

ANÁLISE COMPUTACIONAL DE DÍMEROS ELÁSTICOS

DAVI FELIPE KRAY SILVA¹; LEANDRO KROTT²; JOSÉ RAFAEL BORDIN¹

Universidade federal de Pelotas¹ – davifelipe.kray@gmail.com

Universidade federal de Santa Catarina² – leandro.krott@ufsc.br

Universidade federal de Pelotas¹ – jrbphys@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

Sistemas coloidais formados por partículas com potenciais de interação de duas escalas de comprimento exibem fenômenos anômalos semelhantes aos observados na água, como densidade máxima e aumento da difusividade sob compressão de acordo com GALLO, et al (2016). Dentre os modelos simplificados, partículas *core-softened* (CS) vêm sendo amplamente estudadas, apresentando estruturas e diagramas de fases ricos, incluindo líquidos anômalos, sólidos complexos e fases ordenadas auto-organizadas STANLEY, et al (1997). A flexibilidade de ligação em partículas do tipo dímero é um fator que pode influenciar fortemente a estabilidade de fases e as propriedades dinâmicas ROYALL, et al (2024), mas permanece pouco explorada de forma sistemática. Neste trabalho, investigamos como a rigidez da ligação entre monômeros em dímeros CS afeta a organização estrutural, as transições de fase e as propriedades dinâmicas. Consideramos desde sistemas altamente flexíveis até dímeros quase rígidos, analisando o impacto dessa variação em diferentes densidades e temperaturas.

2. METODOLOGIA

O sistema consiste em partículas do tipo “dumbbell” formadas por dois monômeros interagindo via potencial CS e conectados por uma ligação harmônica com constante de mola k , permitindo oscilações em torno do comprimento de equilíbrio $\lambda=1,0$; $\sigma = 1,0$; $\lambda=1.0$.

$$U_k(r) = \frac{1}{2}k(r - \lambda)^2,$$

Foram usados valores de k entre 0,1 e 1000,0 para cobrir o intervalo de flexibilidade a rigidez. As interações não-ligadas seguem um potencial CS com

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

duas escalas, composto por um termo de Lennard-Jones e um poço Gaussiano, com parâmetros $r_0/\sigma=0,7$; $u_0=5\epsilon$; $c_0^2=1,0$ e raio de corte $r_c=5,0$.

As simulações de dinâmica molecular foram realizadas no ensemble NVT usando LAMMPS, com 1000 dímeros, termostato de Nosé–Hoover ($Q_T=0,1$), passo $\delta t=0,001$ e integração via velocity-Verlet. O aquecimento e resfriamento foram

quase-estáticos, com 10^6 passos de equilíbrio e 10^6 para coleta de dados, garantindo estabilidade por monitoramento de energia e pressão. A figura 1 mostra o comportamento característico de um potencial de duas escalas, usado nesse caso para emular o comportamento de uma partícula “core-softened” ou “caroço amolecido”, de atração em uma escala para distâncias maiores e repulsão para distâncias próximas.

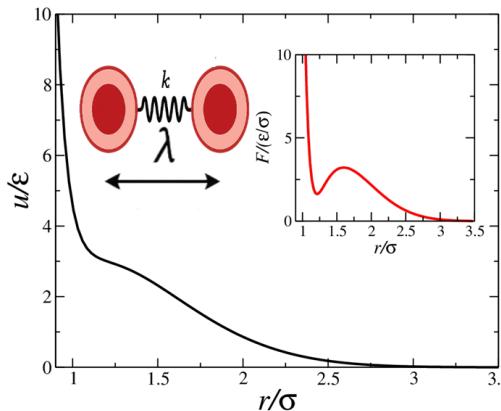


Figura 1: Potencial de interação como função da distância entre partículas. O gráfico interno mostra o perfil de força (derivada da energia interna a respeito de r), e a esquerda o esquema que ilustra dois dímeros de caroço amolecido separados pela distância λ .

Para detectar transições de fase, avaliamos propriedades termodinâmicas, estruturais e dinâmicas. O calor específico a volume constante C_V indicou transições de primeira ou segunda ordem.

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V,$$

Estruturalmente, usamos a função de distribuição radial $g(r)$ e o parâmetro de ordem translacional τ , bem como a entropia em excesso s_{ex} .

A difusão foi obtida pela relação de Einstein. Para caracterizar sólidos, calculamos o parâmetro de ordem orientacional q_i , diagramas de Voronoi e o parâmetro de centrosimetria (CSP), validando com *Polyhedral Template Matching* no OVITO. Todos os resultados são apresentados em unidades reduzidas de Lennard-Jones.

$$q_{lm}(i) = \frac{1}{N_b} \sum_{j=1}^{N_b} Y_{lm}(\theta(\vec{r}_{ij}), \phi(\vec{r}_{ij})),$$

$$\text{CSP} = \sum_{i=1}^{N/2} |\vec{r}_i + \vec{r}_{i+N/2}|^2,$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados mostram que a flexibilidade da ligação exerce um papel crucial no comportamento de fase dos dímeros com potencial *core-softened* (CS). Para valores baixos da constante de mola k , ou seja, dímeros mais flexíveis, o

sistema apresenta estruturas cristalinas bem definidas, semelhantes às observadas em sistemas de monômeros CS. À medida que k aumenta e os dímeros tornam-se mais rígidos, surgem regiões extensas de sólidos amorfos, coexistência de diferentes arranjos cristalinos (como HCP e sólidos desordenados) e até supressão da cristalização devido à frustração geométrica.

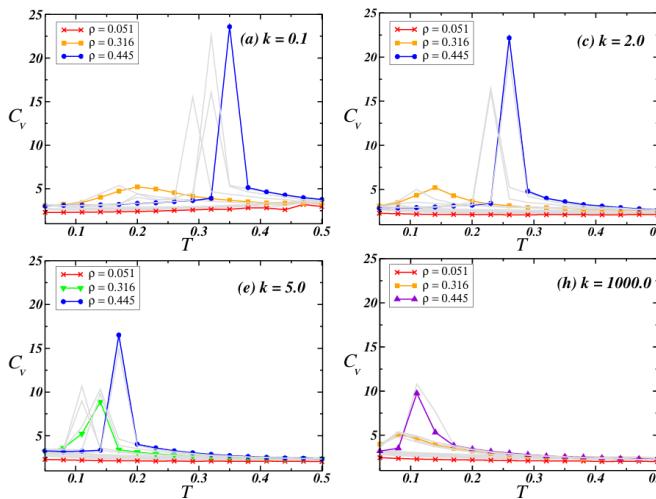


Figura 2: Calor específico (volume constante) x Temperatura para diversos valores de k . Em colorido, podemos observar como três densidades ($\rho = 0,445$ alta, $\rho = 0,316$ intermediária e $\rho = 0,051$ baixa) se comportam com o aumento da rigidez k .

A análise do calor específico C_V revela transições de primeira ordem, associadas ao aparecimento de sólidos ordenados, e transições de segunda ordem, ligadas a fases amorfas. Essas transições são acompanhadas por mudanças características na função de distribuição radial $g(r)$, no parâmetro de ordem translacional e na entropia em excesso, que permitem distinguir claramente regiões líquidas, sólidas ordenadas e sólidas desordenadas. O estudo também mostra que a rigidez crescente limita os rearranjos locais, reforçando a frustração estrutural e dificultando a cristalização. Já a flexibilidade das ligações alivia essa frustração, favorecendo a formação de fases cristalinas. Dessa forma, a flexibilidade do dímero surge como parâmetro essencial para controlar a competição entre ordem e desordem em sistemas de matéria mole com potenciais anômalos.

4. CONCLUSÕES

Este trabalho mostrou que a flexibilidade da ligação é um fator determinante para o comportamento de fase em dímeros com potenciais *core-softened*. Observou-se que, quando as ligações são flexíveis, o sistema tende a formar arranjos cristalinos bem definidos, semelhantes aos encontrados em fluidos monoméricos com potenciais anômalos. Por outro lado, à medida que a rigidez aumenta, a cristalização torna-se progressivamente suprimida, dando lugar a sólidos amorfos e regiões de coexistência entre fases ordenadas (como HCP) e desordenadas.

A análise termodinâmica indicou transições de primeira ordem, associadas ao surgimento de fases cristalinas, e transições de segunda ordem, ligadas à formação de sólidos amorfos. Além disso, verificou-se que a frustração geométrica desempenha papel central: ligações rígidas amplificam essa frustração e inibem a ordem de longo alcance, enquanto ligações flexíveis a aliviam, permitindo rearranjos locais e maior estabilidade cristalina.

Assim, a flexibilidade do dímero emerge como um parâmetro crítico para modular a competição entre ordem e desordem em sistemas de matéria mole. Os resultados fornecem não apenas novas perspectivas sobre a física de fluidos anômalos, mas também um modelo mínimo e robusto para explorar formação vítreia induzida por frustração, transições sólido–sólido e competição estrutural em materiais macromoleculares e coloidais.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

GALLO P, AMANN-WINKEL K, ANGELL C A, ANISIMOV M A, CAUPIN F, CHAKRAVARTY C, LASCARIS E, LOERTING T, PANAGIOTOPoulos A Z, RUSSO J, SELLBERG J A, STANLEY H, TANAKA H, VEGA C, XU L, PETTERSON L G M. Water: A Tale of Two Liquids **Chemical Reviews**. 116: 7463–7500, 2016.

STANLEY, H.E. et al. The puzzling unsolved mysteries of liquid water: some recent progress. **Physics A**, Amsterdam, v.236, n.1–2, p.19-37, 1997.

ROYALL C P, CHARBONNEAU P, DIJKSTRA M, RUSSO J, SMALLenburg F, SPECK T, VALERIANI C. Colloidal Hard Spheres: Triumphs, Challenges and Mysteries. **Reviews of Modern Physics**, v.56, n.6, p.40-46, 2024.