

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

Anomalias Dinâmicas e Termodinâmicas em um Modelo Puramente Repulsivo de Gás de Rede *

Andressa Antonini Bertolazzo

Tese realizada sob orientação da Professora
Dra. Marcia Cristina Bernardes Barbosa e
apresentada ao Programa de Pós-Graduação
do Instituto de Física da UFRGS em preen-
chimento parcial dos requisitos para a ob-
tenção do título de Doutor em Ciências

Porto Alegre
Março de 2014

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

"Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável (...) para aprender a conhecer a influência libertadora da beleza do reino do espírito, para seu próprio prazer pessoal e para proveito da comunidade à qual seu futuro trabalho pertencer "(Albert Einstein)

RESUMO

A água é uma das substâncias mais importantes em nosso planeta. São conhecidas atualmente 70 anomalias para a água. Uma das principais anomalias da água é a anomalia na densidade, através da qual a densidade da água aumenta com a diminuição da temperatura e atinge um máximo. É devido a ela que o gelo flutua em água e assim animais aquáticos sobrevivem quando a temperatura ambiente é muito baixa. Podemos citar também a anomalia na difusão, na qual a molécula de água se difunde mais rapidamente quando o sistema está mais denso. Acredita-se que as anomalias da água surgem devido a possibilidade de formação de ligações de hidrogênio entre suas moléculas. A combinação de ligações de hidrogênio e de interações de van der Waals leva à formação de dois tipos de estrutura: uma em que as moléculas formam quatro ligações de hidrogênio e que implica em moléculas mais distantes, e outra estrutura mais compacta sem tantas ligações de hidrogênio. Acredita-se que a competição entre estas duas estruturas seja responsável pela existência de anomalias na água. Nos modelos atomísticos, a direcionalidade das ligações de hidrogênio é considerada ingrediente importante para presença de anomalias. Além disso, as interações atrativas consideradas são igualmente importantes. Neste trabalho verificamos se a direcionalidade e as interações atrativas são fundamentais para a presença de anomalia. Estudou-se um modelo puramente repulsivo de duas escalas. O modelo estudado possui 3 diferentes fases para $T = 0$: duas fases ordenadas, uma na qual $1/4$ da rede encontra-se ocupada e outra de $1/3$ de ocupação, e a fase gasosa com rede vazia. Para temperatura não nula o sistema apresenta as duas estruturas ordenadas já observadas em temperatura nula e uma fase fluida desordenada. Foi obtido o diagrama de fases a potencial químico *vs* temperatura para o modelo. As transições de fase foram analisadas. Além disso foi observada a transição entre os comportamentos forte e fraco para a difusão, além das anomalias na densidade e no coeficiente de difusão para uma certa região do diagrama de fases. Observou-se que a linha de temperatura de máxima densidade engloba a região de anomalia na difusão no diagrama de fases, e estas anomalias encontram-se na região reentrante da linha de coexistência, próxima ao ponto bicrítico.

ABSTRACT

Water is one of the most important substances in our world. Nowadays 70 anomalies are known for water. One of the major anomalies of water is the density anomaly, in which water density increases with the decrease of temperature and reaches a maximum. Because of this anomaly ice floats on liquid water and aquatic animals can survive when room temperature is too low. We can also cite the anomaly in the diffusion, where a water molecule can spread faster when the system has higher density. It is believed that water anomalies rise from the possibility of hydrogen bonds interaction between two water molecules. The combination of hydrogen bonds and the van der Waals interactions leads to the formation of two kinds of structures: one of them where water molecules form four hydrogen bonds and implies on more distant molecules; the other structure is more compact and doesn't have so much hydrogen bonds. It is believed that the two structures competition is responsible for the existence of water anomalies. In the atomistic models the directionality of hydrogen bonds is considered an important ingredient for the presence of anomalies. Furthermore, the attractive interactions considered are equally important. In this work we verified if the directionality and the attractive interactions are fundamental for the presence of anomalies. We studied a purely repulsive model with two scales. The studied model has three different phases when temperature $T = 0$: two ordered phases, one with a 1/4 of the lattice occupied and other with density 1/3 occupied sites, and a gas phase that is all empty. For temperature greater than zero the system presents the same two ordered structures and a fluid disordered phase. We obtained the temperature *vs* chemical potential phase diagram for this model. The phase transitions were analyzed. Moreover, we have observed the transition between the fragile and strong behaviors for diffusion, besides the density and diffusion coefficient anomalies for a certain region of the phase diagram. We have observed that the temperature of maximum density encompasses the diffusion anomaly region in phase diagram, and these anomalies are in the reentrant coexistence line region, near to the bicritical point.

AGRADECIMENTOS

- A professora Dra. Marcia Cristina Bernardes Barbosa, orientadora deste trabalho, pela orientação, discussões científicas e apoio.
- Aos colegas de grupo pela colaboração, contribuição no trabalho e pelas importantes discussões.
- Aos colegas da pós graduação pela colaboração e apoio, em especial aos colegas que dividiram sala comigo durante o período de pós graduação.
- Aos meus pais pela forma que me educaram e pelo apoio que sempre me deram.
- À minha irmã, Andréa, por sempre acreditar que segui a carreira que sempre gostei e apresento vocação.
- Ao meu esposo, Iverson, pelas inúmeras vezes que desabafei e que me aconselhou.
- Ao CEFIC (Centro de Física Computacional - IF / UFRGS) pelo apoio computacional;
- À CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Sumário

Agradecimentos	v
Sumário	vi
1 Introdução	1
1.1 A Água	1
1.2 Anomalias da Água	7
1.3 Outros líquidos anômalos	15
1.4 Modelos de simulação para água	16
2 O modelo	21
2.1 Descrição do modelo	21
2.2 Diagrama de fases em $T = 0$	22
3 Modelo em $T \neq 0$ Utilizando o Algoritmo de Wang-Landau	26
3.1 Algoritmo de Wang-Landau	26
3.2 Resultados obtidos através do algoritmo de Wang-Landau	29
4 Modelo em $T \neq 0$ - algoritmo GCMC	36
4.1 Algoritmo GCMC	36
4.2 Transições de fase do sistema para $T \neq 0$	37
4.3 Cumulante de quarta ordem para energia	47
4.4 Anomalia na densidade	48
4.5 Comparação do diagrama de fases obtido via Wang-Landau e GCMC	52
5 Análise de Difusão usando Monte Carlo	54
5.1 Método Monte Carlo para Difusão	54
6 Conclusões	60

A Método de Monte Carlo	63
A.1 Conceitos de Mecânica Estatística	63
A.2 Simulação no equilíbrio	66
A.3 O programa para o modelo de gás de rede puramente repulsivo	70
Bibliografia	74

Capítulo 1

Introdução

1.1 A Água

A água é o composto indispensável à vida no planeta Terra, ela é vital para todos os seres vivos conhecidos e participa na maioria dos processos biológicos [1], como no metabolismo de nutrientes. Além disto, a superfície do nosso planeta é composta por 70,9% de água. Pode-se encontrar água tanto na fase líquida (por exemplo em mares e rios), sólida (como em icebergs), e vapor (encontrada no ar). O corpo humano também é constituído por água e sua porcentagem varia de pessoa para pessoa, pois depende da quantidade de massa muscular, tecido adiposo e idade [2]. Em nosso corpo, ela é uma grande ferramenta que atua como reguladora da temperatura, dilui sólidos, transporta nutrientes e resíduos por e entre os órgãos. Na indústria, tem importante função na transferência de calor (processos de aquecimento ou resfriamento), geração de energia e aplicação a processos [3].

Sua importância e propriedades gera a necessidade de estudo mais profundo, afinal, mesmo sendo um líquido tão comum em nosso dia-a-dia, a água é um fluido complexo, apresentando propriedades anômalas de origem ainda hoje não compreendidas pela ciência.

Em 18 gramas de água existem aproximadamente $6,022 \times 10^{23}$ moléculas. A molécula de água é uma das menores moléculas existentes, possuindo em torno de 2,75 Å de diâmetro molecular [4]. É composta por um átomo de oxigênio ligado a dois átomos de hidrogênio através de ligações covalentes, representada na figura 1.1. É representada pela fórmula molecular H_2O . Possui forma angular devido aos 2 pares de elétrons não ligantes do átomo de oxigênio. Estes interagem por forças eletrostáticas se afastando, provocando desvio nas ligações do par ligante, por este

que está ligado aos átomos de hidrogênio. É uma molécula polar e de ângulo $104,45^\circ$ entre as ligações H-O-H e comprimento médio da ligação H-O de $0,97 \text{ \AA}$ [4].

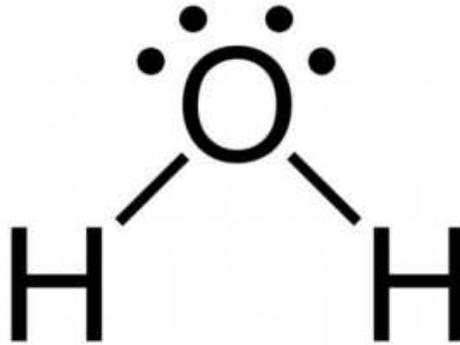


Figura 1.1: Representação de uma molécula de água

A energia de dissociação de uma ligação HO-H em água no estado líquido é de $493,4 \text{ kJ/mol}$ e de $424,4 \text{ kJ/mol}$ para dissociar a ligação O-H restante. Considera-se que a energia da ligação covalente O-H na água é de $458,9 \text{ kJ/mol}$ (média entre os valores anteriores). Já as ligações de hidrogênio possuem energia de atração de $23,3 \text{ kJ/mol}$, quase 5 vezes maior que a flutuação de colisões térmicas à 25°C , e na fase sólida, gelo (hexagonal) Ih à 0 K , de 28 kJ/mol [5].

Cada par de elétrons não ligantes do átomo de oxigênio de uma molécula de água tende a formar uma ligação com o hidrogênio de uma molécula vizinha. Ao todo, uma molécula de água pode formar até quatro ligações de hidrogênio formando um tetraedro quase perfeito, como ilustrado na figura 1.3. As ligações de hidrogênio mantêm as moléculas de água 15% mais próximas do que em um líquido simples com apenas interações de van der Waals, entretanto, as ligações direcionais destas ligações restringe o número de primeiros vizinhos em aproximadamente quatro vizinhos, sendo que em líquidos simples este número é muito maior [6]. À temperatura ambiente quase todas as moléculas estão ligadas por pelo menos uma ligação de hidrogênio formando uma grande rede. O tempo de vida de uma ligação de hidrogênio é de $1 - 20 \text{ ps}$ e o tempo de vida de uma ligação quebrada é de aproximadamente $0,1 \text{ ps}$. Assim, mesmo sendo ligações instáveis, estas se reconectam muito rapidamente [4].

A distância entre dois átomos de oxigênio em um ligação de hidrogênio é de $2,82 \text{ \AA}$ em água líquida, formando um ângulo O-O-H de 12° [7], conforme ilustra a figura 1.2. Esta distância varia com a temperatura e com a pressão (as ligações covalentes variam muito menos). No gelo hexagonal (Ih) a distância O-O na ligação de

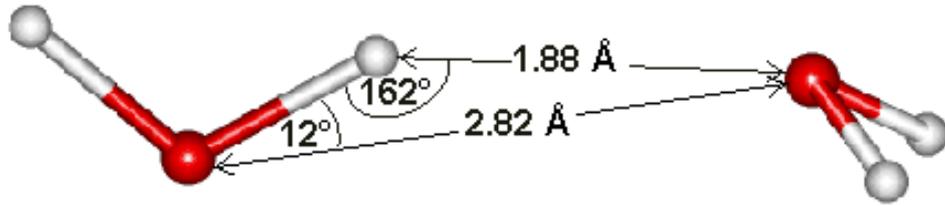


Figura 1.2: Ligação de hidrogênio entre duas moléculas de água. Fonte: [4].

hidrogênio varia entre 2,75 Å (0 K) e 2,764 Å (253 K) [4]. Quanto mais as moléculas estão próximas, maior a energia de atração entre elas. Além da dependência com a distância O-O, a energia da ligação depende da orientação da molécula de água em relação a ligação de hidrogênio.

As moléculas de água se estruturam sob a forma de uma rede infinita de ligações de hidrogênio formando agrupamentos estruturados e localizados. A junção de quatro moléculas de água através de ligações de hidrogênio é chamada de tetrâmero. Estes tetrâmeros podem se juntar formando octâmeros bicíclicos, como representado na figura 1.4.

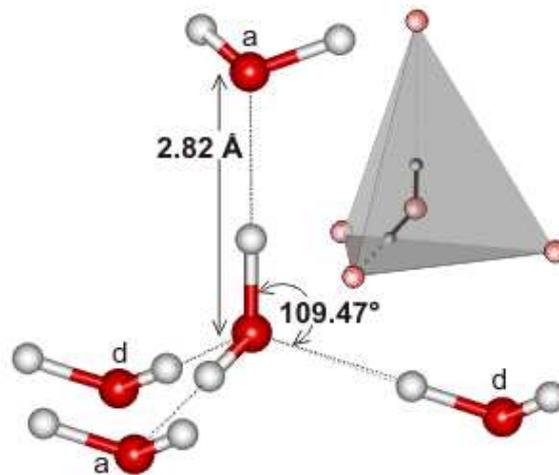


Figura 1.3: Representação das quatro possíveis ligações de hidrogênio de uma molécula de água. Fonte: [4]

A estrutura **A** da figura 1.4 pode ser encontrada no gelo VII, com os tetrâmeros rotacionadas de 60° entre si. Esta é uma estrutura mais densa e com entropia orientacional maior, apresenta aproximadamente 3 ligações de hidrogênio e pode ser encontrada também a altas temperaturas na fase líquida. A estrutura **B** é encon-

trada no gelo hexagonal de baixa densidade. Este tipo de estrutura é menos densa e mais organizada estruturalmente por formar uma maior quantidade de ligações de hidrogênio (4 ligações em cada molécula). Pode também ser encontrada em líquidos de baixa temperatura.

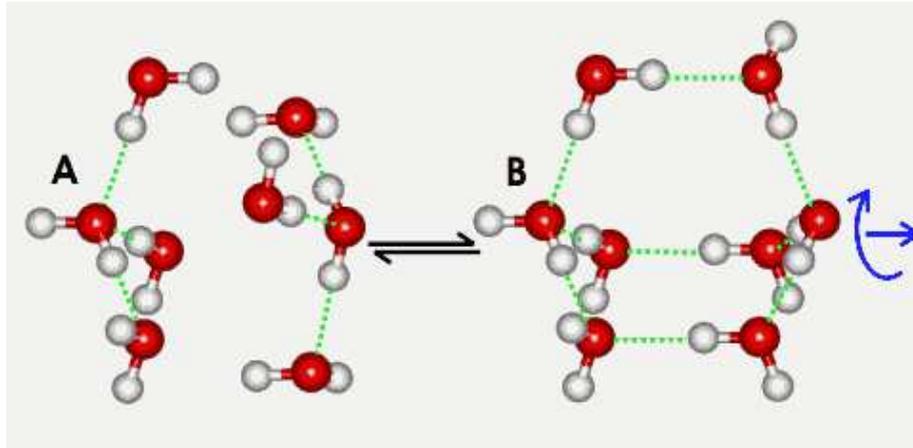


Figura 1.4: Octâmeros bicíclicos. No octâmero **A** os tetrâmeros não se conectam por ligações de hidrogênio, formando uma estrutura mais compacta e mais flexível. No octâmero **B** os dois tetrâmeros estão conectados por ligações de hidrogênio [4], formando uma estrutura mais rígida e aberta.

O equilíbrio entre os dois tipos de estrutura de octâmeros pode ser entendido através da existência de dois mínimos na energia potencial em função da distância para a interação entre os tetrâmeros, como ilustrado na figura 1.5. A estrutura **A** é favorecida quando a distância entre os tetrâmeros está localizada no mínimo de menor distância, provocando a formação de estruturas mais densas, com entropia orientacional maior e maximizando as interações de van der Waals. Já a estrutura **B** é favorecida quando a distância entre os tetrâmeros está no segundo mínimo desta curva (figura 1.5), favorecendo estruturas mais ordenadas, de menor densidade mas de maior número de ligações de hidrogênio, tornando-as mais rígidas. Entre estes dois mínimos existe uma barreira de potencial que garante a existência de ambas estruturas e a mínima permanência em estruturas intermediárias. Além disto, uma molécula de água pode estar no estado **A** em relação a algumas moléculas vizinhas e no estado **B** em relação a outras, como ocorre no gelo VII [4].

Estes octâmeros bicíclicos podem também se agrupar formando várias estruturas maiores, como por exemplo icosaedros simétricos que também podem se agrupar formando grupos de até mesmo 280 moléculas. A vasta quantidade de es-

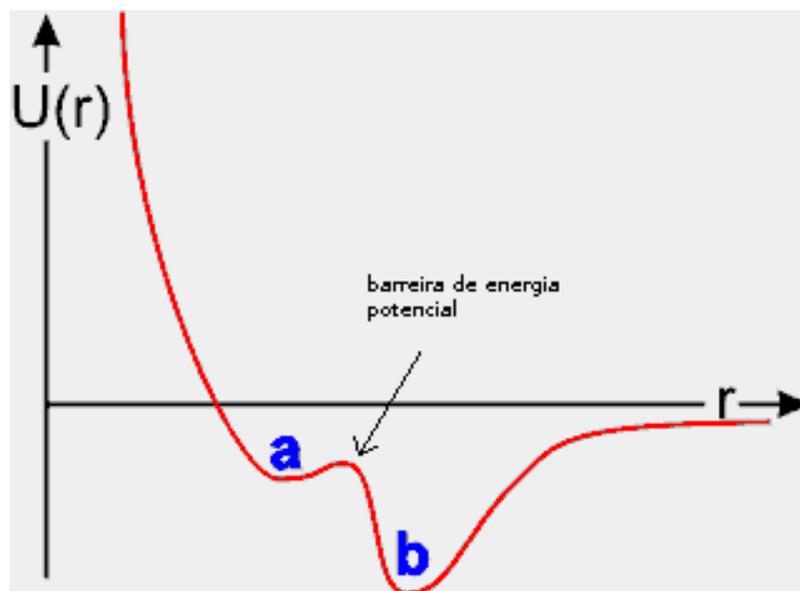


Figura 1.5: Representação da energia potencial em função da distância entre os tetrâmeros. Fonte: [4]

estruturas que podem ser formadas através do agrupamento de tetrâmeros faz com que o diagrama de fases da água seja muito rico. Além disto, a competição destas duas estruturas, e como elas variam em condições diferentes de pressão e temperatura, é um ponto importante ligado às propriedades anômalas da água.

Na figura 1.6 pode-se observar a complexidade do diagrama de fases da água. Cada estado neste diagrama representa o estado preferencial da matéria para pressão e temperatura escolhidas. A letra **E** na figura 1.6 representa as condições ambientes no planeta Terra. As linhas sólidas representam as linhas de coexistência e transição entre as fases. Pode-se observar a existência de vários pontos triplos no qual ocorre a coexistência entre 3 diferentes fases, como por exemplo o ponto triplo a temperatura $T_t = 273,26$ K e pressão $P_t = 0,006037$ atm onde as linhas de coexistência sólido-líquido, líquido-vapor e sólido-vapor se encontram. A linha de coexistência entre as fases líquido e vapor termina a alta temperatura e pressão em um ponto crítico (a temperatura $T_c = 374^\circ\text{C}$ e pressão $P_c = 227$ atm). Ao aumentar a temperatura ou a pressão acima deste ponto crítico ocorre uma transição de fase contínua e as fases tornam-se indistinguíveis.

Para baixas temperaturas pode-se observar as diferentes fases de gelo encontradas na água, estas fases estão denominadas com números romanos. As fases cristalinas a baixa pressão e baixa temperatura são metaestáveis. As estruturas de

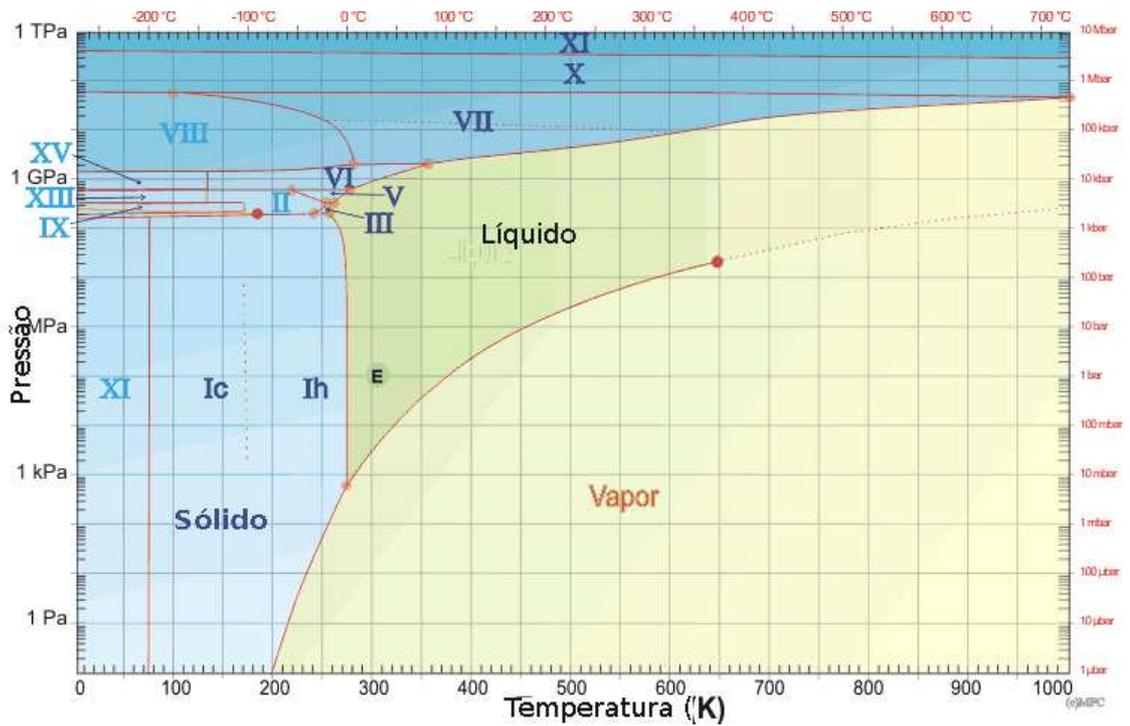


Figura 1.6: Diagrama de fases da água utilizando resultados experimentais e dados de simulação numérica. Fonte: [4]

gelo conhecidas podem ser divididas em gelos de baixa pressão (gelo hexagonal - Ih na figura-, gelo cúbico - Ic na figura- e o gelo XI) e gelos de alta pressão (gelo VII, gelo VIII e gelo X), e os gelos restantes de pressão moderada (200 à 2000 Mpa). Os gelos hexagonal, III, V, VI e VII que estão no limite com a fase líquida possuem ligações de hidrogênio desordenadas. As fases de menor temperatura apresentam ligações mais ordenadas [4]. Esta variedade de estruturas corrobora com a ideia de competição entre formar ou não ligações de hidrogênio. Além disto, as propriedades anômalas da água em estado líquido podem ser explicadas primariamente com base nas ligações de hidrogênio [8].

Na figura 1.6 pode-se observar um segundo ponto crítico na fase sólida, em $T_c = 182$ K e $P_c = 195$ M Pa. Este ponto crítico é hipotético. É baseado no comportamento de água líquida, metaestável, a baixas temperaturas [9].

A temperaturas abaixo da temperatura de fusão da água ainda é possível obtê-la no estado líquido, sendo este um estado metaestável. Este se estende a baixas temperaturas até a temperatura de nucleação homogênea T_H , abaixo desta temperatura, não é possível obter água líquida experimentalmente. A região do diagrama de fases entre a temperatura de nucleação homogênea (T_H) e a temperatura de

cristalização espontânea para gelo cúbico T_X é conhecida como “Terra de Ninguém” (No-man’s-land) e é inacessível experimentalmente pois ocorre nucleação homogênea do cristal.

Abaixo da temperatura de cristalização T_X observam-se experimentalmente duas fases amorfas de diferentes densidades, uma denominada gelo amorfo de baixa densidade (“LDA ice”) e a outra gelo amorfo de alta densidade (“HDA ice”). Estas duas estruturas amorfas foram observadas por Mishima *et al.* [10,11], sendo observada uma transição de primeira ordem entre estas duas fases.

Este cenário levou ao aparecimento de 3 hipóteses: (a) hipótese da espinodal reentrante, (b) hipótese do segundo ponto crítico e (c) cenário livre de singularidades. A hipótese (a) é descartada pois simulações demonstram que a espinodal não é reentrante [12,13]. A transição entre as duas fases amorfas sugere que na região da “terra de ninguém” existam duas fases líquidas, uma de menor densidade (LDL) e outra de maior densidade (HDL), e assim o gelo LDA se transformaria sem descontinuidade em um líquido de baixa densidade, assim como o gelo HDA se transformaria em um líquido de alta densidade, formando uma linha de transição LDL-HDL, como sugerem simulações numéricas de diferentes modelos computacionais. Na hipótese (b) esta linha de transição entre os líquidos LDL e HDL acabaria em um ponto crítico, como ilustra a figura 1.7, [9,14].

A terceira hipótese (c) não apresenta transição líquido-líquido nem o segundo ponto crítico, a transição entre LDL e HDL seria contínua: ao passar de LDL para HDL poder-se-ia observar uma mudança na densidade, porém pequena e contínua [15]. Além disto, o modelo propõe que não há divergência das funções respostas termodinâmicas, e sim que elas cresçam e sejam finitas ao baixar a temperatura, alcançando um valor máximo.

1.2 Anomalias da Água

Mesmo sendo composta por uma molécula de estrutura simples, com apenas três átomos, a água apresenta comportamento diferente de outros líquidos e sólidos. São conhecidas 70 anomalias da água [4]. A mais conhecida é a anomalia na densidade, que pode ser observada ao colocar uma pedra de gelo em um copo de água gelada: o gelo flutuará, podendo-se concluir que a densidade da forma sólida de água é menor que a da água líquida. Isto não ocorre com a maioria dos sólidos, que ao serem aquecidos tem uma queda na densidade quando se fundem. Este

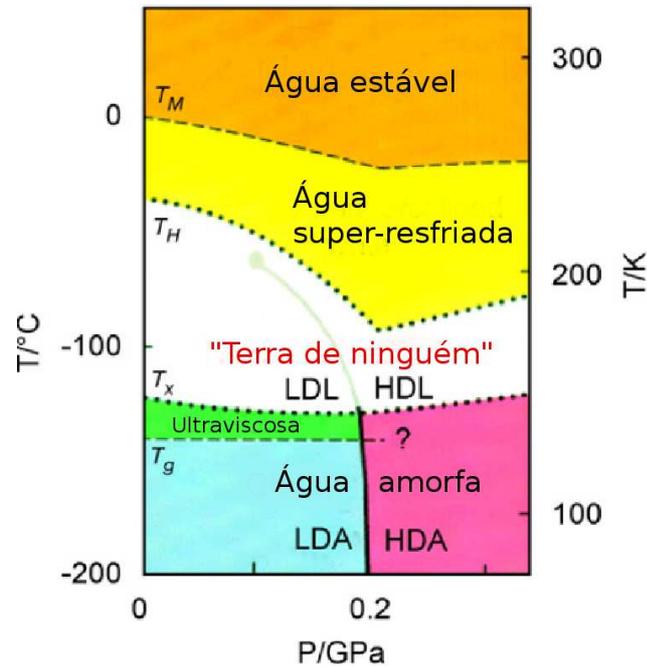


Figura 1.7: Ilustração esquemática representando as fases líquidas da água a baixas temperaturas. [14].

comportamento é de grande importância na manutenção da vida em lagos a baixas temperaturas, a formação de gelo na superfície do lago mantém a água no fundo deste a aproximadamente 4°C .

A maioria dos líquidos diminui de densidade ao aumentar a temperatura. A água, entretanto, apresenta um máximo em sua densidade a 4°C e 1 atm, isto é, para $T < 4^{\circ}\text{C}$ a água líquida aumenta de densidade com o aumento de temperatura, para $T > 4^{\circ}\text{C}$ a água líquida diminui de densidade com o aumento de temperatura, como pode ser observado na figura 1.8. Isto ocorre não só a pressão de 1 atm e, variando-se a pressão pode-se obter a linha de temperatura de máxima densidade, TMD, no diagrama de fases pressão *vs.* temperatura. Esta anomalia é um tipo de anomalia termodinâmica [16].

Algumas funções termodinâmicas também apresentam comportamento anômalo para água. Na figura 1.9 podemos observar três destas funções: (a) compressibilidade isotérmica, κ_T ; (b) calor específico a pressão constante, C_P ; (c) e do coeficiente de expansão térmica, α_P . A compressibilidade térmica é a resposta do volume a variação infinitesimal da pressão e, para fluidos normais, usualmente cresce com o aumento da temperatura e é definida como

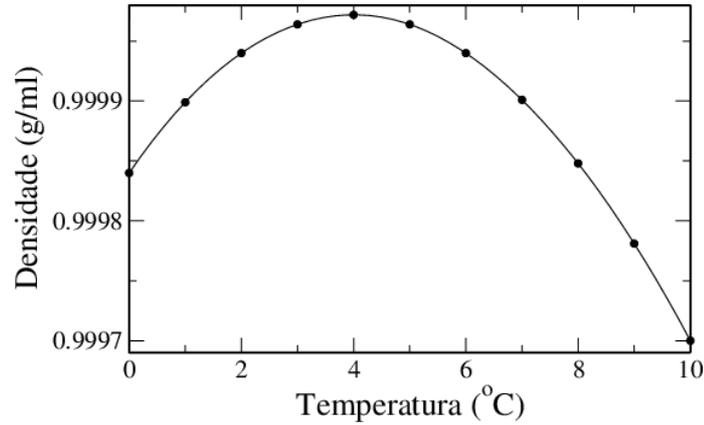


Figura 1.8: Densidade da água em função da temperatura, utilizando-se dados experimentais para água a pressão de 1 atm de [16].

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (1.1)$$

onde κ_T é proporcional à média térmica das flutuações em volume específico no sistema $\langle(\delta V)^2\rangle$ [14]. Assim, quando a temperatura diminui as flutuações em volume usualmente diminuem e assim a compressibilidade isotérmica diminui (ver ilustração esquemática na figura 1.10 (a)). Na água observa-se que a compressibilidade térmica é o dobro do que o esperado para um fluido normal, decresce de altas temperaturas até a temperatura de 46°C, aumentando drasticamente com a diminuição da temperatura. Este comportamento é explicado pela formação de ligações de hidrogênio. À medida que a temperatura diminui a água tende a se agrupar buscando formar quatro ligações de hidrogênio e assim formar pequenos aglomerados, estes mais estruturados e abertos, com um volume local maior que a média de volume do fluido, considerando que $\kappa_T \propto \langle(\delta V)^2\rangle$, se estas flutuações aumentam a compressibilidade tende a aumentar [14].

O calor específico é definido como:

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{N,P} \quad (1.2)$$

e está relacionado a flutuações na entropia $C_P \propto \langle(\delta S)^2\rangle$ [14]. Apresenta um comportamento anômalo conforme a ilustração esquemática da figura 1.10 (b). Espera-se que quanto mais estruturado o sistema, isto é, menor temperatura, menor será o calor específico a pressão constante. Na água o valor deste é duas vezes maior que o

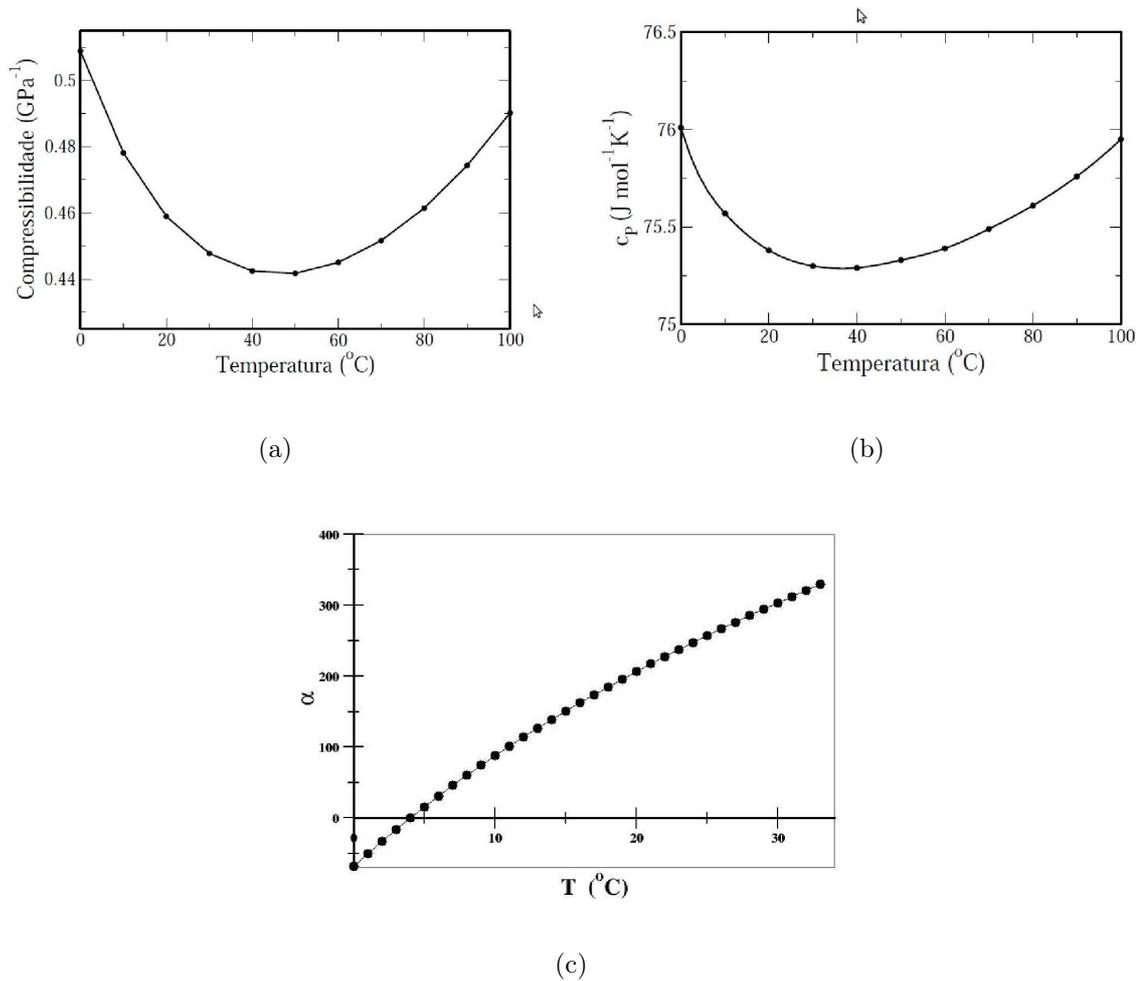


Figura 1.9: Dados experimentais para a água. Medida da compressibilidade isotérmica em (a) utilizando dados obtidos em [17], medidas de calor específico a pressão constante em (b), sendo os dados retirados de [18] e em (c) observam-se os dados experimentais do coeficiente de expansão térmica utilizando dados experimentais de [19].

valor em fluidos normais, possui um mínimo em 35°C e também aumenta drasticamente a temperaturas baixas, conforme mostra a figura 1.10 (b). Como as flutuações em volume específico aumentam com a diminuição da temperatura, as flutuações em entropia específica também aumentam [14].

O coeficiente de expansão térmica da água também apresenta comportamento anômalo. Esta função termodinâmica é definida como:

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (1.3)$$

e é representada pelo cruzamento da flutuação no volume e na entropia, $\langle \delta V \delta S \rangle$.

α_P representa a resposta do volume para uma mudança infinitesimal da temperatura. Espera-se que este valor seja sempre positivo e de valor alto pois é proporcional a flutuações em volume e entropia, isto é, espera-se que quanto maior o volume mais desordenado deve ser o sistema, assim, se ambas as grandezas forem positivas ou negativas, a multiplicação entre elas deve ser sempre um valor positivo. Na água, todavia, observa-se que o coeficiente de expansão térmica é muito menor do que o esperado e abaixo de 4°C torna-se negativo, conforme mostra a figura 1.10 (c). Com a diminuição da temperatura ocorre a formação dos aglomerados de moléculas, estes aglomerados, abaixo de 4°C têm entropia local menor que a média da entropia total, fazendo com que suas flutuações sejam negativas ($\delta S < 0$), já as flutuações de volume local são positivas ($\delta V > 0$). A multiplicação entre estes dois fatores resulta em $\alpha_P < 0$, conforme ilustra esquematicamente a figura 1.10 (c).

Além das anomalias termodinâmicas, existem anomalias estruturais e dinâmicas. Dentre as anomalias dinâmicas uma das mais importantes é a anomalia na autodifusão da água, a difusão de moléculas de água no próprio líquido. Para líquidos normais, quanto maior a densidade do líquido, menor será a difusão de uma partícula do próprio líquido através deste líquido pois, quanto maior a quantidade de partículas, maior será a dificuldade para a locomoção desta. Na água, entretanto, ocorre um aumento na autodifusão quando a densidade desta encontra-se entre $0,9 \text{ g/cm}^3$ e $1,1 \text{ g/cm}^3$ a baixas temperaturas. Esta propriedade tem sido observada experimentalmente [20, 21] e em simulações de modelos para água [22–25].

A figura 1.11 ilustra o coeficiente de difusão *vs* pressão para várias temperaturas obtido experimentalmente. Diferentemente de líquidos normais a difusão não aumenta continuamente com a diminuição da pressão, mas apresenta um máximo. A figura 1.12 apresenta o comportamento do coeficiente de difusão em função da densidade para várias temperaturas utilizando o modelo SPC/E em simulação de dinâmica molecular.

Na figura 1.12 o coeficiente de difusão foi calculado usando a relação de Einstein para difusão normal, utilizando longos tempos de simulação. Nesta figura, 1.12, observa-se que para as temperaturas mais baixas a difusão apresenta tanto um mínimo quanto um máximo em função da densidade. Para fluidos normais a difusão deveria diminuir com o aumento da densidade. Este comportamento anômalo está

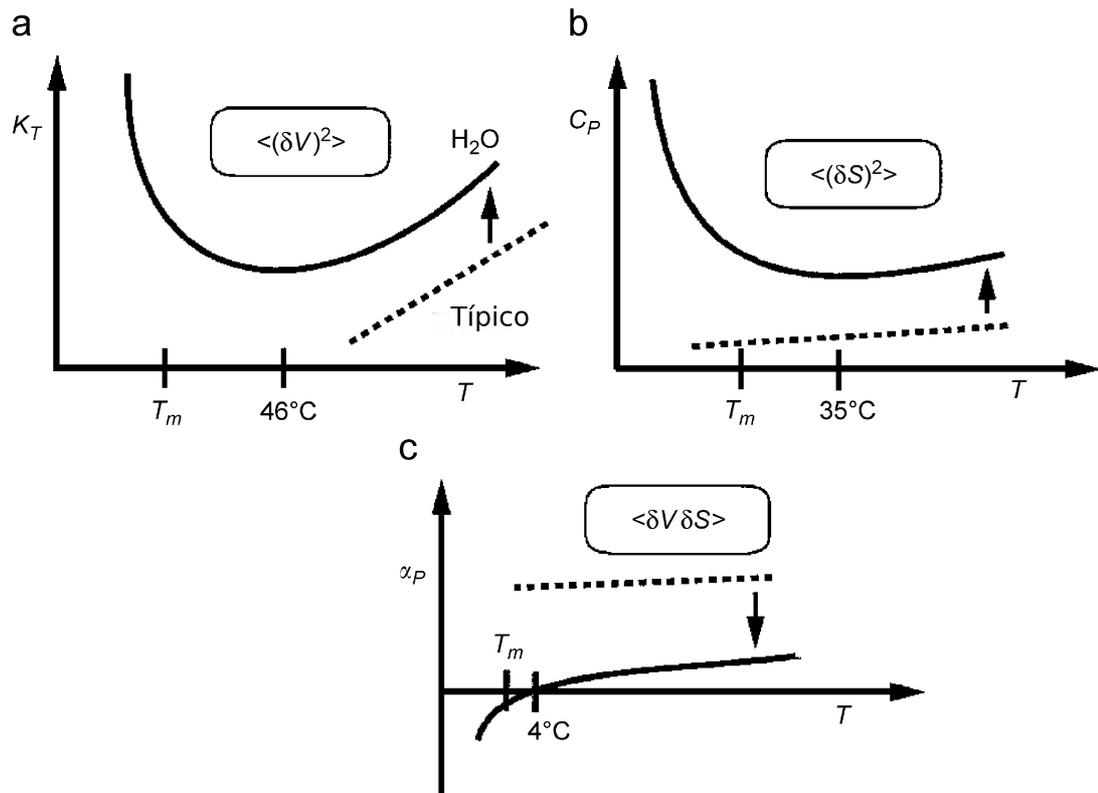


Figura 1.10: Desenho esquemático da dependência com a temperatura da (a) compressibilidade isotérmica κ_T , (b) calor específico a pressão constante C_P e (c) do coeficiente de expansão térmica. A linha tracejada representa o comportamento de líquidos normais. T_m representa a temperatura de fusão da água. Fonte: [14]

relacionado com as ligações de hidrogênio e quantidade de primeiros vizinhos de cada molécula [23]. À temperatura baixa, a diminuição da densidade aumenta a ordenação tetraédrica, fazendo com que o coeficiente de difusão diminua. Com a redução na densidade reduz-se a estabilidade das estruturas tetraédricas, fazendo com que o coeficiente de difusão aumente. Observa-se na figura 1.12 que a região de mínimo na difusão ocorre a densidade próxima a densidade do gelo Ih, na qual a estruturação tetraédrica é a mais perfeita possível [25].

O coeficiente de difusão da água exhibe outro comportamento anômalo: ele muda de uma difusão do tipo Arrhenius para uma difusão do tipo não Arrhenius ao se aproximar da temperatura de transição vítrea [26]. A água é um líquido do tipo frágil (de comportamento não Arrhenius) a temperatura ambiente e temperaturas super-resfriadas moderadas [27], mas se comporta como um líquido forte (de com-

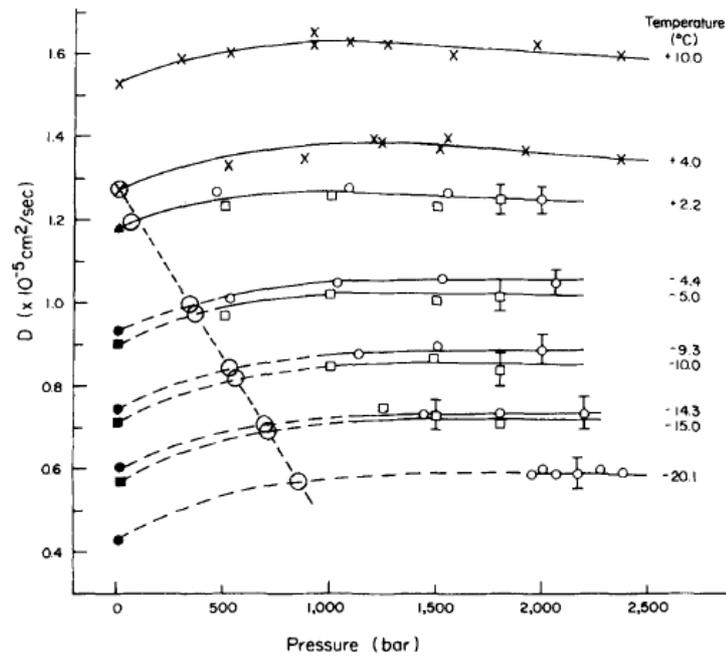


Figura 1.11: Coeficiente de Difusão em função da pressão para temperaturas diferentes, dados obtidos experimentalmente [21]

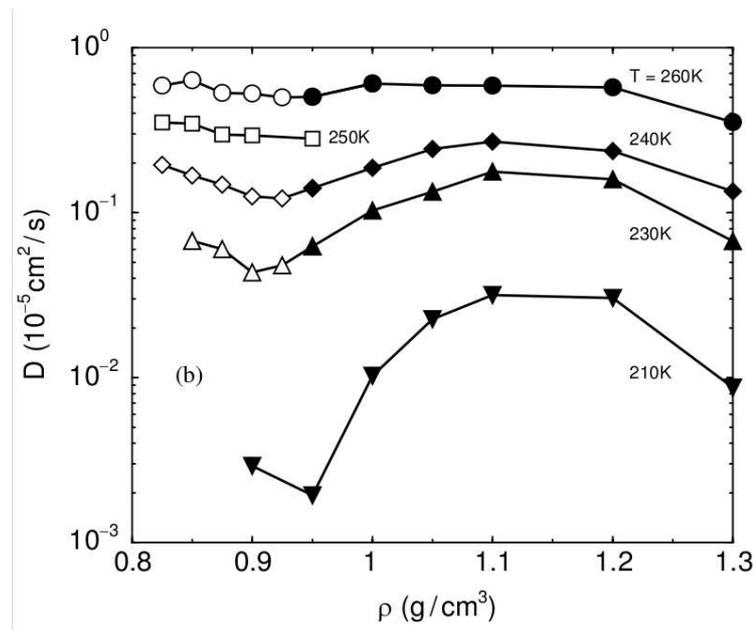


Figura 1.12: Coeficiente de Difusão em função da densidade para modelo SPC/E. Fonte: [25]

portamento Arrhenius) em medidas dielétricas de relaxação perto da temperatura de transição vítrea em água confinada [28]. Experimentos com as técnicas NMR e difração de nêutrons quasi-elástica [26] e de ressonância magnética nuclear [29] confirmam a transição de comportamento frágil-forte na região da denominada “Terra de Ninguém”. Esta é a região no diagrama de fases pressão *vs* temperatura onde a fase líquida não pode ser obtida porque ocorre nucleação espontânea. Entretanto, a cristalização pode ser evitada em sistemas confinados. A transição frágil-forte tem sido associada à presença de transições líquido-líquido. Dados experimentais e de simulação numérica têm observado que a transição frágil forte ocorre quando a linha de continuação da transição líquido-líquido, linha de Widom, é cruzada a pressão constante [30].

Líquidos frágeis apresentam interações fracas e não direcionais entre moléculas, como por exemplo o salol (fenil salicilato), o O-therphenyl (OTP) e o tolueno. Enquanto líquidos fortes, como por exemplo óxidos tais como SiO₂ e GeO₂, têm estruturas de coordenação tetraédrica [28,31]. Para líquidos fortes a energia potencial apresenta apenas uma bacia, na qual a estrutura de coordenação tetraédrica é única, enquanto que em líquidos frágeis a energia potencial apresenta várias bacias possíveis de estruturação para o líquido, gerando várias possíveis estruturas coordenadas estáveis [31], como representado na figura 1.13.

A caracterização de líquidos como frágeis ou fortes pode ser realizada observando medidas da viscosidade, tempo de relaxação ou coeficiente de difusão em função do inverso da temperatura [26–30, 32]. Líquidos fortes seguem a função de Arrhenius para a viscosidade: $\nu = A \exp(E/k_B T)$, onde A e E são variáveis independentes da temperatura mas dependentes do material [31]. Para o coeficiente de difusão a mesma lei pode ser descrita como:

$$1/D = 1/D_0 \exp(E_A/k_B T) \quad (1.4)$$

onde E_A é a energia de ativação, D_0 é uma constante independente da temperatura (T) e k_B é a constante de Boltzmann [29, 31]. Líquidos frágeis não seguem a lei de Arrhenius, mas sim a relação de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT), que para a viscosidade é dada por: $\nu = A \exp[B/(T - T_0)]$, onde A e B são constantes independentes da temperatura e T_0 é a temperatura ideal de transição vítrea [29,31]. Para a difusão esta relação pode ser escrita como:

$$1/D = 1/D_0 \exp(BT_0(T - T_0)) \quad (1.5)$$

onde B é uma constante que mede a fragilidade do sistema. Na figura 1.14 pode-se

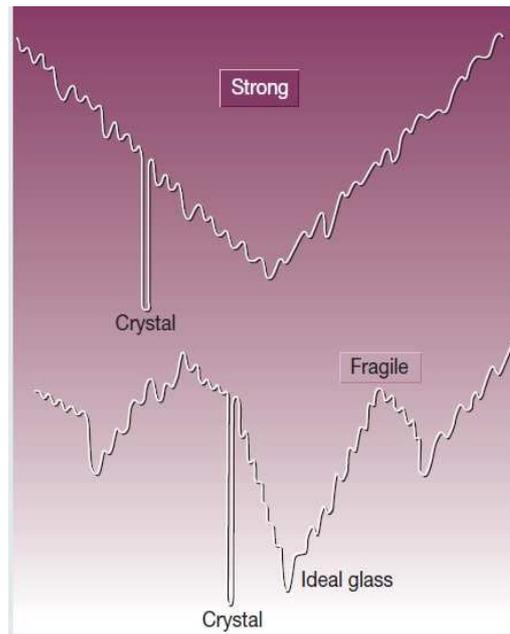


Figura 1.13: Representação esquemática dos vales de energia para líquidos fortes e frágeis, onde o eixo vertical representa a energia potencial e o horizontal as configurações coordenadas coletivas. Fonte: [31]

observar o comportamento da viscosidade para líquidos frágeis e fortes.

1.3 Outros líquidos anômalos

Como a água, outros líquidos tetraédricos também apresentam anomalias, como por exemplo o silício [33–35], a sílica [33,36–40], o fluoreto de berílio [33,41–43], o enxofre [44,45] e compostos binários de calcogênio Se_xTe_{1-x} [46]. Entre os que não apresentam anomalias podemos citar o estanho [47] e o carbono [48].

A maior parte destas anomalias são observadas através de modelos de simulação numérica, baseados em experimentos. Modelos de simulação para o silício apresentam tanto a anomalia na densidade, acompanhada do mesmo comportamento de calor específico observado em água [33], quanto a transição frágil-forte [34] e anomalia na difusão [35], sendo a última atribuída a formação de estruturas locais tetraédricas que em média diminuem a difusão a baixas pressões, com o aumento da densidade a formação de tetraedros é dificultada e assim há um aumento na difusão para altas pressões. O mesmo comportamento é observado para a sílica, que também

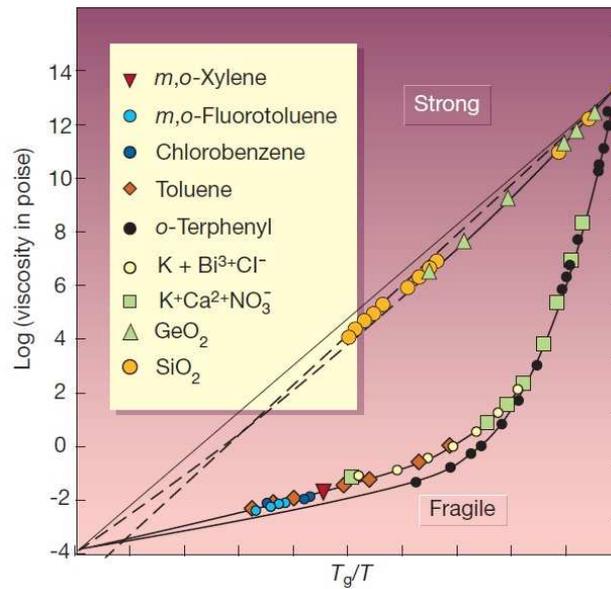


Figura 1.14: Comportamento de líquidos fortes e frágeis em gráficos de viscosidade *vs* o inverso da temperatura para diferentes líquidos. Fonte: [31]

apresenta anomalia na densidade [33, 36, 37] e para difusão [38–40].

Anomalia na viscosidade [41] foi observada para modelos de fluoreto de berílio, bem como a anomalia na densidade [41–43]. A anomalia na densidade também foi observadas experimentalmente para o enxofre [44, 45] e para compostos binários de calcogênio Se_xTe_{1-x} [46].

Todos estes líquidos formam estruturas tetraédricas, como a água, mas nem todos os líquidos estruturados de configuração tetraédrica apresentam anomalias, desta forma, outros mecanismos são necessários para entendê-las.

1.4 Modelos de simulação para água

Para entender a estrutura da água foram propostos vários modelos computacionais. O artigo [49] apresenta 46 diferentes modelos para água. A maioria dos modelos apresenta parâmetros, às vezes mais de 50 parâmetros, ajustados conforme a faixa de temperatura que se deseja estudar. Estes são baseados em resultados empíricos e na importância da ligação de hidrogênio, introduzida através de um potencial de interação que considera que a ligação de hidrogênio é formada por uma competição entre a energia potencial de interação atrativa, considerada nos modelos

como uma interação eletrostática clássica, e a energia de repulsão eletrônica [49]. A distribuição de cargas na molécula de água é representada geralmente como cargas pontuais no núcleo, por exemplo no modelo SPC (“Simple Point Charge”) [50], além disto, a repulsão eletrônica entre moléculas também é dada utilizando-se um potencial de interação (geralmente Lennard-Jones) entre os átomos de oxigênio.

A maior parte dos modelos são rígidos, utilizam a distância entre os átomos H-O e ângulo H-O-H dependendo da faixa de temperatura a ser estudada, com exceção do modelo SPC que ao invés de utilizar o ângulo H-O-H observado ($104,5^\circ$), utiliza o ângulo de uma estrutura ideal tetraédrica ($109,47^\circ$). É possível torná-los flexíveis, permitindo vibrações intramoleculares. No caso do modelo SPC/Fw (“Flexible Simple Point Charge”) adiciona-se um potencial de interação harmônico para o comprimento e ângulo das ligações de hidrogênio [51]. Alguns modelos serão descritos a seguir.

Os modelos podem ser divididos dependendo da quantidade de sítios necessários para a descrição da molécula de água. Em cada sítio são colocadas cargas pontuais. Assim, como ilustrado na figura 1.15, modelos com 3 sítios apresentam cargas pontuais nos dois átomos de hidrogênio e no átomo de oxigênio, além de um potencial de interação entre os átomos de oxigênio, como exemplo temos os modelos (a) SPC, SPC/E (“Extended Simple Point Charge”) e TIP3P (“Transferable Intermolecular Potential with 3 Points”), além do modelo (b) PPC (“Polarizable point-charge”) que possui as cargas positivas nos átomos de hidrogênio e a carga negativa mais próxima aos átomos de hidrogênio do que do átomo de oxigênio, na bissetriz do ângulo H-O-H [52]. Moléculas com 4 sítios apresentam uma carga negativa deslocada do átomo de oxigênio, na bissetriz do ângulo H-O-H, como ilustra a figura (c), modelo TIP4P por exemplo [53, 54]. Todos os modelos citados anteriormente são planares. Existem modelos tetraédricos (d) como o modelo TIP5P no qual os átomos de hidrogênio apresentam cargas positivas e nas outras pontas do tetraedro encontram-se duas cargas negativas, além disto, o átomo de oxigênio interage através do potencial de Lennard-Jones com outros oxigênios.

Estes modelos direcionais no contínuo utilizam dinâmica molecular para simulação numérica e necessitam de custo computacional elevado para simular várias moléculas, e conseqüentemente várias equações de movimento.

Um outro tipo de modelo direcional no contínuo é o modelo mW. Este é um modelo do tipo “coarse-grained”, sem interações eletrostáticas e átomos de hidrogênio. Neste modelo a molécula de água é representada por uma única partícula

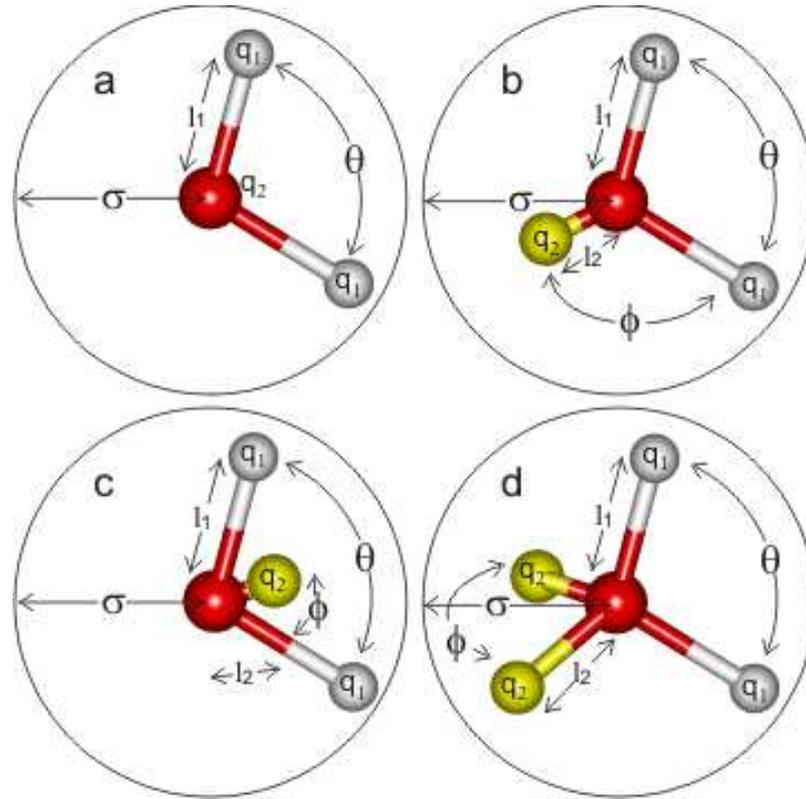


Figura 1.15: Representação da molécula de água para modelos planos: por exemplo SPC, SPC/E e TIP3P (a), PPC (b) e TIP4P (c); e para modelos tetraédricos como o TIP5P (d). Fonte: [4]

com interações de curto alcance. Este tipo de interação é baseada no potencial de Stillinger-Weber (SW) para o silício e apresenta um termo de tetratomicidade que favorece interações tetraédricas. Este potencial é parametrizado a fim de reproduzir as propriedades da água [55–58]. Este modelo reproduz a energia, densidade e estrutura da água líquida, bem como consegue reproduzir algumas anomalias da água com melhor exatidão do que modelos atomísticos e com menor custo computacional. Além disto, ao reproduzir as anomalias da água, pode-se associar estas anomalias à conectividade das moléculas e não à natureza das interação.

Além dos modelos contínuos direcionais, uma série de modelos contínuos efetivos foram criados [30, 59–80]. Estes modelos são mais simples computacionalmente que os modelos contínuos direcionais e são capazes de reproduzir algumas das propriedades anômalas da água. No entanto, perdem as características orientacionais.

Modelos em rede para água tornam-se mais simples e de menor custo com-

putacional comparados aos modelos contínuos direcionais. Estudo de sistemas na rede têm a vantagem sobre os modelos contínuos efetivos de poder apresentar direcionalidade mesmo a baixo custo computacional. Além disso, é possível estudar modelos muito simples que contribuem para desenvolver uma forte intuição sobre os processos.

Desde o trabalho de Bernal [81] as anomalias da água vêm sendo tratadas em termos de uma rede de ligações direcionais [82]. A estratégia fundamental dos modelos de rede é associar à desordem das ligações de hidrogênio a estados de Potts seja na ligação [15, 83] ou no sítio [84–86]. Os modelos Potts na ligação apresentam duas fases líquidas e a anomalia na densidade aparece como consequência da inclusão “a mão” de um termo na energia livre que leva ao aumento do volume. No segundo caso, a anomalia surge devido a termos na energia livre de Potts que têm coeficientes que dependem da densidade.

Uma forma alternativa de obter o comportamento anômalo da água em um modelo de rede é usar variáveis de ocupação. O sistema teria a sua energia diminuída quando dois sítios vizinhos estivessem em estados que formam ligações de hidrogênio [71, 86–93]. Estes modelos simples apresentam duas fases líquidas, anomalia na densidade e anomalia na difusão. Devido à alta simetria do parâmetro de ordem não possuem um ponto crítico líquido-líquido mas sim uma linha crítica.

A existência de uma linha crítica no lugar de um ponto crítico separando as duas fases líquidas não é problemática pois, na água, não existe comprovação experimental que a linha que separa as duas fases líquidas provenientes das duas fases amorfas (LDA e HDA) deva ser uma curva de coexistência terminando em um ponto crítico. Além da direcionalidade, outro ingrediente tem sido considerado importante para a presença de anomalias em água: a presença de uma interação atrativa. Seria este ingrediente fundamental para a presença de anomalias?

Como visto anteriormente, as anomalias da água são fortemente dependentes das ligações de hidrogênio que as moléculas de água podem formar. As estruturas formadas pelas ligações de hidrogênio, tetrâmeros, podem interagir formando duas estruturas de octâmeros bicíclicos: uma com tetrâmeros mais próximos e mais flexível e outro com tetrâmeros mais afastados e de ligações mais rígidas. Acredita-se que a competição entre estas duas estruturas seja o ponto crucial para entender as anomalias da água.

Com o objetivo de responder à questão se a presença de uma interação atrativa é fator fundamental para a presença de anomalias buscamos um modelo

puramente repulsivo que apresenta duas escalas.

Almarza e colaboradores introduziram um modelo com exclusão total de primeiros vizinhos e repulsão de segundos vizinhos [94]. No estudo apresentado por eles, o sistema apresenta múltiplas fases amorfas que se tornam líquidas com o aumento da temperatura, da mesma forma como esperado para água. O sistema tende a ter baixa densidade devido à repulsão, mas o aumento do potencial químico leva ao preenchimento da rede. A competição entre o potencial químico e a interação repulsiva seria a fórmula propícia para o sistema. Neste trabalho utilizaremos este modelo puramente repulsivo para verificar a presença de anomalias na densidade e difusão.

Este trabalho está dividido em quatro capítulos. No primeiro capítulo, foi apresentada uma introdução sobre a água e suas anomalias. No capítulo 2 o modelo e seu diagrama de fases para $T = 0$ são analisados. No capítulo 3 apresentamos o diagrama de fases do sistema e as anomalias para uma rede 12×12 utilizando o algoritmo de Wang-Landau. No capítulo 4 o diagrama de fases e o comportamento do modelo são novamente analisados utilizando o algoritmo GCMC, para redes $N = L \times L$ de tamanhos $L = 24, 36, 48, 60$; a ordem das transições de fase também são auferidas neste capítulo. No capítulo 5 será apresentada a análise do comportamento da difusão. Conclusões e perspectivas são apresentadas no capítulo 6. No Apêndice A apresentamos mais detalhes sobre a metodologia empregada: o método Monte Carlo.

Capítulo 2

O modelo

Neste capítulo será apresentado o modelo puramente repulsivo com interação de duas escalas estudado nesta tese. As diferentes fases presentes em $T = 0$ são obtidas bem como suas localizações no diagrama de fases do potencial químico *vs* temperatura.

2.1 Descrição do modelo

O modelo estudado é um gás de rede em uma rede triangular bidimensional onde os sítios podem estar ocupados ou vazios. Sítios ocupados interagem através de um potencial com duas escalas repulsivas de interação: uma interação de caroço duro infinitamente repulsivo entre os primeiros vizinhos e um interação repulsiva finita entre segundos vizinhos de cada sítio da rede. Cada sítio possui 6 primeiros vizinhos a uma distância de 1 e seis segundos vizinhos a uma distância de $\sqrt{3}$. Um sítio pode estar ocupado ou vazio. Quando ocupado os sítios vizinhos deste são obrigatoriamente vazios, além disso, o sítio interage repulsivamente com os segundos vizinhos se estes estiverem ocupados.

O hamiltoniano do sistema é dado por:

$$\tilde{\mathcal{H}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \epsilon \sum_{\langle i,j \rangle} n_i n_j \quad (2.1)$$

sendo n_i igual a zero se o sítio estiver vazio e um se estiver ocupado, o somatório em $\langle i, j \rangle$ corresponde à soma em relação aos pares de segundos vizinhos tendo em vista

que os primeiros vizinhos estão vazios, $\epsilon > 0$ é o termo de interação entre segundos vizinhos e M é o numero de partículas da rede (sítios ocupados).

Na figura 2.1 está representado o potencial de interação entre as partículas na rede.

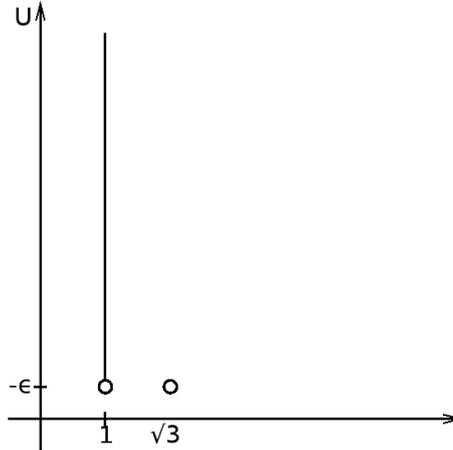


Figura 2.1: Representação do potencial de interação entre as partículas no modelo.

Considerando o ensemble grande canônico, devemos trabalhar a potencial químico fixo, portanto torna-se mais adequado usar:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^M \left(\frac{\epsilon}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} n_i n_j - \mu n_i \right). \quad (2.2)$$

O grande potencial fica então definido por:

$$\Phi(T, \mu) = \langle \tilde{\mathcal{H}} \rangle - TS - \mu M, \quad (2.3)$$

e pode ser escrito em $T = 0$ como

$$\Phi = \langle \mathcal{H} \rangle = \langle \tilde{\mathcal{H}} \rangle - \mu M = E - \mu M, \quad (2.4)$$

onde M é o número de sítios ocupados dos N sítios totais do sistema.

2.2 Diagrama de fases em $T = 0$

Considerando a temperatura T nula (ou $T^* = 0$, sendo $T^* = k_B T / \epsilon$ e $\mu^* = \mu / \epsilon$), a minimização de $\Phi(T = 0) = E - \mu M$ implica na presença de três tipos

de estruturas: uma estrutura gasosa onde não há sítios ocupados e outras duas estruturas ordenadas, ilustradas na figura 2.2.

Para um potencial químico positivo e elevado, o grande potencial fica mínimo através da competição entre a energia livre repulsiva que tende a esvaziar a rede e o potencial químico positivo que tende a encher a rede. Para um valor muito elevado de μ^* , o termo de potencial químico torna-se mais relevante. A rede fica com ocupação máxima, ou seja, $1/3$ da rede. Esta estrutura denomina-se T3, ilustrada na figura 2.2(a).

Para potenciais químicos negativos, como a energia de interação é puramente repulsiva, o grande potencial torna-se mínimo para $M = 0$, ou seja, para a fase gasosa, como ilustrado na figura 2.2(c).

Para potenciais químicos intermediários, ou seja, positivos mas não muito elevados, o grande potencial apresenta uma competição entre dois termos: a energia livre que é repulsiva para ocupação de primeiros e segundos vizinhos e o potencial químico que favorece a ocupação. O resultado desta competição é que Φ torna-se mínimo para uma ocupação de terceiros vizinhos, ficando com $1/4$ da rede ocupada, conforme ilustra a figura 2.2(b). Denominaremos esta estrutura como T4.

Sabendo-se que a transição entre duas fases é marcada pela igualdade do grande potencial, vamos calcular o valor do potencial químico na coexistência entre as diferentes fases.

Para a fase de gás, o número de sítios ocupados é $M_{gas} = 0$, logo

$$\Phi_{gas} = 0. \quad (2.5)$$

Para a fase T4, o número de sítios ocupados é $M_{T4} = \frac{N}{4}$, onde M é o número total de sítios ocupados da rede, logo

$$\Phi_{T4} = -\mu \frac{N}{4}. \quad (2.6)$$

Para a fase T3, o número de sítios ocupados é $M_{T3} = \frac{N}{3}$, logo

$$\Phi_{T3} = N\epsilon - \mu \frac{N}{3}. \quad (2.7)$$

A coexistência entre a fase gás e T4 implica

$$\Phi_{gas} = \Phi_{T4}, \quad (2.8)$$

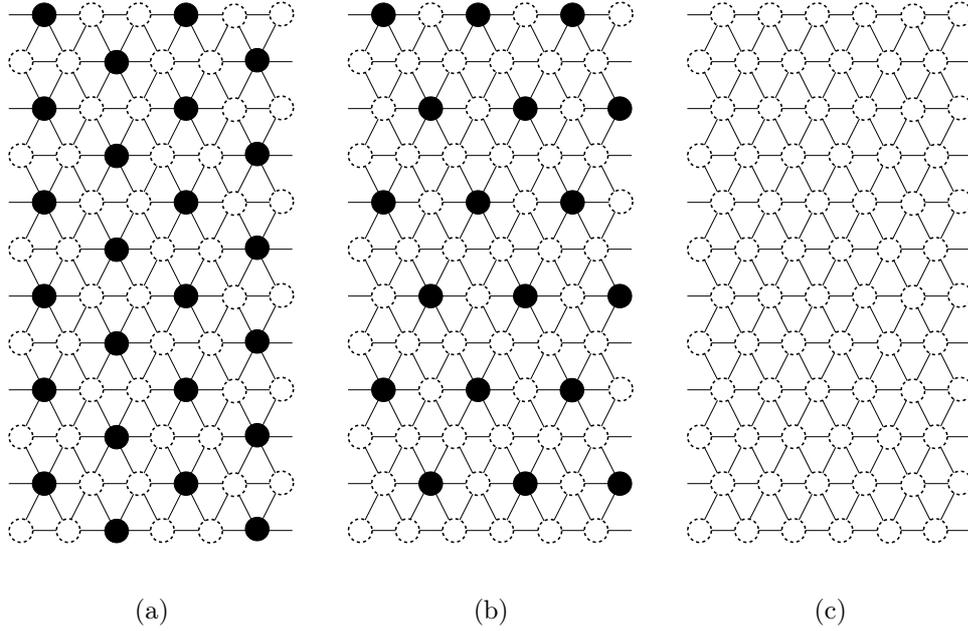


Figura 2.2: Estruturas ordenadas encontradas no modelo para temperatura nula: (a) estrutura T3 em que um terço da rede é ocupada, (b) estrutura T4 na qual um quarto da rede encontra-se ocupada, (c) rede na fase de gás, na qual nenhum sítio está ocupado.

o que fornece o potencial químico de coexistência em $T = 0$ de

$$\mu_{gas-T4} = 0. \quad (2.9)$$

Em $T = 0$ esta transição é de primeira ordem, pois a variável de ocupação por sítio da rede $\rho = \frac{M}{N}$ passa descontinuamente de 0 para $1/4$.

A coexistência entre as fases T3 e T4 é obtida igualando-se os grandes potenciais, ou seja:

$$\Phi_{T3} = \Phi_{T4} \quad (2.10)$$

e assim,

$$\mu_{T3-T4} = 12\epsilon \quad (2.11)$$

A transição é de primeira ordem em $T = 0$ pois em $\mu = 12\epsilon$ ocorre uma transição descontínua entre $\rho_{T4} = \frac{M_{T4}}{N} = \frac{1}{4}$ e $\rho_{T3} = \frac{M_{T3}}{N} = \frac{1}{3}$. A figura 2.3 ilustra o diagrama de fases $\mu^* = \mu/\epsilon$ e $T^* = k_B T/\epsilon$.

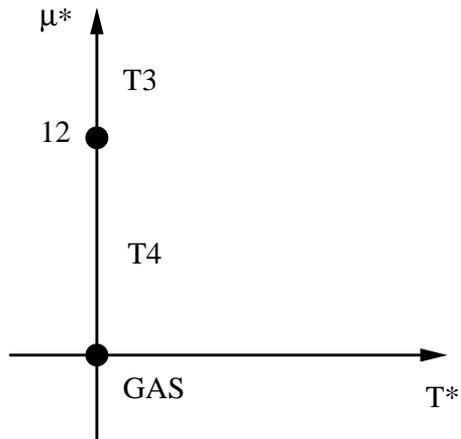


Figura 2.3: Diagrama de fases, μ^* vs T^* , no qual observa-se a transição entre as três fases do sistema para $T = 0$.

Neste capítulo apresentamos o modelo que será estudado nesta tese de doutorado. Mostramos que o sistema puramente repulsivo apresenta, em $T = 0$, três fases: gás, $T4$ e $T3$ com densidades $\rho_{gas} = 0$, $\rho_{T4} = 1/4$ e $\rho_{T3} = 1/3$ que coexistem em potenciais químicos $\mu_{gas-T4}^* = 0$ e $\mu_{T4-T3}^* = 12$.

Capítulo 3

Modelo em $T \neq 0$ Utilizando o Algoritmo de Wang-Landau

Neste capítulo, iremos analisar o modelo para $T \neq 0$ através de simulações utilizando o método de Wang-Landau [95–98]. O calor específico a volume constante será calculado para potenciais químicos reduzidos fixos. A presença de anomalia na densidade será checada através de análises de regiões do diagrama de fases de potencial químico reduzido *vs* temperatura reduzida.

3.1 Algoritmo de Wang-Landau

O algoritmo de Wang-Landau tem por objetivo estimar a densidade de estados, $g(M, E)$, isto é, o número de estados em uma certa configuração de partículas (M) e energia (E), referente a todos os possíveis estados no espaço de configuração (M, E). Com esta grandeza é possível escrever a função partição grande canônica:

$$\Xi = \sum_{M,E} g(M, E) e^{-\beta(E - \mu M)}. \quad (3.1)$$

Este algoritmo se baseia na formação de um histograma plano utilizando-se caminhos aleatórios no espaço de configurações ("flat-histogram random walk"). As simulações são iniciadas utilizando-se como condição inicial $g(M, E) = 1$, para todos os possíveis números de partículas ($M_i = 0, 1, \dots, N/3$, sendo $N = L \times L$ o tamanho da rede triangular) e de energia acessíveis. Inicia-se um caminho aleatório no espaço (M, E). Como a probabilidade de um estado A é proporcional a $1/g(A)$,

a probabilidade de transição de um estado A para um estado A' pode ser descrita como:

$$p(A \rightarrow A') = \min \left(\frac{g(A)}{g(A')}, 1 \right), \quad (3.2)$$

sendo esta a probabilidade de mudança de estado para o algoritmo dentro do método Monte Carlo.

Consideramos uma rede bidimensional triangular composta por L^2 sítios e condições periódicas de contorno. Se um sítio da rede estiver ocupado, a variável de ocupação recebe o valor 1 ($n_i = 1$). Caso o sítio esteja vazio, $n_i = 0$. Ao escolher um sítio aleatório da rede, um dos seguintes movimentos é também escolhido aleatoriamente:

- se o sítio estiver ocupado a partícula pode ser movida para um sítio vazio e disponível;
- se o sítio estiver vazio e disponível uma partícula pode ser inserida;
- se o sítio estiver ocupado, a partícula pode ser removida do sítio.

Estes movimentos ocorrerão apenas se a probabilidade de mudança de estado for favorável à transição, isto é, estão condicionados a probabilidade descrita na equação 3.2.

Cada vez que uma configuração A é visitada, a densidade de estados $g(A)$ é modificada por um fator f , $f > 1$: $g(A) \rightarrow g(A) \times f$ e o histograma é atualizado de mais uma visita para a configuração A . O processo é repetido até o histograma tornar-se praticamente plano, considerando a condição de flutuação do valor médio do histograma pré-estabelecida. Quando esta condição é alcançada, o histograma é novamente inicializado e o fator f é modificado: $f \rightarrow \sqrt{f}$. Esta etapa é repetida até que o fator f seja menor que um valor pré-definido, nas simulações aqui apresentadas o valor utilizado é de $f_{final} = \exp(10^{-8})$. O processo que modifica $g(A) \rightarrow g(A) \times f$ é não markoviano.

Como forma de otimização do algoritmo, ao invés de utilizar as variáveis $g(A)$ e f , utiliza-se o logaritmo natural destas duas variáveis. Esta mudança é necessária para que seus valores não ultrapassem a faixa possível de armazenamento para variáveis de dupla precisão. O valor inicial de f escolhido é $f_0 = e^1$, isto é, a variável utilizada que representa $\ln f_0$ recebe o valor 1.

A cada 10^4 passos Monte Carlo a condição de flutuação do valor médio do histograma é checada. Se a flutuação dos valores for menor que 10%, o histograma é zerado e f é modificado, isto é, $\ln f \rightarrow 1/2 \ln f$. Quando $\ln f < 10^{-8}$, a simulação é finalizada e os valores obtidos de $g(M, E)$ são normalizados, considerando que existe apenas 1 estado para a configuração $M = 0$ e $E = 0$, e assim, todos os valores obtidos da densidade de estados são divididos pelo valor obtido para $g(0, 0)$. A partir dos valores encontrados para $g(M, E)$ torna-se possível calcular o valor do grande potencial:

$$\Phi = -k_B T \ln(\Xi). \quad (3.3)$$

Obtendo-se o grande potencial, muitas funções e propriedades termodinâmicas podem ser auferidas, tais como a energia interna e o número médio de partículas, respectivamente:

$$U(T, \mu) = \frac{\sum_{\{M,E\}} E g(M, E) e^{-\beta(E-\mu M)}}{\sum_{\{M,E\}} g(M, E) e^{-\beta(E-\mu M)}} \quad (3.4)$$

$$\langle M \rangle = \frac{\sum_{\{M,E\}} M g(M, E) e^{-\beta(E-\mu M)}}{\sum_{\{M,E\}} g(M, E) e^{-\beta(E-\mu M)}}. \quad (3.5)$$

Utilizando os valores de energia interna U e número médio de partículas $\langle M \rangle$, é possível calcular o calor específico a volume e potencial químico constantes no ensemble grande canônico [99]:

$$c_{\mu V}^* = \frac{C_V}{V k_B} = \frac{\beta^2}{V} \langle \delta(H - \mu M)^2 \rangle_{\mu V T} \quad (3.6)$$

nesta fórmula V é o volume, isto é, N , no caso do volume da rede. M é o número de partículas do sistema, μ o potencial químico, H a hamiltoniana do sistema, T a temperatura e $\beta = 1/(k_B T)$. O termo δA refere-se a flutuação $\delta A = A - \langle A \rangle$.

Considerando as relações obtidas nesta seção e a metodologia empregada, o comportamento do modelo para uma rede $N = 12 \times 12$ será analisado fixando-se o valor do potencial químico e da temperatura para várias regiões do diagrama de fases.

3.2 Resultados obtidos através do algoritmo de Wang-Landau

Primeiramente vamos analisar o comportamento da densidade para valores de temperatura fixa, variando o valor do potencial químico a fim de observar transições de fases, entre fases de diferentes densidades. A figura 3.1 ilustra o comportamento da densidade para diferentes temperaturas: $T^* = 0,1$, isto é, muito próxima de $T^* = 0$, na figura 3.1(a); para uma temperatura intermediária: $T^* = 1,2$, na figura 3.1(b); e a altas temperaturas, $T^* = 1,8$ na figura 3.1(c).

Podemos observar através da figura 3.1(a) que, para $T^* = 0,1$, ocorre uma transição da fase gás para a fase T4, na qual um quarto da rede está ocupada. Esta transição aparentemente é uma transição contínua. Este comportamento ainda predomina em $T^* = 1,2$, como pode ser observado na figura 3.1(b), mas neste gráfico é possível observar uma segunda transição: uma transição descontínua entre as estruturas T4, em que um quarto da rede está ocupada, e a estrutura T3, em que um terço da rede está ocupada, sendo esta transição em $\mu^* = 12$. Para $T^* = 1,8$, figura 3.1(c), o cenário muda e observa-se que não há mais transição para a fase T4, a transição ocorre continuamente entre a fase de gás e a fase T3, gerando uma região no diagrama de fases em que a rede encontra-se desordenada e aumenta sua densidade com o aumento do potencial químico, essa fase de densidade variável denominamos de fase fluida.

A transição entre as fases T4 e T3 foi observada entre $T^* = 0$ até temperaturas próximas a $T^* = 1,65$. Esta transição apresentou-se sempre muito próxima ao $\mu^* = 12$.

O calor específico a volume constante também foi medido para diversos valores de potencial químico fixo, ilustrados nas figuras 3.2 e 3.3. Para potencial químico $\mu^* = 1,0$ observa-se a presença de um pico no calor específico, figura 3.2(a), sendo o valor de máximo deste pico onde ocorre a transição de fase entre as fases de gás e T4.

Com o aumento do valor do potencial químico, como por exemplo para $\mu^* =$

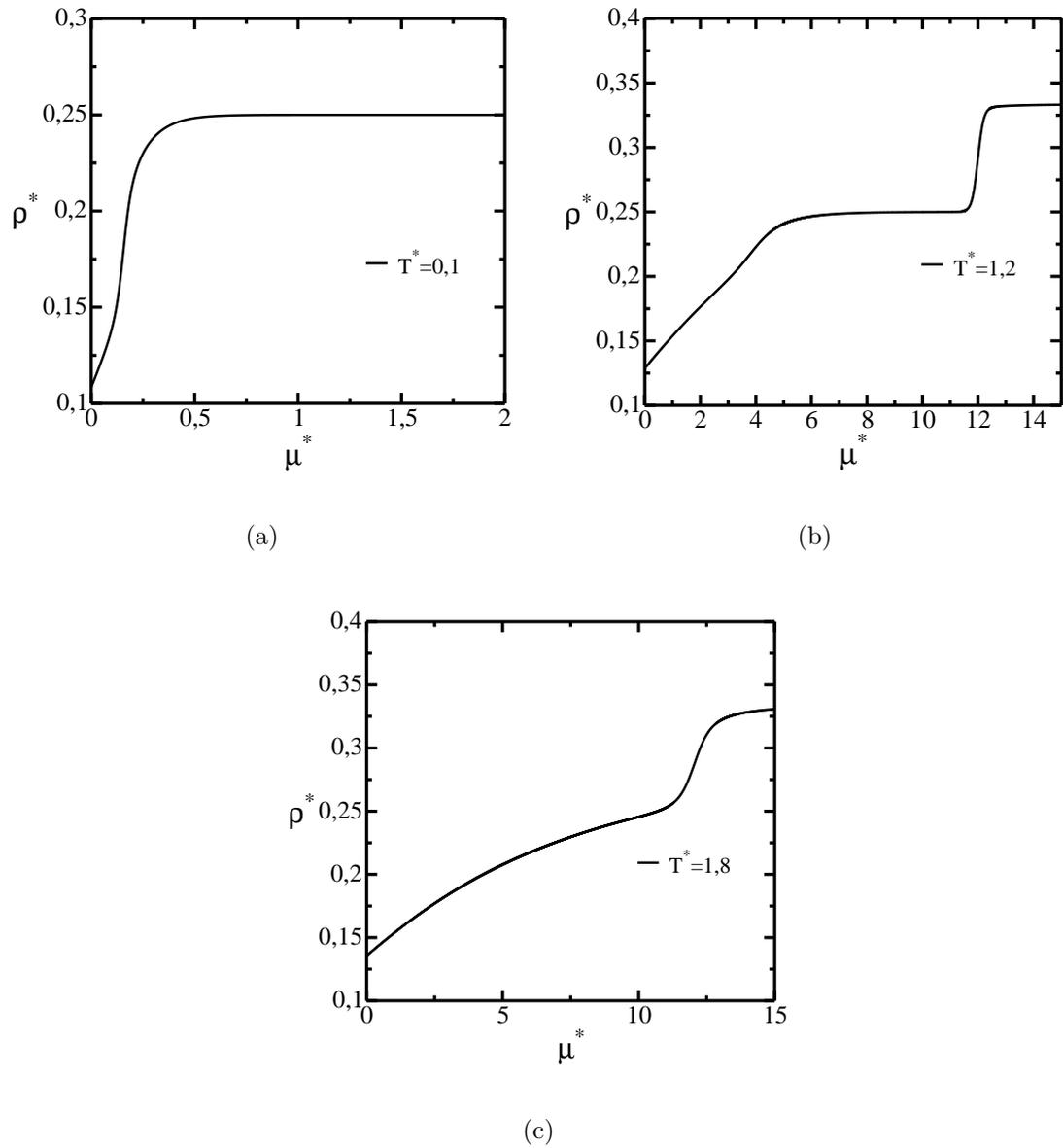


Figura 3.1: Densidade da rede em função do potencial químico para (a) $T^* = 0,1$, (b) $T^* = 1,2$ e (c) $T^* = 1,8$ na faixa de potencial químico das transições de fase.

7,0 na figura 3.2(b), observa-se que o pico aumenta e se desloca para valores mais altos de temperatura. Este comportamento mantém-se até o valor de $\mu^* = 8,9$, os picos começam a diminuir de tamanho e a partir de $\mu^* = 10,3$ a posição dos picos começa a se deslocar para menores temperaturas, até que em $\mu^* = 11,7$ começa a se deslocar para maiores temperaturas novamente.

A partir de $\mu^* = 12,5$ o pico começa novamente a aumentar de tamanho,

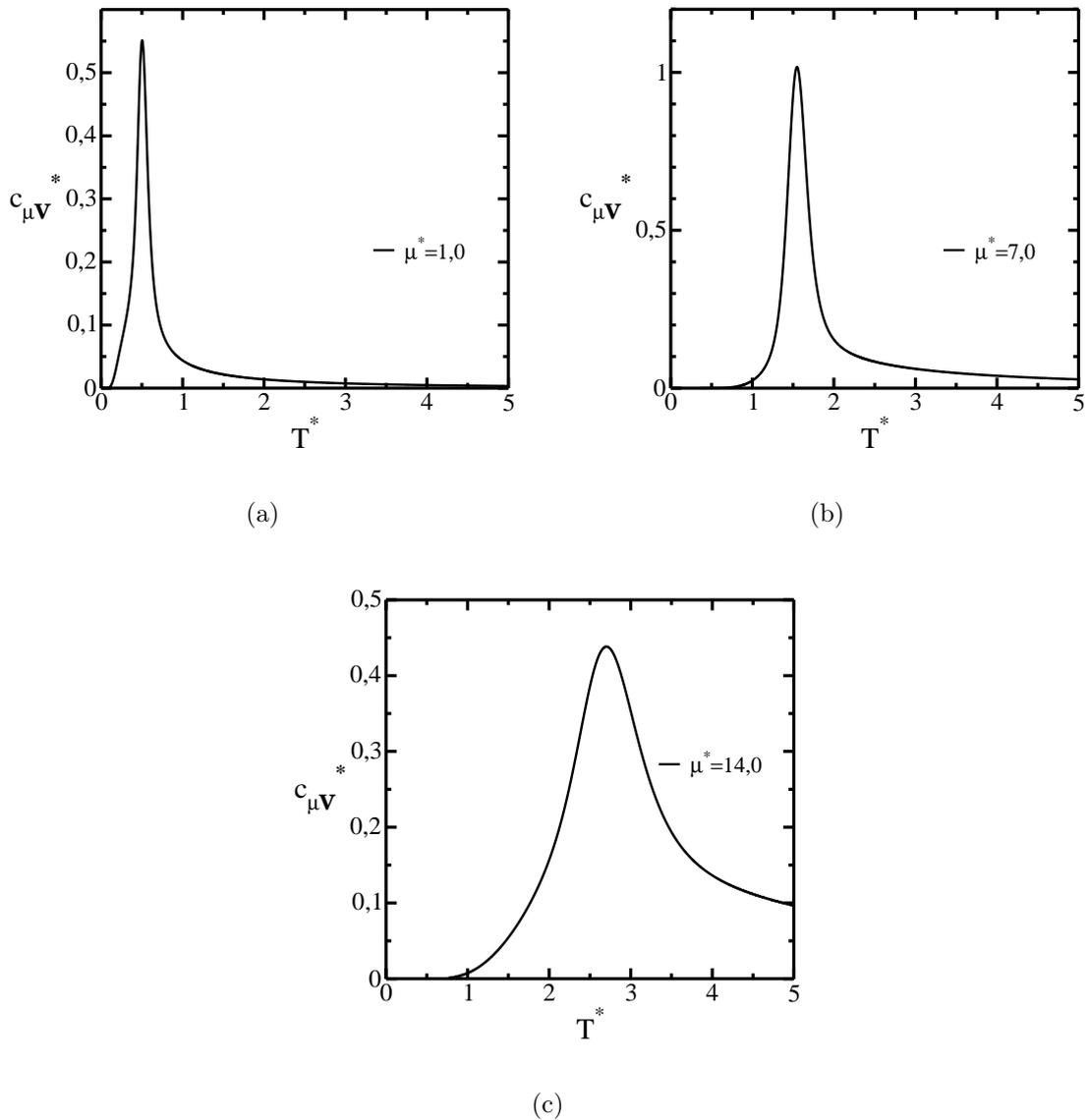


Figura 3.2: Calor específico a volume constante calculado para (a) $\mu^* = 1,0$ e (b) $\mu^* = 7,0$. e (c) $\mu^* = 14,0$.

como pode ser observado na figura 3.3. O aumento de tamanho do pico do calor específico e a divergência deste indicam a possibilidade de um ponto crítico. Entretanto, não há divergência nestes resultados, apenas o aumento do tamanho do pico, indicando uma provável criticalidade. Esta criticalidade pode ser investigada com a dependência do tamanho do pico em relação ao tamanho da rede. Para o algoritmo de Wang-Landau não foi possível obter simulações para tamanhos de rede maiores que 12×12 devido ao alto custo computacional. Simulações com processadores em

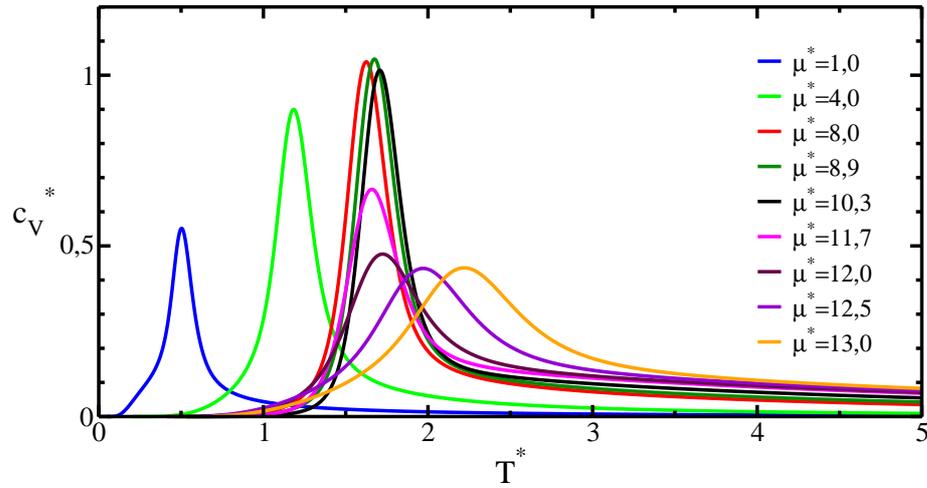


Figura 3.3: Comparação do calor específico calculado para vários valores de potencial químico fixo.

paralelo foram utilizadas mas ainda assim a otimização necessária não foi alcançada para redes maiores. Maiores estudos e a utilização de outras ferramentas fazem-se necessários para isto.

O comportamento da densidade em função da temperatura para potenciais químicos fixos também foi observado e é apresentado na figura 3.4. Nesta figura pode-se observar três importantes tipos de comportamento. O primeiro, para potenciais químicos baixos o sistema inicia-se na fase T4 e continuamente diminui de densidade, ilustrado, por exemplo, pelas curvas de $\mu^* = 5,0$ e $\mu^* = 7,5$. No segundo caso, para potenciais químicos elevados, o sistema inicia-se na fase T3 e continuamente diminui de densidade, como para as curvas de $\mu^* = 12,5$ e $\mu^* = 14,5$. O terceiro caso, entretanto, apresenta um comportamento anômalo: para potenciais químicos intermediários, como para $\mu^* = 11,5$ na figura, a densidade inicia-se em 0,25, isto é, na fase T4, e tende a aumentar com o aumento da temperatura, até alcançar um pico e começar a diminuir.

Nas proximidades de $\mu^* = 11,5$ foram realizadas simulações e observou-se uma gama de potenciais químicos para os quais este pico na densidade existia. Para outros valores foi observado também um mínimo na densidade, como ilustrado na figura 3.5. Com estes valores é possível obter a linha de temperatura de máxima e mínima densidade (TMD e TmD, respectivamente).

Estes mínimos e máximos na densidade são características observadas em fluidos anômalos à pressão constante. Para relacionar o fenômeno observado à potencial químico constante com o fenômeno experimental observado (à pressão constante)

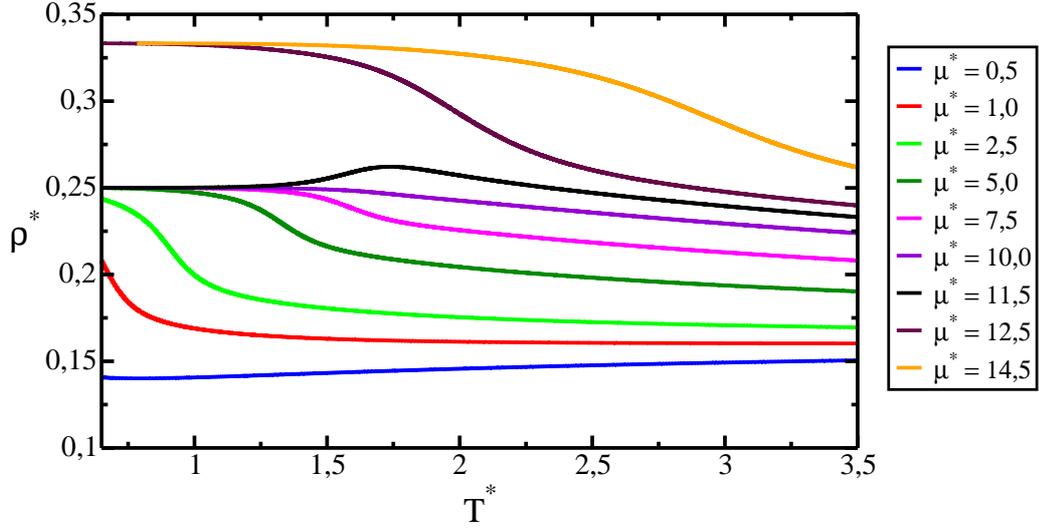


Figura 3.4: Densidade *vs* T^* para diversos potenciais químicos. Em $\mu^* = 11,5$ é visível um máximo na densidade.

utiliza-se a relação de Gibbs-Duhem:

$$SdT - VdP + Nd\mu = 0 \quad (3.7)$$

Integrando esta relação à temperatura constante, observa-se que

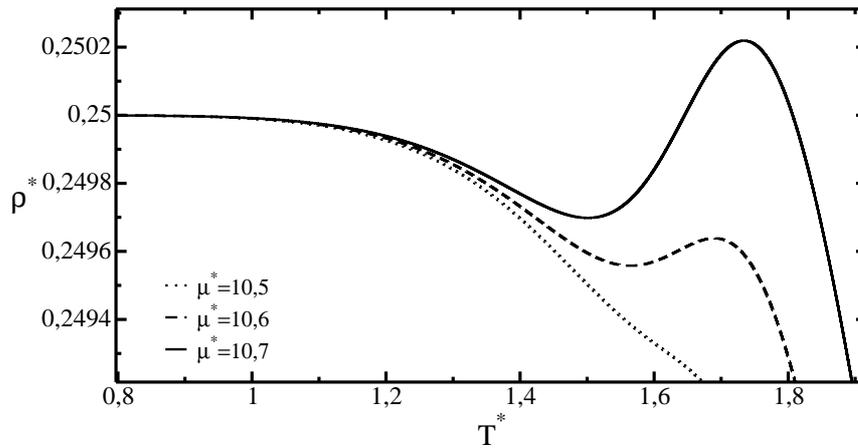
$$\int_{p_i}^{p_f} dP = \int_{\mu_i}^{\mu_f} \frac{N}{V} d\mu \quad (3.8)$$

Considerando a fase inicial como a fase gasosa ($P_i = 0$) temos que:

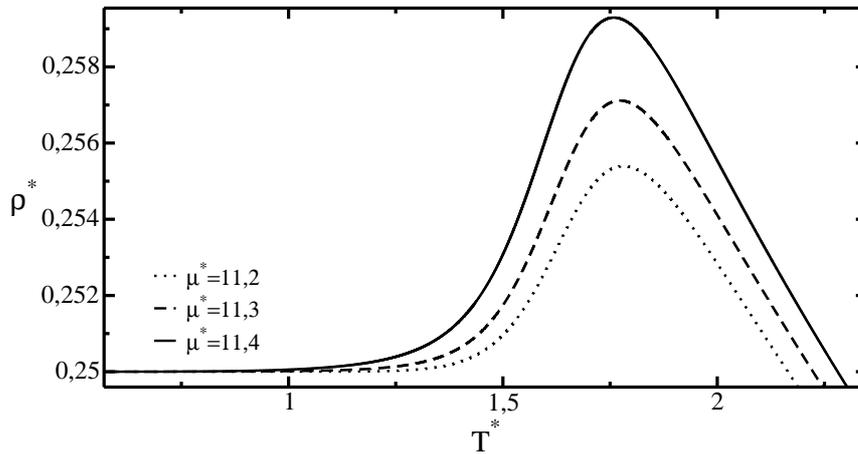
$$P = \int_{\mu_i}^{\mu_f} \rho d\mu \quad (3.9)$$

Assim, pode-se dizer que mesmo sendo um modelo com interações puramente repulsivas, este apresenta anomalia na densidade. A linha de temperatura de máxima densidade (TMD) e de mínima densidade (TmD) estão representadas no diagrama de fases, na figura 3.6. Neste diagrama de fases também é possível observar a presença de um ponto bicrítico, ponto este que caracteriza a união da linha de transição de primeira ordem entre T4 e T3 com as transições de segunda ordem entre as fases ordenadas (T3 e T4) e a fase fluida.

Neste capítulo, foi observado o comportamento do sistema para $T^* \neq 0$ em uma rede $12 \times 12 = N$ utilizando-se o Algoritmo de Wang-Landau. Foi possível observar o comportamento do sistema para potencial químico e temperatura fixos. As



(a)



(b)

Figura 3.5: Densidade em função de T^* para potenciais químicos constantes onde pode ser observada a anomalia na densidade, (a) tanto mínimos quanto máximos e (b) apenas máximos para potenciais químicos mais elevados.

transições de fase entre as estruturas ordenadas e a estrutura desordenada foram ilustradas, sendo a transição entre a estrutura T4 e a fase de gás aparentemente contínua, a transição entre a fase T4 e a fase T3 aparentemente descontínua e a transição entre a fase T3 e a fase de gás aparentemente contínua. Para potenciais químicos $\mu^* < 12$ o sistema apresenta uma fase ordenada T4 que, com o aumento da temperatura, sofre transição contínua para fase desordenada. Para $\mu^* > 12$ o sistema apresenta apenas a fase ordenada T3 e uma fase desordenada para maiores tempe-

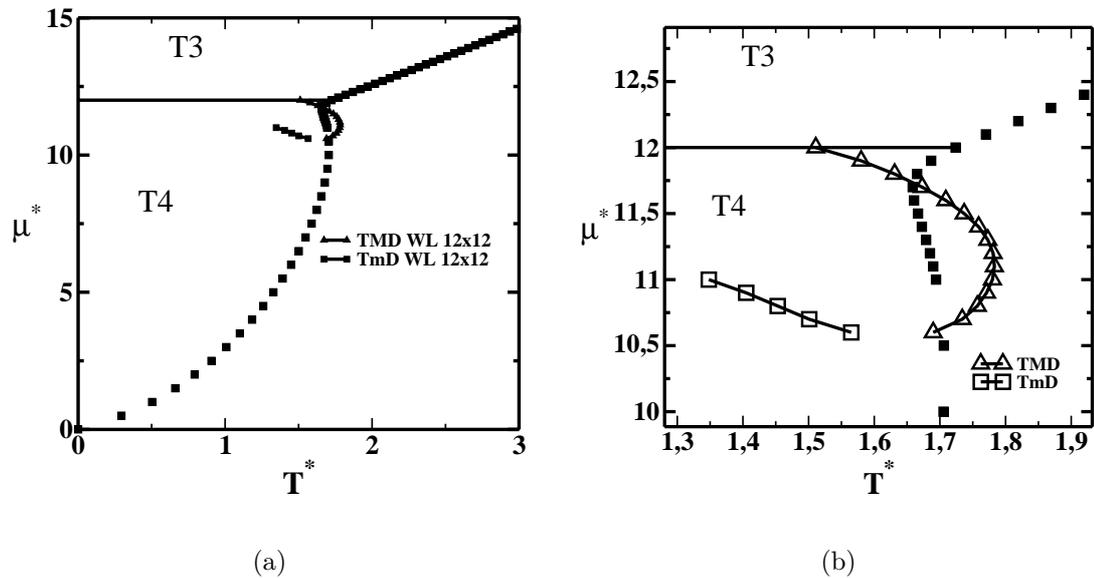


Figura 3.6: (a) Diagrama de fases potencial químico *vs* temperatura com resultados obtidos via algoritmo de Wang-Landau para uma rede $12 \times 12 = N$ e (b) uma ampliação na região de anomalia onde apresenta-se a linha de temperatura de máxima densidade (TMD) e a de mínima densidade (TmD).

raturas, sendo esta transição aparentemente contínua. O calor específico a volume constante foi calculado e seus resultados indicaram uma possível existência de criticidade. A anomalia na densidade foi observada neste modelo, mas outras anomalias, como a da difusão, são impossíveis de serem observadas. Devido à impossibilidade de cálculo numérico para redes maiores, os resultados apresentados com este método tornaram-se inconclusivos para o sistema, e assim, outro método mais econômico computacionalmente foi empregado e será assunto para o próximo capítulo.

Capítulo 4

Modelo em $T \neq 0$ - algoritmo GCMC

Neste capítulo, iremos obter o diagrama de fases da temperatura *vs* potencial químico em $T \neq 0$ utilizando o algoritmo Monte Carlo Grande Canônico (GCMC). A ordem das transições de fase será auferida através do cálculo do cumulante de quarta ordem para energia. Além disto, será observada uma região no diagrama de fases potencial químico *vs* temperatura onde, a potencial químico constante, a densidade *vs* temperatura apresenta um máximo. Será obtida a curva de temperatura de máxima densidade (TMD) e a de mínima densidade (TmD). O diagrama obtido será comparado com o diagrama obtido para uma rede $12 \times 12 = N$ via algoritmo de Wang-Landau.

4.1 Algoritmo GCMC

O modelo puramente repulsivo escolhido pode ser estudado através de simulação numérica, utilizando ferramentas estatísticas. Para isto, escolhemos o ensemble grande canônico, no qual o volume do sistema é fixo mas seu número de partículas é variável. A média de partículas do sistema é determinada pelas condições externas a este, estando o sistema em equilíbrio térmico e químico.

Utilizou-se o algoritmo GCMC (“Grand Canonical Monte Carlo”) fixando-se o tamanho da rede em um volume $L \times L = N$ e considerando condições de contorno periódicas nas bordas da rede (ver Apêndice A para maiores detalhes).

As simulação são iniciadas utilizando-se uma condição inicial aleatória, sendo que cada sítio pode estar vazio ou ocupado. Se o sítio “*i*” estiver ocupado, $n_i = 1$, se estiver vazio, $n_i = 0$. Em cada passo de Monte Carlo um sítio é escolhido aleatoriamente. Se este sítio estiver ocupado ele poderá ou não ser desocupado dependendo

da probabilidade de mudança de estado do sistema. Calcula-se a variação de energia para esta mudança de estado:

$$\Delta\mathcal{H} = E_{vazio} - E_{ocup} + \mu \quad (4.1)$$

Se esta variação de energia for negativa ou igual a zero, o sítio torna-se vazio com probabilidade 1. Caso seja positiva, gera-se um número aleatório entre $[0,1]$. Se este número for menor que $\exp(-\beta\Delta\mathcal{H})$ o sítio também é esvaziado, ou seja, o sítio é esvaziado com uma probabilidade $\exp(-\beta\Delta\mathcal{H})$. O mesmo processo é feito se o sítio escolhido aleatoriamente for vazio. Caso

$$\Delta\mathcal{H} = E_{ocup} - E_{vazio} - \mu \quad (4.2)$$

for menor ou igual a zero o sítio torna-se ocupado com uma probabilidade igual a 1. Caso $\Delta\mathcal{H} > 0$, gera-se um número aleatório entre $[0,1]$ e se este for menor que $\exp(-\beta\Delta\mathcal{H})$ o sítio se tornará ocupado. Em uma primeira etapa, a de equilíbrio, este procedimento deve ser repetido a potencial químico e temperatura fixa sem serem armazenadas medidas. O sistema estará equilibrado quando a observável de interesse flutuar em torno de um valor médio, como por exemplo a energia E do sistema e a densidade ($\rho = \frac{M}{N}$).

A partir do sistema equilibrado, as medidas são iniciadas. Para um determinado valor de temperatura e potencial químico, são feitas várias medidas da energia do sistema e da densidade deste. A média dessas medidas é utilizada para analisar as propriedades termodinâmicas.

Com a finalidade de decorrelacionar as medidas obtidas, entre duas medidas descartam-se um número D de passos Monte Carlo. O valor D é escolhido através de uma variável de decorrelação (mais detalhes no apêndice A).

4.2 Transições de fase do sistema para $T \neq 0$

Em uma primeira etapa, analisou-se uma rede $N = 24 \times 24$. Foram realizadas medidas para várias temperaturas e potenciais químicos.

Primeiramente, foi fixada a temperatura do sistema e medidas de densidade foram realizadas para vários potenciais químicos. A figura 4.1 ilustra o comportamento da densidade *vs* potencial químico para três temperaturas $T^* = \frac{k_B T}{\epsilon} = 0, 1;$

1, 2 e 1, 8. Para $T^* = 0, 1$, à medida que o potencial químico reduzido cresce de zero para quinze, o sistema passa de $\rho_{gs}^* = 0$ para $\rho_{T4}^* = \frac{1}{4}$ até $\rho_{T3}^* = \frac{1}{3}$. As duas curvas em cada gráfico representam condições iniciais diferentes: para a curva sólida, iniciando-se o sistema na estrutura T3 ($\rho^* = \frac{1}{3}$) e potencial químico alto, diminuindo lentamente o potencial químico; para curva tracejada, iniciando-se o sistema na fase gasosa ($\rho^* = 0$) e aumentando lentamente o potencial químico.

Na figura 4.1(a) pode-se observar que o sistema sofre uma transição entre gás-T4 a um potencial químico $\mu^* = 0, 2$. Esta transição aparenta ser de segunda ordem por não apresentar histerese. Em $\mu_{T4-T3}^* \cong 12$ o sistema sofre uma transição entre T4 e T3. Nesta transição não é possível observar uma histerese para a densidade. Entretanto, acredita-se que a histerese seja muito larga, o que caracterizaria uma transição de primeira ordem. Ao analisar a energia para este caso, a histerese fica muito clara no diagrama $\langle \mathcal{H}^* \rangle = \langle \mathcal{H} \rangle / \epsilon$ vs μ^* ilustrado na figura 4.2(a).

Para $T^* = 1, 2$ a transição entre gás e T4 se dá de forma contínua em $\mu^* = 6$ enquanto a transição entre T4 e T3 ocorre em $\mu_{T3-T4}^* \cong 12$, comportamento este ilustrado na figura 4.1(b). Neste caso a energia $\langle \mathcal{H}^* \rangle$ também apresenta histerese, como ilustrado na figura 4.2(b).

Para $T^* = 1, 8$ não há transição gás-T4 ou T4-T3, como pode ser observado na figura 4.1(c). O sistema passa da forma gasosa para T3 através de uma transição de segunda ordem. A energia $\langle \mathcal{H}^* \rangle$ mostrando a ausência de histerese está ilustrada na figura 4.2(c).

Para entender porque este modelo não apresenta histerese quando a rede é inicializada a baixa temperatura, isto é, porque o sistema não transiciona, foram calculados histogramas de densidade para temperatura e potencial químico fixos. Assim, a rede primeiramente foi iniciada vazia e após 1×10^6 passos Monte Carlo de equilíbrio foram realizados 1×10^5 passos Monte Carlo e a cada passo a densidade do sistema foi salva. O mesmo método foi aplicado iniciando a rede com a estrutura T3. Na figura 4.3 e na figura 4.4 podemos observar o histograma de densidade para as temperaturas reduzidas $T^* = 1, 0$ e $T^* = 2, 0$, respectivamente, sendo que no gráfico (a) a rede é iniciada vazia e no gráfico (b) a rede é iniciada com a estrutura T3.

Na figura 4.3 verifica-se que a densidade do sistema mantém-se próxima a $\rho^* = 0, 25$ quando a rede é iniciada vazia. Isto ocorre mesmo a potencial químico muito alto (gráfico (a)). Este comportamento nos leva a crer que a rede permanece estruturada na fase T4 e não consegue se desestruturar para formar a estrutura T3

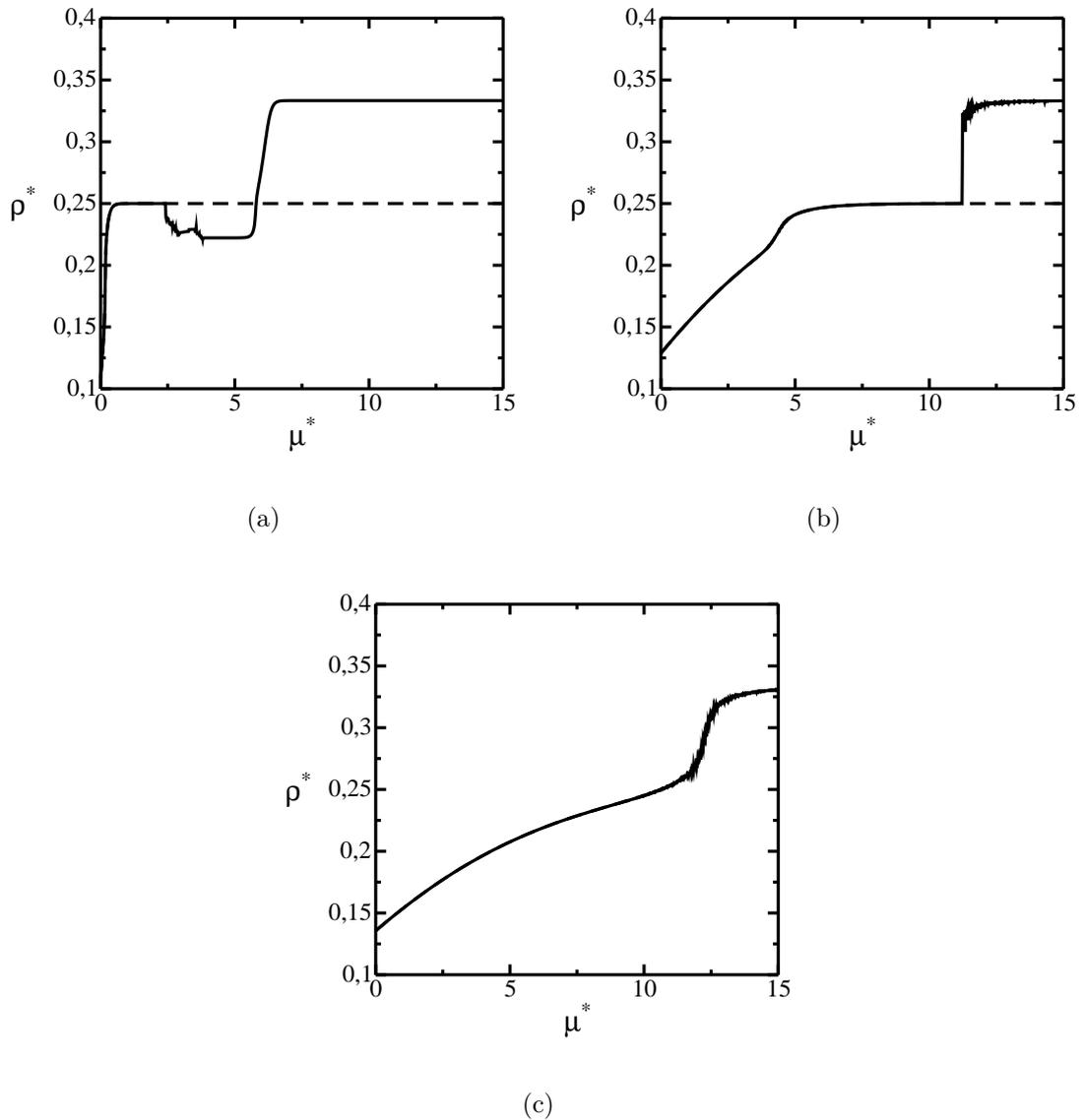


Figura 4.1: Densidade da rede em função do potencial químico para (a) $T^* = 0,1$, (b) $T^* = 1,2$ e (c) $T^* = 1,8$ na faixa de potencial químico das transições de fase. As duas curvas representam condições iniciais diferentes: a linha contínua representa o sistema iniciado na estrutura T3 ($\rho^* = \frac{1}{3}$ e potencial químico alto, diminuindo lentamente o potencial químico); a linha tracejada representa o sistema iniciado na fase gasosa ($\rho^* = 0$) e aumentando lentamente o potencial químico. Para os casos (a) $T^* = 0,1$ e (b) $T^* = 1,2$, condições iniciais na fase gasosa o sistema não consegue transicionar para a fase T3 e assim a histerese não é formada.

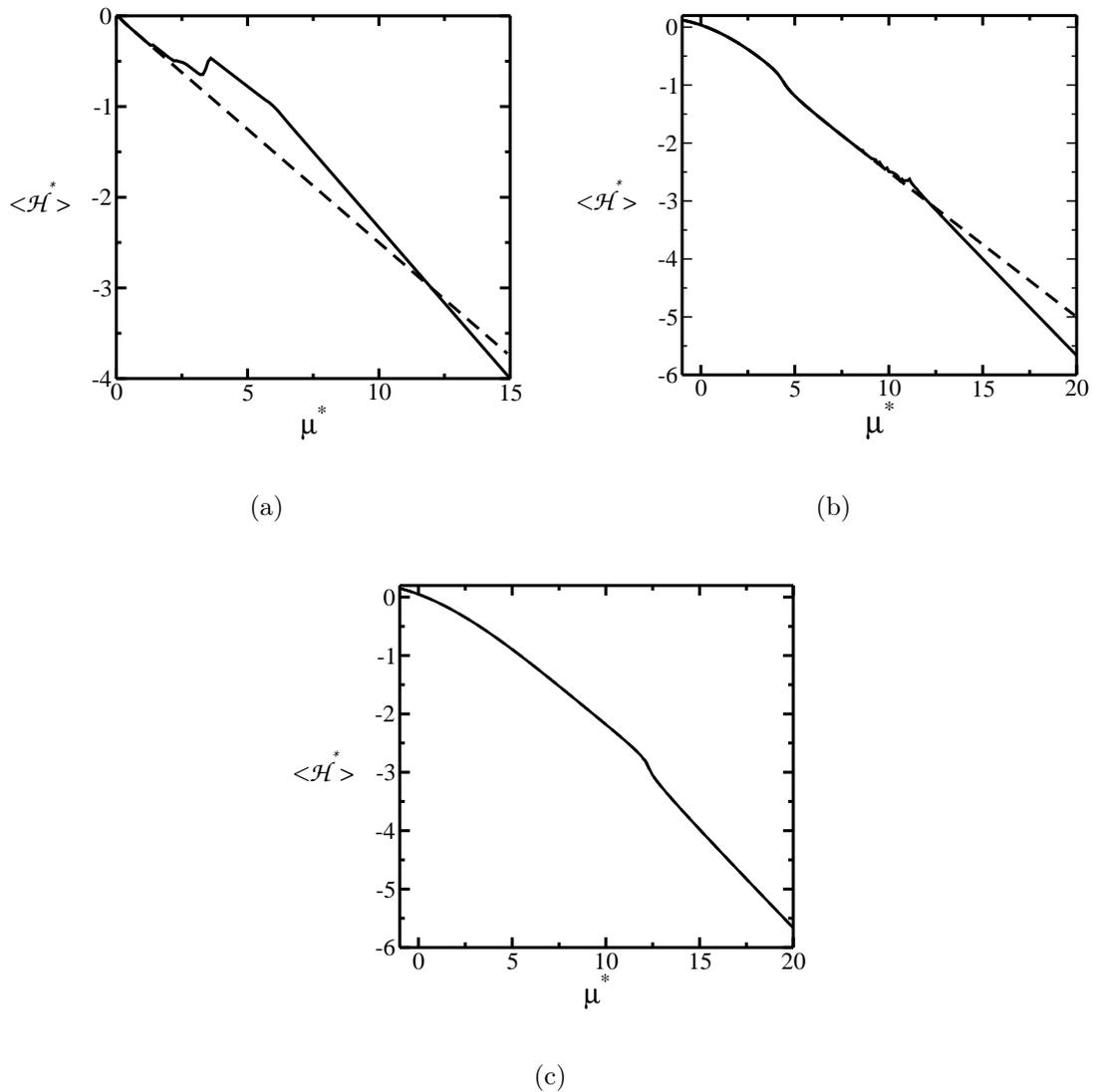


Figura 4.2: Energia média ($\langle \mathcal{H}^* \rangle$) do sistema em função do potencial químico para (a) $T^* = 0, 1$, (b) $T^* = 1, 2$ e (c) $T^* = 1, 8$ referentes aos gráficos da figura 4.1.

a potencial químico alto. Já no caso da rede inicializada com a estrutura T3, o sistema consegue se desestruturar a baixos potenciais químicos e formar a estrutura T4 ($\rho^* = 0, 25$), além disto, para potencial químico alto ela permanece estruturada em T3.

Na temperatura $T^* = 2, 0$ podemos observar que este comportamento desaparece e, tanto inicializando a rede vazia como na estrutura T3, ela apresenta o mesmo comportamento. Podemos observar neste histograma que a largura da distribuição das densidades não é mais tão estreita, e assim podemos concluir que para

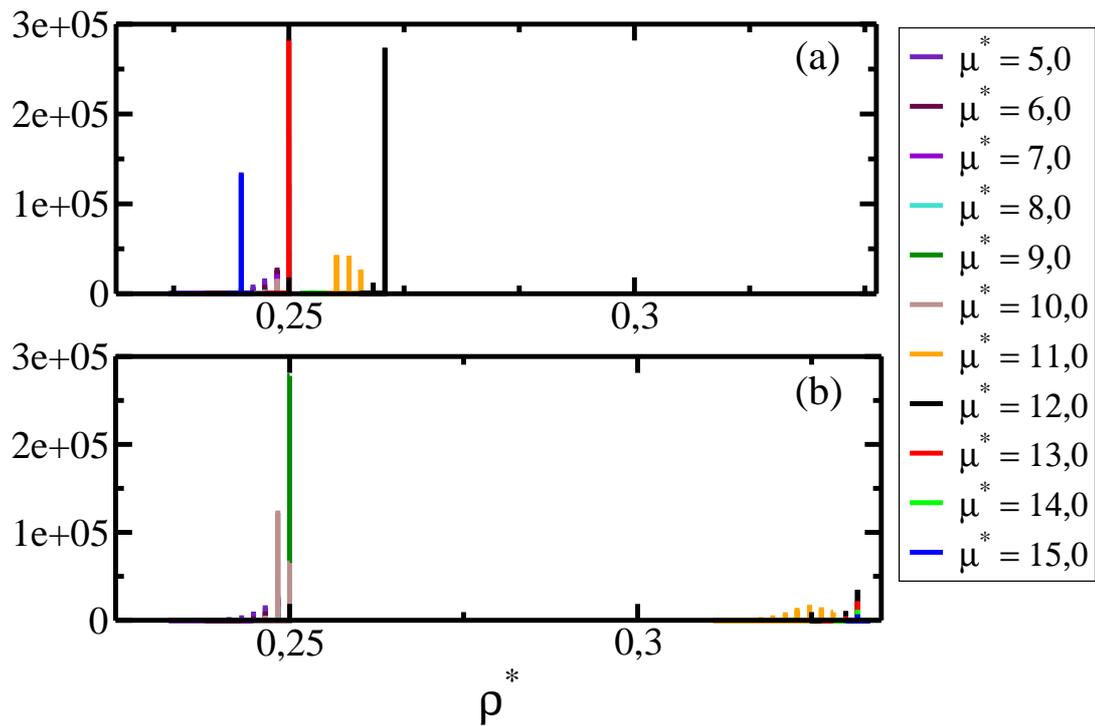


Figura 4.3: Histograma da densidade da rede para $T^* = 1,0$ e diferentes valores de potencial químico reduzido, utilizando-se 1×10^6 valores para densidade, sendo que no gráfico (a) a rede é inicializada vazia e no gráfico (b) a rede é inicializada na estrutura T3.

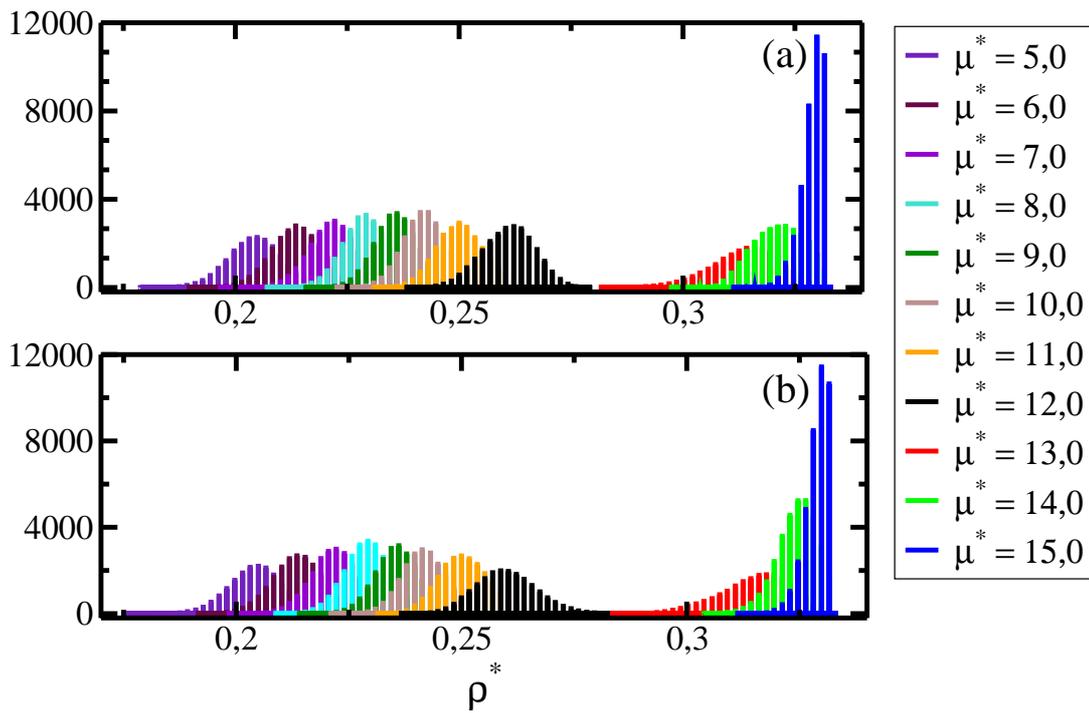


Figura 4.4: Histograma da densidade da rede para $T^* = 2,0$ e diferentes valores de potencial químico reduzido, utilizando-se 1×10^6 valores para densidade, sendo que no gráfico (a) a rede é inicializada vazia e o gráfico (b) a rede é inicializada na estrutura T3. Para potenciais químicos altos, como $\mu^* = 15,00$, a rede encontra-se estruturada na fase T3.

esta temperatura apenas para potenciais químicos altos estarão estruturados na fase T3. Podemos observar que com o aumento do potencial químico a densidade do sistema aumenta, mas o histograma de densidades está sempre próximo à região de densidades $\rho^* = 0,25$ e $\rho^* = 0,3333$.

Com este método não foi possível observar a posição do potencial químico no qual ocorre a transição de fase entre as fases fluida e T4 e fluida e T3, como observado nas figuras 4.1 e 4.2.

Para compreendermos a natureza das transições de fase entre a fase desordenada e a fase T3 e T4, utilizamos o método das sub-redes, no qual a rede é dividida em sub-redes como mostra a figura 4.5. Para observar a transição de fase entre as estruturas fluida e T4, o sistema foi dividido em 4 sub-redes, isto é, cada sub-rede desta estrutura possui $N/4$ sítios. Para observar a transição entre a fase fluida e a fase T3 o sistema foi dividido em 3 sub-redes, cada sub-rede apresentando $N/3$ sítios da rede. Essa diferença na divisão do sistema em diferente número de sub-redes se deve ao fato da necessidade de dividi-la observando-se que uma das sub-redes da divisão deve encontrar-se cheia e as outras vazias para o sistema estruturado na fase ordenada correspondente.

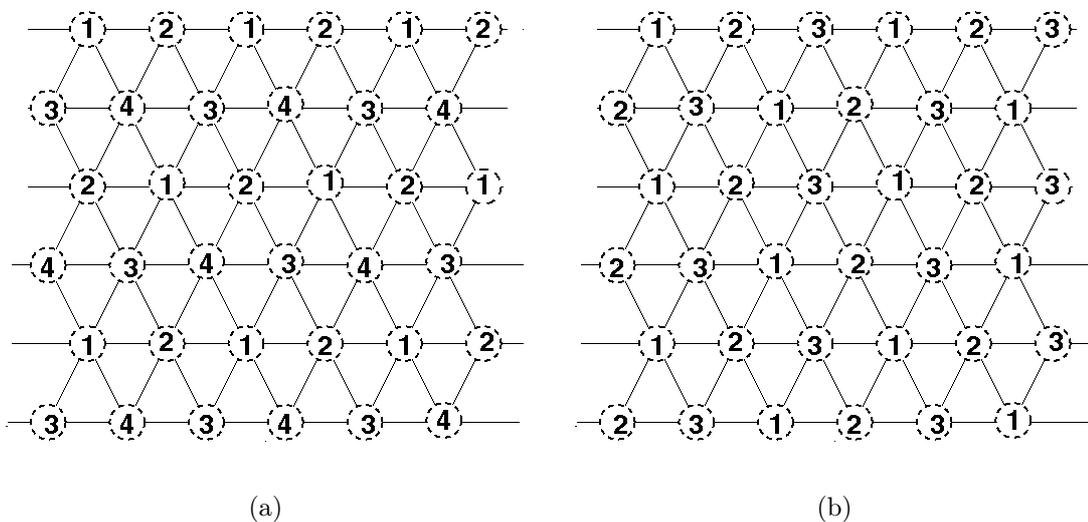


Figura 4.5: Divisão da rede em sub-redes para a análise da transição entre as fases (a) fluida e T4, (b) fluida e T3.

A figura 4.6 ilustra a densidade dividida pelo número de sub-redes *vs* temperatura para potencial químico $\mu^* = 1,0$ e $\mu^* = 10,0$ na região de transição de fase entre a fase T4 e a fase desordenada. Nos dois casos, uma das sub-redes desordena-se

de $\rho^* = 0,25$ para $\rho^* = 0,05$ com o aumento da temperatura, sendo $\rho^* = M_i/N$ e M_i o número de partículas de cada sub-rede. Assim, à temperatura baixa a sub-rede 1 inicia-se cheia e e, com o aumento da temperatura, começa a tornar-se desocupada. As sub-redes que estavam vazias começam a ser ocupadas com o aumento da temperatura e quando ocorre a transição de fase todas as sub-redes tornem-se igualmente ocupadas com uma densidade intermediária. O mesmo ocorre para a estrutura T3 como ilustrado na figura 4.7, em que a sub-rede 1 apresenta densidade $\rho_1^* = 1/3$ a baixa temperatura, o que corresponde a sub-rede cheia. Com o aumento da temperatura, observa-se a transição destas sub-redes para uma ocupação intermediária e igual para todas as três sub-redes. Qualitativamente, também podemos observar que, quanto maior o potencial químico maior é a temperatura na qual ocorre a transição de fase.

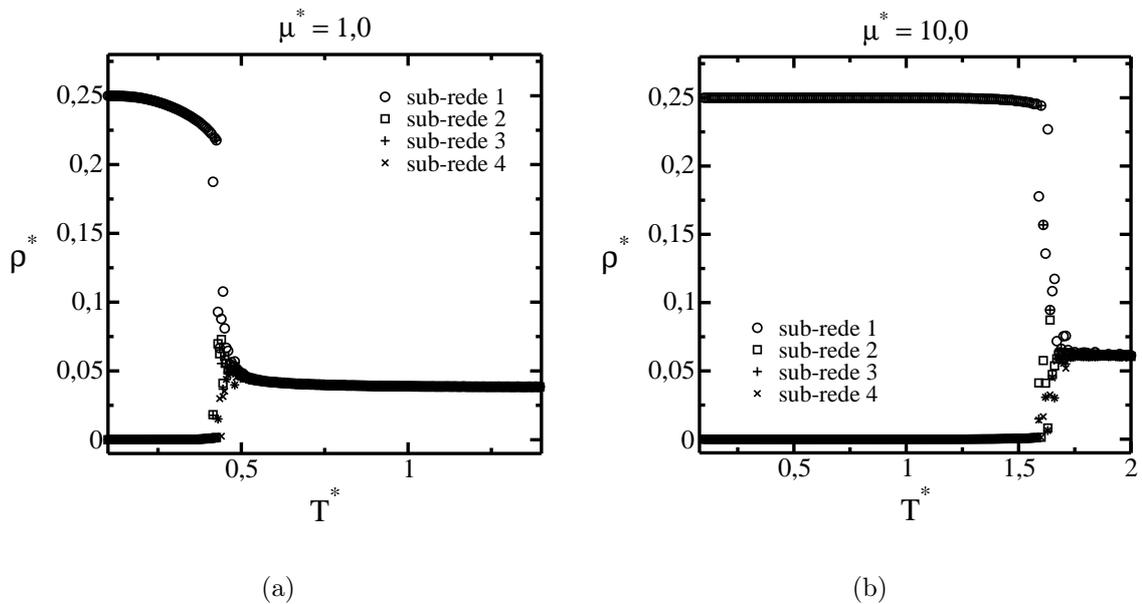


Figura 4.6: Densidade de quatro sub-redes *vs* temperatura reduzida para (a) $\mu^* = 1,00$ e (b) $\mu^* = 10,00$.

Com este método obtivemos o valor da temperatura e do potencial químico para qual ocorre a transição entre a fase desordenada e as fases T3 e T4. Observamos estas transições através do método de sub-redes, porém não foi possível observar o tipo de transição que ocorre entre as diferentes fases. Na figura 4.1 pode-se observar uma transição de fase de primeira ordem entre as fases T4 e T3 por ser uma transição brusca, mesmo sem observar a histerese completa para densidade. Isto porque a es-

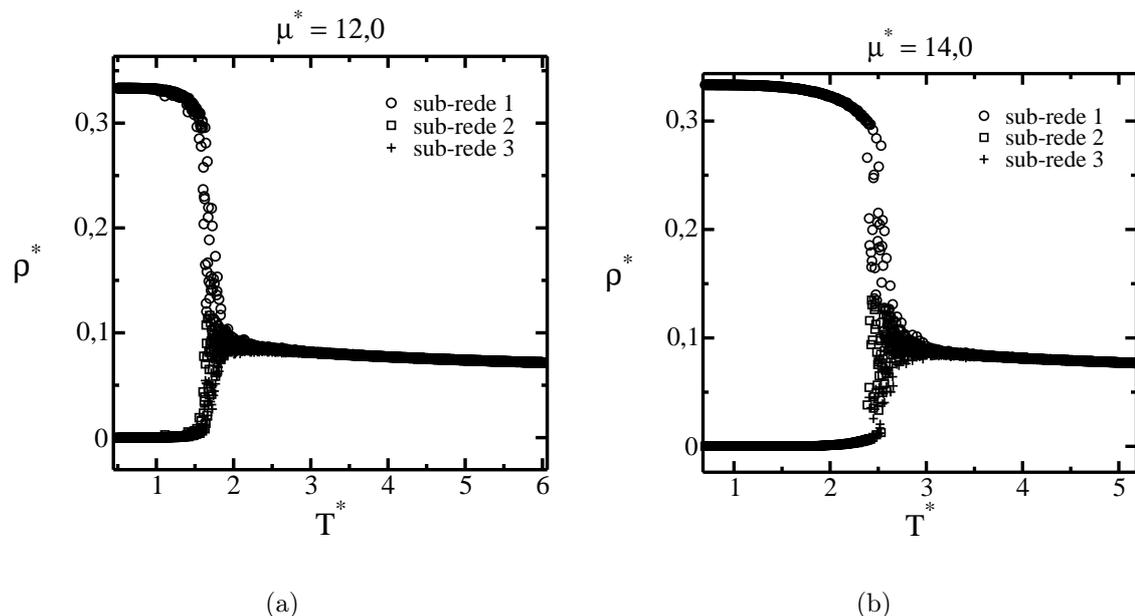


Figura 4.7: Transição de fase entre as estruturas T3 e fluida utilizando o método de sub-redes para (a) $\mu^* = 12,00$ e (b) $\mu^* = 14,00$.

trutura destas fases é totalmente diferente, sendo impossível uma transição contínua entre elas.

Para a transição de fase entre as fases T3 e T4 e a fase desordenada, não é possível determinar o tipo de transição através das curvas da figura 4.1. Para determinar este tipo de transição, devemos observar alguma outra ferramenta termodinâmica. Consideraremos o calor específico a volume constante para analisar estas transições.

O calor específico é uma função resposta termodinâmica que apresenta comportamento estranho próximo ao ponto crítico e diverge neste. O calor específico pode ser definido por flutuações de energia no ensemble grande canônico, a volume e potencial químico constantes [99] :

$$c_{\mu V}^* = \frac{C_{\mu V}}{V k_B} = \frac{\beta^2}{V} \langle \delta(H - \mu M)^2 \rangle_{\mu V T} \quad (4.3)$$

onde, apenas nesta expressão, V é o volume do sistema (no modelo aqui estudado esta variável é denominada N), M é o número de partículas do sistema, k_B é a constante de Boltzmann e H é a hamiltoniana do sistema.

O calor específico a volume constante apresenta um pico no ponto onde

ocorre a transição de fase. Se o pico do calor específico aumentar com o tamanho da rede, poderemos observar a presença de criticalidade. Esta será confirmada se $C_v \propto L^{\alpha/\nu}$, sendo α e ν expoentes críticos.

Consideraremos os cálculos do calor específico a volume e potencial químico constantes. Na figura 4.8 observamos o comportamento do calor específico para potenciais químicos (a) $\mu = 1,0$, (b) $\mu = 7,0$ e (c) $\mu = 14,0$ para diferentes tamanhos de rede ($L = 12, 24, 36, 48, 60$).

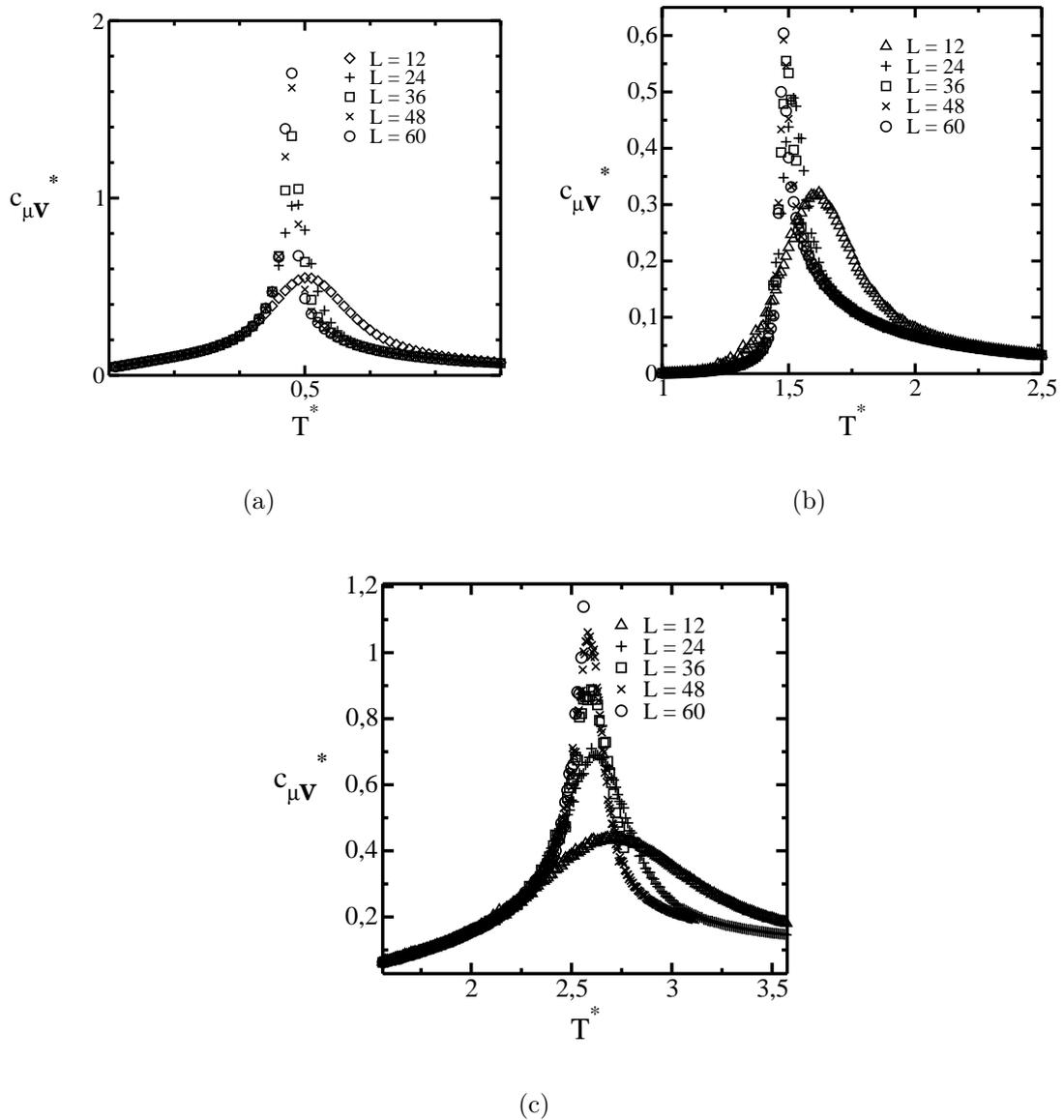


Figura 4.8: Calor específico a volume e potencial químico constantes calculado para (a) $\mu^* = 1,0$, (b) $\mu^* = 7,0$ e (c) $\mu^* = 14,0$.

Para todos os potenciais químicos estudados foi observado que, na transição de fase entre a fase ordenada, tanto a fase T4 como a fase T3, para a fase desordenada, o calor específico a volume e potencial químico constante apresenta um pico. Este pico torna-se mais alto quanto maior o tamanho da rede. Este resultado indica a possibilidade de que as transições entre as fases ordenadas e a fase desordenada sejam contínuas, porém a criticalidade só pode ser afirmada através do cálculo de expoentes críticos ou utilizando outras ferramentas.

Com base nestes resultados, podemos observar uma assinatura da existência de criticalidade. Para confirmar a existência de criticalidade usaremos o cumulante de quarta ordem para a energia.

4.3 Cumulante de quarta ordem para energia

A dependência da altura do pico do calor específico com o tamanho da rede sugere a presença de criticalidade. Para complementar a análise da ordem das transições de fase, foi calculado o valor do cumulante de quarta ordem para a energia [100] através da equação:

$$V_{\tilde{\mathcal{H}}}(L) = 1 - \frac{\langle(\tilde{\mathcal{H}} - \langle\tilde{\mathcal{H}}\rangle)^4\rangle_L}{3\langle(\tilde{\mathcal{H}} - \langle\tilde{\mathcal{H}}\rangle)^2\rangle_L^2}. \quad (4.4)$$

Esta expressão caracteriza transições de primeira e segunda ordem. Para transições de primeira ordem o cumulante deve ser sempre negativo, já para transições de segunda ordem este deve ser nulo na transição de fase. Isto porque, para transições de segunda ordem, o histograma de energia apresenta apenas um pico na distribuição de energias, sendo que este se move de um valor inicial E_1 para um valor final E_2 na transição de fase. Já no caso de transições de primeira ordem ocorre a coexistência entre fases ordenadas, e a distribuição de energias apresenta dois picos: um na energia E_1 de uma das fases e outro na E_2 da outra fase, fazendo com que o cumulante torne-se negativo na região de transição de fase.

As figuras 4.9, 4.10 e 4.11 ilustram o comportamento do cumulante de quarta ordem para a energia, para $T^* = 0,50$, $T^* = 1,50$ e $T^* = 2,50$, respectivamente. Para estas temperaturas observa-se uma transição de segunda ordem, isto é, contínua, entre a fase fluida e a fase ordenada, tanto para T4 quanto T3. Somente para $T^* = 0$ a transição entre T4 e a fase desordenada se torna de primeira ordem, isto porque a

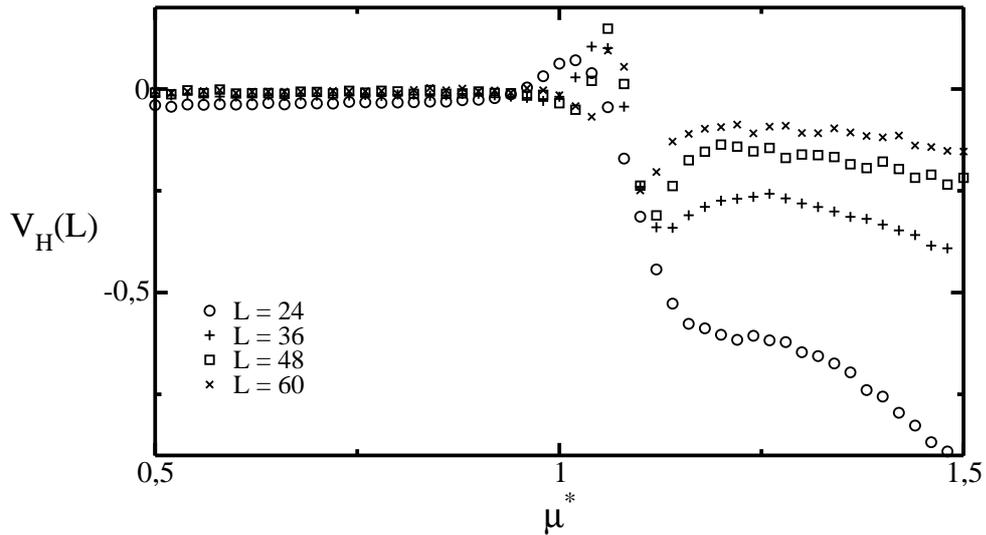


Figura 4.9: Cumulante de energia *vs* potencial químico reduzido para $T^* = 0,50$, calculado utilizando a equação 4.4 para diferentes valores de tamanho de rede (L), na região de transição de fase. A presença de valores positivos anteriores a transição e negativos depois desta para o cumulante caracteriza uma transição de segunda ordem. $T^* = k_B T / \epsilon$ e $\mu^* = \mu / \epsilon$

fase desordenada se torna vazia, isto é, obtém-se a fase de gás. Em aproximadamente $\mu^* = 12$ e $T^* \leq 1,7$ a fase T4 coexiste com a fase T3 em uma linha de transição de primeira ordem.

4.4 Anomalia na densidade

Sabemos que a fase T4 apresenta uma densidade igual $\rho^* = 1/4$, a fase T3 possui $\rho^* = 1/3$, a fase fluida apresenta uma densidade menor que $1/3$ e a fase gasosa apresenta $\rho^* = 0$. Assim, podemos observar na figura 4.12 as transições de fase do sistema. Além disto, para $\mu^* = 11,0$ pode-se observar um aumento na densidade do sistema próximo a transição de fase. Este comportamento é considerado um comportamento anômalo. Fazendo uma varredura mais fina em potencial químico nesta região observam-se várias outras curvas que apresentam um máximo e um mínimo na densidade muito próximos à transição de fase, como pode ser visto na figura 4.13.

Estes mínimos e máximos na densidade são características observadas em fluidos anômalos a pressão constante. Para relacionar o fenômeno observado a poten-

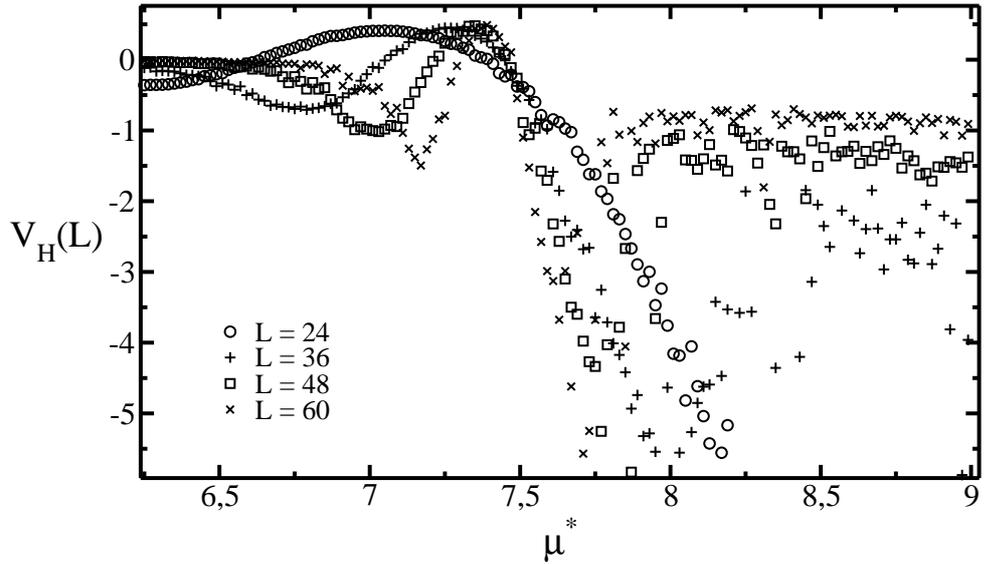


Figura 4.10: Cumulante de energia *vs* potencial químico reduzido para $T^* = 1,50$, calculado utilizando a equação 4.4 para diferentes valores de tamanho de rede (L), na região de transição de fase. A presença de valores positivos no cumulante anteriores a transição e negativos depois desta caracteriza uma transição de segunda ordem. $T^* = k_B T / \epsilon$ e $\mu^* = \mu / \epsilon$.

cial químico constante com o fenômeno experimental observado (a pressão constante) utiliza-se a relação de Gibbs-Duhem:

$$SdT - VdP + Nd\mu = 0 \quad (4.5)$$

Integrando esta relação a temperatura constante, observa-se que

$$\int_{p_i}^{p_f} dP = \int_{\mu_i}^{\mu_f} \frac{N}{V} d\mu \quad (4.6)$$

Considerando a fase inicial como a fase gasosa ($P_i = 0$) e potencial químico muito negativo temos que:

$$P = \int_{\mu_i}^{\mu_f} \rho d\mu \quad (4.7)$$

Podemos então considerar que este modelo apresenta anomalia na densidade muito próxima ao ponto bicrítico.

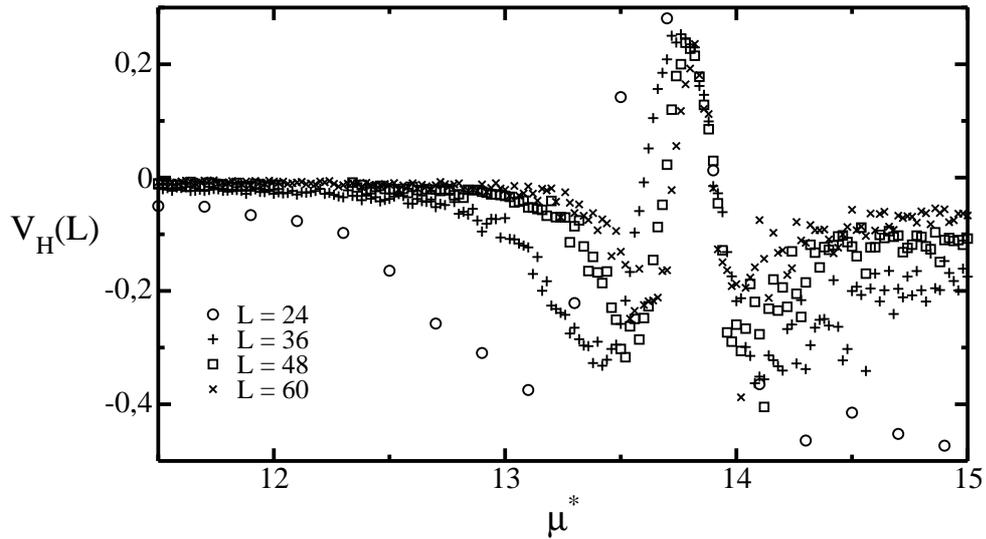


Figura 4.11: Cumulante de energia *vs* potencial químico reduzido para $T^* = 2,50$, calculado utilizando a equação 4.4 para diferentes valores de tamanho de rede (L), na região de transição de fase. A presença de valores positivos anteriores a transição e negativos depois desta para o cumulante caracteriza uma transição de segunda ordem. $T^* = k_B T / \epsilon$ e $\mu^* = \mu / \epsilon$.

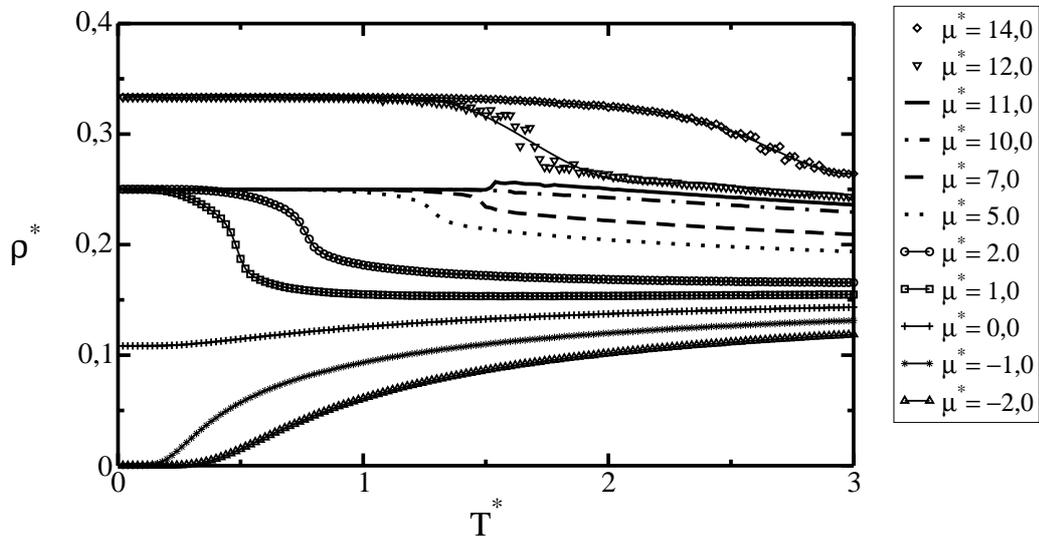


Figura 4.12: Densidade *vs* T^* para diversos potenciais químicos. Em $\mu^* = 11$ um máximo na densidade está visível.

Todos os resultados obtidos neste capítulo podem ser resumidos através do gráfico de diagrama de fases para o modelo, figura 4.14. Neste gráfico também está representada a região de anomalia na difusão, que será tema do capítulo seguinte.

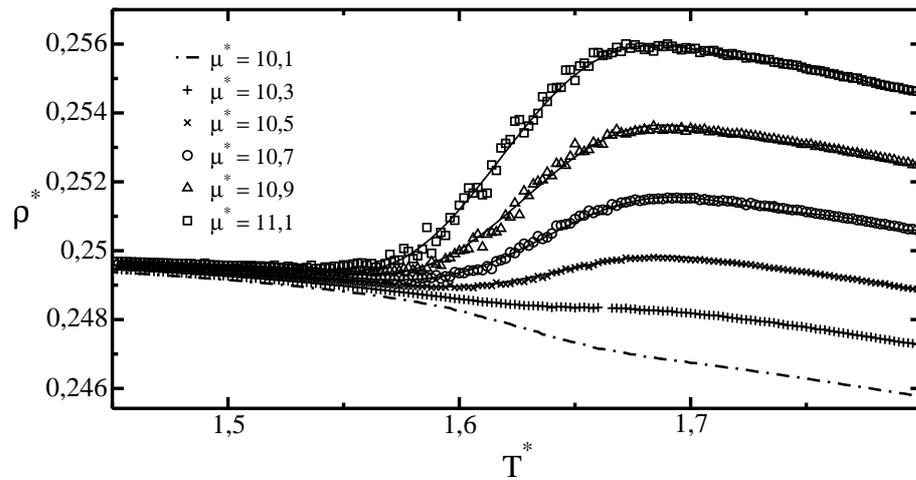


Figura 4.13: Densidade em função de T^* para potenciais químicos constantes onde pode ser observada a anomalia na densidade.

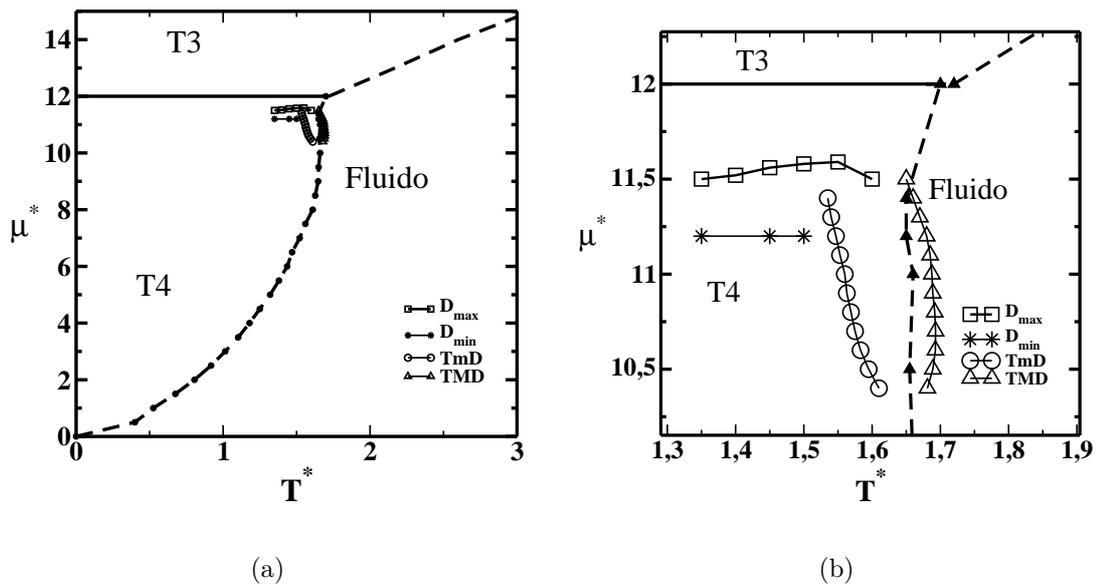


Figura 4.14: (a) Diagrama de fases potencial químico *vs* temperatura com resultados obtidos via algoritmo de GCMC para uma rede $24 \times 24 = N$ e (b) uma ampliação na região de anomalia onde apresenta-se a linha de temperatura de máxima densidade (TMD) e a de mínima densidade (TmD).

4.5 Comparação do diagrama de fases obtido via Wang-Landau e GCMC

Na figura 4.15 apresentamos os resultados obtidos para a rede $12 \times 12 = N$ através do algoritmo de Wang-Landau e para a rede $24 \times 24 = N$ através do algoritmo GCMC.

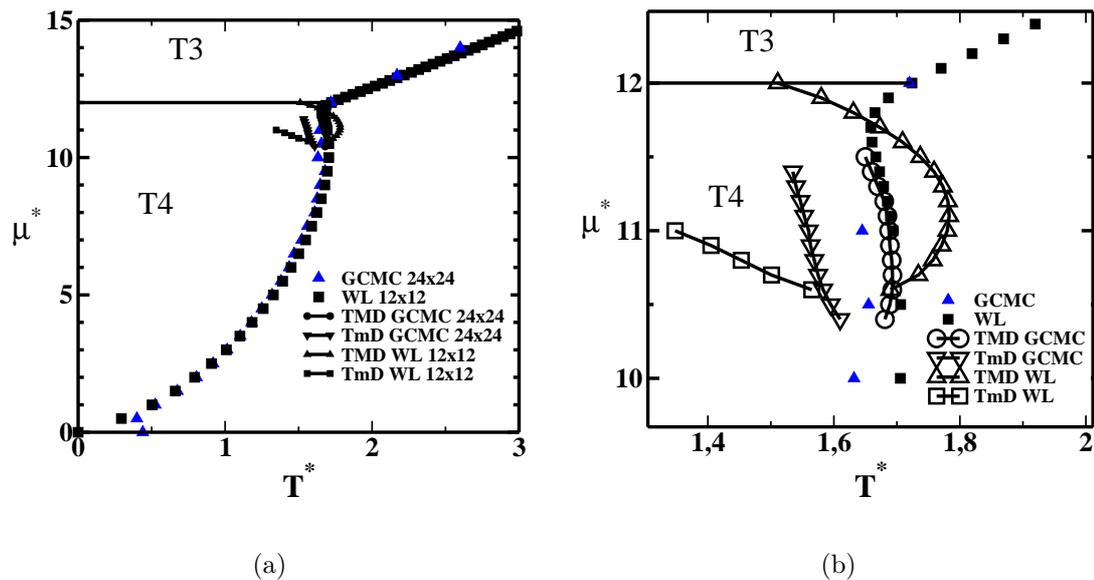


Figura 4.15: (a) Diagrama de fases potencial químico *vs* temperatura com resultados obtidos via algoritmo de GCMC para uma rede $24 \times 24 = N$ e via Wang-Landau para uma rede $12 \times 12 = N$. Em (b) tem-se a ampliação da região de anomalia onde apresenta-se a linha de temperatura de máxima densidade (TMD) e a de mínima densidade (TmD) para ambos os algoritmos.

As transições de fase encontradas para ambos os algoritmos encontram-se em regiões muito próximas. Devemos levar em conta que o tamanho da rede interfere na obtenção destas regiões e, quanto maior o tamanho da rede, mais próximo será a transição do limite termodinâmico.

A anomalia na densidade obtida através dos dois métodos encontra-se na mesma região. Entretanto, para a rede 12×12 o mínimo e o máximo na densidade encontram-se mais afastados em temperatura, assim, aparentemente a anomalia na densidade para a rede 24×24 encontra-se entre as linhas de mínimo e máximo da densidade para a rede 12×12 . Isto ocorre devido ao tamanho da rede utilizado. Como, para redes maiores que 24×24 pode ser observado através do pico do calor

específico e do cumulante de quarta ordem para energia que as transições de fase para tamanhos diferentes de rede ocorrem em pontos muito próximos, não foi necessária a análise deste modelo para redes maiores.

Como comparação entre os algoritmos, podemos dizer que o algoritmo de Wang-Landau apresenta resultados mais lisos, sem flutuações como as que ocorrem para o algoritmo GCMC, contudo, o algoritmo GCMC é muito mais rápido e assim mais favorável para utilização e análise para este modelo.

Neste capítulo, foi observado o comportamento do sistema para $T^* \neq 0$ via Algoritmo GCMC. Redes de tamanhos $L = 12, 24, 36, 48, 60$ foram analisadas. Observamos que, a baixas temperaturas, encontramos duas fases ordenadas, a fase T4 para baixo potencial químico e a fase T3 para potencial químico alto. A baixas temperaturas, observamos a transição de fase entre as estruturas T4 e T3 em potencial químico $\mu^* = 12,0$. Esta transição é de primeira ordem. Com o aumento da temperatura, as fases T4 e T3 também sofrem transição para fase fluida, desordenada. A transição entre a fase desordenada e T4 e a fase desordenada e T3 são contínuas, sendo este dado obtido através do cumulante de quarta ordem para a energia. Para $\mu^* \leq 12,0$ a fase T4 a baixas temperaturas sofre transição de segunda ordem para a fase desordenada e, para $\mu^* \geq 12,0$ ocorre transição de fase entre as estruturas T3 e a fase fluida e essa transição é de segunda ordem. Também observamos a presença de anomalia na densidade. Observamos comportamento anômalo para a densidade em função da temperatura: um mínimo e um máximo na densidade na região do diagrama de fases próxima à curva de transição entre as 3 diferentes fases. Foram comparados os resultados obtidos para os dois algoritmos utilizados nesta tese, Wang-Landau e GCMC, através do diagrama de fases.

Os resultados para o diagrama de fases aqui apresentados encontram-se nos artigos [101, 102].

Capítulo 5

Análise de Difusão usando Monte Carlo

Neste capítulo será proposto um método de análise para a autodifusão de partículas dentro da rede utilizando-se o método Monte Carlo. Será observada a presença de anomalia na difusão bem como o comportamento do coeficiente de difusão em função do inverso da temperatura a fim de observar a existência ou não de transição dinâmica do tipo frágil-forte.

5.1 Método Monte Carlo para Difusão

Simulações utilizando o método Monte Carlo são consideradas atemporais. Entretanto, para analisar as propriedades dinâmicas do modelo, consideraremos cada passo Monte Carlo como sendo uma unidade de tempo. Para calcular a autodifusão de partículas utilizamos inicialmente o algoritmo GCMC, no ensemble grande canônico, a fim de equilibrar o sistema a uma temperatura e potencial químico fixos. Nas simulações descritas neste capítulo foram utilizados 1×10^8 passos Monte Carlo para equilíbrio. Após esta fase, o número de partículas na rede é fixado, sendo este o número de partículas do estado final de equilíbrio.

Inicia-se, então, a simulação no ensemble NVT e observa-se a difusão destas partículas pela rede em função do tempo, passo Monte Carlo, para obter o coeficiente de difusão para uma determinada densidade, potencial químico e temperatura.

Em cada passo de Monte Carlo, o seguinte processo é repetido M vezes: o sistema escolhe aleatoriamente um dos M sítios ocupados, isto é, uma das partículas do sistema. É sorteado aleatoriamente um dos seis sítios vizinhos desta partícula, o

qual sabemos que está vazio. Verifica-se se os primeiros vizinhos deste sítio também estão desocupados (desconsiderando o sítio da própria partícula). Se algum sítio vizinho ao sítio esteja ocupado, o movimento é também rejeitado. Caso os primeiros vizinhos deste sítio estejam vazios, a partícula poderá ser movida se o $\Delta\mathcal{H} \leq 0$ ou, se $\Delta\mathcal{H} > 0$, a partícula poderá ser movida dependendo da probabilidade $\exp(-\beta\mathcal{H})$. Após cada passo Monte Carlo calcula-se o deslocamento de cada partícula na rede em função da posição inicial:

$$\langle [\Delta r^i(t)]^2 \rangle = \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M [r_j(t) - r_j(0)]^2. \quad (5.1)$$

São realizadas n amostras para obter $\langle \Delta r^2 \rangle$:

$$\langle [\Delta r(t)]^2 \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \langle [\Delta r^i(t)]^2 \rangle. \quad (5.2)$$

A figura 5.1 apresenta um exemplo do deslocamento médio das partículas em função do tempo para $T^* = 1,40$ utilizando $n = 150$ amostras para alguns potenciais químicos e suas respectivas densidades médias. Considerando a equação 5.2 e a relação de Einstein para tempos grandes,

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = 4Dt, \quad (5.3)$$

pode-se então obter o coeficiente de difusão translacional D a partir da inclinação da reta de $\langle \Delta r(t)^2 \rangle$ em função do tempo. O fator 4 da equação 5.3 refere-se a um sistema bidimensional.

Calculando D para as diversas densidades do sistema a cada temperatura fixa, observa-se um comportamento anômalo na difusão deste sistema, sendo este ilustrado na figura 5.2. A difusão torna-se maior com o sistema mais denso, isto é, uma partícula do sistema consegue se mover muito mais rápido num sistema com número maior de partículas do que quando este sistema possui menos partículas a um mesmo volume. Este é o mesmo comportamento observado para a água e ilustrado na figura 1.12 da introdução desta tese.

Com o objetivo de analisar a relação entre a presença de criticalidade e uma possível transição frágil-forte, o coeficiente de difusão foi calculado em função do

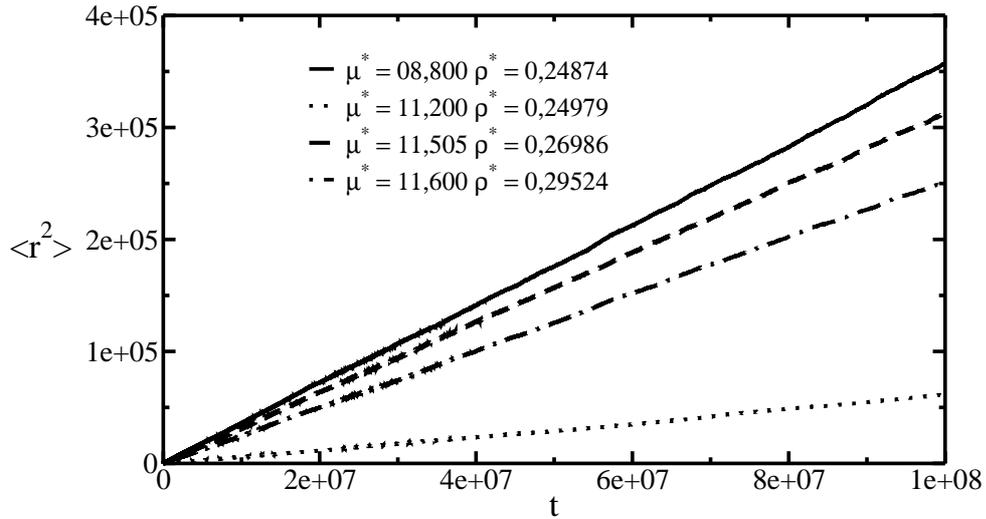


Figura 5.1: Deslocamento médio das partículas em função do tempo (passos Monte Carlo) utilizando uma média de $n = 150$ amostras para $T^* = 1,40$.

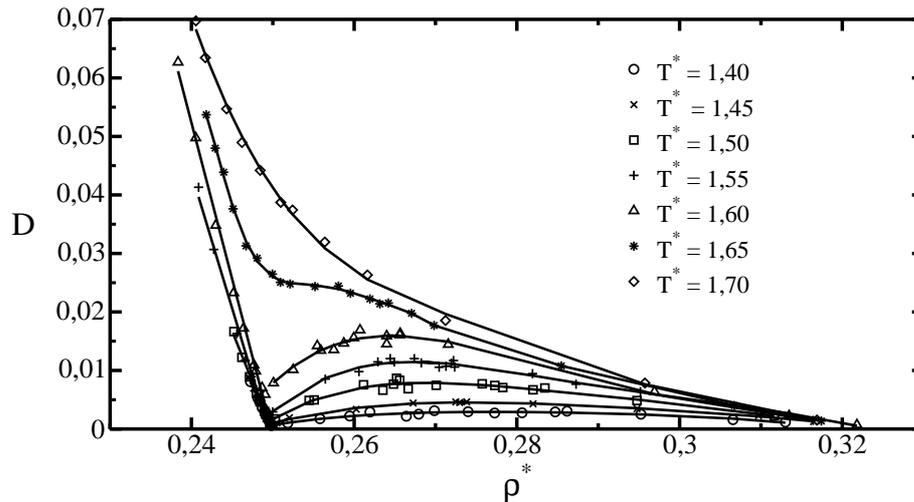


Figura 5.2: Coeficiente de difusão translacional em função da densidade de partículas utilizando uma média de $n = 150$ amostras para diferentes valores de temperatura.

inverso da temperatura para diferentes valores de potencial químico reduzido na região crítica, utilizando a média de $n = 1000$ amostras para obtenção do coeficiente de difusão. A figura 5.4 apresenta o comportamento do coeficiente de difusão para $\mu^* = 11,55$, que está próximo à região de anomalia na difusão e densidade. Observa-se a presença de transição dinâmica frágil-forte, onde, para temperaturas pequenas a difusão tem um comportamento Arrhenius e, depois da transição de fase um comportamento não-Arrhenius. Para uma região de potencial químico baixo, como por

exemplo em $\mu^* = 1,00$ na figura 5.3, observa-se uma transição forte-forte, em que a difusão apresenta o mesmo comportamento mas com curvas de inclinação diferente. Na figura 5.5 observa-se o comportamento da difusão para potencial químico reduzido igual a $\mu^* = 14,00$, em que o sistema não apresenta transição dinâmica ao sofrer transição de fase.

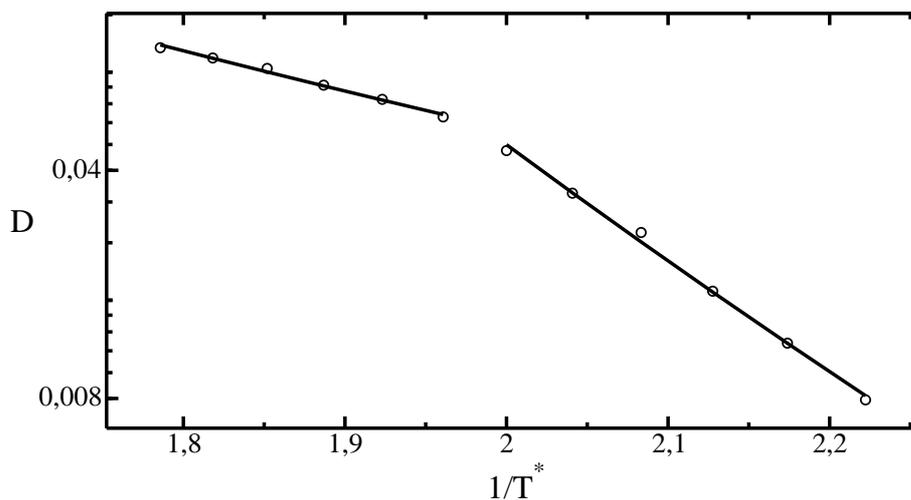


Figura 5.3: Coeficiente de difusão *vs* o inverso da temperatura em um gráfico semi-log para $\mu^* = 1,00$. Para pequenos valores de temperatura observa-se uma difusão do tipo Arrhenius e para temperaturas maiores uma difusão do tipo Arrhenius mas com diferente inclinação, caracterizando uma transição forte-forte.

Assim, a criticalidade não é necessariamente acompanhada pela transição de comportamento dinâmico do tipo frágil-forte, mas esta transição é observada na região de anomalias. Um comportamento similar em modelos em rede é observado em [103].

Nossos resultados não corroboram com a hipótese de que a criticalidade implica na transição do tipo frágil-forte [26, 29, 30]. No entanto, mostramos que a transição frágil-forte está de fato associada a uma transição entre uma fase desordenada e uma estruturada, a fase T4, na vizinhança de outra fase estruturada, T3. Podemos observar, entretanto, que na transição fluido-T3 não ocorre transição dinâmica, o líquido é do tipo forte.

Utilizando os dados obtidos para mínimos e máximos na difusão, na figura 5.6 a região de anomalia foi localizada, comparando-a com a região de anomalia na densidade. Observa-se que ambas as anomalias, e também a transição frágil-forte, localizam-se próximas à região de transição entre as fases ordenadas.

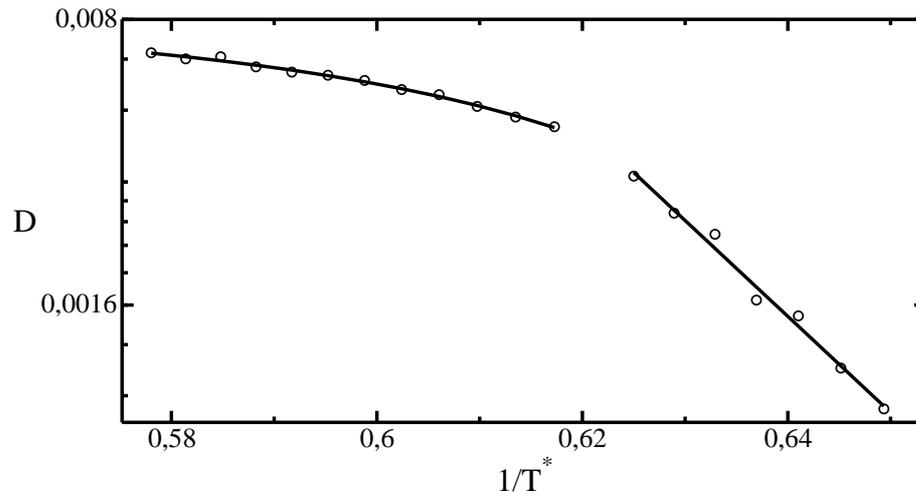


Figura 5.4: Coeficiente de difusão *vs* o inverso da temperatura em gráfico semi-log para $\mu^* = 11,55$. Para pequenos valores de temperatura observa-se difusão do tipo Arrhenius e para temperaturas maiores difusão do tipo não-Arrhenius, caracterizando uma transição do tipo frágil-forte.

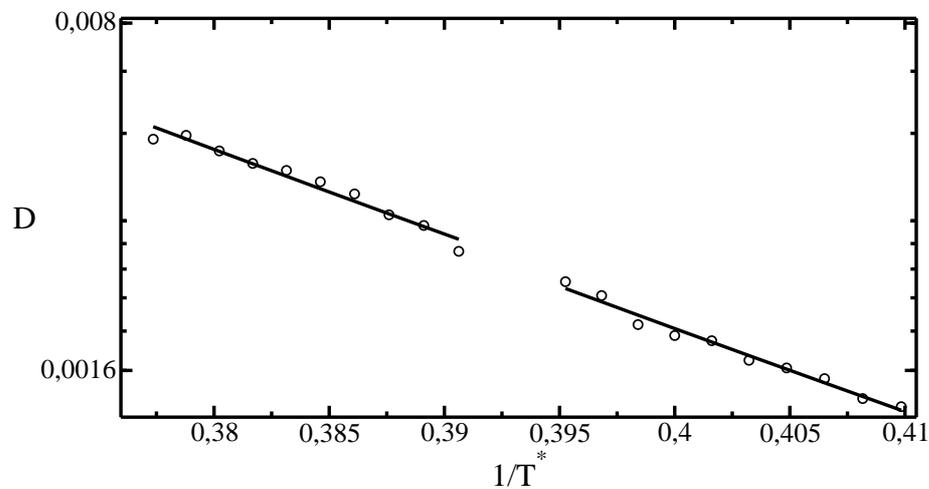


Figura 5.5: Coeficiente de difusão *vs* o inverso da temperatura em gráfico semi-log para $\mu^* = 14,00$, não apresentando transição dinâmica.

Neste capítulo, foi observado o comportamento da autodifusão de partículas no sistema através de simulações Monte Carlo para densidade, temperatura e potencial químico fixos utilizando um passo Monte Carlo como uma unidade de tempo. O coeficiente de difusão foi calculado utilizando-se a relação de Einstein para tempos grandes. Foi observada anomalia na autodifusão de partículas: partículas em siste-

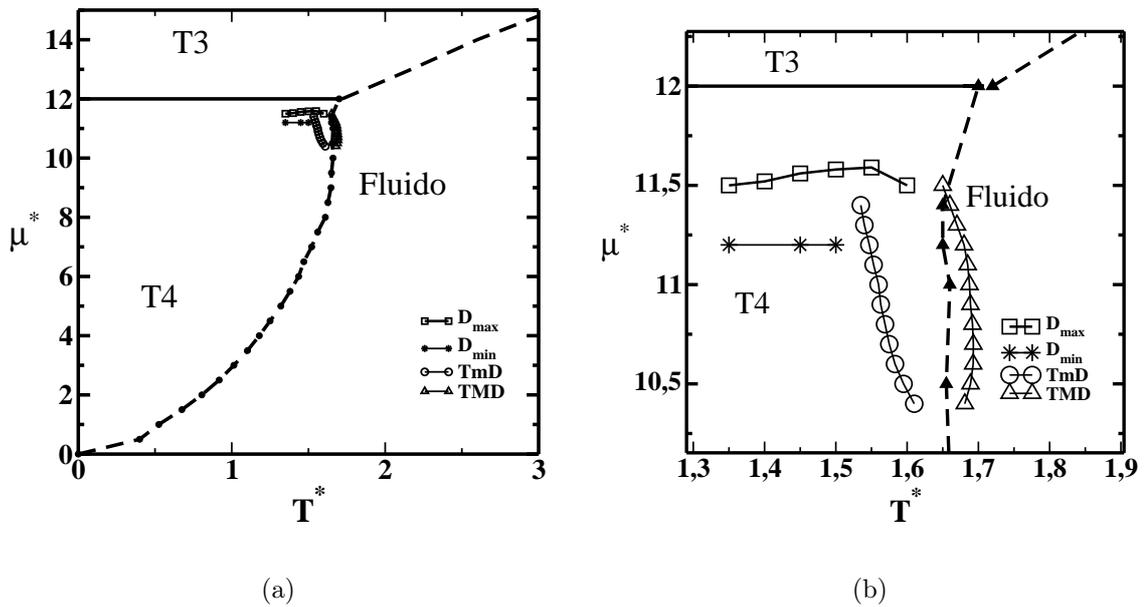


Figura 5.6: (a) Diagrama de fases de potencial químico reduzido *vs* temperatura reduzida. TMD é temperatura de máxima densidade, TmD a temperatura de mínima densidade, (D_{max}) a temperatura de máxima difusão e (D_{min}) de mínima difusão.

mas mais densos se difundem mais rápido que partículas em regiões menos densas para um mesmo valor de temperatura.

A transição dinâmica do tipo frágil-forte foi observada, entretanto, esta não acompanha toda a linha crítica, apenas existe próxima à região de anomalia na difusão e densidade, isto é, próxima à região de transição entre as estruturas ordenadas.

Os resultados deste capítulo encontram-se nas publicações [101, 102].

Capítulo 6

Conclusões

Neste trabalho, analisamos o diagrama de fases da temperatura *vs* potencial químico de um modelo puramente repulsivo e simétrico. O nosso propósito é testar se um sistema sem interações atrativas é capaz de apresentar as anomalias na densidade e na difusão presentes na água. Para isto utilizamos o método Monte Carlo e comparamos resultados de dois tipos de algoritimos: Wang-Landau e GCMC (“Grand Canonical Monte Carlo”).

Para temperatura $T = 0$, observou-se que este sistema apresenta três fases: duas fases ordenadas, que apresentam densidades diferentes, e uma fase gasosa que possui densidade nula. As fases ordenadas são denominadas T4 e T3 e apresentam, respectivamente, densidades igual a $1/4$ e $1/3$. A fase gasosa sofre transição para a fase T4 a potencial químico reduzido igual a zero. Abaixo de $\mu^* = 0$, existe apenas a fase gasosa. Entre $\mu^* = 0$ e $\mu^* = 12$, o sistema encontra-se na fase T4 e, em $\mu^* = 12$, o sistema sofre uma transição de fase de primeira ordem para a fase T3. Para $\mu^* > 12$, o sistema encontra-se na fase T3.

À temperatura reduzida maior do que zero ($T^* > 0$), foram observadas 3 diferentes fases: as fases ordenadas T4 e T3 e uma fase desordenada fluida, continuação da fase gasosa de baixo potencial químico. Nas simulações de Wang-Landau utilizou-se a posição do pico do calor específico a volume constante para localizar as transições de fase entre a fase ordenada e a desordenada e, para o algoritimo GCMC, a divisão da rede em sub-redes. Para a localização de transição de fase entre as fases ordenadas T4 e T3 utilizou-se o cruzamento das linhas de histerese para energia ao fixar o potencial químico e variar a temperatura, utilizando-se o algoritimo GCMC.

Ao analisar o calor específico a volume e potencial químico constantes no algoritimo GCMC, observou-se que, para todos os valores de potencial químico es-

tudados, o calor específico apresenta um pico e o tamanho deste pico varia com o tamanho da rede, sendo que, quanto maior a rede, mais alto o tamanho do pico. Este comportamento sugere a presença de transição de segunda ordem que deve ser confirmada através do cálculo de expoentes críticos ou outras ferramentas.

Para analisar a criticalidade existente foi calculado o cumulante de quarta ordem para a energia. Para transições de primeira ordem o cumulante deve apresentar apenas valores negativos, para transições de segunda ordem observa-se que na transição de fase o cumulante se anula. Assim, para transições entre as fases ordenadas (tanto T4 como T3) para a fase desordenada observaram-se valores positivos e o valor nulo na transição, caracterizando estas transições como de segunda ordem.

Assim, obtivemos as seguintes transições de fase: entre as fases T4 e T3 ocorre transição de fase de primeira ordem em torno de $\mu^* = 12$ para diferentes temperaturas. A transição entre a fase desordenada e T4 apresenta cumulante de quarta ordem para energia característico de transições contínuas, assim, com o tipo de transição confirmada não se fez necessária a análise da dependência do calor específico com tamanho da rede em busca de expoentes críticos. Próximo a $\mu^* = 12$ o cumulante mostra indícios de transição de primeira ordem, possivelmente devido à proximidade da transição T4-T3, mas esta transição, entre a fase ordenada T3 e a fluida, é confirmada como sendo contínua através do cálculo do cumulante de quarta ordem para energia. A fase T3 apresenta transição de segunda ordem para a fase fluida, confirmada pelo cumulante de quarta para energia.

Fixando-se o potencial químico e variando-se a temperatura foi possível observar a presença de anomalia na densidade. A densidade apresentou tanto um mínimo quanto um máximo para a região do diagrama de fases entre $\mu^* = 10$ e $\mu^* = 12$, assim foi possível desenhar a curva de TMD tanto para uma rede pequena como para redes maiores, utilizando-se respectivamente o algoritmo de Wang-Landau e GCMC.

O coeficiente de difusão foi calculado e foi observada a anomalia na autodifusão do sistema. O coeficiente de difusão apresentou tanto um mínimo quanto um máximo na mesma região da TMD porém para menores temperaturas.

A transição dinâmica do tipo frágil-forte também foi observada, mas esta apenas ocorre na região de anomalia e não acompanha toda a região de transição contínua. Assim, podemos concluir que a presença de criticalidade nem sempre é acompanhada pela transição do tipo frágil-forte. Como líquidos frágeis apresentam diferentes bacias de atração para a energia potencial, podemos acreditar que apenas nesta região ocorre uma competição entre diferentes estruturas, o que também foi

observado através de histogramas para temperatura $T^* = 2,0$, onde as densidades privilegiadas são as próximas a $\rho^* = 0,25$ e $\rho^* = 0,3333$. Um resultado similar foi obtido para modelos com graus de liberdade orientacionais [90,103].

Podemos concluir que um sistema puramente repulsivo pode apresentar anomalia na densidade e na difusão e assim a interação atrativa se torna desnecessária. Isto ocorre porque o potencial químico no ensemble grande canônico tem o papel de adicionar partículas ao sistema, enquanto as interações repulsivas tentam impedir que a rede seja ocupada. Esta competição faz o papel da presença de duas escalas para a água.

Além disto, a formação de duas estruturas preferenciais, acessíveis em certa região do diagrama de fases torna favorável a existência de anomalias.

Com este estudo verificamos que modelos em rede não necessitam de interação atrativa para apresentarem anomalias como a água pois o potencial químico no ensemble grande canônico faz este papel. Entretanto, o estudo dos ingredientes necessários para a existência destas anomalias ainda permanece.

Algumas outras técnicas foram utilizadas para análise deste modelo, entretanto estas não fizeram parte desta tese por não serem conclusivas ou não apresentarem os resultados esperados. As seguintes ferramentas analíticas foram utilizadas: a aproximação de Campo Médio e a Teoria do Funcional de Densidade (DFT), mas seus resultados não foram satisfatórios por se tratarem apenas de aproximações.

Apêndice A

Método de Monte Carlo

O método Monte Carlo é o método numérico mais importante e abrangente utilizado em física estatística. Este método foi inicialmente utilizado para estimar valores de integrais que não poderiam ser resolvidas de outra forma e recebia o nome de Amostragem Estatística. Foi em 1949 que Nicolas Metropolis cunhou o nome Monte Carlo. O método permite estimar o valor esperado de uma variável termodinâmica, procurando imitar a realidade de um sistema através de simulações numéricas, isto porque o método simula flutuações térmicas aleatórias passando de estado a estado do sistema durante a simulação.

A.1 Conceitos de Mecânica Estatística

Considerando um sistema com N partículas, para descrever este sistema seriam necessárias tantas equações de movimento canônicas para o sistema quanto a quantidade de graus de liberdade deste, sendo $3N$ coordenadas canônicas e $3N$ momentos canônicos conjugados. A trajetória deste sistema no espaço de fase fica restrito a superfície $H(q_i, p_i) = E$. Tanto o volume finito quanto a energia restringem os valores de q_i , e p_i de cada microestado. A quantidade de equações de movimento a serem obtidas torna impossível a solução exata do sistema. Além disto, as propriedades termodinâmicas do sistema são valores médios das variáveis microscópicas, como por exemplo a temperatura e a pressão.

A mecânica estatística é a ferramenta utilizada para solucionar este problema, pois faz a conexão entre as propriedades microscópicas e macroscópicas de um sistema. Ao invés de tentar resolver as $3N$ equações de movimento, a mecânica estatística leva em conta a distribuição de probabilidade das partículas que se

encontram em um conjunto de microestados $\{\nu\}$ do sistema.

Vamos considerar um sistema de partículas em contato com um reservatório de calor e partículas em um estado inicial α . Este reservatório age como um sistema externo que pode modificar o estado do sistema em energia e número de partículas dependendo da temperatura e potencial químico do reservatório. Este reservatório troca energia com o sistema, como uma perturbação fraca a Hamiltoniana (e que é ignorada nos cálculos de níveis de energia do sistema). Este sistema pode passar de uma configuração inicial α para uma configuração ν com uma certa probabilidade.

Observando o sistema por um determinado tempo podemos definir a taxa de transição de um estado α para um estado ν como:

$$R(\alpha \rightarrow \nu), \quad (\text{A.1})$$

sendo $R(\alpha \rightarrow \nu)dt$ a probabilidade do sistema passar do estado α para o estado β em um instante de tempo dt posterior. Esta taxa geralmente é considerada independente do tempo, e neste trabalho será tratada desta forma.

Também definiremos o peso $\omega_\alpha(t)$ como a probabilidade do sistema estar em um estado inicial α no tempo t .

Assim, podemos definir a probabilidade do sistema passar de um estado qualquer para o estado ν como sendo:

$$\sum_{\alpha} \omega_\alpha(t) R(\alpha \rightarrow \nu), \quad (\text{A.2})$$

onde a soma em α corresponde a soma em todos os estados que o sistema pode assumir. Além disto, ω_α obedece a condição de normalização:

$$\sum_{\alpha} \omega_\alpha(t) = 1. \quad (\text{A.3})$$

A variação temporal da probabilidade de um sistema estar no estado α é dada pelo somatório em ν da diferença entre a taxa de transição de um estado ν para o estado α vezes a probabilidade do sistema estar no estado ν e a taxa de transição de um estado α para o estado ν vezes a probabilidade do sistema estar no estado α :

$$\frac{d\omega_\alpha}{dt} = \sum_{\nu} [\omega_\nu(t) R(\nu \rightarrow \alpha) - \omega_\alpha(t) R(\alpha \rightarrow \nu)], \quad (\text{A.4})$$

esta equação é conhecida como a equação mestra e descreve a variação temporal de uma distribuição de probabilidades.

Quando a probabilidade de encontrar um sistema no estado α torna-se independente do tempo, isto é,

$$\frac{d\omega_\alpha}{dt} = 0, \quad (\text{A.5})$$

obtém-se o equilíbrio térmico do sistema. Este comportamento é obtido no limite de tempos muito grandes. Assim, é possível definir uma nova grandeza a partir de ω_α : a probabilidade de ocupação no equilíbrio. Esta é definida como:

$$p_\alpha = \lim_{t \rightarrow \infty} \omega_\alpha(t). \quad (\text{A.6})$$

Gibbs em 1902 mostrou que, para um sistema em equilíbrio térmico em um reservatório a temperatura T a probabilidade de ocupação no equilíbrio seria dada por:

$$p_\alpha = \frac{1}{Z} \exp(-E_\alpha/k_B T), \quad (\text{A.7})$$

sendo E_α a energia do estado α , k_B a constante de Boltzmann e Z a função partição do sistema, dada por:

$$Z = \sum_{\alpha} \exp(-E_\alpha/k_B T). \quad (\text{A.8})$$

Considerando um reservatório térmico à temperatura T e de partículas a um potencial químico μ , isto é, utilizando o ensemble grande canônico, a probabilidade de ocupação no equilíbrio é dada por:

$$p_\alpha = \frac{1}{\Xi} \exp(-E_\alpha/k_B T + \mu N_\alpha/k_B T), \quad (\text{A.9})$$

sendo E_α a energia do estado α , k_B a constante de Boltzmann e Ξ a função partição do sistema no ensemble grande canônico, dada por:

$$\Xi = \sum_{\alpha} \exp(-E_\alpha/k_B T + \mu N_\alpha/k_B T). \quad (\text{A.10})$$

O valor esperado de uma grandeza é obtido através das probabilidades pela equação:

$$\langle Q \rangle = \sum_{\alpha} p_\alpha Q_\alpha \quad (\text{A.11})$$

e, substituindo p_α , encontramos que:

$$\langle Q \rangle = \frac{\sum_{\alpha} Q_\alpha \exp(-\beta E_\alpha + \beta \mu N_\alpha)}{\sum_{\alpha} \exp(-\beta E_\alpha + \beta \mu N_\alpha)}, \quad (\text{A.12})$$

onde $\beta = 1/(k_B T)$.

A.2 Simulação no equilíbrio

Para estudar sistemas com grande número de partículas e assim um número grande de graus de liberdade utiliza-se o método de Monte Carlo pois este método permite calcular o valor esperado de observáveis termodinâmicas. Como visto na seção anterior, o valor esperado de uma variável é calculado, via mecânica estatística utilizando a equação A.11 ou a equação A.12. Como torna-se inviável computacionalmente fazer a soma sobre todos os possíveis estados do sistema em um sistema com muitas partículas, o método de Monte Carlo utiliza-se de ferramentas estatísticas para obter os estados mais prováveis do sistema e assim obtém-se uma aproximação do valor médio da grandeza observável.

Assim, para obter as configurações mais prováveis do sistema, selecionamos várias configurações ao acaso. Um estado α é aceito com probabilidade p_α para formar o conjunto de estados. O processo de escolha aleatória é repetido até formar um conjunto de M estados. Depois de escolhidos os M estados mais prováveis, precisamos saber a probabilidade de estar em um estado α_i para $i = 1, 2, \dots, M$. Esta é dada pela regra de Bayes, que dá a probabilidade de um evento ocorrer após a ocorrência de um evento anterior:

$$\Gamma_{\alpha_i} = \frac{\eta_{\alpha_i}^{-1} \exp[-\beta(E_{\alpha_i} - \mu N_{\alpha_i})]}{\sum_{i=1}^M \eta_{\alpha_i}^{-1} \exp[-\beta(E_{\alpha_i} - \mu N_{\alpha_i})]}, \quad (\text{A.13})$$

sendo que

$$\sum_{i=1}^M \Gamma_{\alpha_i} = 1. \quad (\text{A.14})$$

Assim, ao invés de encontrarmos o valor esperado de uma observável A , utilizamos as equações acima para substituir este valor pelo estimador de A , que é a soma sobre o conjunto dos M estados mais prováveis com a probabilidade de encontrar este sistema em cada estado, dado por:

$$A_M = \sum_{i=1}^M \Gamma_{\alpha_i} A_{\alpha_i} \quad (\text{A.15})$$

e assim

$$A_M = \frac{\sum_{i=1}^M A_{\alpha_i} \eta_{\alpha_i}^{-1} \exp[-\beta(E_{\alpha_i} - \mu N_{\alpha_i})]}{\sum_{i=1}^M \eta_{\alpha_i}^{-1} \exp[-\beta(E_{\alpha_i} - \mu N_{\alpha_i})]}. \quad (\text{A.16})$$

Assim, quanto maior o número M de estados escolhidos, mais preciso será o valor estimado da variável A .

Precisamos então identificar quais são os estados mais prováveis do sistema. Isto é feito ao extremizar a probabilidade Γ_{α_i} , e portanto, o grande potencial do sistema. O extremo de Γ_{α_i} é dado por:

$$\eta_{\alpha_i} = \frac{1}{\Xi} \exp[-\beta(E_{\alpha_i} - \mu N_{\alpha_i})]. \quad (\text{A.17})$$

Desta forma podemos escrever A.16 como:

$$A_M = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M A_{\alpha_i}, \quad (\text{A.18})$$

onde A_M é o estimador do valor de A no equilíbrio térmico obtido via método de Monte Carlo.

Para as simulações Monte Carlo é importante que os estados aleatórios escolhidos obedeçam a distribuição de probabilidade de Boltzmann. Assim, não basta escolher estados aleatórios e aceitá-los ou rejeitá-los com a probabilidade $\exp[-\beta(E_{\alpha} - \mu N_{\alpha})]$, existem outros fatores necessários para a obtenção dos estados mais prováveis. A maior parte dos métodos de Monte Carlo utiliza o *Processo Markoviano*. Este processo gera um estado ν para o sistema a partir do estado α em que este se encontrava inicialmente. Desta forma, a probabilidade de mudança do estado α para um estado ν segue as seguintes regras:

- $P(\alpha \rightarrow \nu)$ não varia com o tempo;
- $P(\alpha \rightarrow \nu)$ depende apenas dos estados α e ν , independente dos estados anteriores;
- $P(\alpha \rightarrow \nu)$ é normalizada, isto é: $\sum_{\nu} P(\alpha \rightarrow \nu) = 1$;

- $P(\alpha \rightarrow \alpha) \neq 0$, isto é, a probabilidade do sistema permanecer no mesmo estado não é nula.

Este processo quando usado repetidamente gera uma *cadeia Markoviana* de estados α_i que deve satisfazer a distribuição de Boltzmann quando em equilíbrio termodinâmico, ou a probabilidade do ensemble grande canônico no caso do modelo estudado nesta tese, dada por A.9.

Após um número finito de repetições do processo Markoviano deve-se chegar a qualquer estado do sistema independente do estado inicial, esta condição é conhecida como *ergodicidade*.

A partir da equação mestra A.4 podemos obter a probabilidade de encontrar o sistema em um estado ν em um tempo $(t + 1)$, para tempos discretos como ocorre em uma simulação. Assim,

$$\frac{\omega_\nu(t + 1) - \omega_\nu(t)}{(t + 1) - t} = \sum_{\alpha} [\omega_\alpha(t)R(\alpha \rightarrow \nu) - \omega_\nu(t)R(\nu \rightarrow \alpha)]. \quad (\text{A.19})$$

Simplificando a equação obtém-se que:

$$\omega_\nu(t + 1) = \sum_{\alpha} [\omega_\alpha(t)R(\alpha \rightarrow \nu) - \omega_\nu(t)R(\nu \rightarrow \alpha)] + \omega_\nu(t). \quad (\text{A.20})$$

Como o processo é Markoviano a taxa de transição entre os estados α e ν será idêntica a probabilidade de transição $P(\alpha \rightarrow \nu)$, isto é :

$$R(\alpha \rightarrow \nu) = P(\alpha \rightarrow \nu) \quad (\text{A.21})$$

$$R(\nu \rightarrow \alpha) = P(\nu \rightarrow \alpha) \quad (\text{A.22})$$

Utilizando $\sum_{\nu} P(\alpha \rightarrow \nu) = 1$ e as equações anteriores podemos definir que:

$$\omega_\nu(t + 1) = \sum_{\alpha} \omega_\alpha(t)P(\alpha \rightarrow \nu). \quad (\text{A.23})$$

Escrevendo a equação A.23 em forma matricial temos que:

$$\omega_\nu(t + 1) = \mathbf{P} \cdot \mathbf{w}(t). \quad (\text{A.24})$$

Considerando que o processo markoviano esteja em equilíbrio a um tempo longo, temos que no equilíbrio:

$$\omega_\nu(\infty) = \mathbf{P} \cdot \mathbf{w}(\infty). \quad (\text{A.25})$$

Utilizando A.6 temos que

$$p_\nu = \sum_{\alpha} p_{\alpha} P(\alpha \rightarrow \nu), \quad (\text{A.26})$$

que é solução da equação A.23 para $t \rightarrow \infty$. Como devemos obedecer a distribuição de probabilidades de A.9, devemos substituí-la na equação A.26. Considerando que:

$$\omega_\nu(t+n) = \mathbf{P}^n \cdot \mathbf{w}(t). \quad (\text{A.27})$$

No equilíbrio obtemos que:

$$\omega_\nu(\infty) = \mathbf{P}^n \cdot \mathbf{w}(\infty), \quad (\text{A.28})$$

que não define um estado específico mas sim um ciclo limite de ordem n .

A fim de garantir a unicidade da distribuição de probabilidades, isto é, que $n = 1$, tomamos como condição o *balanço detalhado* dado por:

$$p_{\alpha} P(\alpha \rightarrow \nu) = p_{\nu} P(\nu \rightarrow \alpha) \quad (\text{A.29})$$

Substituído a equação A.9 na equação A.29 obtemos que:

$$\frac{P(\alpha \rightarrow \nu)}{P(\nu \rightarrow \alpha)} = \frac{p_{\nu}}{p_{\alpha}} = e^{-\beta[(E_{\nu} - \mu N_{\nu}) - (E_{\alpha} - \mu N_{\alpha})]} \quad (\text{A.30})$$

Esta equação define as taxas de transição entre dois estados diferentes para o método Monte Carlo, definindo assim a regra de aceite neste método. A determinação de quais devem ser exatamente estas taxas fica a cargo do algoritmo utilizado. No caso do *algoritmo de Metropolis* as taxas de transição são otimizadas para gerar a cadeia Markoviana de forma mais rápida. Este algoritmo define a maior taxa, se $P(\alpha \rightarrow \nu)$ ou $P(\nu \rightarrow \alpha)$, com o valor 1 e assim calcula o valor de probabilidade para a taxa menor. Desta forma temos que:

$$P(\alpha \rightarrow \nu) = \begin{cases} e^{-\beta \Delta \mathcal{H}}, & \text{se } \Delta \mathcal{H} > 0 \\ 1, & \text{se } \Delta \mathcal{H} < 0 \end{cases} \quad (\text{A.31})$$

considerando $\Delta \mathcal{H} = (E_{\nu} - \mu N_{\nu}) - (E_{\alpha} - \mu N_{\alpha})$.

Assim, esta equação apresenta as taxas de transição entre os estados para se obter um conjunto de estados mais relevantes para o sistema, sendo estes gerados por um processo Markoviano e satisfazem a distribuição de probabilidades da equação

A.9. Para a obtenção destes estados é necessário que o sistema seja equilibrado, satisfazendo a equação A.5. Após a equilibração obtém-se os M estados para o cálculo do valor médio do observável, para a obtenção destes estados é necessário garantir que estes estados estejam descorrelacionados.

Geralmente quando se calcula o valor de uma variável de interesse, calcula-se também o erro atribuído a esta variável. No método Monte Carlo os erros são divididos em duas classes: erros estatísticos e erros sistemáticos. Os erros estatísticos são aqueles que surgem devido a mudanças aleatórias que aparecem de medida a medida na simulação. Este tipo de erro pode ser contornado ao aumentar a quantidade de medidas. Erros sistemáticos são aqueles provenientes de erros de procedimento e estes afetam toda a simulação, como por exemplo a espera de um tempo finito pequeno para a equilibração do sistema. Os erros estatísticos podem ser estimados, sendo que, para a variável densidade do sistema temos que:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{M-1}(\langle \rho^2 \rangle - \langle \rho \rangle^2)} \quad (\text{A.32})$$

sendo M o número de medidas descorrelacionadas e ρ a densidade do sistema.

A.3 O programa para o modelo de gás de rede puramente repulsivo

O modelo estudado é um gás de rede em rede triangular bidimensional onde os sítios podem estar ocupados ou vazios. Sítios ocupados interagem através de um potencial com duas escalas repulsivas de interação: uma interação de carço duro infinitamente repulsivo entre os primeiros vizinhos e uma interação repulsiva finita entre segundos vizinhos de cada sítio da rede. Como visto anteriormente, o modelo estudado neste trabalho possui o seguinte hamiltoniano:

$$\tilde{\mathcal{H}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \epsilon \sum_{\langle i,j \rangle} n_i n_j \quad (\text{A.33})$$

sendo n_i igual a zero se o sítio estiver vazio e 1 se estiver ocupado, o somatório em $\langle i, j \rangle$ corresponde a soma em relação aos pares de segundos vizinhos, $\epsilon > 0$ é o termo de interação entre segundos vizinhos e M é o número de partículas da rede (sítios ocupados).

A simulação é feita em uma rede triangular de tamanho $L \times L = N$ representada por uma matriz com condições de contorno periódicas. Cada elemento desta matriz representa um sítio da rede, este pode receber o valor 1 se o sítio estiver ocupado e 0 caso esteja vazio. A simulação é iniciada utilizando-se uma condição inicial aleatória, sendo que cada sítio pode estar vazio ou ocupado. Em cada passo de Monte Carlo um sítio é escolhido aleatoriamente. Se este sítio estiver ocupado ele poderá ou não ser desocupado dependendo da probabilidade de mudança de estado do sistema. Calcula-se a variação de energia da rede para esta mudança de estado:

$$\Delta\mathcal{H} = E_{vazio} - E_{ocup} + \mu. \quad (\text{A.34})$$

Se esta variação de energia for negativa ou igual a zero o sítio torna-se vazio com probabilidade 1. Caso seja positiva, gera-se um número aleatório entre $[0,1]$, se este número for menor que $\exp(-\beta\Delta\mathcal{H})$ o sítio também é esvaziado, ou seja, o sítio é esvaziado com uma probabilidade $\exp(-\beta\Delta\mathcal{H})$. O mesmo processo é feito se o sítio escolhido aleatoriamente for vazio. Caso

$$\Delta\mathcal{H} = E_{ocup} - E_{vazio} - \mu, \quad (\text{A.35})$$

for menor ou igual a zero o sítio torna-se ocupado com uma probabilidade igual a 1. Caso $\Delta\mathcal{H} > 0$ gera-se um número aleatório entre $[0,1]$ e se este for menor que $\exp(-\beta\Delta\mathcal{H})$ o sítio se tornará ocupado. Em uma primeira etapa, a de equilíbrio, este procedimento deve ser repetido a potencial químico e temperatura fixos sem que as medidas sejam armazenadas. O sistema estará equilibrado quando a observável de interesse flutuar em torno de um valor médio (por exemplo a energia E do sistema) ou não variar mais em função do tempo (passos de Monte Carlo) como ocorre com a densidade do sistema.

Nas figuras A.1 e A.2 podemos observar os valores de energia por sítio da rede e densidade, respectivamente, em função do número de passos de Monte Carlo para as medidas iniciais de equilíbrio do sistema.

A partir do sistema equilibrado, as medidas são iniciadas. Para um determinado valor de temperatura e potencial químico são feitas várias médias da energia do sistema e da densidade deste. A média dessas medidas é utilizada para analisar as propriedades termodinâmicas do sistema.

Com a finalidade de decorrelacionar as medidas obtidas, entre duas medidas rodam-se um número D de passos Monte Carlo. O valor D é escolhido através de

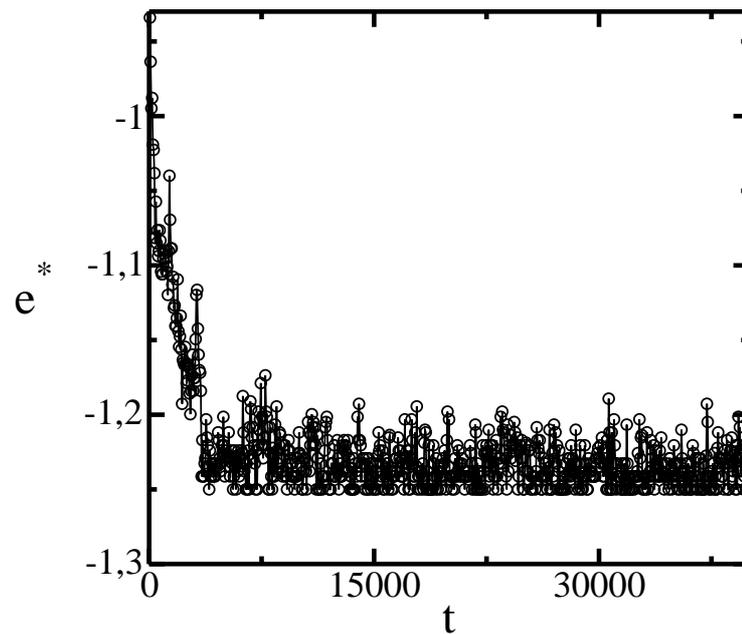


Figura A.1: Energia por sítio *vs* passos Monte Carlo para a equilibração do sistema, utilizando uma rede $N = 24 \times 24$ e os parâmetros $\mu^* = 5,0$ e $T^* = 1,0$.

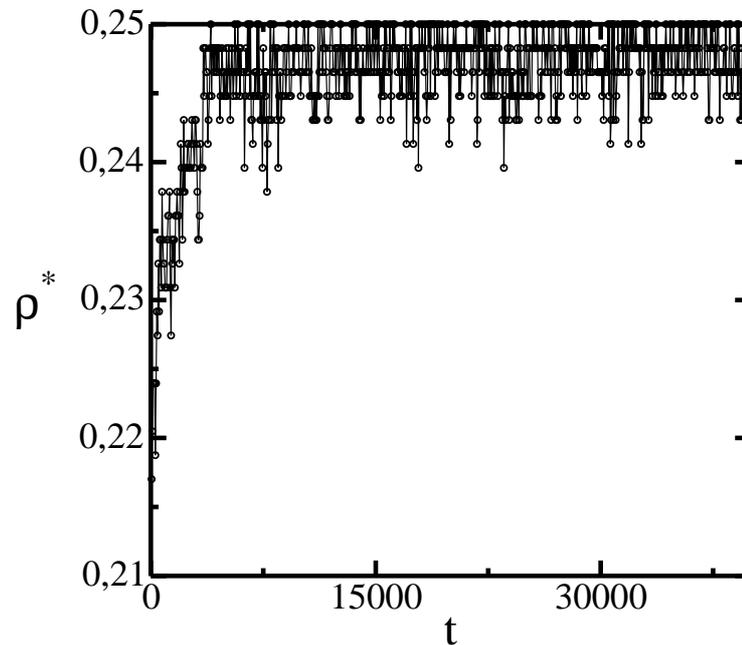


Figura A.2: Densidade do sistema *vs* passos Monte Carlo para a equilibração do sistema, utilizando uma rede $N = 24 \times 24$ e os parâmetros $\mu^* = 5,0$ e $T^* = 1,0$.

uma variável de decorrelação. Para obtermos o tempo de correlação, consideramos o tempo que a função de autocorrelação $\chi(t)$ entre dois tempos diferentes (t e t')

necessita para decair a $1/e$ do seu valor inicial.

A função autocorrelação para a densidade é dada por:

$$\chi(t) = \frac{1}{t_{max} - t} \sum_{t'=0}^{t_{max}-t} \rho(t')\rho(t' + t) - \left[\frac{1}{t_{max} - t} \sum_{t'=0}^{t_{max}-t} \rho(t') \right] \left[\frac{1}{t_{max} - t} \sum_{t'=0}^{t_{max}-t} \rho(t' + t) \right] \quad (\text{A.36})$$

Esta equação avalia o quanto a rede está correlacionada num instante $t+t'$ em relação ao tempo anterior t . Quanto menor for o valor de $\chi(t)$, mais descorrelacionada estarão as medidas. Costuma-se usar o intervalo entre duas medidas como duas vezes o tempo de correlação para garantir que estas estejam descorrelacionadas.

Bibliografia

- [1] FRANKS, F., **Biochemistry and Biophysics at Low Temperatures**, Editora Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1995.
- [2] <http://mulher.sapo.pt/bem-estar/saude/como-e-distribuida-a-agua-no-c-915079.html>, acessado em 14 de agosto de 2012.
- [3] DANTAS NETO, J.: (2008) Uso eficiente da água: aspectos teóricos e práticos, Edição eletrônica gratuita. Texto completo em www.eumed.net/libros/2008c/447/
- [4] <http://www.lsbu.ac.uk/water/molecule.html#g> , acessado em 14 de agosto de 2012.
- [5] NELSON, D. L., COX, M. M., **Lehninger Principles of biochemistry**. Editora W. H. Freeman, quarta edição, p.48, 2004.
- [6] KEUTSCH, F. N., SAYKLLY, R. J., Water clusters: Untangling the mysteries of the liquid, one molecule at a time, **Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.**, n. 98, p. 10533-10540, 2001.
- [7] DESIRAJU, G. R., STEINER, T., **The Weak Hydrogen Bond: In Structural Chemistry and Biology**. Editora Oxford University Press, Reino Unido, 2001.
- [8] STOKELY, K., MAZZAA, M. G., STANLEY, H. E., FRANZESE, G., Effect of hydrogen bond cooperativity on the behavior of water, **Proc. Nat. Acad. Sci.**, n. 107, p. 1301-1306, 2010.
- [9] POOLE, P. H., SCIORTINO, F., ESSMANN, U., STANLEY, H. E., Phase behaviour of metastable water, **Nature**, v. 360, p. 324, 1992.

- [10] MISHIMA, O., CALVERT, L. D., WHALLEY, E., Melting Ice-I At 77-K And 10-KBar - A New Method Of Making Amorphous Solids, **Nature**, v. 310, p. 393 395, 1984.
- [11] MISHIMA, O., CALVERT, L. D., WHALLEY, E., An apparently first-order transition between two amorphous phases of ice induced by pressure, **Nature**, v. 314, p. 76 78, 1985.
- [12] NETZ, P. A., STARR, F., BARBOSA, M. C., STANLEY, H. E., Relation between structural and dynamical anomalies in supercooled water, **Physica A**, v. 314, p. 470, 2002.
- [13] STANLEY, H.E., ANGELL, C.A., ESSMANN, U., POOLE, P.H., SCIOTINO, F., Is there a second critical point in liquid water?, **Physica A**, v. 205, p. 122-139, 1994.
- [14] STANLEY, H. E., KUMAR, P., XU, L., YAN,Z., MAZZA, M. G., BULDYREV, S. V., CHEN, S.-H., MALLAMACE, F., The Puzzling Unsolved Mysteries of Liquid Water: Some Recent Progress, [Proc. PASI, Mar del Plata], **Physica A**, v. 386, p. 729-743, 2007.
- [15] SASTRY, S., DEBENEDETTI, P. G., SCIORTINO, F., STANLEY, H. E., Singularity-free interpretation of the thermodynamics of supercooled water, **Phys. Rev. E**, v. 53, p. 6177, 1996.
- [16] KELL, G. S., Density, thermal expansivity, and compressibility of liquid water from 0° to 150°C correlations and tables for atmospheric pressure and saturation reviewed and expressed on 1968 temperature scale. **J. Chem. Eng. Data**, v. 20, p. 97-105, 1975.
- [17] SPEEDY, R. J., ANGELL, C. A., Isothermal compressibility of supercooled water and evidence for a thermodynamic singularity at 45°C, **J. Chem. Phys.**, v. 65, p. 851, 1976.
- [18] TOMBARI, E., FERRARI, C., SALVETTI, G., Heat capacity anomaly in a large sample of supercooled water, **Chemical Physics Letters**, v. 300, p.749-751, 1999.
- [19] KELL, G. S., Isothermal compressibility of liquid water at 1 atm, **J. Chem. Eng. Data**, v. 15, p. 119, 1970.

- [20] PRIELMEIER, F. X., LANG, E.W., SPEEDY, R. J., LUÈDEMANN, H.-D., Diffusion in supercooled water to 300 MPa, **Phys. Rev. Lett.**, v. 59, p. 1128-1131, 1987.
- [21] ANGELL, C. A., FINCH, E. D., WOOLF, L. A., BACH, P., Spin-echo diffusion coefficients of water to 2380 bar and -20 °C., **J. Chem. Phys.**, v. 65, p.3063-3066, 1976.
- [22] ERRINGTON, J. R., DEBENEDETTI, P. G., Relationship between structural order and the anomalies of liquid water, **Nature**, v. 409, p. 318-321, 2001
- [23] NETZ, P. A., STARR, F., BARBOSA, M. C., STANLEY, H. E., Translational and rotational diffusion in stretched water, **J. Mol. Liq.**, v. 101, p. 159-168, 2002.
- [24] NETZ, P. A., STARR, F., BARBOSA, M. C., STANLEY, H. E., Computer Simulation of Dynamical Anomalies in Stretched Water, **Brazilian Journal of Physics**, v. 34, p. 24, 2004.
- [25] STANLEY, H. E., BARBOSA, M. C., MOSSA, S., NETZ, P. A., SCIORTINO, F., STARR, F. W., YAMADA, M., Statistical Physics and Liquid Water at Negative Pressures, **Physica A**, v. 315, p. 281, 2002.
- [26] CHEN, S., MALLAMACE, F., MOU, C., BROCCIO, M., CORSARIO, C., FARAONE, A. and LIU, L., The violation of the Stokes-Einstein relation in supercooled water, **Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.**, v. 103, p. 12974, 2006.
- [27] ANGELL, C. A, FINCH, E. D. and Bach, P., Spin-echo diffusion coefficients of water to 2380 bar and 20°C, **J. Chem. Phys.**, v. 65, p. 3063, 1976.
- [28] BERGMAN, R., SWENSON, J., Dynamics of supercooled water in confined geometry, **Nature**, v. 403, p. 283, 2000.
- [29] MALLAMACE, F., BROCCIO, M., CORSARO, C., FARAONE, A., WANDERLINGH, U., LIU, L., MOU, C.-Y., CHEN, S. H., The fragile-to-strong dynamic crossover transition in confined water: nuclear magnetic resonance results, **J. Chem. Phys.**, v. 124, p. 161102, 2006.
- [30] XU, L., KUMAR, P., BULDYREV, S.V., CHEN, S.-H., POOLE, P. H., SCIORTINO, F., STANLEY, H. E., Relation between the Widom line and the dynamic

- crossover in systems with a liquid-liquid phase transition, **Proc. Nac. Acad. Sci. U.S.A.**, v. 102, p. 16558, 2005.
- [31] DEBENEDETTI, P. G., STILLINGER, F. H., Supercooled liquids and the glass transition, **Nature**, v. 410, 259, (2001).
- [32] ANGELL, C. A., Entropy and Fragility in Supercooling Liquids, **J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.**, v. 102, p. 171, 1997.
- [33] ANGELL, C. A., BESSEL, R. D., HEMMATI, M., SARE, E. J., TUCKER, J. C., Water and its anomalies in perspective: tetrahedral liquids with and without liquid-liquid transitions, **Phys. Chem. Chem. Phys.** **200**, v. 2, p. 1559-1566, 2002.
- [34] SASTRY, S., ANGELL, C., Liquid-liquid phase transition in supercooled silicon, **Nature Mater.**, v. 2, p. 739, 2003.
- [35] MORISHITA, T., Anomalous diffusivity in supercooled liquid silicon under pressure, **Phys. Rev. E**, v. 72, p. 021201, 2005.
- [36] SAIKA-VOIVOD, I., SCIORTINO, F., POOLE, P. H., Computer simulations of liquid silica: Equation of state and liquid-liquid phase transition, **Phys. Rev. E**, v. 63, p. 011202, 2000.
- [37] ANGELL, C. A., KANNO, H., Density maxima in high-pressure supercooled water and liquid silicon dioxide, **Science**, v. 193, p. 1121-1122, 1976.
- [38] WOODCOCK, L. V., ANGELL, C. A., CHEESEMAN, P., Molecular dynamics studies of the vitreous state: Simple ionic systems and silica, **J. Chem. Phys.**, v. 65, p. 1565-1577, 1976.
- [39] SHELL, M. S., DEBENEDETTI, P. G., PANAGIOTOPOULOS, A. Z., Molecular structural order and anomalies in liquid silica, **Phys. Rev. E**, v. 66, p. 011202, 2002.
- [40] SHARMA, R., MUDI, A., CHAKRAVARTY, C., Diffusional anomaly and network dynamics in liquid silica, **J. Chem. Phys.**, v. 125, p. 044705, 2006.
- [41] HEMMATI, M., MOYNIHAN, C. T., ANGELL, C. A., Interpretation of the molten BeF₂ viscosity anomaly in terms of a high temperature density maximum, and other waterlike features, **Chem. Phys.**, v. 115, p. 6663, 2001.

- [42] AGARWAL, M., CHAKRAVARTY, C., Waterlike structural and excess entropy anomalies in liquid beryllium fluoride, **J. Phys. Chem. B**, v. 111, p. 13294-13300, 2007.
- [43] AGARWAL, M., SHARMA, R., CHAKRAVARTY, C., Ionic melts with water-like anomalies: Thermodynamic properties of liquid BeF₂, **J. Chem. Phys.**, v. 127, p. 164502, 2007.
- [44] KENNEDY, S. J., WHEELER, J. C., On the density anomaly in sulfur at the polymerization transition, **J. Chem. Phys.**, v. 78, p. 1523, 1983.
- [45] SAUER, G. E., BORST, L. B., Lambda transition in liquid sulfur, **Science**, v. 158, p. 1567, 1967.
- [46] THURN, H., and RUSKA, J., Change of bonding system in liquid Se_xTe_{1-x} alloys as shown by density measurements, **J. Non-Cryst. Solids**, v. 22, p. 331, 1976.
- [47] PACKWOOD, R. H., BLACK, P. J., The absence of pre-melting anomalies in tin, **Proc. Phys. Soc.**, v. 86, p.653, 1965.
- [48] GHIRINGHELLI, L. M., LOS, J. H., MEIJER, E. J., FASOLINO, A., FRENKEL, D., Liquid carbon: structure near the freezing line, **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 17, p. S3619-S3624, 2005.
- [49] GUILLOT, B., A reappraisal of what we have learnt during three decades of computer simulations on water, **J. Mol. Liq.**, v. 101 p. 219-260, 2002.
- [50] BERENDES, H.J.C., POSTMA, J.P.M., VAN GUNSTEREN, W.F., HERMANS, J., Interaction models for water in relation to protein hydration, in 'Intermolecular Forces', p. 331-342, ed. B. Pullman, Reidel, Dordrecht, 1981.
- [51] TOUKAN, K., RAHMAN, A., Molecular-dynamics study of atomic motions in water, **Phys. Rev. B**, v. 31, p. 2643, 1985.
- [52] SVISCHEV, I. M., KUSALIK, P. G., WANG, J., BOYD, R. J., Polarizable point-charge model for water: Results under normal and extreme conditions, **J. Chem. Phys.**, v. 105, p. 4742, 1996.

- [53] JORGENSEN, W. L., CHANDRASEKHAR, J., MADURA, J. D., IMPEY, R. W., KLEIN, M. L., Comparison of simple potential functions for simulating liquid water, **J. Chem. Phys.**, v. 79, p. 926, 1983.
- [54] MAHONEY, M. W., JORGENSEN, W. L., A five-site model for liquid water and the reproduction of the density anomaly by rigid, nonpolarizable potential functions, **J. Chem. Phys.**, v. 112, p. 8910, 2000.
- [55] MOLINERO, V., MOORE, E. B., Water Modeled as Intermediate Element between Carbon and Silicon, **J. Phys. Chem B**, v.113, p. 4008-4016, 2009.
- [56] MOORE, E. B., MOLINERO, V., Structural transformation in supercooled water controls the crystallization rate of ice, **Nature**, v. 479, p. 506, 2011.
- [57] MOORE, E. B., MOLINERO, V., Is it cubic? Ice crystallization from deeply supercooled water, **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 13, p. 20008-20016, 2011.
- [58] XU, L., MOLINERO, V., Is There a Liquid-Liquid Transition in Confined Water?, **J. Phys. Chem. B**, v. 115, p. 14210-14216, 2011.
- [59] HEMMER, P. C., STELL, G., Fluids with Several Phase Transitions, **Phys. Rev. Lett.**, v. 24, p. 1284 1287, 1970.
- [60] WILDING, N. B., MAGEE, J. E., Phase behavior and thermodynamics anomalies of core-softened fluids, **Phys. Rev. E**, v. 66, p. 031509, 2002.
- [61] OLIVEIRA, A. B., FRANZESE, G., NETZ, P. A., BARBOSA, M. C., Water-like hierarchy of anomalies in a continuous spherical shouldered potential, **J. Chem. Phys.**, v. 128, p. 064901, 2008.
- [62] OLIVEIRA, A. B., NETZ, P. A., BARBOSA, M. C., An ubiquitous mechanism for water-like anomalies, **Europhys. Lett.**, v. 85, p. 36001, 2009.
- [63] SCALA, A., SADR-LAHIJANY, M. R., GIOVAMBATTISTA, N., BULDYREV, S. V., STANLEY, H. E., Applications of the Stell Hemmer Potential to Understanding Second Critical Points in Real Systems, **J. Stat. Phys.**, v.100, p.97, 2000.
- [64] BULDYREV, S. V., FRANZENE, G., GIOVAMBATTISTA, N., MALESCIO, G., SADR-LAHIJANY, M. R., SCALA, A., SKIBINSKY, A., STANLEY, H., Models for a liquid liquid phase transition, **Physica A**, v. 304, p.23, 2002.

- [65] BULDYREV, S. V., STANLEY, H., A System with Multiple Liquid-Liquid Critical Points, **Physica A**, v. 330, p.124, 2003.
- [66] SKIBINSKY, A., BULDYREV, S. V., FRANZENE, G., MALESCIO, G., STANLEY, H., Liquid-Liquid Phase Transitions for Soft-Core Attractive Potentials, **Phys. Rev. E**, v. 69, p. 61206-15, 2004.
- [67] FRANZENE, G., MALESCIO, G., SKIBINSKY, A., BULDYREV, S. V., STANLEY, H., Metastable liquid-liquid phase transition in a single-component system with only one crystal phase and no density anomaly, **Phys. Rev. E**, v. 66, p. 051206-14, 2002.
- [68] BALLADARES, A., BARBOSA, M. C., Density Anomaly in Core-Softened Lattice Gas, **J. Phys.: Cond. Matter**, v. 16, p. 8811, 2004.
- [69] OLIVEIRA, A. B., BARBOSA, M. C., Density anomaly in a competing interactions lattice gas model, **J. Phys.: Cond. Matter**, v. 17, p. 399, 2005.
- [70] HENRIQUES, V. B., BARBOSA, M. C., Liquid Polymorphism and Density Anomaly in a Lattice Gas Model, **Phys. Rev. E**, v. 71, p. 031504, 2005.
- [71] HENRIQUES, V. B., GUISONI, N., BARBOSA, M. A., THIELO, M., BARBOSA, M. C., Liquid Polymorphism and Double Criticality in a Lattice Gas Model, **Molecular Physics**, v. 103, p. 3001, 2005.
- [72] JAGLA E. A., Phase behavior of a system of particles with core collapse, **Phys. Rev. E**, v. 58, p. 1478, 1998.
- [73] MARUYAMA, S., WAKABAYASHI, K., OGUNI, M.A., Thermal Properties of Supercooled Water Confined within Silica Gel Pores, **Aip Conf. Proceedings**, v. 708, p.675, 2004.
- [74] KURITA, R., TANAKA, H., Critical-Like Phenomena Associated with Liquid-Liquid Transition in a Molecular Liquid, **Science**, v. 206, p. 845, 2004.
- [75] OLIVEIRA, A. B., NETZ, P. A., COLLA, T., BARBOSA, M. C., Thermodynamic and Dynamic Anomalies for a Three Dimensional Isotropic Core-Softened Potential, **Journal of Chem. Phys.**, v. 124, p. 084505, 2006.

- [76] OLIVEIRA, A. B., NETZ, P. A., COLLA, T., BARBOSA, M. C., Structural anomalies for a three dimensional isotropic core-softened potential, **Journal of Chem. Phys.**, v. 125, p. 124503, 2006.
- [77] OLIVEIRA, A. B., BARBOSA, M. C., NETZ, P. A., Interplay between structure and density anomaly for an isotropic core-softened ramp-like potential, **Physica A**, v. 386, p. 744, 2007.
- [78] OLIVEIRA, A. B., NETZ, P. A., BARBOSA, M. C., Which mechanism underlies the water-like anomalies in core-softened potentials?, **European Physics Journal B**, v. 64, p. 481, 2008.
- [79] GRIBOVA, N. V., FOMIN, Y. D., FRENKEL, D., RYZHOV, V. N., Waterlike thermodynamic anomalies in a repulsive-shoulder potential system, **Phys. Rev. E**, v. 79, p. 051202, 2009.
- [80] LOMBA, E., ALMARZA, N. G., MARTIN, C., MCBRIDGE, C., Phase behavior of attractive and repulsive ramp fluids: Integral equation and computer simulation studies, **J. Chem. Phys.**, v. 126, p. 244510, 2007.
- [81] BERNAL, J. D., FOWLER, R. H., A Theory of Water and Ionic Solution, with Particular Reference to Hydrogen and Hydroxyl Ions, **J. Chem. Phys.**, v. 1, p. 515, 1933.
- [82] ERRINGTON, J., DEBENEDETTI, P. G., TORQUATO, S., Cooperative Origin of Low-Density Domains in Liquid Water, **Phys. Rev. Lett.**, v. 89, p. 215503, 2002.
- [83] FRANZENE, G., MARQUÉS, M. I., STANLEY, H. E., Intramolecular coupling as a mechanism for a liquid-liquid phase transition, **Phys. Rev. E**, v. 67, p. 011103, 2003.
- [84] SASTRY, S., DEBENEDETTI, P. G., SCIORTINO, F., STANLEY, H. E., Limits of stability of the liquid phase in a lattice model with water like properties, **J. Chem. Phys.**, v. 98, p. 9863, 1993.
- [85] ROBERTS, C. J., DEBENEDETTI, P. G., Polyamorphism and density anomalies in network forming fluids: Zeroth and first order approximations, **J. Chem. Phys.**, v. 105, p. 658, 1996.

- [86] BUZANO, C., PRETTI, M., Hydrophobic effect in a lattice model of aqueous solutions, **J. Chem. Phys.**, v. 119, p. 3791, 2003.
- [87] BUZANO, C., DE STEFANIS, E., PRETTI, M., Cluster-variation approximation for a network-forming lattice-fluid model, **J. Chem. Phys.**, v. 129, p. 024506, 2008.
- [88] HENRIQUES, V., BARBOSA, M. C., Liquid polymorphism and density anomaly in a lattice gas model, **Phys. Rev. E**, v. 71, p. 031504, 2005.
- [89] BALLADARES, A., GIRARDI, M., HENRIQUES, V., BARBOSA, M. C., Liquid polymorphism, density anomaly and H-bond disruption in an associating lattice gases, **Journal of Phys.: Condensed Matter**, v. 19, p. 116105, 2007.
- [90] FIORE, C. E., SZORTYKA, M. M., BARBOSA, M. C., HENRIQUES, V. B., Liquid polymorphism, order-disorder transitions and anomalous behavior: A Monte Carlo study of the Bell Lavis model for water, **J. Chem. Phys.**, v. 131, p. 164506, 2009.
- [91] GIRARDI, M., BALLADARES, A., HENRIQUES, V. B., BARBOSA, M. C., Liquid polymorphism and density anomaly in a three-dimensional associating lattice gas, **Journal of Chem. Phys.**, v. 126, p. 064503, 2007.
- [92] SZORTYKA, M., GIRARDI, M., HENRIQUES, V., BARBOSA, M. C., Dynamic Transitions in a Three Dimensional Associating Lattice Gas Model, **Journal of Chem. Phys.**, v. 132, p. 134904, 2010.
- [93] SZORTYKA, M., GIRARDI, M., HENRIQUES, V., BARBOSA, M. C., Dynamic Transitions in a Two Dimensional Associating Lattice Gas Model, **Journal of Chem. Phys.**, v. 130, p. 184902, 2009.
- [94] ALMARZA, N. G., CAPITAN, J. A., CUESTA, J. A., LOMBA, e E., Phase diagram of a two-dimensional lattice gas model of a ramp system, **J. Chem. Phys.**, v. 131, p. 124506, 2009.
- [95] WANG, F., LANDAU, D. P., Efficient, Multiple-Range Random Walk Algorithm to Calculate the Density of States, **Phys. Rev. Lett.**, v. 86, p. 2050, 2001.

-
- [96] WANG, F., LANDAU, D. P., Determining the density of states for classical statistical models: A random walk algorithm to produce a flat histogram, **Phys. Rev. E**, v. 64, p. 056101, 2001.
- [97] LANDAU, D. P., e WANG, F., Determining the density of states for classical statistical models by a flat-histogram random walk, **Comp. Phys. Comm.**, v. 147, p. 674, 2002.
- [98] LANDAU, D. P., WANG, F., A new approach to Monte Carlo simulations in statistical physics., **Braz. J. Phys.**, v. 34, p. 354, 2004.
- [99] ALLEN, M. P., TILDESLEY, D. J., **Computer Simulation of Liquids**, Editora Oxford University Press, USA, 1989.
- [100] TSAI, Shan-Ho, SALINAS, S. R., Fourth-order cumulants to characterize the phase transitions of a spin-1 Ising model, **Brazilian Journal of Physics**, v. 28, p. 58-65, 1998
- [101] BERTOLAZZO, A. A., BARBOSA, M. C., Density and Diffusion Anomalies in a repulsive lattice gas, **Physics Procedia**, 2013 - aguardando publicação.
- [102] BERTOLAZZO, A. A., BARBOSA, M. C., Phase Diagram and Thermodynamic and Dynamic Anomalies in a Pure Repulsive Model, **Physica A**, 2014 - submetido.
- [103] SZORTYKA, M. M., FIORE, C. E., HENRIQUES, V. B., BARBOSA, M. C., Diffusion anomaly and dynamic transitions in the Bell-Lavis water model, **J. Chem. Phys.**, v. 133, p. 104904, 2010.