DEBENEDETTI, P. G.; STILLINGER, F. H. Supercooled liquids and the glass transition. *Nature*, Nature Publishing Group UK London, v. 410, n. 6825, p. 259–267, 2001.

DEBYE, P. Zur theorie der spezifischen wärmen. *Annalen der Physik*, v. 344, n. 14, p. 789–839, 1912.

DEUFLHARD, P. et al. *Computational Molecular Dynamics: Challenges, Methods, Ideas: Proceeding of the 2nd International Symposium on Algorithms for Macromolecular Modelling, Berlin, May 21–24, 1997*. [S.l.]: U.S. Government Printing Office, 1999. (Algorithms for macromolecular modelling : international symposium). ISBN 9783540632429.

DINPAJOOH, M.; GUENZA, M. G. Coarse-graining simulation approaches for polymer melts: the effect of potential range on computational efficiency. *Soft Matter*, The Royal Society of Chemistry, v. 14, p. 7126–7144, 2018.

DREBUSHCHAK, T. N.; BOLDYREVA, E. V. Variable temperature (100–360 k) single-crystal x-ray diffraction study of the orthorhombic polymorph of paracetamol (p-hydroxyacetanilide). *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, De Gruyter Oldenbourg, v. 219, n. 8, p. 506–512, 2004.

DUDALOV, D. E. et al. How dimensionality changes the anomalous behavior and melting scenario of a core-softened potential system? *Soft Matter*, v. 10, p. 4966, 2014.

DZUGUTOV, M. A universal scaling law for atomic diffusion in condensed matter. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 381, n. 6578, p. 137, 1996.

ED, G. V. et al. *Coarse-Graining of Condensed Phase and Biomolecular Systems*. [S.l.]: CRC Press, 2008. 456 p.

EINSTEIN, A. et al. On the motion of small particles suspended in liquids at rest required by the molecular-kinetic theory of heat. *Annalen der physik*, v. 17, n. 549-560, p. 208, 1905.

ERRINGTON, J. R.; DEBENEDETTI, P. G. Relationship between structural order and the anomalies of liquid water. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 409, n. 6818, p. 318–321, jan 2001. ISSN 00280836.

ERRINGTON, J. R.; TRUSKETT, T. M.; MITTAL, J. Excess-entropy-based anomalies for a waterlike fluid. *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 125, n. 24, p. 244502, 2006.

FERNANDEZ-RODRIGUEZ, M. A.; ANTONOPOULOU, M.-N.; ISA, L. Near-zero surface pressure assembly of rectangular lattices of microgels at fluid interfaces for colloidal lithography. *Soft Matter*, v. 17, p. 335–340, 2021.

- FLINN, R. A.; TROJAN, P. K. *Engineering materials and their applications*. [S.l.: s.n.], 1994.
- FOFFI, R.; SCIORTINO, F. Structure of high-pressure supercooled and glassy water. *Physical Review Letters*, APS, v. 127, n. 17, p. 175502, 2021.
- FOMIN, Y. The phase diagram of a two-dimensional core-softened system with purely repulsive monotonic potential. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, v. 565, p. 125519, mar 2021. ISSN 03784371.
- FOMIN, Y.; TSIOK, E.; RYZHOV, V. The stripe phase of two-dimensional core-softened systems: Structure recognition. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, Elsevier B.V., v. 527, p. 121401, aug 2019. ISSN 03784371.
- FRANKS, F. *Water: a matrix of life*. [S.l.]: Royal Society of Chemistry, 2000. v. 21.
- FRANZESE, G. et al. Generic mechanism for generating a liquid-liquid phase transition. *Nature*, v. 409, 02 2001.
- FRENKEL, D.; EPPENGA, R. Evidence for algebraic orientational order in a two-dimensional hard-core nematic. *Physical Review A*, APS, v. 31, n. 3, p. 1776, 1985.
- FRENKEL, D.; SMIT, B. *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*. [S.l.]: Elsevier, 2001. v. 1.
- FRITZ, D. et al. Hierarchical modeling of polymer permeation. *Soft Matter*, The Royal Society of Chemistry, v. 5, p. 4556–4563, 2009.
- GALLO, P. et al. Water: A Tale of Two Liquids. *Chemical Reviews*, UTC, v. 116, n. 13, p. 7463–7500, 2016. ISSN 15206890.
- GALLO, P. et al. Advances in the study of supercooled water. *The European Physical Journal E*, Springer, v. 44, p. 1–36, 2021.
- GAVEZZOTTI, A. A solid-state chemist's view of the crystal polymorphism of organic compounds. *Journal of pharmaceutical sciences*, Elsevier, v. 96, n. 9, p. 2232–2241, 2007.
- GIOVAMBATTISTA, N. The liquid–liquid phase transition, anomalous properties, and glass behavior of polymorphic liquids. *Liquid polymorphism*, Wiley Online Library, v. 152, p. 113–138, 2013.
- GIOVAMBATTISTA, N.; POOLE, P. H. Liquid–liquid phase transition in simulations of ultrafast heating and decompression of amorphous ice. *Journal of Non-Crystalline Solids: X*, Elsevier, v. 11, p. 100067, 2021.
- GOLDSTEIN, P.; POOLE, C. Safko. classical mechanics. *Addison Wesley, San Francisco CA*, v. 127, p. 13, 2002.
- GOODSTEIN, D. L. *States of matter*. [S.l.]: Courier Corporation, 2014.
- GRILLO, F. et al. Self-templating assembly of soft microparticles into complex tessellations. *Nature*, v. 482, p. 219–224, 2020.
- GUENZA, M. G. Theoretical models for bridging timescales in polymer dynamics. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 20, n. 3, p. 033101, 2007.

- GUZZARDI, L. Ruggiero boscovich and “the forces existing in nature”. *Science in Context*, Cambridge University Press, v. 30, n. 4, p. 385–422, 2017.
- HADDADI, S. et al. Polymer-like self-assembled structures from particles with isotropic interactions: Dependence upon the range of the attraction. *Langmuir*, ACS Publications, v. 37, n. 19, p. 6052–6061, 2021.
- HADDADI, S. et al. Building polymer-like clusters from colloidal particles with isotropic interactions, in aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 581, p. 669–681, 2021. ISSN 10957103.
- HADDADI, S. et al. Building polymer-like clusters from colloidal particles with isotropic interactions, in aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 581, p. 669–681, 2020.
- HAHM, J. et al. Defect evolution in ultrathin films of polystyrene-block-polymethylmethacrylate diblock copolymers observed by atomic force microscopy. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 109, n. 23, p. 10111–10114, 1998.
- HAHM, J.; SIBENER, S. Cylinder alignment in annular structures of microphase-separated polystyrene-b-poly (methyl methacrylate). *Langmuir*, ACS Publications, v. 16, n. 11, p. 4766–4769, 2000.
- HAHM, J.; SIBENER, S. Time-resolved atomic force microscopy imaging studies of asymmetric ps-b-pmma ultrathin films: Dislocation and disclination transformations, defect mobility, and evolution of nanoscale morphology. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 114, n. 10, p. 4730–4740, 2001.
- HAILE, J. *Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods*. [S.l.]: Wiley, 1997. ISBN 9780471184393.
- HAISA, M. et al. The monoclinic form of p-hydroxyacetanilide. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, International Union of Crystallography, v. 32, n. 4, p. 1283–1285, 1976.
- HANSEN, J.-P.; MCDONALD, I. *Theory of simple liquids: with applications to soft matter; 4th ed.* New York, NY: Academic Press, 2013.
- HANSEN, J. P.; MCDONALD, I. R. *Theory of Simple Liquids*. [S.l.]: Elsevier, 2006. ISBN 9780123705358.
- HARMANDARIS, V. A. et al. Hierarchical modeling of polystyrene: From atomistic to coarse-grained simulations. *Macromolecules*, v. 39, n. 19, p. 6708–6719, 2006.
- HEMMER, P. C.; STELL, G. Fluids with several phase transitions. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 24, p. 1284–1287, 1970.
- HENDRIKSE, H. C. et al. Rational design of bioinspired nanocomposites with tunable catalytic activity. *Crystal Growth & Design*, v. 21, n. 8, p. 4299–4304, 2021.
- HERTKORN, J. et al. Pattern formation in quantum ferrofluids: From supersolids to superglasses. *Physical Review Research*, APS, v. 3, n. 3, p. 033125, 2021.

- HEUER, A. H. Transformation toughening in zro₂-containing ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 70, n. 10, p. 689–698, 1987.
- HONG, B.; CHREMOS, A.; PANAGIOTOPOULOS, A. Z. Simulations of the structure and dynamics of nanoparticle-based ionic liquids. *Faraday Discussions*, Royal Society of Chemistry, v. 154, p. 29–40, 2012.
- HOOVER, W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A*, American Physical Society, v. 31, p. 1695–1697, 03 1985.
- HOOVER, W. G. Constant-pressure equations of motion. *Physical Review A*, APS, v. 34, n. 3, p. 2499, 1986.
- HULKKONEN, H.; SAH, A.; NIEMI, T. All-metal broadband optical absorbers based on block copolymer nanolithography. *ACS Applied Materials & Interfaces*, ACS Publications, v. 10, n. 49, p. 42941–42947, 2018.
- HURLEY, M. M.; SINGER, S. J. Domain-array melting in the dipolar lattice gas. *Physical Review B*, v. 46, n. 9, p. 5783–5786, 1992. ISSN 01631829.
- ISRAELACHVILI, J. *Intermolecular and Surface Forces*. [S.l.]: Elsevier Science, 2015. (Intermolecular and Surface Forces). ISBN 9780080923635.
- ITO, T.-I. *X-ray Studies on Polymorphism*. [S.l.]: Maruzen Company, Limited, 1950.
- IWATA, N. et al. Colloidal photonic crystals of reusable hydrogel microparticles for sensor and laser applications. *ACS applied materials & interfaces*, ACS Publications, v. 13, n. 48, p. 57893–57907, 2021.
- JAGLA, E. A. Phase behavior of a system of particles with core collapse. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 58, p. 1478, Aug. 1998.
- JAGLA, E. A. Phase behavior of a system of particles with core collapse. *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics*, v. 58, n. 2, p. 1478–1486, 1998. ISSN 1063651X.
- JAGLA, E. A. Core-softened potentials and the anomalous properties of water. *The Journal of Chemical Physics*, v. 111, n. 19, p. 8980–8986, 1999.
- JAGLA, E. A. Minimum energy configurations of repelling particles in two dimensions. *Journal of Chemical Physics*, v. 110, n. 1, p. 451–456, jan 1999. ISSN 00219606.
- JAGLA, E. A. Low-temperature behavior of core-softened models: Water and silica behavior. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 63, p. 061509, 2001.
- JAGLA, E. A. The interpretation of water anomalies in terms of core-softened models. *Brazilian Journal of Physics*, v. 34, 03 2004.
- JAIN, A.; ERRINGTON, J. R.; TRUSKETT, T. M. Inverse design of simple pairwise interactions with low-coordinated 3d lattice ground states. *Soft Matter*, Royal Society of Chemistry, v. 9, n. 14, p. 3866–3870, 2013.
- JIRÁT, J. et al. *IUPAC: Research Triangle Park*. [S.l.]: NC, 2009.

- JOIRIS, E. et al. Compression behavior of orthorhombic paracetamol. *Pharmaceutical research*, Springer, v. 15, p. 1122–1130, 1998.
- JONES, M. L.; JANKOWSKI, E. Computationally connecting organic photovoltaic performance to atomistic arrangements and bulk morphology. *Molecular Simulation*, Taylor & Francis, v. 43, n. 10-11, p. 756–773, 2017.
- KALSIN, A. M. et al. Electrostatic self-assembly of binary nanoparticle crystals with a diamond-like lattice. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 312, n. 5772, p. 420–424, apr 2006. ISSN 00368075.
- KAPLAN, I. *Intermolecular Interactions: Physical Picture, Computational Methods and Model Potentials*. [S.l.]: Wiley, 2006. (Wiley Series in Theoretical Chemistry). ISBN 9780470863336.
- KASANI, S.; CURTIN, K.; WU, N. A review of 2d and 3d plasmonic nanostructure array patterns: fabrication, light management and sensing applications. *Nanophotonics*, v. 8, n. 12, p. 2065–2089, 2019.
- KILCHOER, C. et al. Strong circular dichroism in single gyroid optical metamaterials. *Advanced Optical Materials*, Wiley Online Library, v. 8, n. 13, p. 1902131, 2020.
- KIM, B. H. et al. Spontaneous lamellar alignment in thickness-modulated block copolymer films. *Advanced Functional Materials*, Wiley Online Library, v. 19, n. 16, p. 2584–2591, 2009.
- KIM, K. H. et al. Experimental observation of the liquid-liquid transition in bulk supercooled water under pressure. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 370, n. 6519, p. 978–982, 2020.
- KIM, S. O. et al. Epitaxial self-assembly of block copolymers on lithographically defined nanopatterned substrates. *Nature*, Nature Publishing Group UK London, v. 424, n. 6947, p. 411–414, 2003.
- KLUMOV, B. A.; KHRAPAK, S. A. Two-body entropy of two-dimensional fluids. *Results in Physics*, v. 17, p. 103020, 2020.
- KMIECIK, S. et al. Coarse-grained protein models and their applications. *Chemical Reviews*, v. 116, n. 14, p. 7898–7936, 2016.
- KNOTTS, T. A. et al. A coarse grain model for dna. *The Journal of Chemical Physics*, v. 126, n. 8, p. 084901, 2007.
- KROTT, L. B.; BORDIN, J. R.; BARBOSA, M. C. New structural anomaly induced by nanoconfinement. *J. Phys. Chem. B*, v. 119, p. 291–300, 2015.
- KRYUCHKOV, N. P. et al. Complex crystalline structures in a two-dimensional core-softened system. *Soft Matter*, The Royal Society of Chemistry, v. 14, p. 2152–2162, 2018.
- KUNDU, P.; SAHA, J.; MISHRA, P. Long-range decay of pair correlations and nematic ordering in a two-dimensional system of gay-berne mesogens. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 549, p. 113224, 2021.

- LAFITTE, T.; KUMAR, S. K.; PANAGIOTOPOULOS, A. Z. Self-assembly of polymer-grafted nanoparticles in thin films. *Soft Matter*, v. 10, p. 786–794, 2014.
- LAGOMARSINO, M. C.; DOGTEROM, M.; DIJKSTRA, M. Isotropic–nematic transition of long, thin, hard spherocylinders confined in a quasi-two-dimensional planar geometry. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 119, n. 6, p. 3535–3540, 2003.
- LASCARIS, E. et al. Cluster formation, waterlike anomalies, and re-entrant melting for a family of bounded repulsive interaction potentials. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 81, p. 031201, Mar 2010.
- LI, W.; MÜLLER, M. Defects in the self-assembly of block copolymers and their relevance for directed self-assembly. *Annual review of chemical and biomolecular engineering*, Annual Reviews, v. 6, p. 187–216, 2015.
- LIANG, X.; DONG, R.; HO, J. C. Self-assembly of colloidal spheres toward fabrication of hierarchical and periodic nanostructures for technological applications. *Advanced Materials Technologies*, v. 4, n. 3, p. 1800541, 2019.
- LIBERMAN-MARTIN, A. L.; CHU, C. K.; GRUBBS, R. H. Application of bottlebrush block copolymers as photonic crystals. *Macromolecular rapid communications*, Wiley Online Library, v. 38, n. 13, p. 1700058, 2017.
- LINDQUIST, B. A.; JADRIC, R. B.; TRUSKETT, T. M. Communication: Inverse design for self-assembly via on-the-fly optimization. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing LLC, v. 145, n. 11, p. 111101, 2016.
- LIU, J. et al. Unconventional-Phase Crystalline Materials Constructed from Multiscale Building Blocks. *Chemical Reviews*, v. 121, n. 10, p. 5830–5888, may 2021. ISSN 0009-2665.
- LONDON, F. Zur theorie und systematik der molekularkräfte. *Zeitschrift für Physik*, v. 63, n. 3, p. 245–279, 1930. ISSN 0044-3328.
- LOTITO, V.; ZAMBELLI, T. Approaches to self-assembly of colloidal monolayers: A guide for nanotechnologists. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 246, p. 217–274, aug 2017. ISSN 00018686.
- MALESCIO, G. Intermolecular potentials - past, present, future. *Nature materials*, v. 2, p. 501–3, 09 2003.
- MAMBRETTI, F. et al. Low-temperature ordering of the dimer phase of a two-dimensional model of core-softened particles. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 104, p. 044602, Oct 2021.
- MARCELLI, G.; SADUS, R. J. Molecular simulation of the phase behavior of noble gases using accurate two-body and three-body intermolecular potentials. *The Journal of Chemical Physics*, v. 111, n. 4, p. 1533–1540, 1999.
- MARQUES, M. M. et al. Waterlike anomalies in hard core-soft shell nanoparticles using an effective potential approach: Pinned vs adsorbed polymers. *Journal of Applied Physics*, v. 127, n. 5, p. 54701, 2020. ISSN 10897550.

- MARQUES, M. S.; BORDIN, J. R. Interplay between adsorption, aggregation and diffusion in confined core-softened colloids. *JCIS Open*, v. 4, p. 100029, 2021. ISSN 2666-934X.
- MARQUES, M. S.; HERNANDES, V. F.; BORDIN, J. R. Core-softened water–alcohol mixtures: the solute-size effects. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, The Royal Society of Chemistry, v. 23, p. 16213–16223, 2021.
- MARQUES, M. S. et al. Waterlike anomalies in hard core–soft shell nanoparticles using an effective potential approach: Pinned vs adsorbed polymers. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing LLC, v. 127, n. 5, p. 054701, 2020.
- MARTYNA, G. J.; TOBIAS, D. J.; KLEIN, M. L. Constant pressure molecular dynamics algorithms. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 101, n. 5, p. 4177–4189, 1994.
- MAXWELL, J. C. Iv. on the dynamical theory of gases. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, v. 157, p. 49–88, 1867.
- MAYER, M. et al. Colloidal self-assembly concepts for plasmonic metasurfaces. *Advanced Optical Materials*, v. 7, n. 1, p. 1800564, 2019.
- MCCARTY, J. et al. Thermodynamic consistency between analytic integral equation theory and coarse-grained molecular dynamics simulations of homopolymer melts. *Macromolecules*, v. 45, n. 20, p. 8482–8493, 2012.
- MCCRONE, W. C. Polymorphism. *Physics and chemistry of the organic solid state*, Interscience New York, v. 2, p. 725–767, 1965.
- METROPOLIS, N. et al. Equation of state calculations by fast computing machines. *The Journal of Chemical Physics*, v. 21, n. 6, p. 1087–1092, 1953.
- MISHIMA, O.; CALVERT, L.; WHALLEY, E. An apparently first-order transition between two amorphous phases of ice induced by pressure. *Nature*, Nature Publishing Group UK London, v. 314, n. 6006, p. 76–78, 1985.
- MISHIMA, O.; STANLEY, H. E. The relationship between liquid, supercooled and glassy water. *Nature*, Nature Publishing Group UK London, v. 396, n. 6709, p. 329–335, 1998.
- MITSCHERLICH, E. Sur la relation qui existe entre la forme cristalline et les proportions chimiques. deuxième mémoire sur les arsénates et les phosphates. In: *Annales de Chimie et de Physique*. [S.l.: s.n.], 1821. v. 19, p. 350–419.
- MONTES-CAMPOS, H. et al. Two-dimensional pattern formation in ionic liquids confined between graphene walls. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, The Royal Society of Chemistry, v. 19, p. –, 2017.
- MOULSON, A. J.; HERBERT, J. M. *Electroceramics: materials, properties, applications*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2003.
- MURATAJ, I. et al. Hyperbolic metamaterials via hierarchical block copolymer nanostructures. *Advanced Optical Materials*, Wiley Online Library, v. 9, n. 7, p. 2001933, 2021.

- MURTHY, V. *Structure and properties of engineering materials*. [S.l.]: Tata McGraw-Hill Education, 2003.
- NERI, M. et al. Coarse-grained model of proteins incorporating atomistic detail of the active site. *Phys. Rev. Lett.*, v. 95, p. 218102, 2005.
- NETTLETON, R.; GREEN, M. Expression in terms of molecular distribution functions for the entropy density in an infinite system. *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 29, n. 6, p. 1365–1370, 1958.
- NEWTON, I. *Opticks*. [S.l.]: Smith and Walford, 1704.
- NIČ, M. et al. Iupac compendium of chemical terminology. *IUPAC, Research Triangle Park, NC*, 2009.
- NIE, G. et al. Nanocomposites of polymer brush and inorganic nanoparticles: preparation, characterization and application. *Polym. Chem.*, v. 7, p. 753–769, 2016.
- NOGUEIRA, T.; BORDIN, J. R. Stripes polymorphism and water-like anomaly in hard core-soft corona dumbbells. *Journal of Molecular Liquids*, Elsevier BV, v. 390, p. 123127, nov. 2023. ISSN 0167-7322. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2023.123127>>.
- NOGUEIRA, T. et al. Tracer diffusion in crowded solutions of sticky polymers. *Physical Review E*, APS, v. 102, n. 3, p. 032618, 2020.
- NOGUEIRA, T. P.; BORDIN, J. R. Patterns in 2d core-softened systems: From sphere to dumbbell colloids. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, Elsevier, v. 605, p. 128048, 2022.
- NOID, W. G. Perspective: Coarse-grained models for biomolecular systems. *The Journal of Chemical Physics*, v. 139, n. 9, p. 090901, 2013.
- NORO, A. et al. Enthalpy-driven swelling of photonic block polymer films. *Macromolecules*, ACS Publications, v. 49, n. 23, p. 8971–8979, 2016.
- NOSE, S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of Chemical Physics*, v. 81, n. 1, p. 511–519, 1984.
- NUNES, S. P. Block copolymer membranes for aqueous solution applications. *Macromolecules*, ACS Publications, v. 49, n. 8, p. 2905–2916, 2016.
- OLIVEIRA, A. Barros de et al. Waterlike hierarchy of anomalies in a continuous spherical shouldered potential. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 128, n. 6, 2008.
- OLIVEIRA, A. Barros de et al. Liquid crystal phase and waterlike anomalies in a core-softened shoulder-dumbbells system. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 132, n. 16, 2010.
- ONG, G. K. et al. Ordering in polymer micelle-directed assemblies of colloidal nanocrystals. *Nano Letters*, v. 15, p. 8240–8244, 2015.
- OSENDI, M.; LEWIS, D. High temperature mechanical properties of zro2-based ceramics. In: *Ceramic Microstructures' 86: Role of Interfaces*. [S.l.]: Springer, 1988. p. 839–846.

- PADILLA, L. A.; RAMÍREZ-HERNÁNDEZ, A. Phase behavior of a two-dimensional core-softened system: new physical insights. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 32, n. 27, p. 275103, apr 2020.
- PALMER, J. C. et al. Advances in computational studies of the liquid–liquid transition in water and water-like models. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 118, n. 18, p. 9129–9151, 2018.
- PANG, T. *An Introduction to Computational Physics*. 2nd. ed. New York, NY, USA: Cambridge University Press, 2010. ISBN 0521532760.
- PAPOIAN, G. *Coarse-Grained Modeling of Biomolecules*. [S.l.]: CRC Press, 2017. (Series in Computational Biophysics). ISBN 9781466576179.
- PARK, M. et al. Block Copolymer Lithography: Periodic Arrays of $\sim 10^{11}$ Holes in 1 Square Centimeter. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 276, n. 5317, p. 1401–1404, may 1997. ISSN 00368075.
- PARKER, R. M. Use of zirconia in restorative dentistry. *Dentistry Today*, v. 26, n. 3, p. 114–116, 2007.
- PARRINELLO, M.; RAHMAN, A. Crystal structure and pair potentials: A molecular-dynamics study. *Physical review letters*, APS, v. 45, n. 14, p. 1196, 1980.
- PARRINELLO, M.; RAHMAN, A. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. *Journal of Applied physics*, American Institute of Physics, v. 52, n. 12, p. 7182–7190, 1981.
- PATTERSON, D. E.; MARGRAVE, J. L. The use of gem-cut cubic zirconia in the diamond anvil cell. *Journal of Physical Chemistry*, ACS Publications, v. 94, n. 3, p. 1094–1096, 1990.
- PAUL, W. et al. Structure-property correlation of polymers, a monte carlo approach. *Macromolecules*, v. 24, n. 23, p. 6332–6334, 1991.
- PEKALSKI, J.; CIACH, A.; ALMARZA, N. G. Periodic ordering of clusters and stripes in a two-dimensional lattice model. i. ground state, mean-field phase diagram and structure of the disordered phases. *The Journal of Chemical Physics*, v. 140, n. 11, p. 114701, 2014.
- PIÑEROS, W. D. et al. Inverse design of multicomponent assemblies. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing LLC, v. 148, n. 10, p. 104509, 2018.
- PLIMPTON, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of Computational Physics*, Academic Press, v. 117, n. 1, p. 1–19, mar 1995. ISSN 00219991.
- POOLE, P. H. et al. Polymorphic phase transitions in liquids and glasses. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 275, n. 5298, p. 322–323, 1997.
- POOLE, P. H. et al. Amorphous polymorphism. *Computational materials science*, Elsevier, v. 4, n. 4, p. 373–382, 1995.
- POOLE, P. H. et al. Phase behaviour of metastable water. *Nature*, v. 360, n. 6402, p. 324–328, 11 1992. ISSN 0028-0836.

- PRAPROTNIK, M.; SITE, L. D.; KREMER, K. Multiscale simulation of soft matter: From scale bridging to adaptive resolution. *Annual Review of Physical Chemistry*, v. 59, n. 1, p. 545–571, 2008. PMID: 18062769.
- PRESTIPINO, S.; SAIJA, F.; GIAQUINTA, P. V. Hexatic phase in the two-dimensional gaussian-core model. *Physical review letters*, APS, v. 106, n. 23, p. 235701, 2011.
- PRESTIPINO, S.; SAIJA, F.; GIAQUINTA, P. V. Hexatic phase and water-like anomalies in a two-dimensional fluid of particles with a weakly softened core. *Journal of Chemical Physics*, v. 137, n. 10, p. 104503, 2012. ISSN 00219606.
- QUESADA-PEREZ, M. et al. Probing interaction forces in colloidal monolayers: Inversion of structural data. *Journal of Chemical Physics*, v. 115, p. 10897, 2001.
- QUIRK, R. P.; KINNING, D. J.; FETTERS, L. J. Block copolymers. *Pergamon Press plc, Comprehensive Polymer Science.*, v. 7, p. 1–26, 1989.
- RAMASUBRAMANI, V. et al. freud: A software suite for high throughput analysis of particle simulation data. *Computer Physics Communications*, v. 254, p. 107275, 2020. ISSN 0010-4655.
- RAPAPORT, D. C. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. 2. ed. [S.l.]: Cambridge University Press, 2004.
- REITH, D.; PÜTZ, M.; MÜLLER-PLATHE, F. Deriving effective mesoscale potentials from atomistic simulations. *Journal of Computational Chemistry*, v. 24, n. 13, p. 1624–1636, 2003.
- RYCKAERT, J.-P.; CICCOTTI, G.; BERENDSEN, H. J. C. Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints: molecular dynamics of n-alkanes. *Journal of Computational Physics*, v. 23, n. 3, p. 327–341, 1977. ISSN 0021-9991.
- SADR-LAHIJANY, M. R. et al. Liquid-state anomalies and the still-hemmer core-softened potential. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 81, p. 4895–4898, 1998.
- SADUS, R. *Molecular Simulation of Fluids*. [S.l.]: Elsevier Science, 2002. ISBN 9780444510822.
- SAIKA-VOIVOD, I.; POOLE, P. H.; SCIORTINO, F. Fragile-to-strong transition and polyamorphism in the energy landscape of liquid silica. *Nature*, Nature Publishing Group UK London, v. 412, n. 6846, p. 514–517, 2001.
- SALERNO, K. M. et al. Resolving dynamic properties of polymers through coarse-grained computational studies. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 116, p. 058302, 2016.
- SALZMANN, C. G. et al. Ice xv: A new thermodynamically stable phase of ice. *Physical review letters*, APS, v. 103, n. 10, p. 105701, 2009.
- SALZMANN, C. G. et al. The polymorphism of ice: five unresolved questions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 13, n. 41, p. 18468–18480, 2011.

- SASTRY, S.; ANGELL, C. A. Liquid–liquid phase transition in supercooled silicon. *Nature materials*, Nature Publishing Group UK London, v. 2, n. 11, p. 739–743, 2003.
- SCALA, A. et al. Free energy surface of supercooled water. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 62, p. 8016–8020, 2000.
- SCHLICK, T. et al. Biomolecular modeling and simulation: a field coming of age. *Quarterly Reviews of Biophysics*, Cambridge University Press, v. 44, n. 2, p. 191–228, 2011.
- SCOTT, R.; ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. *Computer Simulation of Liquids*. [S.l.]: Oxford university press, 1991. v. 57. 442 p. ISSN 00255718.
- SHARMA, R.; CHAKRABORTY, S. N.; CHAKRAVARTY, C. Entropy, diffusivity, and structural order in liquids with waterlike anomalies. *Journal of Chemical Physics*, American Institute of PhysicsAIP, v. 125, n. 20, p. 204501, nov 2006. ISSN 00219606.
- SHELL, M. S. *Coarse graining and multiscale techniques*. 2008.
- SHI, R.; TANAKA, H. The anomalies and criticality of liquid water. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Acad Sciences, v. 117, n. 43, p. 26591–26599, 2020.
- SHINODA, W.; SHIGA, M.; MIKAMI, M. Rapid estimation of elastic constants by molecular dynamics simulation under constant stress. *Physical Review B*, APS, v. 69, n. 13, p. 134103, 2004.
- SHUKLA, A. et al. Absence of equilibrium cluster phase in concentrated lysozyme solutions. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 105, p. 5075–5080, 2008.
- SNEADER, W. The discovery of aspirin: a reappraisal. *Bmj*, British Medical Journal Publishing Group, v. 321, n. 7276, p. 1591–1594, 2000.
- SOMERVILLE, W. R. C. et al. Pattern formation in two-dimensional hard-core/soft-shell systems with variable soft shell profiles. *Soft Matter*, v. 16, p. 3564–3573, 2020.
- STANLEY, H. et al. Unsolved mysteries of water in its liquid and glassy phases. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 12, n. 8A, p. A403, 2000.
- STANLEY, H. E. *Liquid polymorphism*. [S.l.]: Wiley Online Library, 2013. v. 152.
- STANLEY, H. E. et al. Liquid polyamorphism: Possible relation to the anomalous behaviour of water. *The European Physical Journal Special Topics*, Springer, v. 161, p. 1–17, 2008.
- STELL, G.; HEMMER, P. C. Phase transitions due to softness of the potential core. *The Journal of Chemical Physics*, v. 56, n. 9, p. 4274–4286, 1972.
- STRATHERN, P. *Turing e o Computador em 90 minutos*. [S.l.]: Zahar, 2000. (Cientistas em 90 Minutos). ISBN 9788537805770.
- STUMP, D. M.; BUDIANSKY, B.; SCIENCES, H. U. C. M. D. O. A. Crack-growth resistance in transformation-toughened ceramics. 1989.

- SWOPE, W. C. et al. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 76, n. 1, p. 637–649, jan 1982. ISSN 0021-9606.
- TANAKA, H. Liquid–liquid transition and polyamorphism. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 153, n. 13, 2020.
- TEJERO, C. F. et al. Phase diagrams of "simple" fluids with extreme pair potentials. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 73, p. 752–755, 1994.
- THIJSSSEN, J. *Computational Physics*. 2. ed. [S.l.]: Cambridge University Press, 2007.
- THOMPSON, A.; TAYLOR, B. N. Use of the international system of units (si). *NIST Special Publication*, Gaithersburg, 2008.
- TORRES-DÍAZ, I. et al. Hard superellipse phases: particle shape anisotropy & curvature. *Soft Matter*, Royal Society of Chemistry, v. 18, n. 6, p. 1319–1330, 2022.
- TSIOK, E. N. et al. The role of attraction in the phase diagrams and melting scenarios of generalized 2d lennard-jones systems. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing LLC, v. 156, n. 11, p. 114703, 2022.
- UEDA, K.; DOTERA, T.; GEMMA, T. Photonic band structure calculations of two-dimensional archimedean tiling patterns. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 75, p. 195122, May 2007.
- VERDE, A. R.; ALARCÓN, L. M.; APPIGNANESI, G. A. A journey into the local structural order of liquid water: From the insights earned by geometrically-inspired descriptors to the development of a brand new energy-based indicator. *The European Physical Journal Plus*, Springer, v. 137, n. 10, p. 1112, 2022.
- VERLET, L. Computer "experiments" on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Physical review*, APS, v. 159, n. 1, p. 98, 1967.
- VERLET, L. Computer "Experiments" on Classical Fluids. II. Equilibrium Correlation Functions. *Physical Review*, v. 165, n. 1, p. 201–214, jan 1968. ISSN 0031-899X.
- VIGIER, G.; THOLLET, G.; VASSOILLE, R. Cubic and hexagonal ice formation in water-glycerol mixture (50% w/w). *Journal of crystal growth*, Elsevier, v. 84, n. 2, p. 309–315, 1987.
- VIGNOLINI, S. et al. A 3d optical metamaterial made by self-assembly. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 24, n. 10, p. OP23–OP27, 2012.
- VILASECA, P.; FRANZESE, G. Softness dependence of the anomalies for the continuous shouldered well potential. *The Journal of Chemical Physics*, v. 133, n. 8, p. 084507, 2010.
- VOGEL, N. et al. Advances in colloidal assembly: the design of structure and hierarchy in two and three dimensions. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 115, n. 13, p. 6265–6311, 2015.
- VOGEL, N.; WEISS, C. K.; LANDFESTER, K. From soft to hard: the generation of functional and complex colloidal monolayers for nanolithography. *Soft Matter*, Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 15, p. 4044–4061, mar 2012. ISSN 1744683X.

- WAALS, J.; ROWLINSON, J. *J.D. van der Waals: on the continuity of the gaseous and liquid states*. [S.l.]: North-Holland, 1988. (Studies in statistical mechanics). ISBN 9780444870773.
- WANG, Z. et al. Tuning the mechanical properties of polymer nanocomposites filled with grafted nanoparticles by varying the grafted chain length and flexibility. *Polymers*, v. 8, p. 270, 2016.
- WILBRAND, J. Notiz über trinitrotoluol. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, Wiley Online Library, v. 128, n. 2, p. 178–179, 1863.
- XU, L. et al. *Relation between the Widom line and the dynamic crossover in systems with a liquid-liquid phase transition*. [S.l.], 2005. v. 102, n. 46, 16558–16562 p.
- YETHIRAJ, A. Tunable colloids: control of colloidal phase transitions with tunable interactions. *Soft Matter*, v. 3, n. 9, p. 1099, 2007. ISSN 1744-683X.
- YU, L. Polymorphism in molecular solids: an extraordinary system of red, orange, and yellow crystals. *Accounts of chemical research*, ACS Publications, v. 43, n. 9, p. 1257–1266, 2010.
- ZHANG, G.; WANG, D. Colloidal lithography—the art of nanochemical patterning. *Chemistry—An Asian Journal*, Wiley Online Library, v. 4, n. 2, p. 236–245, 2009.
- ZHANG, J. et al. Colloidal self-assembly meets nanofabrication: From two-dimensional colloidal crystals to nanostructure arrays. *Advanced materials*, Wiley Online Library, v. 22, n. 38, p. 4249–4269, 2010.
- ZHENG, J. et al. Two-dimensional nanoparticle arrays show the organizational power of robust dna motifs. *Nano Letters*, v. 6, n. 7, p. 1502–1504, 2006.
- ZONG, Y.; LIU, H.; ZHAO, K. Self-assembly of anisotropic colloids in solutions. In: _____. *Functional Materials from Colloidal Self-Assembly*. [S.l.]: John Wiley & Sons, Ltd, 2022. cap. 2, p. 37–85. ISBN 9783527828722.
- ZU, M.; TAN, P.; XU, N. Forming quasicrystals by monodisperse soft core particles. *Nature Communications*, v. 8, p. 2089, 2017.

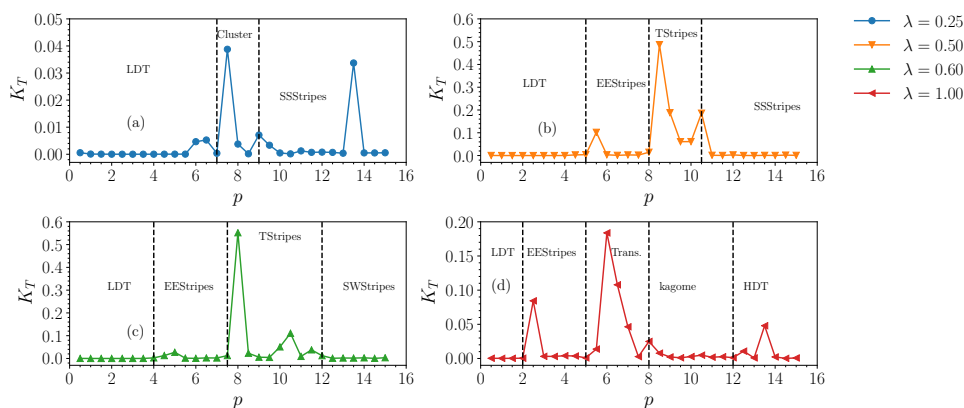
Apêndices

APÊNDICE A – RESULTADOS EXTRAS

Nesse Anexo A apresentamos a compressibilidade isotérmica K_T e a entropia de excesso s_2 para ambas as isotermas e λ diferentes. Os resultados obtidos para o K_T estão ilustrados na figura 48 para a temperatura baixa e na figura 49 para temperatura alta, enquanto s_2 está ilustrado na figura 50.

Como visto para o caso monomérico, a análise de K_T nos permite mapear mudanças nas conformações através de descontinuidades e máximos em sua curva, já que essas mudanças são sensíveis a variações no volume da caixa de simulação. Nesse sentido, observamos para ambas as isotermas, e $\lambda = 0.25$ as estruturas: LDT, cluster, SSS. Para $\lambda = 0.50$, as estruturas encontradas, são elas: LDT, EES, TS e SSS. Para $\lambda = 0.60$: LDT, EES, TS e *stripes* dente de serra. E finalmente, para $\lambda = 1.00$: LDT, EES, Kagome e HDT.

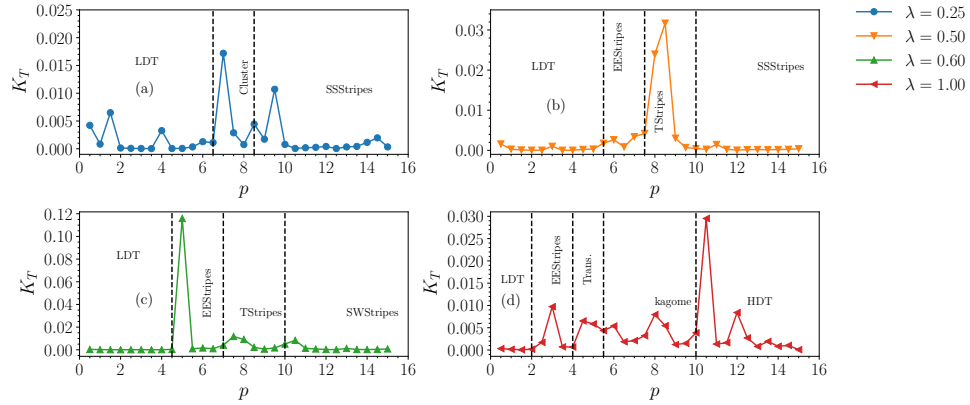
Figura 48 – A compressibilidade isotérmica K_T em função da pressão p para (a) $\lambda = 0.25$, (b) $\lambda = 0.50$, (c) $\lambda = 0.60$ e (d) $\lambda = 1.00$ e $T = 0.01$.



Fonte: O autor (2022).

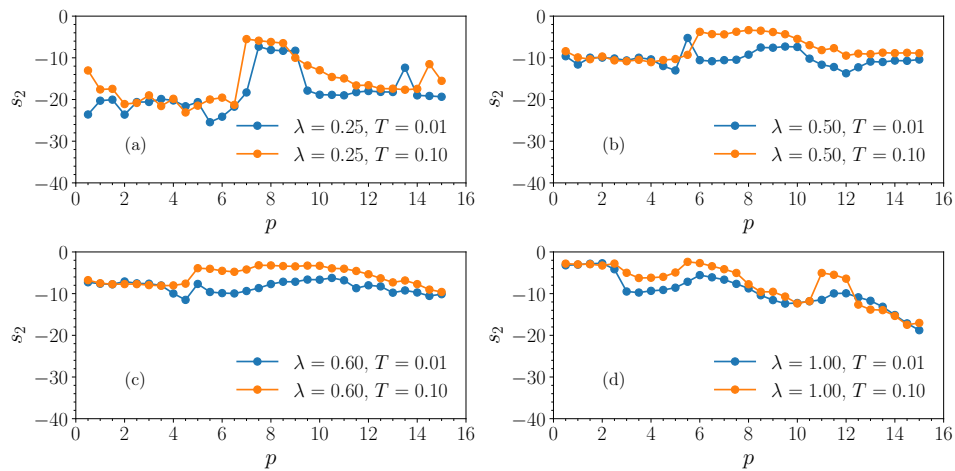
Por outro lado, o comportamento de s_2 demonstra que o sistema dimérico apresenta anomalias estruturais como esperado (ver figura 50). Como há transições de estruturas sólidas bem definidas, como é o caso da fase LDT, para estruturas sólidas desordenadas, como é o caso das fases *stripes*, vemos saltos no comportamento de s_2 . Isto se deve a transições estruturais de configurações ordenadas para configurações desordenadas. Esse comportamento foi observado para todos os parâmetros λ escolhidos, mesmo para o caso $\lambda = 1.00$, onde observamos fases, semelhantes ao caso monomérico, como a fase Kagome e a fase HDT.

Figura 49 – A compressibilidade isotérmica K_T em função da pressão p para (a) $\lambda = 0.25$, (b) $\lambda = 0.50$, (c) $\lambda = 0.60$ e (d) $\lambda = 1.00$ e $T = 0.10$.



Fonte: O autor (2022).

Figura 50 – A entropia de excesso s_2 para ambas isotermais e sistemas com (a) $\lambda = 0.25$, (b) $\lambda = 0.50$, (c) $\lambda = 0.60$ e (d) $\lambda = 1.00$.



Fonte: O autor (2022).