

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE FÍSICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Anomalia na densidade em um modelo para a água em duas e três dimensões .

Aline Lopes Balladares

Tese de doutorado realizada sob orientação da Dra. Marcia C. B. Barbosa e apresentado ao Instituto de Física da UFRGS.

Porto Alegre

Março - 2008

*Ao meu pai, à minha mãe, aos
meus irmãos e a todos meus amigos.*

Agradecimentos

À minha orientadora, Marcia Barbosa, pela atenção, dedicação e responsabilidade dispensadas no acompanhamento desta tese.

Aos meus pais pelo apoio incondicional e pelo esforço feito para que eu pudesse chegar até aqui. Pelo carinho, compreensão e paciência nos momentos mais necessários.

Aos meus irmãos, pela amizade e conforto. Pelas brincadeiras, abraços, choros, brigas, ataques de histeria, mas principalmente por me darem a certeza de que estariam ali!!

À toda minha gigantesca família.

Aos colegas do IF-UFRGS pela ajuda indispensável, em especial aos que me atuaram na sala M201.

À todos amigos e pessoas que conheci e compartilham comigo minha passagem alucinante e inesquecível pela Europa, Muchisimas gracias!!!

Aos meus amigos de toda a vida e aos recentes também, por toda a cerveja compartilhada em meio a muita gargalhada, besteira, companheirismo, e aos momentos de demência total, indispensáveis para o desenvolvimento tranqüilo do meu trabalho.

É claro, à gurizada do futisgurias pela diversão sempre garantida em quadra.

Às minhas criancinhas que me alegram e me fazem regredir a um tempo tão bom.

E à todos que direta ou indiretamente, contribuíram de alguma forma para que eu pudesse realizar esta tese.

Muito Obrigada!

Resumo

Apesar de ser um líquido comum na natureza, muitas dúvidas ainda pairam sobre várias características da água. A existência de uma relação comum entre o tipo de potencial intermolecular, criticalidade e as várias formas de anomalia existentes nessa substância ainda é uma questão em aberto, apesar da intensa pesquisa que tem-se feito ao longo dos anos sobre esse assunto.

Nesta tese investiga-se a presença de anomalia na densidade em um gás de rede associado em que as moléculas interagem via um potencial de interação de duas escalas: uma isotrópica atrativa do tipo van der Waals, e outra direcional que pode ser nula ou repulsiva. Este sistema foi estudado em duas e três dimensões. Em duas dimensões foram feitas duas variações no modelo: uma onde pontes de hidrogênio distorcidas foram contabilizadas, como ocorre para a água a baixas temperaturas. E outra onde a distinção entre braços doadores e receptores das moléculas foi desconsiderada a fim de estabelecer sua relevância para as propriedades do diagrama de fases do sistema. Construiu-se o diagrama de fases pressão *vs.* temperatura, através de simulações de Monte Carlo, onde, para todas variações do modelo, estão presentes a anomalia na densidade e a transição entre duas fases líquidas, uma de alta e outra de baixa densidade. Concluiu-se que a anomalia na densidade está diretamente relacionada com a taxa de quebra das pontes de hidrogênio, que, como o que ocorre para a água, a fase líquida de baixa densidade é mais entrópica que a fase líquida de alta densidade e que o potencial de duas escalas competitivas é um ingrediente necessário ao aparecimento de anomalia na densidade e a transição entre duas fases líquidas.

Abstract

Although water is ubiquitous in nature, its characteristics are not well understood. The existence of a common relation between the shape of the intermolecular potential, the existence of multicriticality and the anomalies in this substance is still an open question.

In this work, it is investigated the presence of density anomaly in an associating lattice gas where the particles interact through a two scales potential: an isotropic attractive like the van der Waals, and another one directional interaction that can be null or repulsive. This system was studied in two and three dimensions. In two dimensions two variations in the model have been made: one where distorted hydrogen bonds have been introduced, as it occurs for water at low temperatures. Another one where it do not distinguish the acceptor and donor arms of the molecules are not distinguished, which establishes the relevance of proton distribution entropy with respect to the phase diagram properties. The pressure *vs.* temperature phase diagram was constructed through Monte Carlo simulation, the presence of two liquid phases, one phase of high density and another of low density, and a density anomaly is unaffected in both cases. It was concluded that the density anomaly is directly related with the rate of hydrogen bond breaking, that the low density liquid phase has bigger entropy than the high density liquid phase, as it occur for water. Two scale potential is an important ingredient to the development of the density anomaly and to the appearance of a coexistence between two liquid phases.

Sumário

1	Introdução .	8
2	Gás de rede associativo bidimensional.	22
2.1	Gás de rede associativo (GRA) Original.	22
2.2	Gás de rede associado (GRA) com pontes distorcidas.	28
2.2.1	Hamiltoniano e as propriedades do modelo.	28
2.2.2	Efeitos das pontes de hidrogênio distorcidas.	38
2.3	GRA com braços simétricos.	40
2.4	Relação entre as quebras de pontes de hidrogênio e anomalia na densidade.	43
2.5	Resumo.	45
3	Gás de rede associado tridimensional.	48
3.1	Hamiltoniano e as propriedades do modelo.	48
3.2	Resumo.	55
4	Vidro de Spin de Potts	58
4.1	Hamiltoniano e as propriedades do modelo.	59
4.2	Resumo.	64
5	Conclusões .	65

A	Método Monte Carlo	71
A.1	A Mecânica Estatística	71
A.2	A Simulação	73
A.3	Equilibração e tempo de relaxação	78

Capítulo 1

Introdução .

A água é substância fundamental para a vida. Ela encontra-se presente no meio intra e extra celular, servindo de solvente fundamental. A compreensão de suas propriedades é um passo essencial para entender processos biológicos. Além disso, macromoléculas de uso industrial solúveis em água apresentam interesse por serem compatíveis com as novas políticas de preservação do meio ambiente.

Neste sentido vários estudos a seu respeito têm sido feitos. Apesar disto a água possui muitas propriedades incompreendidas. Atualmente são conhecidas mais de 40 comportamentos anômalos para a água. Acredita-se que estes comportamentos estejam ligados à sua estrutura molecular [1]-[2].

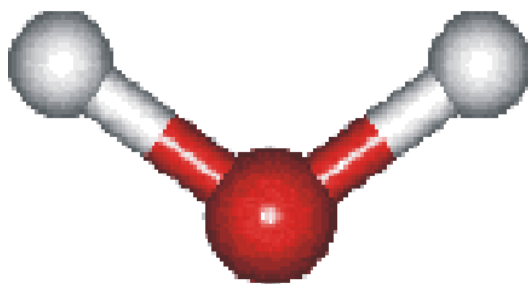


Figura 1.1: Molécula de água [1].

O átomo central representa o oxigênio e os laterais são hidrogênios. A ligação H-O-H forma um ângulo de 104.5°.

A água apresenta uma das menores moléculas encontradas na natureza, formada por

dois átomos de hidrogênio ligados a um átomo de oxigênio por uma ligação covalente, como é mostrado na Fig.(1.1). Entretanto, a água apresenta uma complexidade muito

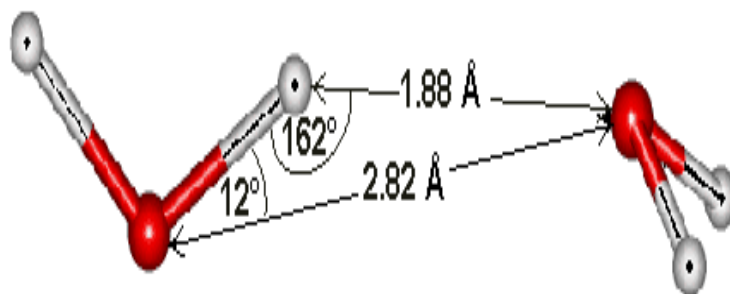


Figura 1.2: Ponte de hidrogênio [1]. As esferas escuras representam os oxigênios, as claras os hidrogênios. A ligação entre o hidrogênio de uma molécula e o oxigênio de outra representam uma ponte.

grande em seu comportamento. A maior parte desta complexidade está associada a interação entre moléculas. Cada molécula de água interage com quatro moléculas vizinhas, através de pontes de hidrogênio, formando uma extensa rede de ligações. Estas pontes formam-se quando dois átomos oxigênio atraem um átomo de hidrogênio como nota-se na Fig.(1.2). Na ligação covalente a distância entre os átomos de hidrogênio e oxigênio é de 0.96 Å, enquanto que a distância entre estes dois átomos na ponte de hidrogênio é de 1.88Å. A distância entre o hidrogênio da ponte e o átomo de oxigênio da molécula vizinha é de 2.82Å. Observa-se também que o ângulo entre OOH é de 12°, Fig.(1.2), o que permite que cada oxigênio faça duas ligações covalentes e duas pontes de hidrogênio, conforme ilustrado na Fig.(1.3). Além das pontes, as moléculas de água também possuem interações eletrônicas entre elas, comumente representadas por uma energia do tipo van der Waals.

A energia de ligação interna de uma molécula de água é de 492kJ/mol, aproximadamente. Cada átomo de hidrogênio atrai o átomo de oxigênio de uma molécula vizinha com uma energia de 23.3kJ/mol à temperatura ambiente. Além disso, a energia de ligação de uma molécula de água é igual a 5 vezes a energia média das flutuações térmicas. A energia de uma ponte de hidrogênio é maior que a energia de interação de van der Waals entre as moléculas, que é de, aproximadamente, 5.5kJ/mol. Isto explica porque a água

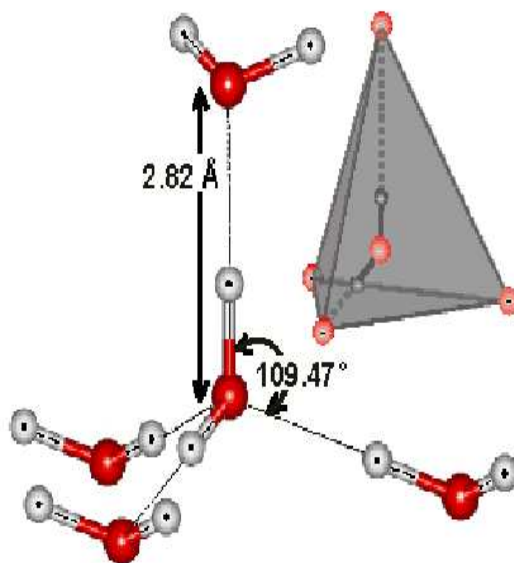


Figura 1.3: Estrutura tetraédrica [1]. As esferas escuras representam os oxigênios, as claras os hidrogênios e as linhas pontilhadas (fracas) as pontes de hidrogênio.

se apresenta de forma líquida à temperatura ambiente, diferente de outras substâncias, cujo as interações intermoleculares são de van der Waals mas não possuem pontes de hidrogênio, como por exemplo, O_2 e N_2 , que se apresentam no estado gasoso.

As pontes de hidrogênio são responsáveis por uma rede infinita de ligações entre as moléculas de água. Através das pontes juntam-se aglomerados de quatro moléculas, chamados tetrâmeros formando os octâmeros bicíclicos que podem ser vistos na Fig.(1.4).

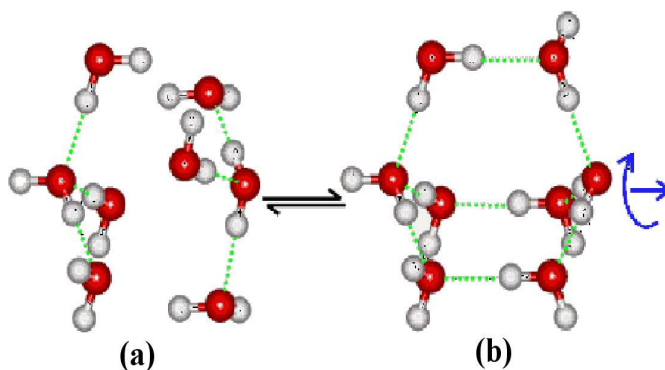


Figura 1.4: Octâmeros bicíclicos [1]. As esferas escuras representam os oxigênios, as claras os hidrogênios. A ligação pontilhada entre o hidrogênio de uma molécula e o oxigênio de outra representam uma ponte. (a) Os tetrâmeros interagem entre si por ligações de van der Waals. (b) Os tetrâmeros interagem entre si via pontes de hidrogênio.

Nos octâmeros observa-se a existência de duas disposições diferentes para as moléculas, de acordo com a distância entre os tetrâmeros: uma de alta e outra de baixa densidade. Estas configurações podem ser modeladas como um potencial efetivo de duas escalas, de acordo com a interação entre os tetrâmeros. Na Fig.(1.5) mostra-se este potencial onde **(a)** é o mínimo devido às interações sem pontes de hidrogênio que possuem densidade maior que as configurações com pontes de hidrogênio, com estado de energia **(b)**. No mínimo local **(a)**, o sistema encontra-se em um estado metaestável de alta densidade, podendo passar para o mínimo absoluto **(b)** de baixa densidade se o sistema ganhar energia. Um exemplo disso é quando encontra-se a água em estado líquido abaixo de 0°C , que se solidifica rapidamente quando perturba-se o recipiente, cedendo energia para o sistema, ocorrendo desta forma a transição ao estado de gelo que é menos denso. Por ser menos denso que a água líquida conseqüentemente o gelo fluta em água. Por este motivo é que apenas as superfícies de rios, lagos e mares congelam, possibilitando a vida aquática em regiões muito frias do planeta.

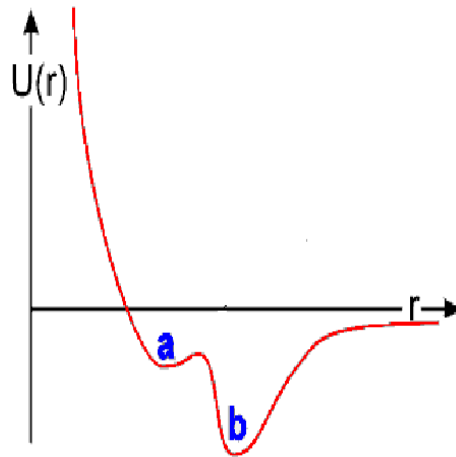


Figura 1.5: Potencial efetivo entre tetrâmeros como função da distância entre eles [1].
O primeiro mínimo em (a) representa as interações do tipo van der Waals. O segundo mínimo em (b) representa as pontes de hidrogênio.

Os octâmeros podem se aglomerar em estruturas mais complexas formando conjuntos icosaédricos que podem interligar-se com outros através do espaço produzindo dinamicamente uma rede contínua com estruturas que podem ser condensadas ou de baixa densidade. Isto é uma conseqüência do potencial de duas escalas da figura (1.5).

A competição entre estas estruturas de alta e baixa densidade é responsável pela anomalia na densidade da água. O que é a anomalia na densidade? Usualmente a maioria dos líquidos se contraem com a diminuição da temperatura, já para a água em pressão atmosférica, isto ocorre somente para temperaturas maiores de 4°C. Nesta temperatura encontramos seu máximo na densidade (ver Fig.1.6). Para temperaturas menores que 4°C a água diminui sua densidade, ou seja aumenta seu volume. Um exemplo comum deste fenômeno é quando uma garrafa de água congelada estoura no congelador. Variando-se a pressão a água apresenta outras temperaturas para a anomalia na densidade, formando assim uma linha de temperaturas de máximos na densidade (TMD) no diagrama pressão vs. temperatura.

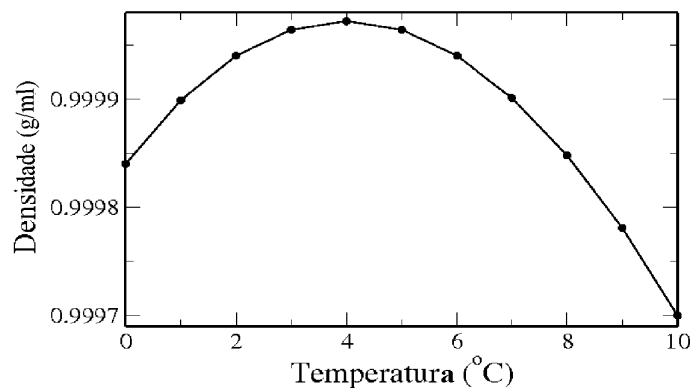


Figura 1.6: Densidade da água em função da temperatura para pressão atmosférica. *Aqui os dados são experimentais extraídos da fonte [1].*

Outro comportamento igualmente interessante é o da anomalia na difusão. A baixas temperaturas e sob tensão e estiramento, a água apresenta um coeficiente de difusão (D) que aumenta com o aumento da densidade (ρ), como mostra a Fig.(1.7) [3, 4, 5, 6]. Isto permite que o fluxo de líquidos ao longo de canais das plantas seja eficiente em baixas temperaturas [7].

A compressibilidade isotérmica da água (k_T), ilustrada na Fig.(1.8a), também possui um comportamento anômalo. Para líquidos considerados normais, o volume diminui com a temperatura e conseqüentemente ficam mais compactos, dificultando sua compressão. Na água, a compressibilidade isotérmica aumenta a partir da temperatura de 45.6°C. Obviamente este fato está diretamente ligado a anomalia na densidade (volume), mas

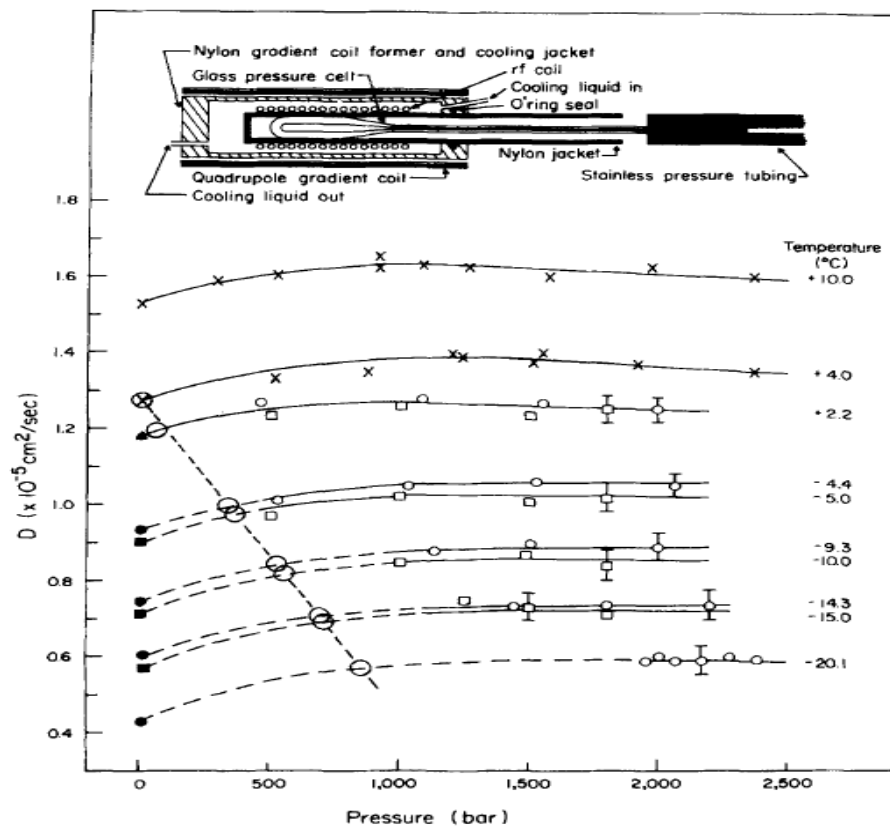


Figura 1.7: Difusão da água em função da pressão para várias temperaturas. Aqui os dados são experimentais de acordo com o artigo [7]. Para uma região de baixas pressões a difusão tem um máximo.

este não é o único fator, pois, sendo assim, o mínimo da compressibilidade deveria ser a 4°C. Esta quantidade é diretamente proporcional à variação do volume do sistema e esta variação é maior a temperaturas bastante mais altas do que o máximo na densidade [8].

O calor específico a pressão constante, quantidade que mede a flutuação da energia do sistema, portanto, diretamente ligado a variações na entropia, se comporta de maneira anômala para a água (ver Fig.(1.8b)). Isto ocorre porque a medida que a água é resfriada, surge uma mistura entre as estruturas moleculares mais densas e menos densas, explicadas anteriormente, gerando uma entropia adicional de mistura. Como o sistema se alterna entre uma e outra forma, isso acarreta um aumento na flutuação da energia do sistema fazendo com que o calor específico da água cresça a partir da temperatura de 36°C onde possui um mínimo. Ao passar pelos 4°C, o calor específico da água cresce abruptamente, já que este sofre influência direta da anomalia na densidade [8].

O coeficiente de expansão térmica (α_p) é mais uma propriedade da água que apresenta anomalia. Ele mede como o volume por partícula do sistema se comporta quando é submetido a uma variação de temperatura. Além disso, está correlacionado também com as flutuações de entropia, logo pode-se escrever $\alpha_p \propto \langle \delta V \delta S \rangle$. Em comparação com outros líquidos o coeficiente de expansão térmica da água possui um valor cerca de três vezes menor, e baixando a temperatura, quando passa a 4°C torna-se negativo, como ilustra a Fig.(1.8c). Este comportamento é explicado novamente pela formação dos aglomerados de moléculas a medida que a água é resfriada. Estes aglomerados possuem uma entropia local menor que a média, $\delta S = S - \langle S \rangle < 0$, e um volume local maior que o médio, ou seja, $\delta V = V - \langle V \rangle > 0$. A combinação destas contribuições, $\langle \delta S \delta V \rangle$, fornece uma função resposta menor que a de líquidos ditos normais, podendo inclusive assumir valores negativos [8].

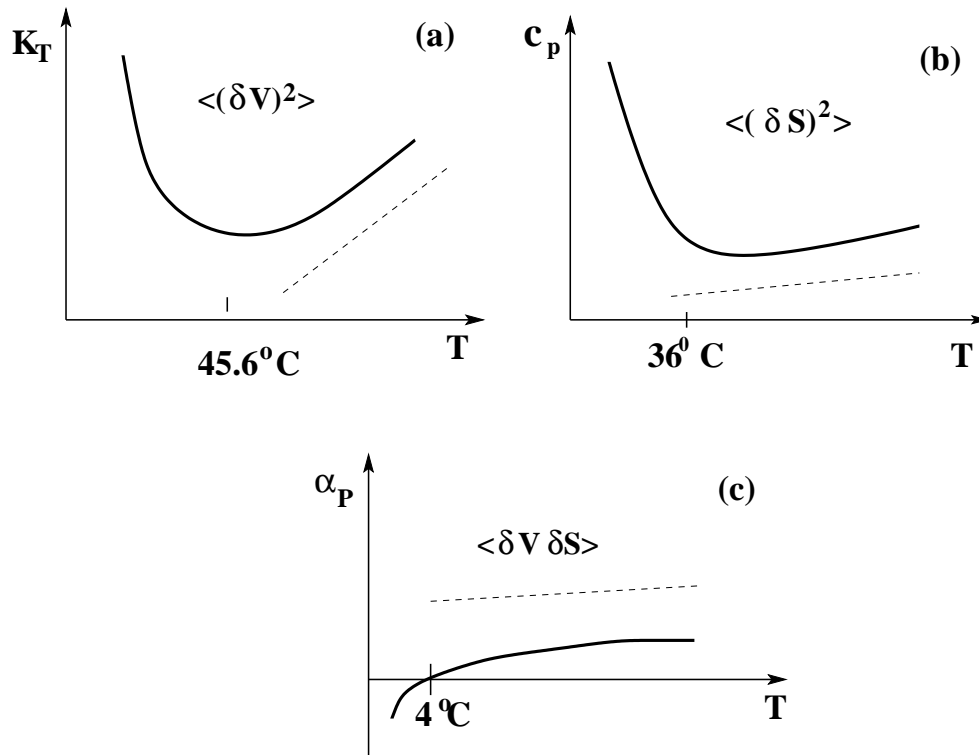


Figura 1.8: Algumas anomalias da água mostradas de forma esquemática: (a) compressibilidade isotérmica como função da temperatura, (b) calor específico como função da temperatura e (c) coeficiente de expansão térmica em função da temperatura. As linhas pontilhadas representam o comportamento em líquidos considerados normais e as linhas cheias o comportamento da água.

A Figura (1.9) apresenta esquematicamente o diagrama de fases da água, que é bastante complexo [1]. No ponto marcado por um “E”, a água encontra-se a pressão e temperaturas típicas, ou seja, em sua forma líquida, podendo transformar-se em gelo se sua temperatura baixar de 273K ou passar ao estado gasoso se sua temperatura exceder 373K, à pressão constante. As linhas sólidas no diagrama representam a coexistência entre duas

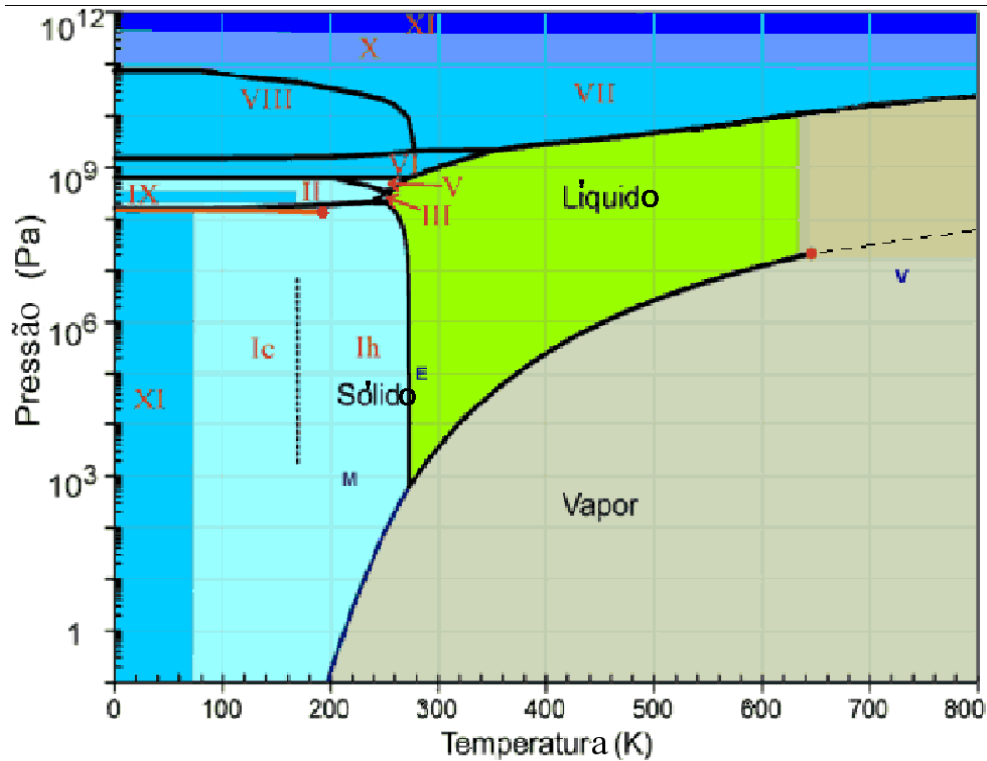


Figura 1.9: Diagrama de fases da água [1].

fases, havendo uma transição abrupta se for variada a pressão ou a temperatura. Esse tipo de transição é dito de 1ª ordem, onde o sistema utiliza a energia recebida ou cedida durante a transição para mudar a sua configuração, ao invés de alterar sua temperatura. Essa quantidade de energia é chamada de *entalpia de transição*. A baixas pressões e baixando a temperatura, a água passa da fase de vapor para a fase sólida, para uma pressão fixa. Em altas pressões, aumentando a temperatura e pressão constante, ocorre a transição da fase de gelo para a líquida. A transição entre as fases líquida e gasosa ocorre a pressões intermediárias e altas temperaturas. Esta linha de coexistência termina em um ponto crítico, onde as propriedades de duas fases tornam-se indistinguíveis havendo, a partir deste ponto, uma transição contínua entre elas quando a pressão e a temperatura são variadas.

Esse tipo de transição é chamado de transição de 2ª ordem e, diferente da transição de 1ª ordem, não há entalpia envolvida. As três linhas de coexistência encontram-se no ponto triplo. As fases marcadas por romanos de *I* até *XI* referem-se a estruturas diferentes da fase de gelo. Na fase sólida temos ainda o gelo cúbico (Ic, do inglês, *cubic ice*) e o gelo hexagonal (Ih, *hexagonal ice, também do inglês*), sendo o gelo cúbico metaestável em relação ao hexagonal. Estas diversas configurações de gelo reforçam a idéia de competição entre interações que formam ou não pontes de hidrogênio. Uma das possíveis explicações para o crescimento da compressibilidade isotérmica é a presença de duas fases líquidas: líquida de alta densidade (LAD) e líquida de baixa densidade (LBD) com um ponto crítico entre elas [2, 9, 10]. Estas duas fases foram observadas em sua forma amorfa experimentalmente [11, 12]. No entanto por se encontrarem na região de nucleação homogênea (também conhecida como “terra de ninguém”) são difíceis de serem observadas na fase líquida experimentalmente. A fig.(1.9) ilustra entre as fases IX e II uma linha de coexistência entre as duas fases líquidas previstas teoricamente. Esta linha termina em um ponto crítico. Tanto a linha de coexistência como o segundo ponto crítico são metaestáveis, pois as fases sólidas apresentam mais estabilidade. A presença destas duas fases amorfas a baixíssimas temperaturas e das diferentes anomalias instigou a investigação de singularidades nas funções termodinâmicas na região dita “terra de ninguém”.

Angell [13], observou que a compressibilidade da água (Fig.(1.8a)) em uma escala logarítmica, com $\ln|T - 228|$, se comporta como uma lei de potência. Posteriormente, vários experimentos foram desenvolvidos no limite da temperatura de nucleação, a fim de entender a natureza da lei de potência [14, 15, 16], bem como sua conexão com a presença das duas fases amorfas, LAD e LBD [17]. Baseando-se nos resultados experimentais, existem três hipóteses para explicar as anomalias e o comportamento da lei de potência de quantidades termodinâmicas da água:

- Pela hipótese da estabilidade limite, a pressão da linha espinodal deve diminuir ao baixar a temperatura do fluido, tornando-se negativa e, voltando a crescer depois de um mínimo, entrando na região de pressões positivas do diagrama de fases a temperaturas muito baixas. Esta seria a causa do surgimento de uma linha de singu-

laridades na região de pressão positiva e, conseqüentemente o aumento das funções resposta na região anômala ao se resfriar o fluido, devido à proximidade da espinodal reentrante [14, 18].

- A hipótese do ponto crítico propõe um novo ponto no término da linha de transição de 1ª ordem que separa duas fases líquidas com densidades diferentes. O aumento anômalo do calor específico e da compressibilidade são interpretados nos termos deste novo ponto crítico [19],[20]-[25]
- A hipótese da ausência de singularidade diz que não existe nenhuma divergência das funções respostas perto da região anômala; as funções termodinâmicas crescem ao baixar a temperatura mas continuam finitas, atingindo um valor máximo [26, 27, 28].

Tendo em vista que recentemente mostrou-se que a espinodal não é reentrante [3], a primeira hipótese está descartada. A existência de um segundo ponto crítico entre as duas fases, de alta e de baixa densidade, é consistente com experimentos descritos na literatura, [13]-[16].

Resultados experimentais recentes, mostram que a água superfria apresenta uma transição dinâmica do tipo frágil-forte (*fragile-strong*). Esta transição é associada à continuação analítica da linha de transição de primeira ordem, chamada de linha de Widom. Isto, junto com a explicação teórica, comprovam a existência de duas fases líquidas para a água [29, 30].

A fim de se descobrir a estrutura e o comportamento da água, um grande número de modelos explícitos para simulações computacionais foram desenvolvidos. Nestes modelos o oxigênio e os hidrogênios aparecem de forma explícita. Dentre eles podemos citar o *SPC* [1, 31], *SPC/E* [1, 32, 33] e o *TIP5P* [1, 34]. A diferença entre eles está na forma como os hidrogênios e os ângulos que eles formam com o oxigênio são representados. Estes modelos apresentam algumas das anomalias da água. O *SPC/E* é capaz de reproduzir a maioria das propriedades da água, mas subestima as temperaturas críticas, enquanto outros, como o *SPC*, superestimam. Recentemente, descobriu-se através de

simulações com SPC/E que a difusão da água é anômala [3]. Este comportamento foi predito confirmado por experimentos [7].

Os modelos explícitos apresentam duas desvantagens: alto custo computacional e não fornecem qual o “ingrediente” necessário para que as anomalias e as duas fases líquidas se façam presentes. Neste sentido, modelos mais simples têm sido propostos. Recentemente foi proposto que as duas fases líquidas podem surgir a partir de um modelo de uma componente [35]. Outra proposta [26, 36] sugere um modelo com anomalia na densidade, esta induzida por um termo artificial de expansão no volume. Uma forma mais completa deste modelo apresenta anomalia na densidade e dois pontos críticos [37]-[39]. Este igualmente tem um termo de expansão volumétrica artificial.

Líquidos como a água, que são formados por redes de moléculas, diferem dos demais líquidos pela presença de interações direcionais entre as moléculas. Estas interações são responsáveis pela formação de pontes e de regiões estruturadas de baixa densidade (com pontes) ou alta densidade (sem pontes), como discutido anteriormente. Em consequência disto surge a anomalia na densidade que tem sido relacionada com uma transição de fase entre um líquido de baixa densidade (LBD) e um líquido de alta densidade (LAD). Esta transição de primeira ordem entre duas fases líquidas foi comprovada por teoria, simulação e recentemente por experimentos [24, 38, 39, 40, 41, 42, 43]. Outras substâncias também apresentam esta transição, como mostram as simulações feitas para fósforo [44], SiO_2 [45, 46] e Si [47, 48, 49].

A presença, no diagrama de fases da água, de um número considerável de diferentes fases sólidas, bem como a transição de primeira ordem entre elas, sugere a possível existência de diversas fases líquidas com estruturas similares as da fase cristalina. Isto foi confirmado para vários líquidos polimorfos como por exemplo, Se, S, Bi, P, I_2 , Sn, Sb, As_2Se_3 , As_2S_3 e Mg_3Bi_2 [50, 51].

Com o intuito de descrever de forma simplificada a água, são propostos alguns modelos nos quais a interação entre as partículas não é explicitamente as que aparecem entre o oxigênio e o hidrogênio, mas efetivamente. Estes modelos são definidos em uma rede cúbica de corpo centrado, onde partículas em sítios interagem via um potencial efetivo.

O proposto por Roberts e Debenedetti [21, 52] e posteriormente estudado por Pretti e Buzano [53] apresenta uma interação efetiva onde, a energia das pontes entre as moléculas aumenta na presença de uma terceira partícula no sítio vizinho à ponte de hidrogênio. Outro modelo onde interações efetivas são apresentadas é o de Sastry et, al.[26, 36] e Franzese [38, 39]. Neste caso o sistema é um gás de rede bidimensional onde as partículas interagem via ligação do tipo variáveis de Potts [38, 39] que representam as pontes de hidrogênio além das ligações do tipo van der Waals, usual do gás de rede. Nestes modelos estão presentes duas fases líquidas e a anomalia na densidade. Porém, a anomalia na densidade nestes modelos está associada a adição *ad hoc* na energia livre de um termo de volume proporcional ao parâmetro de ordem da variável de Potts do sistema.

Ainda assim não se compreende completamente os efeitos do número de pontes, sua orientação espacial e sua força sobre os comportamentos anômalos. Qual seria a condição mínima para que um modelo contenha as anomalias presentes na água? Obrigatoriamente a presença de anomalia implica a presença de duas fases líquidas? Para esclarecer estas dúvidas recentemente foi proposta uma aproximação que representa as pontes de hidrogênio [54, 55, 56, 57]. Este modelo do “gelo” é assim denominado pois a temperatura nula descreve a entropia do gelo para sistemas densos. O modelo no entanto, não encontra a transição entre ordem e desordem em temperaturas finitas e nem anomalia [58]. Para corrigir o modelo do gelo, foi sugerido o modelo de gás de rede associado que apresenta pontes de hidrogênio, como o modelo do gelo, mas inclui um potencial de interações de duas escalas: uma devida às pontes de hidrogênio e outra devida às interações de van der Waals [59, 60]. Esta competição é imposta naturalmente sem a introdução *ad hoc* de variações na densidade e na força de interação entre as partículas. O modelo exibe duas fases líquidas e a anomalia na densidade.

Para a água, na região de pressão onde a anomalia na densidade é observada, encontram-se muitas pontes de hidrogênio distorcidas, ou seja, há a formação de pontes de hidrogênio com ângulos maiores ou menores que 162° , como o ilustrado na figura (1.2). A presença de ligações distorcidas possibilita a formação de novas estruturas além dos octâmeros, levando a cada oxigênio ter mais do que quatro moléculas vizinhas [3].

Por muito tempo as anomalias da água têm sido associadas ao rompimento e às distorções das pontes de hidrogênio. Aumentando a temperatura da água as pontes se quebram ou se distorcem, possibilitando um aumento no número de vizinhos por molécula [61]. Uma questão importante a ser estudada é o efeito das distorções nas ligações de pontes de hidrogênio na presença da anomalia na densidade, das duas fases líquidas e de sua localização em termos de pressão e temperatura. A anomalia na densidade se faz presente em outros materiais onde pontes de hidrogênio não existem. Portanto a direcionalidade presente nas ligações da água não deve ser um fator fundamental para a presença da anomalia.

Nesta tese iremos testar duas hipóteses:

- que um bom modelo efetivo para a descrição das anomalias deve conter duas escalas de interação,
- que a presença de uma transição contínua implica no aparecimento de uma mudança na dinâmica.

A primeira hipótese será testada no modelo de gás de rede associativo. Este modelo apresenta duas escalas de interação: uma devida a ponte de hidrogênio e a outra devida à interação de van der Waals. O modelo será testado quanto à presença de anomalia na densidade e dupla criticalidade (duas fases líquidas). Iremos analisar a influência de três fatores na topologia do diagrama de fases: as pontes distorcidas, direcionalidade (sítio doador e receptor) e o efeito da dimensão.

A segunda hipótese (relação entre transição termodinâmica e dinâmica) será testada no modelo de vidro de spin de Potts e iremos analisar o tempo de relaxação do sistema ao atravessar uma transição de Potts (transição contínua). O objetivo é associar a transição de Potts com a mudança na dinâmica fragile-strong como observado na água [29, 30]. A existência da transição dinâmica em Potts irá reforçar os argumentos da presença de dupla criticalidade na água.

A tese se divide da seguinte forma: no Capítulo 2 o modelo de gás de rede associado bidimensional original é apresentado, e o modelo com distorções e também o modelo

simétrico (sem distinção entre braços doadores e receptores) são analisados em detalhes. No Capítulo 3, o gás de rede associado tridimensional é apresentado e seu diagrama de fases é estudado. No Capítulo 4 apresenta-se o modelo de vidro de spin de Potts onde será discutida a influência de uma transição de fases no comportamento dinâmico do sistema. Conclusões são apresentadas no Capítulo 5.

A parte original desta tese encontra-se no Capítulo 2 (ref.[62]), Capítulo 3 (ref.[63]) e Capítulo 4 (artigo em preparação).

Capítulo 2

Gás de rede associativo bidimensional.

Neste capítulo é apresentado o modelo de gás de rede associado (GRA) original bidimensional, criado por Henriques e Barbosa [59, 60], no qual estão baseadas as variações desenvolvidas nesta tese. Serão descritas detalhadamente, duas variações do modelo original: uma onde distorções na rede são levadas em conta e outra onde moléculas doadoras e receptoras são consideradas idênticas. O primeiro destes modelos representa as distorções presentes nas pontes de hidrogênio da água a baixas temperaturas. O segundo modelo tem por finalidade estabelecer a relevância da assimetria, doador/receptor, para a topologia do diagrama de fases.

2.1 Gás de rede associativo (GRA) Original.

O modelo de gás de rede associado é um modelo de gás de rede com variações de ocupação $\sigma_i = 0, 1$ em uma rede triangular. Os sítios da rede podem estar cheios ou vazios. Se o sítio estiver cheio $\sigma_i = 1$ e se estiver vazio $\sigma_i = 0$. Além da variável ocupacional, σ_i , associada a cada partícula i , existe a variável orientacional, τ_i^{ij} , onde (ij) representa que esta variável liga a partícula i à partícula j (ver Fig.(2.1)). Cada sítio possui seis ligações, quatro delas representam as ligações de pontes de hidrogênio e podem ter o valor o valor $\tau_i^{ij} = \pm 1$, as demais ligações são inertes, apresentando valor $\tau_i^{ij} = 0$. A ponte se forma quando um braço doador ($\tau_i^{ij} = 1$) de um sítio i aponta para um braço receptor

($\tau_j^{ij} = -1$) de um sítio j . As ligações inertes nunca formam pontes, sendo sempre diagonalmente opostas. Desta forma a estrutura de quatro ligações opostas presente na água pode ser reproduzida. Como este é um modelo bidimensional pode-se imaginar que represente as interações entre as moléculas de água, (ver Fig. 1.3) quando vistas de “cima”. Como há restrições quanto à posição dos braços, cada molécula pode assumir dezoito configurações. Cada molécula pode possuir até seis vizinhos, mas o número máximo de pontes por sítio é quatro. Considera-se apenas interações entre os primeiros vizinhos. Es-

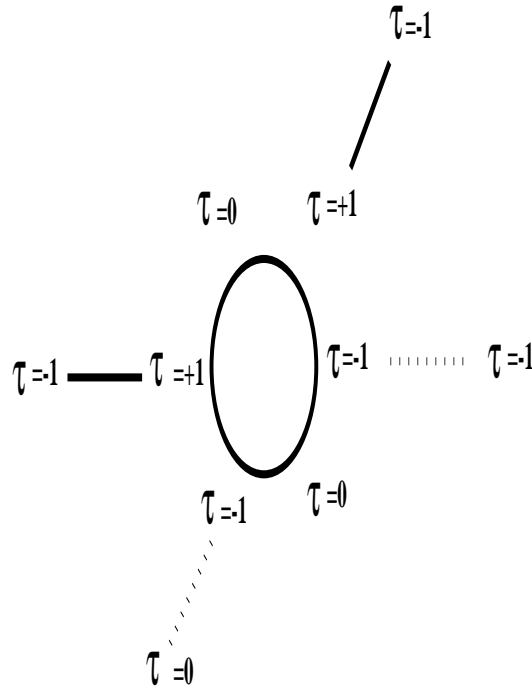


Figura 2.1: Formação de pontes de hidrogênio para o modelo original.

tas interações podem ser de dois tipos: uma interação isotrópica atrativa do tipo van der Waals e outra de pontes de hidrogênio. Qual o ingrediente necessário ao modelo para que o mesmo reproduza as anomalias presentes na água? Recentemente, [64, 65], mostrou-se que a presença de duas escalas de interação com uma competição entre as mesmas leva à presença de anomalia na densidade. Para introduzir uma competição entre escalas criou-se a seguinte energia de interação entre sítios para o GRA. Uma energia $-v$ é atribuída a cada par de sítios vizinhos ij que estejam ocupados ($\sigma_i = 1, \sigma_j = 1$) e que sejam ligados por uma ponte de hidrogênio ($\tau_i^{ij} = 1, \tau_j^{ij} = -1$). Pares de sítios ocupados que não formem pontes possuem energia $-v + 2u$, com $u > 0$. Logo, $-2u$ é a energia de uma

ponte de hidrogênio. A energia total do sistema de N sítios é dada por:

$$E = \sum_{\langle i,j \rangle} \{(-v + 2u)\sigma_i\sigma_j + u\sigma_i\sigma_j\tau_i^{ij}\tau_j^{ji}(1 - \tau_i^{ij}\tau_j^{ji})\}, \quad (2.1)$$

onde $\langle .. \rangle$ representa a soma sobre os primeiros vizinhos. Este modelo foi descrito em detalhes por [59] e [60]. Abaixo fez-se um resumo dos resultados apresentados nestas duas referências. Inicialmente descreve-se o que ocorre em $T=0$. À energia descrita na equação (2.1) acrescenta-se um potencial químico e o sistema pode ser descrito por um grande potencial por sítio dado por:

$$\phi = e - \mu\rho \quad (2.2)$$

onde ρ é a fração de sítios ocupados, ou seja, $\rho = \langle \sigma_i \rangle$, e $e = E/N$ (N é o número de sítios). Para potenciais químicos muito baixos ϕ será mínimo para $\rho_G = 0$, $e_G = 0$, $\phi_G = 0$ e o sistema estará na fase de gás. Para potenciais químicos ainda baixos, mas acima de um limiar, μ_{G-LBD} , a rede se ordena da forma ilustrada pela Fig.(2.2b). Esta é a fase de líquido de baixa densidade (LBD) caracterizada por $\rho_{LBD} = 0.75$, $e_{LBD} = -3v/2$. O potencial químico de transição entre a fase de gás e de líquido de baixa densidade é dado por igualarem-se os grande potenciais químicos $\phi_G = \phi_{LBD}$, ou seja,

$$\mu_{G-LBD} = -2v. \quad (2.3)$$

Para potenciais químicos acima de um limiar $\mu_{LAD-LBD} > \mu_{G-LBD}$ o sistema fica cheio de partículas conforme o ilustrado na Fig.(2.2a). Esta é a fase de líquido de alta densidade (LAD) caracterizada por $\rho_{LAD} = 1$, $e_{LAD} = -3v + 2u$. O potencial químico de transição entre a fase LBD e LAD é obtido igualando os grande potenciais $\phi_{LBD} = \phi_{LAD}$, com,

$$\mu_{LAD-LBD} = -6v + 8u. \quad (2.4)$$

A temperatura zero a pressão é obtida via equações de Euler, ou seja, $e = -p + \mu\rho$. Portanto, a pressão de transição entre a fase de gás e a líquido de baixa densidade é dada

por

$$p_{G-LBD} = 0 \quad (2.5)$$

e entre a fase de líquido de baixa densidade e líquido de alta densidade é dada por

$$p_{LBD-LAD} = -3v + 6u. \quad (2.6)$$

Para que as duas fases líquidas se façam presentes

$$\mu_{G-LBD} < \mu_{LBD-LAD} \quad (2.7)$$

logo $v/u < 0.5$.

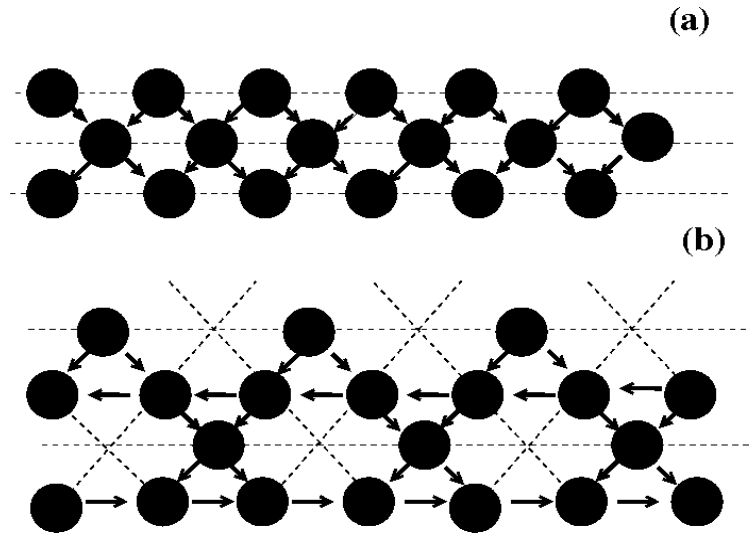


Figura 2.2: (a) Líquido de alta densidade, *LAD* com $\rho = 1$ e (b) líquido de baixa densidade, *LBD* com $\rho = 3/4$, na rede triangular. As linhas cheias indicam as pontes de hidrogênio e as setas diferenciam os braços doadores dos receptores.

As propriedades do sistema a temperaturas finitas foram examinadas através de simulações de Monte Carlo (ver Apêndice A) no ensemble grande canônico utilizando o algoritmo de Metrópolis. Foram feitas varreduras em temperatura e potencial químico. Para verificar efeitos de tamanho finito foram feitas simulações para diferentes tamanhos de rede, $L=4, 10$ e 20 , onde o número de sítios é corresponde a $N = L^2$. Foi verificado que não existem alterações no diagrama da densidade versus potencial químico para

os diferentes tamanhos de rede. Assim sendo, utilizou-se a rede $L=10$ para um estudo detalhado das propriedades do modelo. O diagrama potencial químico reduzido por temperatura reduzida ($\bar{T} = k_B T/v$), Fig.(2.3), ilustra o comportamento do potencial químico com a temperatura. As fases presentes em $T=0$, gás, LBD e LAD estão ilustradas. A transição de primeira ordem entre as fases de gás e LBD termina em um ponto crítico. A transição de primeira ordem, entre as fases LAD e LBD termina igualmente em um ponto crítico.

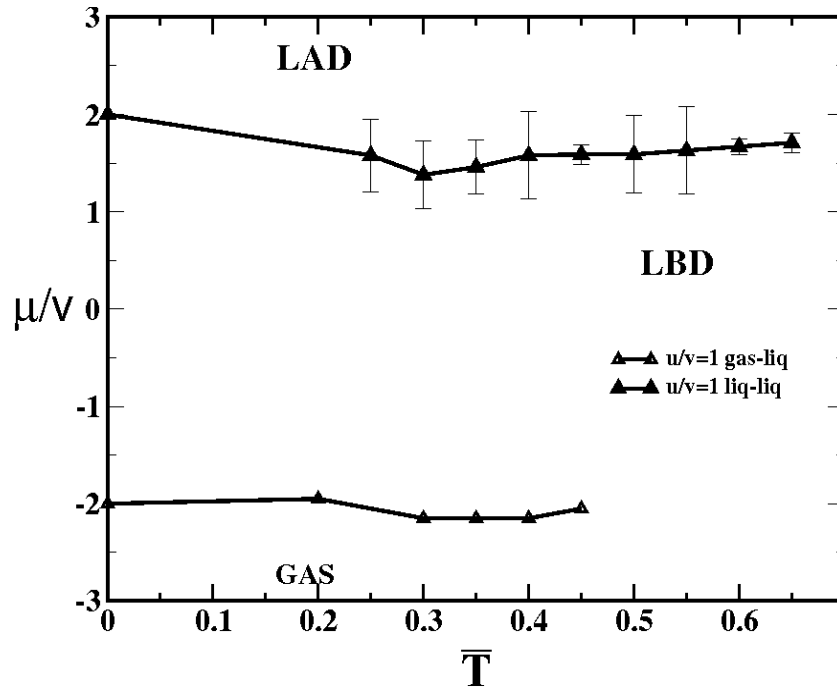


Figura 2.3: Potencial químico reduzido versus temperatura reduzida. As linhas representam as transições de primeira ordem entre as fases do sistema.

O gráfico (2.4) ilustra a histerese na transição LBD-LAD presente no diagrama de densidade versus potencial químico mostrando as transições descontínuas.

Para investigar o diagrama de fases do modelo, foram feitas simulações Monte Carlo para diferentes valores de temperaturas e potenciais químicos. A partir das simulações e da Equação de Gibbs Duhem, $dp = \rho d\mu$ obtiveram-se as pressões. Por simplicidade utilizou-se $u/v = 1$. Foram feitos 10^6 passos de Monte Carlo (MC).

As três fases previstas a temperatura zero, estão presentes para baixas temperaturas, como mostra a figura (2.5). O modelo exhibe duas linhas de transição de primeira ordem,

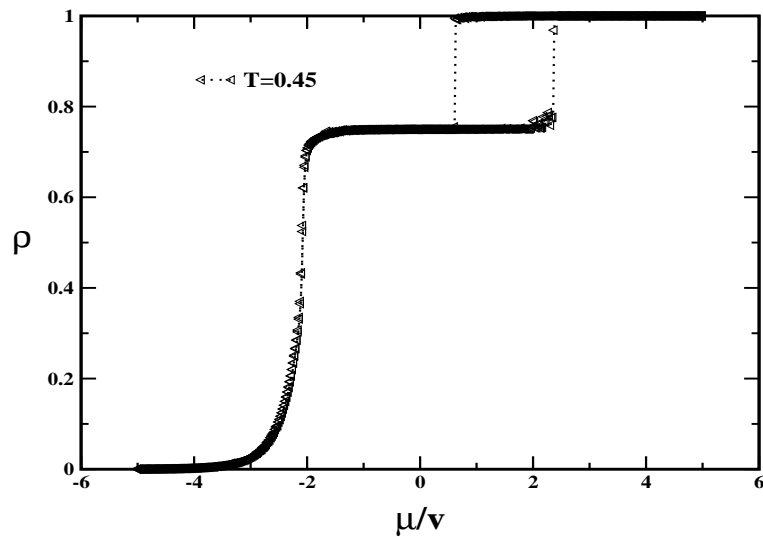


Figura 2.4: Densidade versus potencial químico reduzido para $T=0.45$.

uma entre a fase de gás e a líquida de baixa densidade em $p/v = 0$ e outra entre a LBD e a LAD em $p/v = 3$.

Pode-se obter a partir do gráfico ilustrado na Fig.(2.5) o comportamento da densidade como função da temperatura para p fixo (ver Fig.2.6). Verifica-se que há um máximo no comportamento da densidade em função da temperatura, Fig.(2.6). Isto ocorre para pressões intermediárias na fase LBD. Para baixas pressões a densidade diminui com a temperatura e para pressões mais altas ela aumenta com a temperatura. Desta forma percebe-se a anomalia na densidade na região de altas pressões, ilustrada na Fig.(2.6). Similar à observada na Fig.(1.6).

Construiu-se o diagrama de fases de pressão reduzida ($\bar{p} = p/v$) vs. temperatura reduzida, Fig.(2.7), onde estão presentes as duas linhas de coexistência entre as fases gás-LBD e entre LBD-LAD que terminam em dois pontos críticos, C e C', respectivamente. Os pontos de temperatura de máximo na densidade (TMD) para pressões fixas ilustradas na Fig.(2.6) são mostrados na Fig.(2.7). Estes localizam-se na proximidade de C' conforme o previsto para a água [1]. O diagrama também apresenta a linha de máximos na densidade, TMD.

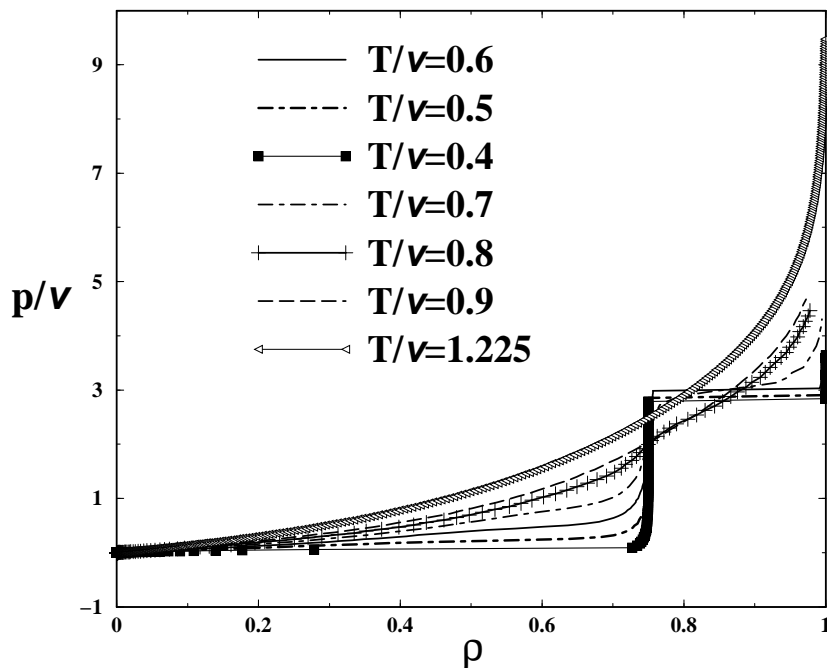


Figura 2.5: Pressão reduzida vs. densidade para diferentes temperaturas no modelo GRA original.

2.2 Gás de rede associado (GRA) com pontes distorcidas.

Nesta seção descreve-se detalhadamente o modelo GRA distorcido assim como suas propriedades e seu diagrama de fases. O modelo com pontes distorcidas tem por finalidade estudar o efeito de distorção nas ligações de pontes de hidrogênio. Na água as distorções ocorrem na região de anomalia na densidade. A altas densidades as partículas tendem a se agregar e cada oxigênio passa a ter mais do que quatro vizinhos o que leva a uma distorção na rede. Cada hidrogênio “compartilha” a mesma ponte com dois oxigênio vizinhos. Nesta seção representa-se este efeito novamente em duas dimensões que representam uma visualização das moléculas de água em um plano.

2.2.1 Hamiltoniano e as propriedades do modelo.

Como na seção anterior (2.1), considera-se uma rede triangular bidimensional de tamanho $N=L \times L$. Cada sítio, i , da rede pode estar ocupado ou vazio e a ele estão associadas duas variáveis, uma ocupacional σ_i e outra orientacional τ_i^{ij} . A variável ocupacional tem valor $\sigma_i = 0$ quando o sítio está desocupado e $\sigma_i = 1$ quando o mesmo está ocupado,

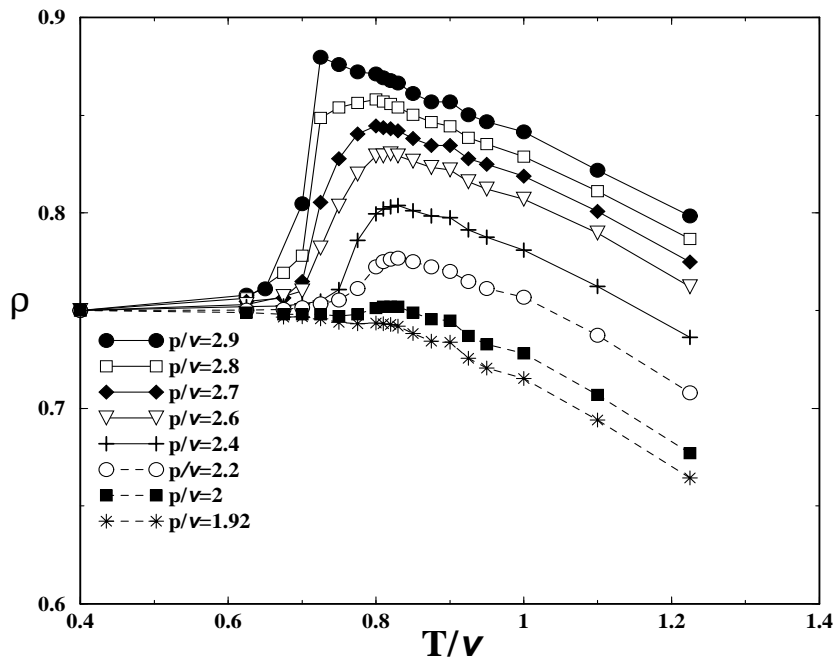


Figura 2.6: Densidade versus temperatura reduzida ($\bar{T} = k_B T/v$) para pressões fixas.

não sendo permitida a dupla ocupação do sítio. A variável orientacional, τ_i^{ij} , representa a possibilidade de formação de uma ponte de hidrogênio de uma dada partícula, i , com as partículas vizinhas, j . Como cada sítio tem seis vizinhos, cada um tem seis variáveis τ_i^{ij} . Quatro delas seguem o modelo de pontes do gelo, sendo duas doadoras ($\tau_i^{ij} = 1$) e duas receptoras ($\tau_i^{ij} = -1$). As demais variáveis τ_i^{ij} são tomadas como variáveis inertes, $\tau_i^{ij} = 0$, ou seja, que não formam pontes.

Uma ponte é formada quando uma variável doadora, i , ($\tau_i^{ij} = 1$) aponta para uma variável receptora ($\tau_i^{ij} = -1$) de uma partícula vizinha, j . Logo, uma ponte de hidrogênio será formada quando o produto entre as variáveis de “braço” de duas moléculas vizinhas for igual a $\tau_i^{ij} \tau_i^{ij} = -1$. As pontes podem ser próprias ou distorcidas. As pontes próprias são as pontes formadas quando os braços inertes, $\tau_i^{ij} = 0$, são opostos, como mostra a Fig.(2.9 a). As pontes são consideradas distorcidas se os braços inertes formam um ângulo de 120° entre eles, como é visto na Fig.(2.9 b). Logo, existem 18 estados possíveis para pontes próprias e 36 para pontes distorcidas por partícula, ou seja, para cada sítio ocupado, existem 54 estados possíveis. Considera-se que as moléculas interajam apenas com os seis primeiros vizinhos. Considerando o eixo das linhas como x, e o eixo das colunas como

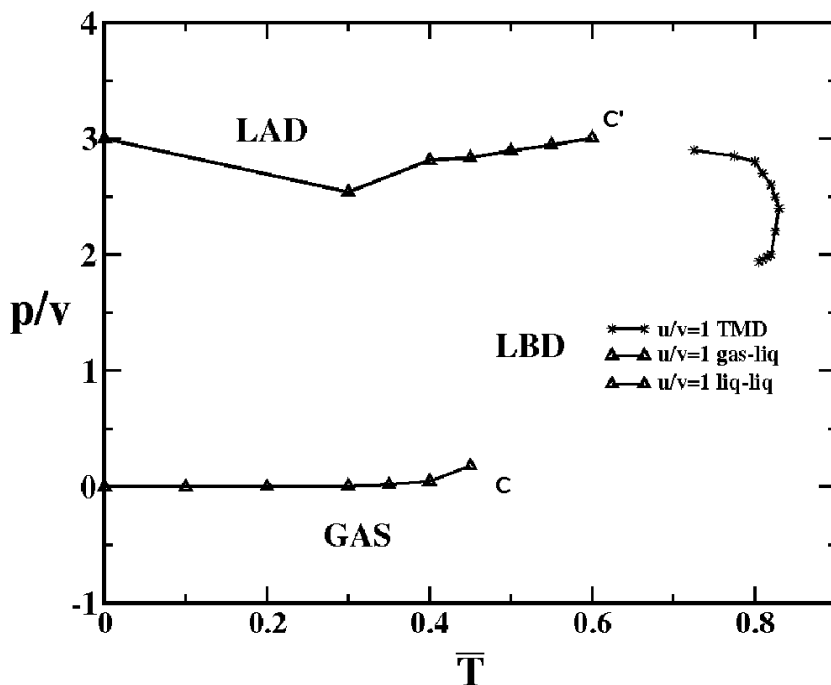


Figura 2.7: Diagrama de fases pressão vs. temperatura para o modelo original. Os asteriscos representam a linha TMD e os triângulos as linhas de coexistência entre LAD-LBD e LBD-gás.

y , o sítio (x, y) tem como primeiros vizinhos os sítios $(x, y + 1)$, $(x, y - 1)$, $(x + 1, y)$, $(x - 1, y)$, $(x - 1, y - 1)$, $(x + 1, y + 1)$, conforme a figura Fig.(2.8).

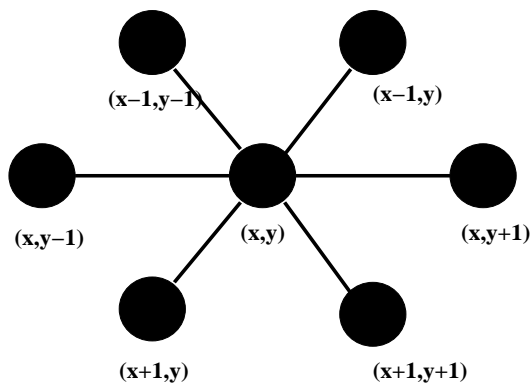


Figura 2.8: Vizinhos do sítio (x, y) na rede triangular.

Para cada par de sítios ocupados que formam uma ponte própria é atribuída uma energia $-v$, enquanto que para pares que não formam pontes a energia atribuída é de $-v + 2u_1$. Se uma de duas moléculas ocupadas tiver braço distorcido, a energia deste par será de: $-v + 2u_1 - 2u_2$. Logo, $2u_1$ é a energia das pontes de hidrogênio próprias, já

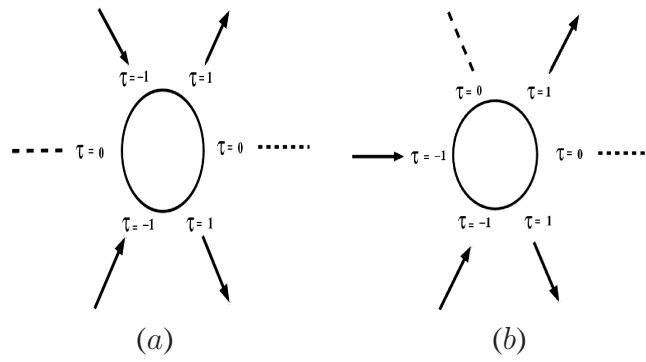


Figura 2.9: Estados de orientações do modelo: 4 braços formadores de pontes (doador e receptor), (a) 2 braços inertes opostos ou (b) 2 braços distorcidos.

que $-2u_2$ é a energia das ligações na rede distorcida. Quando uma ponte de hidrogênio distorcida é formada, o sistema é penalizado por $2(u_1 - u_2)$. A energia total do sistema é dada por:

$$E = (-v + 2u_1) \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j + u_{i,j} \sigma_i \sigma_j \tau_i^{ij} \tau_j^{ji} (1 - \tau_i^{ij} \tau_j^{ji}) \quad (2.8)$$

onde, $\langle .. \rangle$ representa a soma sobre os primeiros vizinhos. $\sigma_i = 0, 1$ são as variáveis ocupacionais e $\tau_i^{ij} = 0, \pm 1$ representa os estados dos braços descrito acima. As pontes estão representadas pelo parâmetro $u_{i,j}$, sendo $u_{i,j} = u_1$ se o par de moléculas, i e j , tiverem os braços inertes opostos e $u_{i,j} = u_2$ no caso de pelo menos uma delas apresentar distorção. Apesar de cada partícula poder ter seis vizinhos, o número máximo de pontes por molécula é quatro.

O sistema possui um número indefinido de estados ordenados. Dois deles dominam a $T = 0$ e estão ilustrados na Fig.(2.10), ambos sem pontes distorcidas. A Fig.(2.10 a) mostra a rede com todos os sítios ocupados e cada partícula com quatro pontes de hidrogênio, esta é a fase líquida de alta densidade (LAD). As interações de ponte, para esta fase, não são totalmente satisfeitas, já que cada sítio pode formar no máximo quatro pontes, o que resulta 2 pontes por sítio. Assim, existem N interações de ponte não satisfeitas, ou seja, N penalizações por não formar ponte com o sítio vizinho ocupado. Logo, a energia por sítio da fase LAD é dada por

$$e_{LAD} = \frac{E_{LAD}}{N} = -3v + 2u_1. \quad (2.9)$$

Na Fig.(2.10 b) está ilustrada a fase líquida de baixa densidade (LBD), onde apenas $3/4$ do sistema aparece ocupado e cada sítio realiza quatro pontes, e como não existem partículas vizinhas que não formam ponte, não há punição para o sistema nesta fase. Sendo assim, sua energia por sítio será

$$e_{LBD} = \frac{E_{LBD}}{N} = \frac{-3v}{2}. \quad (2.10)$$

Nota-se que nenhuma destas fases apresentam moléculas com braços distorcidos e que são idênticas às presentes no modelo GRA original descrito no seção (2.1). Porém, existe também uma fase de baixa energia, com distorções ilustrada pela Fig.(2.11). Neste caso, o sistema está totalmente ocupado e todas as moléculas realizam quatro pontes, a diferença entre a Fig.(2.10 a) e esta, é que os sítios estão todos distorcidos e a energia é $e = -3v + 6u_1 - 4u_2$.

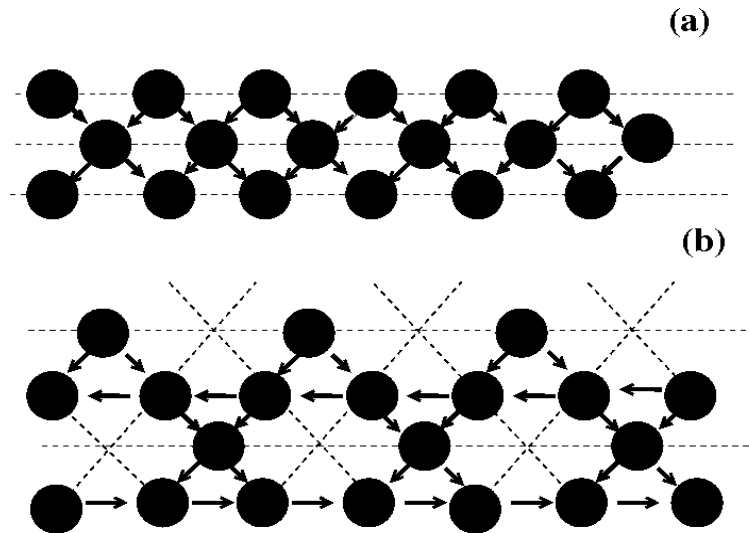


Figura 2.10: (a) Líquido de alta densidade, *LAD* com $\rho = 1$ e (b) líquido de baixa densidade, *LBD* com $\rho = 3/4$, na rede triangular. As linhas cheias indicam as pontes de hidrogênio e as setas diferenciam os braços doadores dos receptores.

O diagrama de fase à temperatura zero é obtido comparando o grande potencial por sítio das diferentes configurações, dado por:

$$\phi = \frac{E}{N} - \mu\rho. \quad (2.11)$$

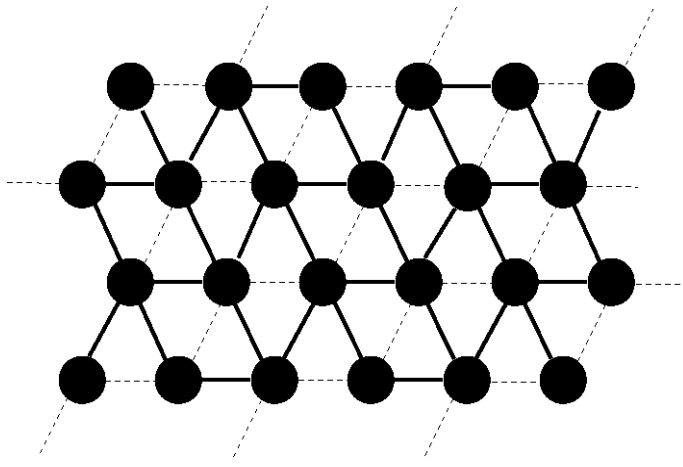


Figura 2.11: Uma possível configuração se o sistema possuísse todos os sítios distorcidos.

Para $u_1 = u_2$ existem apenas pontes próprias. O diagrama de fases para $u_1 = u_2$ foi estudado por Henriques et.al.[59] (caso original). Aqui analisa-se o efeito da distorção nas pontes de hidrogênio. Neste sentido supõe-se que $u_1 > u_2$ para garantir que o sistema seja punido quando apresentar distorções, já que assim há um ganho de energia.

Para um potencial químico, μ , alto é energeticamente favorável ao sistema ter a rede cheia. Logo, o grande potencial por sítio menor será o da fase líquida de alta densidade sem distorções ($\rho = 1$), onde

$$\phi_{LAD} = -3v + 2u_1 - \mu. \quad (2.12)$$

Baixando o potencial químico, a fase energeticamente mais favorável é a fase líquida de baixa densidade ($\rho = 3/4$) sem distorções e com

$$\phi_{LBD} = -\frac{3v}{2} - \frac{3}{4}\mu. \quad (2.13)$$

Baixando ainda mais o potencial químico a fase gasosa de $\rho = 0$ domina. Neste caso $\phi_{gás} = 0$. Para $\mu = -6v + 8u_1$, $\phi_{LAD} = \phi_{LBD}$ e as fases LAD e LBD coexistem. A pressão na coexistência entre a LBD e LAD é $p = -3v + 6u_1$. Para o potencial químico $\mu = -2v$, $\phi_{gás} = \phi_{LBD}$ e ocorre a coexistência entre a fase gasosa e líquida de baixa densidade. Nesta região de coexistência, a pressão é $p = 0$. Para que o diagrama de fases

apresente as duas fases líquidas a condição $u_1/v > 0.5$ deve ser satisfeita. Para valores diferentes de $u_1/v > 0.5$, a fase LBD desaparece. A tabela (2.1), ilustra os valores de ϕ para cada uma das fases. A tabela (2.2) mostra a pressão e potencial químico de coexistência.

<i>Fase</i>	$e = E/N$	ϕ
<i>Gás</i>	0	0
<i>LBD</i>	$-3v/2$	$-3v/2 - 3/4\mu$
<i>LAD</i>	$-3v + 2u_1$	$-3v + 2u_1 - \mu$

Tabela 2.1: Energia por sítio e potencial químico para cada fase do sistema.

<i>Transição</i>	μ	p
<i>Gás/LBD</i>	$-2v$	0
<i>LBD/LAD</i>	$-6v + 8u_1$	$-3v + 6u_1$

Tabela 2.2: Potencial químico e pressão de coexistência entre as fases do sistema.

A Fig.(2.12) mostra um esquema do potencial efetivo vs. a distância entre as partículas para o modelo original com $u_1/v = 1$. De certa forma pode-se interpretar o potencial entre as partículas do sistema distorcido como um potencial de caroço atenuado para altas energias das pontes de hidrogênio. A fase líquida de baixa densidade tem uma distância média entre partículas da ordem de: $\overline{d_{LBD}} = \rho_{LBD}^{-1/2} = 2/\sqrt{3}$. A fase líquida de alta densidade possui uma distância média entre partícula da ordem de: $\overline{d_{LAD}} = \rho_{LAD}^{-1/2} = 1$. As energias por par de partículas são dadas por: $e = -v$ para LBD e $e = -v + 2u_1/3$ para LAD. O caroço duro está presente pois o sistema é descrito em uma rede e não permite a dupla ocupação do sítio. Para este caso, $u_1/v = 1$, observa-se que para a fase LAD o ombro é atrativo.

Para temperaturas finitas, as propriedades do modelo foram obtidas através de simulações de Monte Carlo, usando o algoritmo de Metrópolis. Para sistemas como o que considera-se aqui, com o número de partículas variável, deve-se trabalhar no ensemble Grande Canônico e, no cálculo da função de grande partição, introduzir-se o fator $e^{\beta N\mu}$. No Apêndice A apresenta-se detalhadamente o funcionamento do método de Monte Carlo. Foram feitas simulações para três diferentes tamanhos de rede ($N = L^2$), $L=10$,

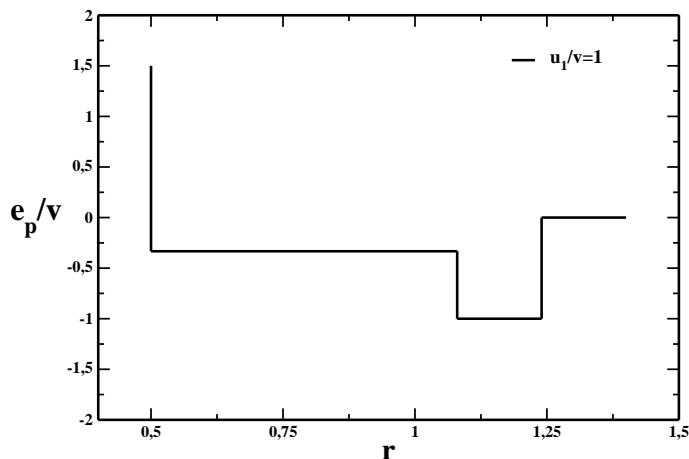


Figura 2.12: Potencial efetivo em função da distância entre partículas para a versão original com $u_1/v = 1$.

20 e 50. A análise de tamanho finito, para as duas temperaturas críticas, mostra um deslocamento irrelevante na obtenção do diagrama de fases. Assim, o estudo detalhado das propriedades do modelo bem como, o diagrama de fases completo foram obtidos desde uma rede de tamanho $L=10$. As análises foram feitas sobre aproximadamente 10^6 passos de Monte Carlo.

Foram considerados os casos de $u_1/v = 1$ para pontes próprias e $u_2/v = 0.6, 0.8$ para pontes distorcidas. Na Fig.(2.13) está ilustrada a densidade vs. potencial químico reduzido, $\bar{\mu} = \mu/v$, para $u_2/v = 0.6$ e temperatura reduzida $\bar{T} = k_B T/v = 0.3$. Vê-se claramente as transições de Gás-LBD e de LBD-LAD. As transições de 1ª ordem na densidade para Gás-LBD e de LBD-LAD são acompanhadas por transições de primeira ordem no número de pontes de hidrogênio ilustradas na figura (2.14). Na fase de gás não há pontes, na fase líquida de baixa densidade há duas pontes por partícula ou 1.5 pontes por sítio e na fase líquida de alta densidade há duas pontes por partícula e duas pontes por sítio. As curvas de histerese são omitidas para melhorar a visualização.

A Fig.(2.15) mostra o diagrama de fases de temperatura reduzida, em função da densidade para $u_2/v = 0.6$. A fase LBD existe para um intervalo muito pequeno de densidades. Isto se deve a um crescimento abrupto no potencial químico a temperatura constante como ilustrado na Fig.(2.13). Na Fig.(2.16) ilustra-se o potencial químico reduzido versus a razão entre a temperatura reduzida e seu valor no ponto crítico entre as

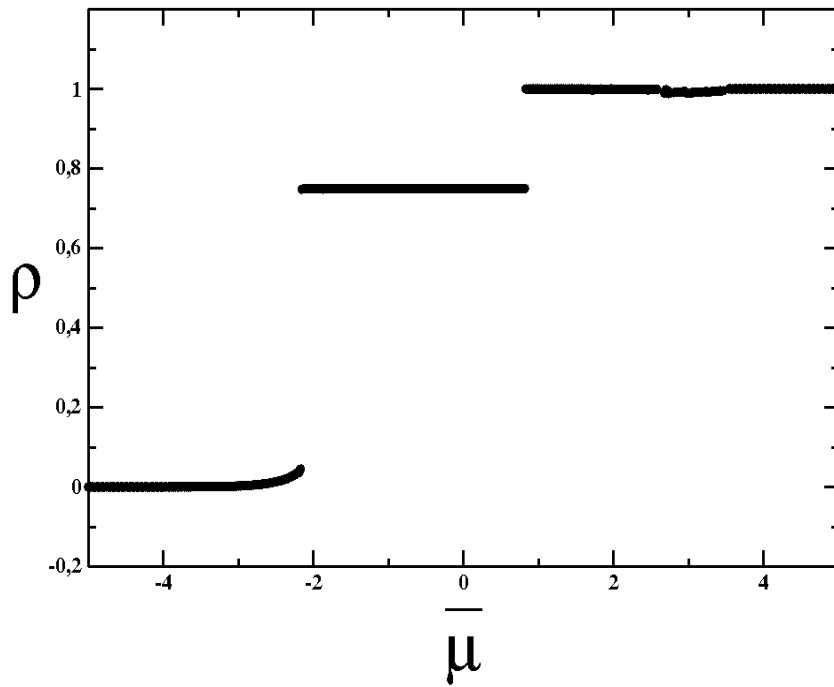


Figura 2.13: Densidade versus potencial químico reduzido para as transições de primeira ordem para $u_2/v = 0.6$ e $\bar{T} = 0.3$.

fases LBD e gás para dois valores de u_2/v : 0.6 e 0.8. Note que $-2u_1$ é o ganho de energia de formação de uma ponte própria e $-2u_2$ é o ganho de energia para pontes distorcidas. Como cada molécula só pode formar quatro pontes ao formar uma ponte distorcida o sistema perde uma energia $-2u_2 + 2u_1$ por ponte em relação ao sistema só com pontes próprias (GRA original). Neste sentido, $u_2 = 0.8$ (aqui $u_1 = 1$) tem uma temperatura mais próxima do valor obtido para o sistema sem distorção do que o caso $u_2 = 0.6$. Da mesma forma u_2 menor implica que qualquer temperatura destrua as pontes distorcidas diminuindo a temperatura crítica.

A pressão do sistema foi calculada através de integração numérica da equação de Gibbs Duhem $dp = \rho d\mu$ à temperatura fixa e, pressão e densidade zero. Usando a pressão obtida via integração obtém-se o comportamento da densidade com a temperatura a pressão constante.

Para fluidos normais a densidade aumenta com o decréscimo da temperatura. A Fig. (2.17) mostra que para o modelo GRA isto é verdade para $T < T_{TMD}(p)$. Para $T > T_{TMD}(p)$ a densidade diminui com o aumento da temperatura. A região $T = T_{TMD}(p)$ é

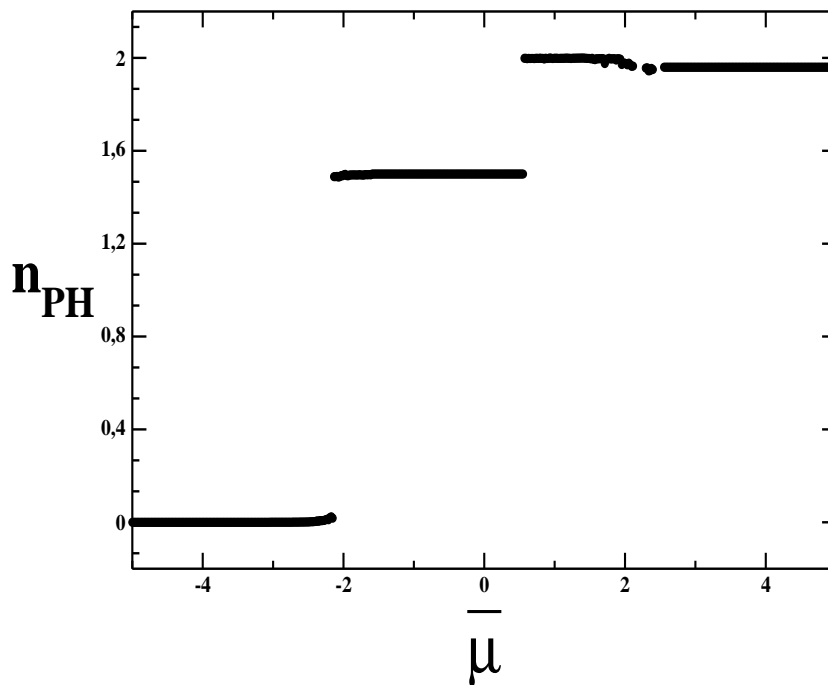


Figura 2.14: Ilustra o número de pontes de hidrogênio por sítio versus potencial químico reduzido. Transições de primeira ordem do número de pontes de hidrogênio para $u_2/v = 0.6$ e $\bar{T} = 0.3$. A histerese não é mostrada para facilitar a visualização.

denominada linha de temperatura de máximo na densidade. Obtém-se o diagrama de fase $\bar{p}-\bar{T}$ ($\bar{p} = k_B p/v$) ilustrado na Fig.(2.18) para ambos os casos, $u_2/v = 0.6$ e $u_2/v = 0.8$. Para efeitos de comparação, neste diagrama aparecem também resultados para o modelo de gás de rede associado sem distorções [59]. Neste gráfico estão presentes as duas fases líquidas, a fase de gás e a linha TMD. Em todos os casos com ou sem distorções as transições de primeira ordem entre as fases Gás-LBD e de LBD-LAD terminam em dois pontos críticos. As barras de erros não são ilustradas na Fig.(2.18) por simplicidade. A figura (2.19) mostra a região do segundo ponto crítico em destaque. A figura (2.20) ilustra o caso $u_2/v = 0.6$ com as barras de erro que são oriundas da largura da histerese.

Comparando o caso só com ligação próprias onde $u_1/v = 1$ com os dois casos com distorções onde $u_1/v = 1$ e $u_2/v = 0.6, 0.8$ ilustrados na Fig.(2.18) observa-se que o modelo original (sem distorções) apresenta temperaturas para a TMD mais elevadas (note que o gráfico está em função de \bar{T}/\bar{T}_c onde \bar{T}_c é a temperatura reduzida do ponto crítico entre as fases LBD e gás) e que a TMD para $u_2/v = 0.6$ tem temperaturas mais elevadas que a TMD para $u_2/v = 0.8$.

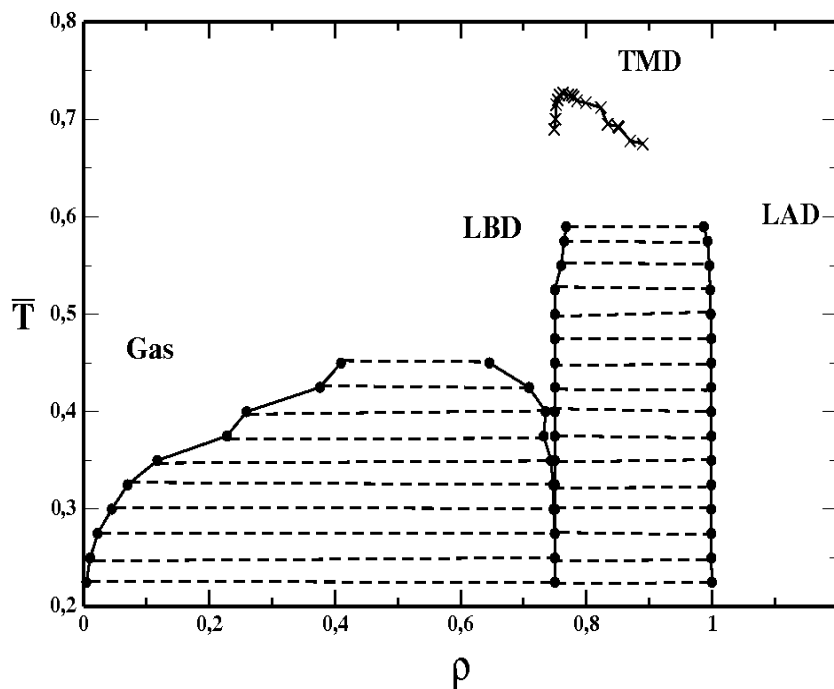


Figura 2.15: Diagrama de fases temperatura reduzida vs. densidade para $u_2/v = 0.6$. A região hachurada representa a coexistência entre as fases Gas-LBD e LBD-LAD. A TMD também está ilustrada.

Observa-se o diagrama de fases pressão reduzida versus temperatura, \bar{T}/\bar{T}_c ilustrado na figura (2.19) mostrando a região do ponto crítico entre as fases LBD e LAD em destaque. Neste caso a temperatura crítica renormalizada (temperatura crítica da transição LBD/LAD dividida pela temperatura crítica da transição gás/LBD) para o sistema sem distorções é mais elevada que a do sistema com distorções. Comparando-se os dois casos com distorções observa-se que o caso $u_2 = 0.8$ (menor energia para ligações com distorção) tem temperatura crítica mais baixa que o caso $u_2 = 0.6$. A energia mais baixa para pontes distorcidas favorece o aparecimento destes estados.

2.2.2 Efeitos das pontes de hidrogênio distorcidas.

Comparando-se os diagramas de fase pressão reduzida versus temperatura, \bar{T}/\bar{T}_c apresentados na Fig.(2.18) e na Fig.(2.19), verifica-se que os pontos críticos do modelo GRA original, ou seja, sem distorções, possuem temperaturas mais altas do que as do modelo distorcido. A alta degenerescência do modelo com pontes distorcidas suaviza e destrói a linha de transição onde ela ainda estaria presente se as distorções fossem proibi-

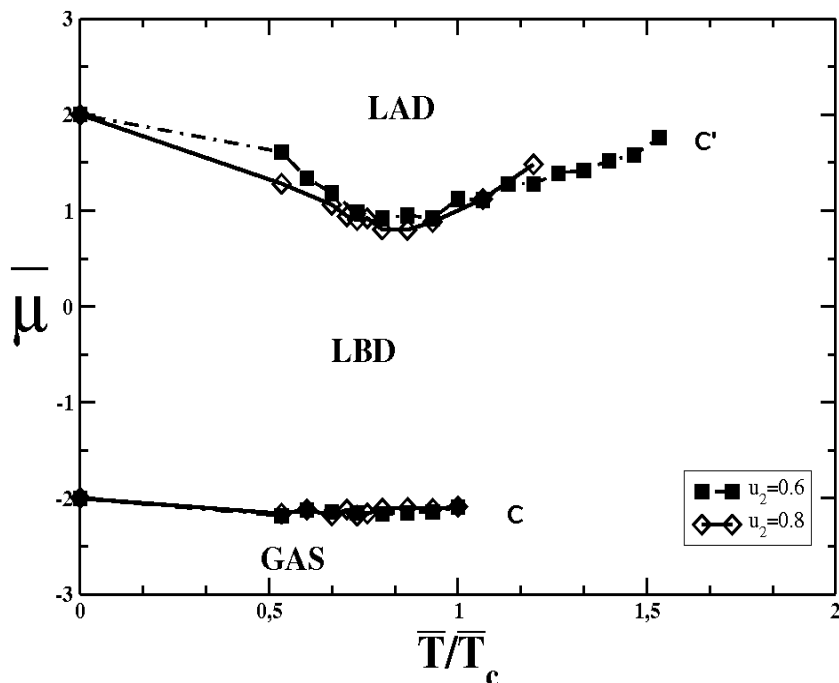


Figura 2.16: Diagrama de fases potencial químico reduzido vs. \bar{T}/\bar{T}_c , onde \bar{T}_c é a temperatura crítica reduzida da transição LBD-gás. As linhas representam transições de primeira ordem entre as fases Gas-LBD e LBD-LAD. C e C' são os dois pontos críticos. As barras de erro não são ilustradas para simplificar a visualização.

das conseqüentemente a temperatura crítica é mais baixa. A alta degenerescência também é responsável pela maior inclinação da linha de coexistência das fases LAD e LBD perto do ponto crítico. Como a inclinação é positiva, de acordo com a condição de Clayperon, a fase de baixa densidade é mais entrópica que a fase de alta densidade. A condição estabelece ainda que a inclinação desta linha é proporcional à variação de entropia na transição de fases. Isto implica que a diferença de entropia das duas fases líquidas é maior para o caso com pontes distorcidas. Portanto, a fase LBD é mais entrópica no modelo GRA distorcido que no modelo GRA original.

A Tabela (2.3) apresenta os valores de \bar{p} , $\bar{\mu}$ e \bar{T} nos pontos críticos para o modelo original e para as duas versões do modelo distorcido. Observa-se que as temperaturas críticas para o caso distorcido com $u_2/v = 0.6$ são mais próximas que as do caso em que $u_2/v = 0.8$ das temperaturas críticas do modelo GRA original. Isto ocorre porque o caso $u_2/v = 0.8$ tem energia mais baixa para as ligações distorcidas do que o caso $u_2/v = 0.6$, conseqüentemente para $u_2/v = 0.8$ são aceitas mais configurações distorcidas.

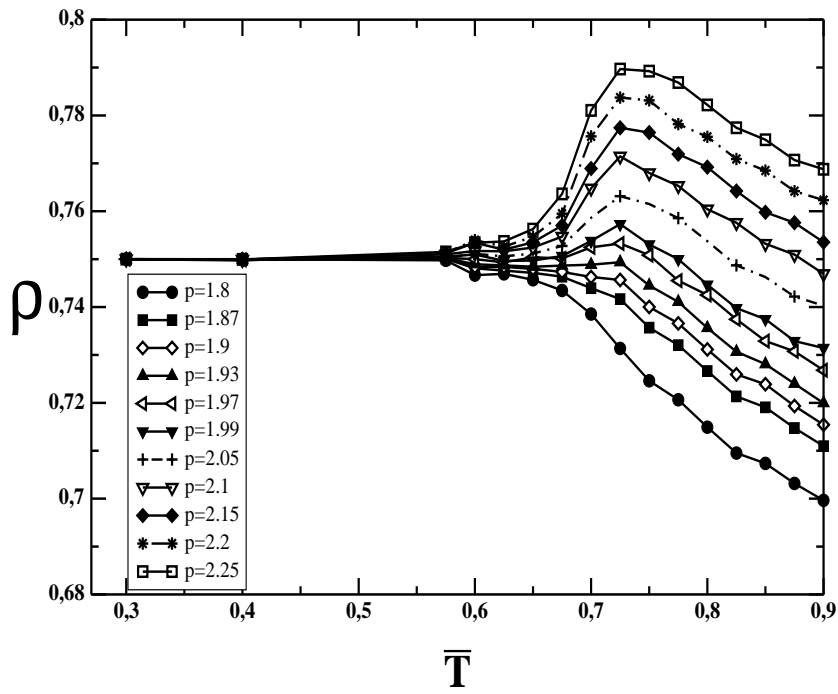


Figura 2.17: Densidade em função da temperatura reduzida para $u_2/v = 0.6$. Ilustrando os pontos de temperatura de máxima densidade.

<i>Modelo</i>	\bar{T}_{c1}	$\bar{\mu}_{c1}$	\bar{p}_{c1}	\bar{T}_{c2}	$\bar{\mu}_{c2}$	\bar{p}_{c2}
<i>GRA original</i>	0.45	-2.05	0.1792	0.65	1.71	3.005
$u_2/v = 0.8$	0.375	-2.09	0.03	0.45	1.48	2.70
$u_2/v = 0.6$	0.375	-2.09	0.04	0.575	1.76	2.95

Tabela 2.3: Temperatura, potencial químico e pressão reduzidas para os pontos crítico dos modelos com e sem distorções .

2.3 GRA com braços simétricos.

Com a finalidade de testar a relevância da entropia de distribuição de prótons no sistema, será mostrada uma terceira versão do modelo original. Esta versão será denominada de modelo simétrico, a distinção entre braços doadores e receptores foi eliminada, ou seja, $\tau_i^{ij} = 0, 1$ e as pontes distorcidas foram proibidas, como é mostrado na Fig.(2.21). As demais características do sistema foram preservadas. Fazendo esta aproximação o modelo é simplificado consideravelmente, restando apenas três estados orientacionais diferentes.

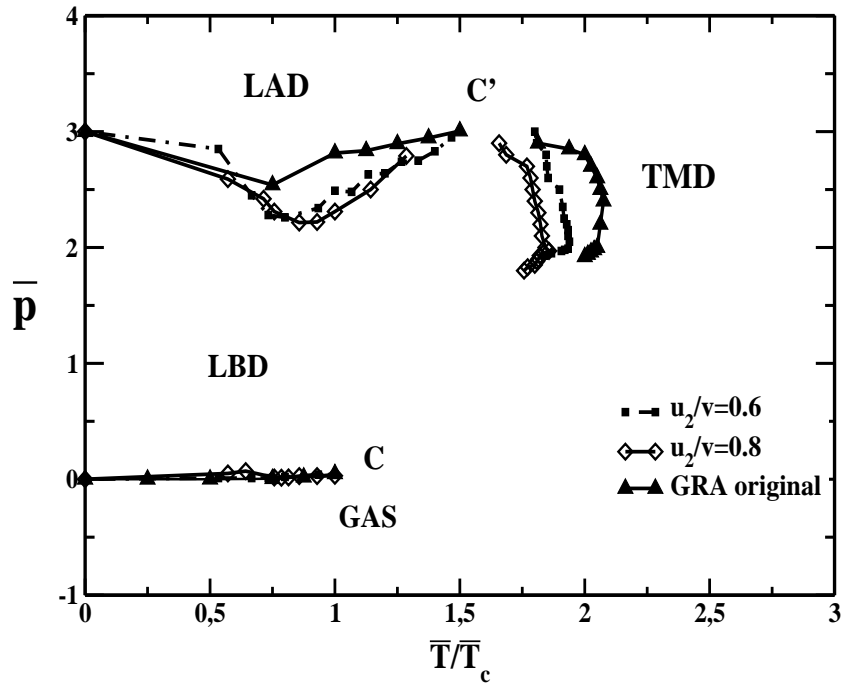


Figura 2.18: Diagrama de fase pressão reduzida vs. a razão \bar{T}/\bar{T}_c onde \bar{T}_c é a temperatura reduzida crítica entre as fases LBD/gás para $u_2/v = 0.6, 0.8$ e para o modelo original (sem distorções). C e C' são os dois pontos críticos. As barras de erro não são ilustradas para simplificar a visualização.

Sendo assim, simplificando a Eq. (2.8), a energia total do sistema é dada por:

$$E = (-v + 2u) \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j + u \sigma_i \sigma_j \tau_i \tau_j \quad (2.14)$$

onde $\langle .. \rangle$ representa a soma sobre os primeiros vizinhos. $\sigma_i = 0, 1$, são variáveis ocupacionais e $\tau_i = 0, 1$ representam os estados dos braços.

À temperatura zero, o modelo apresenta o mesmo diagrama de fases do modelo com distorções descrito na seção anterior. Para temperaturas finitas foram feitas simulações de Monte Carlo. A Fig.(2.22) ilustra os resultados de densidade versus potencial químico reduzido para $\bar{T} = 0.375$. Observa-se a presença das fases gás, LBD e LAD com transição de primeira ordem entre gás-LBD e LBD-LAD.

A Fig.(2.23) apresenta o diagrama de fase completo para $\bar{\mu}$ vs. \bar{T} , onde aparecem as duas fases líquidas, a fase gasosa e os dois pontos críticos.

Usando a equação de Gibbs Duhem, $dp = \rho d\mu$, à temperatura constante obtém-

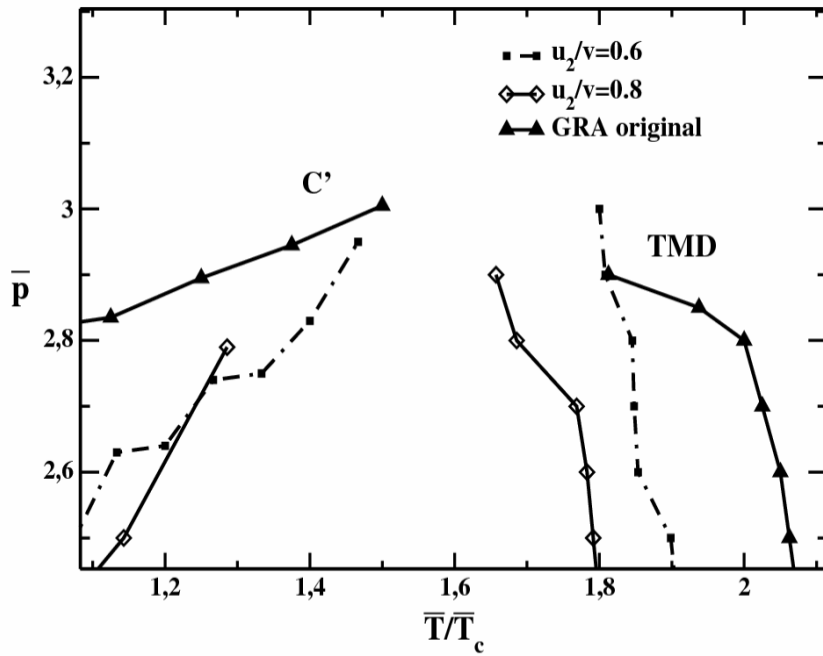


Figura 2.19: Diagrama de fase pressão reduzida vs. a razão \bar{T}/\bar{T}_c próximo ao ponto crítico C' entre as fases LBD/LAD, para os casos $u_2/v = 0.6$, 0.8 e para o modelo original.

se a pressão do sistema. A partir do diagrama de fases pressão reduzida vs. temperatura reduzida é possível encontrar a curva TMD. A Fig.(2.24) ilustra este diagrama comparado com o gás de rede associado original, verificando a mesma estrutura em ambas versões e a presença da linha TMD. Os dois pontos críticos, que finalizam as linhas de coexistência entre gás-LBD e LBD-LAD estão comparados com as outras versões do modelo na Tabela (2.4).

<i>Sistema</i>	\bar{T}_{c1}	$\bar{\mu}_{c1}$	\bar{p}_{c1}	\bar{T}_{c2}	$\bar{\mu}_{c2}$	\bar{p}_{c2}
<i>GRA original</i>	0.45	-2.05	0.1792	0.65	1.71	3.005
$u_2/v = 0.6$	0.375	-2.09	0.04	0.575	1.76	2.95
$u_2/v = 0.8$	0.375	-2.09	0.03	0.45	1.48	2.70
<i>Simétrico</i>	0.55	-1.86	0.07	0.825	2.02	3.06

Tabela 2.4: Pontos críticos do modelo simétrico comparados com as demais versões do sistema.

O modelo simétrico apresenta efeitos entrópicos diferentes dos encontrados para o modelo com distorções. Este modelo apresenta uma degenerescência dos estados de pontes de hidrogênio menor do que a do modelo original. Observa-se da Tab.(2.4) que as temperaturas críticas no modelo simétrico são mais elevadas e a inclinação da curva de

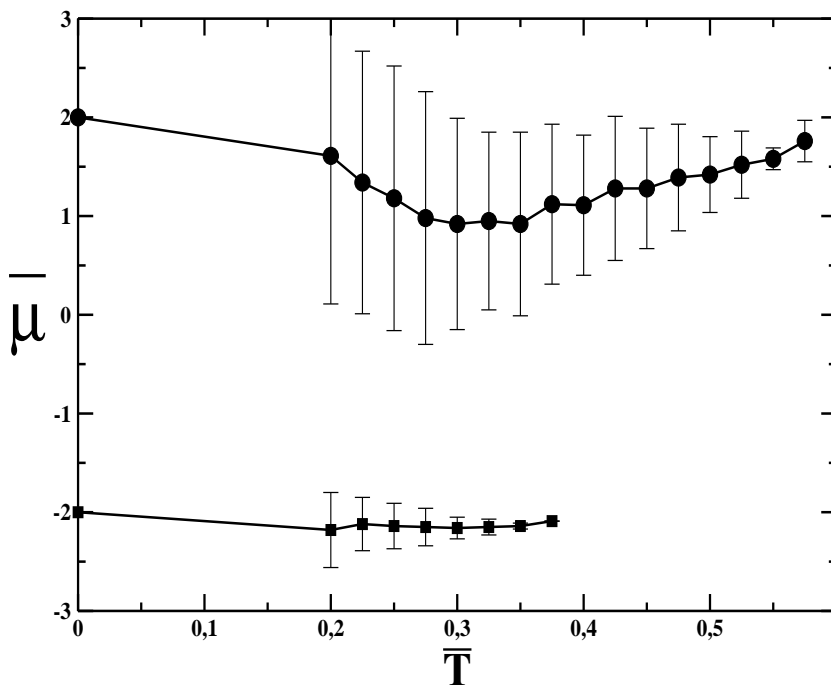


Figura 2.20: Diagrama de fases potencial químico reduzido vs. \bar{T}/\bar{T}_c , onde \bar{T}_c é a temperatura crítica reduzida da transição LBD-gás. Ilustrando as barras de erro para o modelo distorcido com $u_2 = 0.6$.

coexistência diminui, o que se pode prever por argumentos entrópicos.

2.4 Relação entre as quebras de pontes de hidrogênio e anomalia na densidade.

A falta da distinção entre os braços doadores e receptores, no caso simétrico, propõe uma questão : quais os efeitos dessas ligações no sistema, sob variações de temperatura e pressão ? Para investigar isto foram feitas medidas do número de pontes de hidrogênio por partícula para todo o diagrama de fases, particularmente na região onde aparece a anomalia na densidade.

A Figura (2.25a) ilustra o número de pontes de hidrogênio por partícula em função da temperatura reduzida e a Fig.(2.25b) mostra a curva de densidade em função da temperatura, em ambas as pressões são fixas. Nota-se que o número de pontes aumenta com a diminuição da temperatura para todas as pressões , exceto para as pressões onde a

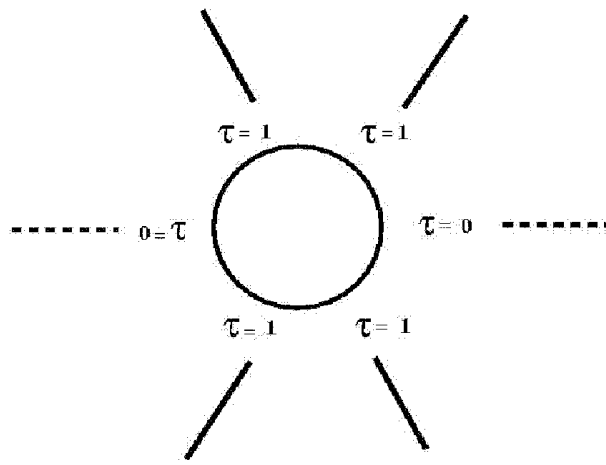


Figura 2.21: O modelo simétrico. Não há diferença entre doadores e receptores $\tau_i^{ij} = 0, 1$.

densidade é anômala ($\bar{p} = 2$ e $\bar{p} = 2.5$). Nestas pressões as curvas do número de pontes se cruzam. Na parte direita do gráfico observa-se um rápido crescimento do número de pontes quando aumenta-se a pressão. Observando o lado esquerdo, para baixas temperaturas, as pontes de hidrogênio podem decrescer com o aumento da pressão, como indicam os cruzamentos. Estes cruzamentos mostram que existe uma quebra maior de pontes de hidrogênio para $\bar{p} = 2.5$ do que para $\bar{p} = 1.5$. Deste comportamento pode-se relacionar a densidade com a quebra das pontes, na região anômala. Para pressões onde a densidade apresenta anomalia, verifica-se uma diminuição acentuada na densidade de pontes justo na região (de baixas temperaturas) onde a densidade do sistema cresce. A altas temperaturas, onde a densidade comporta-se normalmente (baixa com a temperatura), o número de pontes também decresce independente da pressão analisada. Portanto, confirmando o que já é sabido da literatura, o aumento na densidade está associado com o rompimento na rede de pontes de hidrogênio. Entretanto, a taxa de rompimento é importante para estabelecer a presença do aumento na densidade. Se esta taxa for muito pequena, o sistema não apresenta anomalia da densidade.

A relação entre o rompimento das pontes e a anomalia na densidade não está restrita ao modelo de braços simétricos. As outras versões do modelo também apresentam o mesmo comportamento. Entende-se também que as distorções não apresentam um papel relevante em relação à anomalia na densidade.

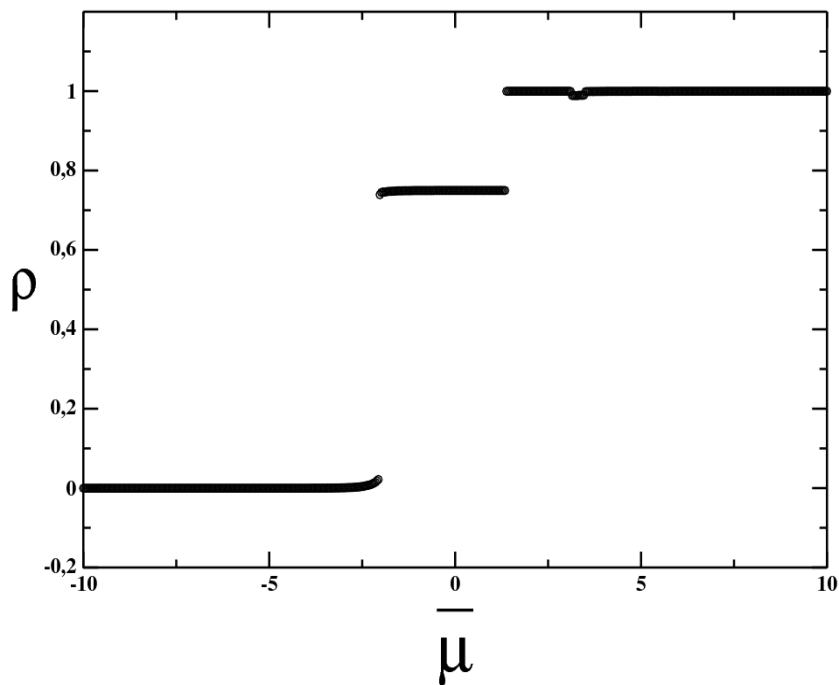


Figura 2.22: Densidade versus potencial químico reduzido mostrando as duas transições de primeira ordem para $\bar{T} = 0.375$ no modelo simétrico: Gas-LBD e LBD-LAD. As curvas de histerese não são mostradas por simplicidade.

2.5 Resumo.

Neste capítulo foram apresentadas três variações de um modelo simples para água: gás de rede associado. O gás de rede associado bidimensional apresenta transição de primeira ordem entre duas fases líquidas e entre a fase líquida de baixa densidade e a fase gás. Ao final das linhas de coexistência surgem estão os dois pontos críticos. A linha de temperaturas de máximos na densidade também está presente.

O GRA é capaz de reproduzir propriedades termodinâmicas observadas na água como a presença de anomalia na densidade [61] e possui duas fases líquidas como esperado por teoria, simulação e experimentos [20, 24, 38, 39, 42, 43, 66, 67, 68]. Neste capítulo foi mostrado que a presença de pontes de hidrogênio distorcidas leva a um aumento da entropia e diminuição da temperatura de transição .

Distorções nas pontes de hidrogênio são igualmente esperadas na água, particularmente na presença de outras moléculas. Neste caso, foi mostrado que um sistema com mais distorções (onde as distorções ocorram com facilidade) implica temperatura crítica

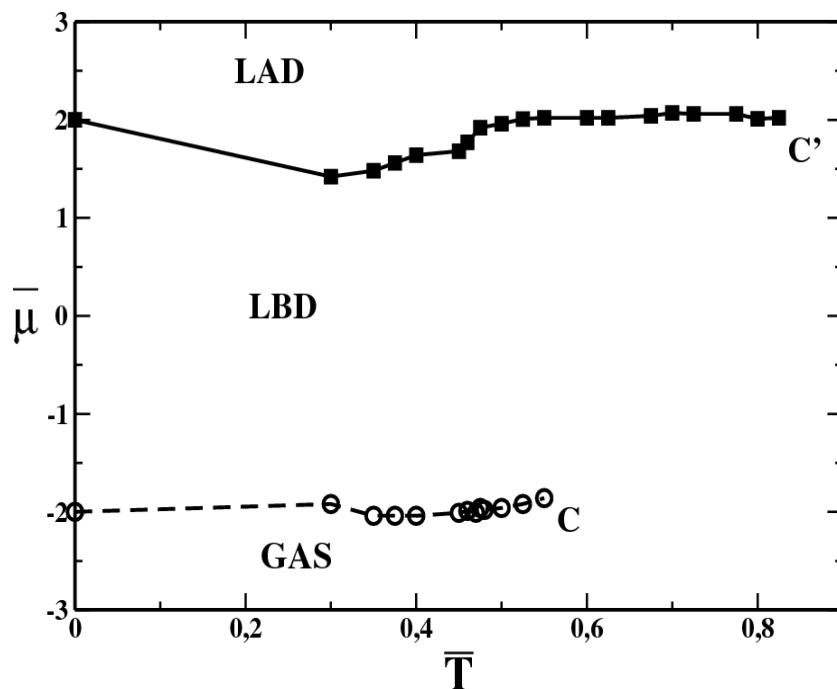


Figura 2.23: Diagrama de fase potencial químico reduzido vs. temperatura reduzida mostrando as fases: Gas, LBD e LAD e os dois pontos críticos. As linhas são transições de primeira ordem. C e C' são os dois pontos críticos. As barras de erro não são ilustradas para simplificar a visualização.

menor. Estes resultados foram publicados em um artigo[62] .

Foi igualmente mostrado que a simetria nas pontes de hidrogênio levaria a um diagrama de fases qualitativamente igual ao assimétrico, mas com uma região de coexistência maior. Este resultado indica que a assimetria nas ligações existentes na água não é fundamental para a existência de anomalia na densidade. Este resultado foi igualmente publicado na literatura [62].

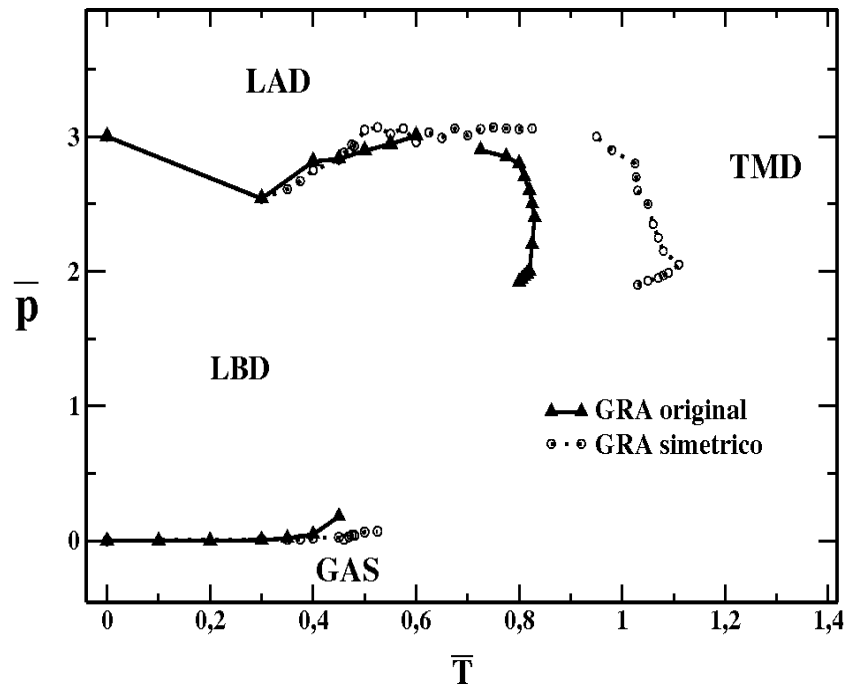


Figura 2.24: Diagrama de fases pressão reduzida vs. temperatura reduzida mostrando as fases GAS, LBD e LAD para os modelos original e simétrico. As linhas representam as transições de primeira ordem entre as fases GAS-LBD e LBD-LAD. As duas TMD's são apresentadas.

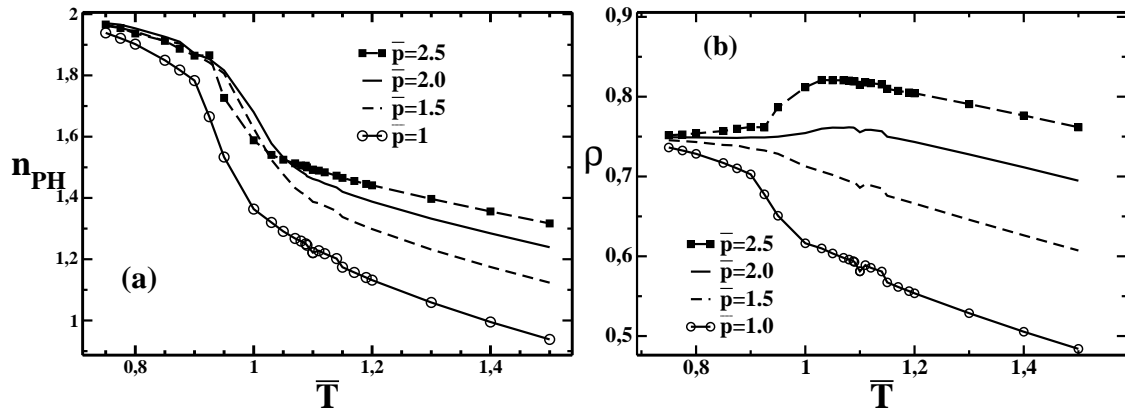


Figura 2.25: (a) número de pontes de hidrogênio por partícula vs. temperatura a pressões fixas. (b) densidade vs. temperatura para pressões fixas.

Capítulo 3

Gás de rede associado tridimensional.

Neste capítulo estuda-se um modelo de gás de rede associado tridimensional semelhante ao analisado em duas dimensões no capítulo anterior, a fim de definir a relevância do número de dimensões para as propriedades físicas que este modelo representa tais como a presença de duas fases líquidas e a anomalia na densidade. Não foram feitas distinções entre braços doadores e receptores. Portanto, os resultados aqui encontrados poderão ser comparados com o modelo GRA simétrico descrito na seção (2.3).

3.1 Hamiltoniano e as propriedades do modelo.

Considera-se uma rede cúbica de corpo centrado com de tamanho $N=(L \times L \times L) \times 2$ (duas subredes como ilustrado na Fig. 3.1). Cada sítio pode estar vazio ou ocupado por uma molécula. Cada partícula possui oito vizinhos. Estão associadas dois tipos de variáveis por sítio: uma ocupacional $\sigma_i = 0, 1$ e outra orientacional $\tau_i^{ij} = 0, 1$. Quando o sítio está vazio, $\sigma_i = 0$ e quando está ocupado, $\sigma_i = 1$. Cada molécula possui quatro braços formadores de pontes e quatro inertes, ou seja que não formam pontes. A variável orientacional pode assumir os valores $\tau_i^{ij} = 0$ para braços que não formam pontes e $\tau_i^{ij} = 1$ para os braços formadores de pontes com arranjo tetraédrico. Uma ponte de hidrogênio é formada quando um par de vizinhos ocupados apontam-se um braço formador de ponte ($\tau_i^{ij} = 1$). Na fig.(3.1) ilustra-se os dois possíveis estados que cada sítio pode formar

ponte. Para cada par de partículas vizinhas que formam ponte é associada uma energia de $-v$ e para cada par de partícula que não formam ponte uma energia de $-v + 2u$. Neste sentido $-2u$ é a energia de formação de uma ponte. As partículas vizinhas que não formam ponte de hidrogênio são penalizadas, para isso elege-se $v > 0$ e $u < 0$.

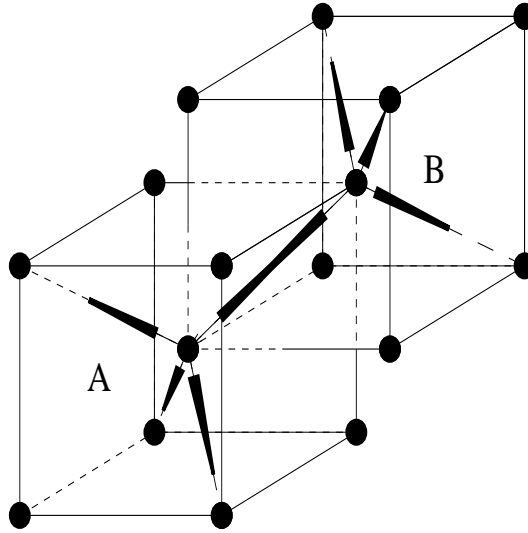


Figura 3.1: Os dois possíveis estados A e B para que uma molécula forme ponte de hidrogênio no GRA tridimensional.

Escreve-se a energia total do sistema como sendo:

$$E = (-v + 2u) \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - 2u \sigma_i \sigma_j \tau_i^{ij} \tau_j^{ij} \quad (3.1)$$

onde $\langle .. \rangle$ representa a soma sobre os primeiros vizinhos. O diagrama de fases do sistema a temperatura zero é obtido examinando a Eq.(3.1), considerando a presença de um potencial químico externo μ . Logo, o grande potencial por sítio é :

$$\phi = \frac{E}{N} - \mu \rho \quad (3.2)$$

onde $\rho = \langle \sigma_i \rangle$. Para valores muito altos de $\mu > \mu_{LBD-LAD}$, a rede está completamente cheia $\rho = 1$ e o menor grande potencial por sítio é o da fase líquida de alta densidade, dado por:

$$\phi_{LAD} = -4v + 4u - \mu \quad (3.3)$$

ilustrada na Fig.(3.2). Nesta fase os sítios possuem oito vizinhos ocupados e cada um

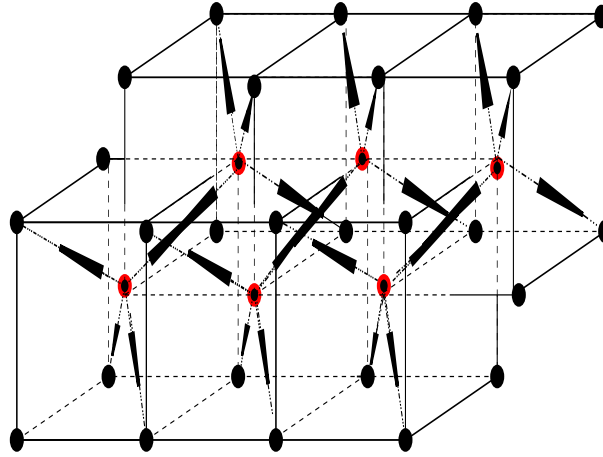


Figura 3.2: Fase líquida de alta densidade, $\rho = 1$.

forma quatro pontes. Diminuindo o potencial químico, a fase energeticamente mais favorável é a líquida de baixa densidade (ver Fig.3.3), com $\rho = 1/2$ e grande potencial por sítio dado por:

$$\phi_{LBD} = -v - \frac{1}{2}\mu. \quad (3.4)$$

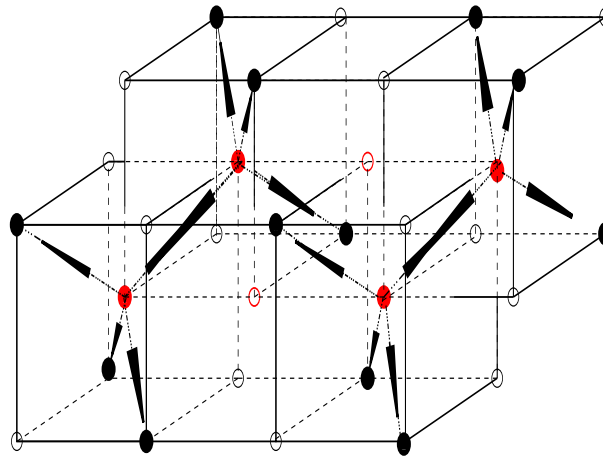


Figura 3.3: Fase líquida de baixa densidade, $\rho = 1/2$.

Nesta fase cada sítio possui quatro vizinhos ocupados formando quatro pontes, como ilustra a Fig.(3.3). A coexistência entre as duas fases ocorre para o valor de potencial químico, $\mu_{LBD-LAD}$ em que $\phi_{LBD} = \phi_{LAD}$, ou seja,

$$\mu_{LBD-LAD} = -6v + 8u. \quad (3.5)$$

Para $\mu_{Gas-LBD} < \mu < \mu_{LBD-LAD}$ o sistema fica na fase líquida de baixa densidade. Usando a expressão de Euler $p = -e + \mu\rho$ encontra-se a pressão de transição entre as fases LBD-LAD dada por

$$p_{LBD-LAD} = -5u + 3v. \quad (3.6)$$

Baixando ainda mais o potencial químico do sistema $\mu < \mu_{LBD-Gas}$, a fase energeticamente mais favorável é a gasosa, com $\rho = 0$, logo $\phi_{gás} = 0$. Nesta fase

$$\phi_{Gas} = 0 \quad (3.7)$$

e a transição entre as fases de gás e LBD ocorre quando $\phi_{Gas} = \phi_{LBD}$ e é dada por

$$\mu_{LBD-Gas} = -2v. \quad (3.8)$$

Usando novamente a equação de Euler $p = -e + \rho\mu$ encontra-se a pressão de transição entre as fases LBD e Gas dada por

$$p = 0. \quad (3.9)$$

Para altas energias das pontes de hidrogênio, pode-se interpretar o potencial do sistema como sendo um potencial de caroço suave, como foi explicado na seção (2.2). Para o modelo tridimensional obtém-se que a energia por par de partículas para fase LAD é dada por: $e = -4v - 4u$. Para a fase LBD a energia por par de partículas é dada por: $e = -v$. O ombro proposto pela presença da fase líquida de alta densidade é atrativo.

Para temperaturas finitas, as propriedades do modelo foram obtidas por simulações de Monte Carlo no ensemble grande canônico, utilizando o algoritmo de Metrópolis. Foram feitas simulações para rede de tamanhos $L=10$ e 20 . O estudo dos efeitos de tamanho finito não apresentam relevância na obtenção das temperaturas críticas do sistema. Análises detalhadas das propriedades do modelo, assim como o diagrama de fases completo foram feitas para $L=10$ sobre aproximadamente 10^4 passos de Monte Carlo.

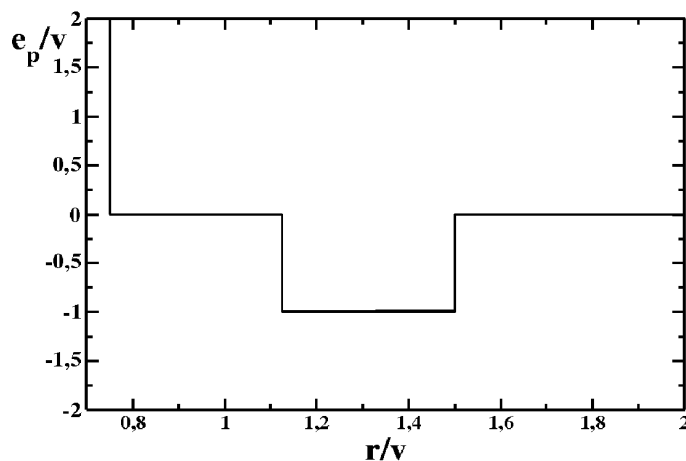


Figura 3.4: Potencial efetivo em função da distância entre partículas para $u/v = -1$.

Considera-se o caso em que a relação entre os parâmetros de interação é igual a: $u/v = -1$. A Fig.(3.5) ilustra a densidade em função do potencial químico reduzido para diferentes temperaturas. Observa-se claramente a transição de primeira ordem entre as duas fases líquidas e entre a fase líquida de baixa densidade e a fase gasosa. Além das transições de primeira ordem na densidade, também observa-se o mesmo tipo de transição no número de pontes de hidrogênio, como é mostrado na figura Fig.(3.6).

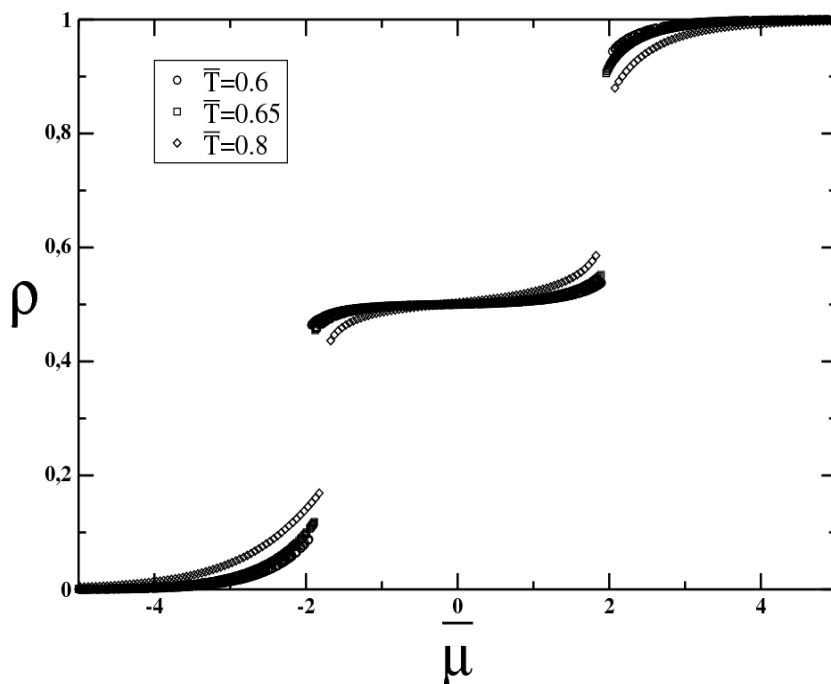


Figura 3.5: Densidade versus potencial químico reduzido mostrando as transições de fase Gas-LBD e LBD-LAD para $\bar{T} = k_B T/v = 0.6, 0.65, 0.8$.

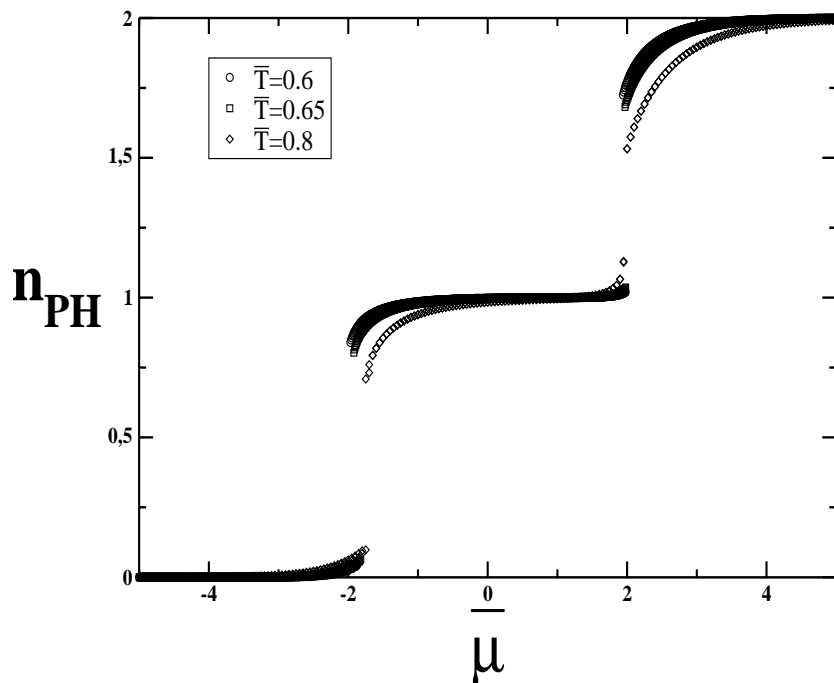


Figura 3.6: Número de pontes de hidrogênio por sítio como função do potencial químico reduzido, mostrando as transições de fase: Gas-LBD e LBD-LAD.

Para confirmar onde localizam-se no diagrama de fases, as linhas de coexistência e os pontos críticos, foi construído um histograma de densidades durante a simulação. Na Fig.(3.7) ilustra-se o histograma de densidades para diferentes temperaturas e potenciais químicos. Quando o sistema está perto de uma transição de primeira ordem, ou seja, numa região metaestável, o histograma apresenta dois picos e a densidade flutua entre dois valores característicos (Figs.3.7a e 3.7c). Quando a temperatura aproxima-se de seu valor crítico, os picos convergem para um único máximo, surgindo uma fase homogênea (Figs.3.7b e 3.7d). Na figura (3.8) ilustra-se o diagrama de fases potencial químico reduzido em função da temperatura reduzida. Neste diagrama estão presentes os dois pontos críticos, as duas fases líquidas e a fase gasosa.

Através das isóbaras da densidade em função da temperatura nota-se que para pressões intermediárias seu comportamento é invertido em uma dada temperatura. Para pressões baixas a densidade cresce com a temperatura e para pressões mais altas, a partir de um certo ponto, ela decresce. Produz-se assim a linha de máximos na densidade presente na Fig.(3.9). Na Fig.(3.10) mostra-se a temperatura reduzida em função da densidade

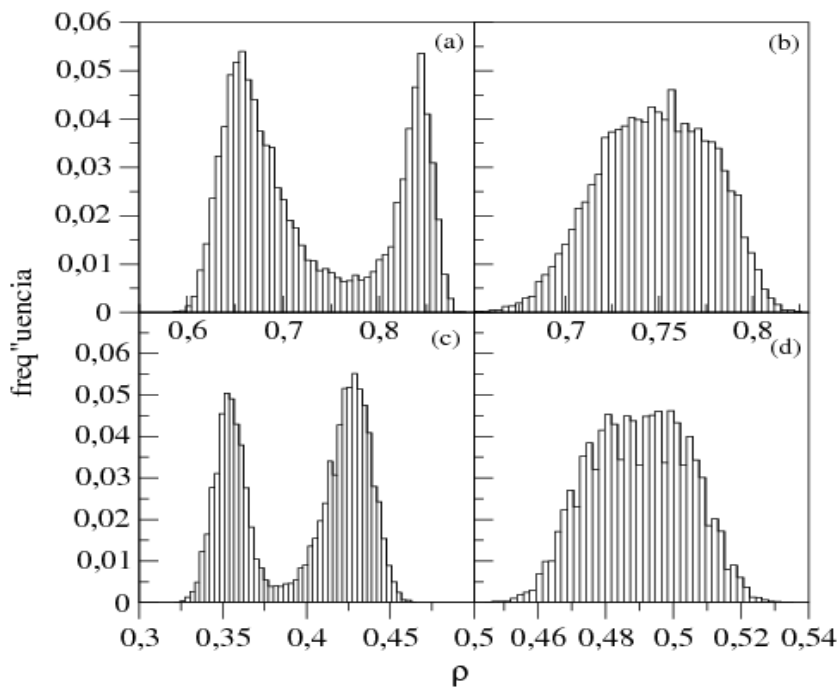


Figura 3.7: Histogramas da densidade total, (a) coexistência entre LAD e LBD a $\bar{T} = 0.8$; (b) fase homogênea perto da transição LAD-LBD, $\bar{T} = 1.0$; (c) coexistência entre LBD e gás a $\bar{T} = 1.2$; (d) fase homogênea perto da transição LBD-gás, $\bar{T} = 1.4$.

com as duas regiões de coexistência, as duas temperaturas críticas e a linha de máximos na densidade.

Foi calculada também a pressão do sistema através de integração numérica da equação de Gibbs Duhem $dp = \rho d\mu$. Na Fig.(3.11) ilustra-se o comportamento das isotermas de pressão em função da densidade. Os platôs evidenciam a presença das transições de primeira ordem entre as fases LAD-LBD e LBD-gás para temperaturas baixas.

O diagrama de fase pressão vs. temperatura é ilustrado na Fig.(3.12). Estão presentes as fases LAD, LBD e gás, assim como as duas linhas de coexistência, os dois pontos críticos e a linha TMD na região da fase LBD. A linha de coexistência entre as fases líquidas apresenta uma leve inclinação positiva, o que indica, segundo a condição de Clayperon, que a fase líquida de baixa densidade é mais entrópica que a de alta densidade. A linha de temperaturas de máximos na densidade tem coeficiente de expansão térmica negativo, $\alpha < 0$, o que não implica em uma inclinação negativa da curva de coexistência entre as duas fases líquidas, como é sugerido na literatura.

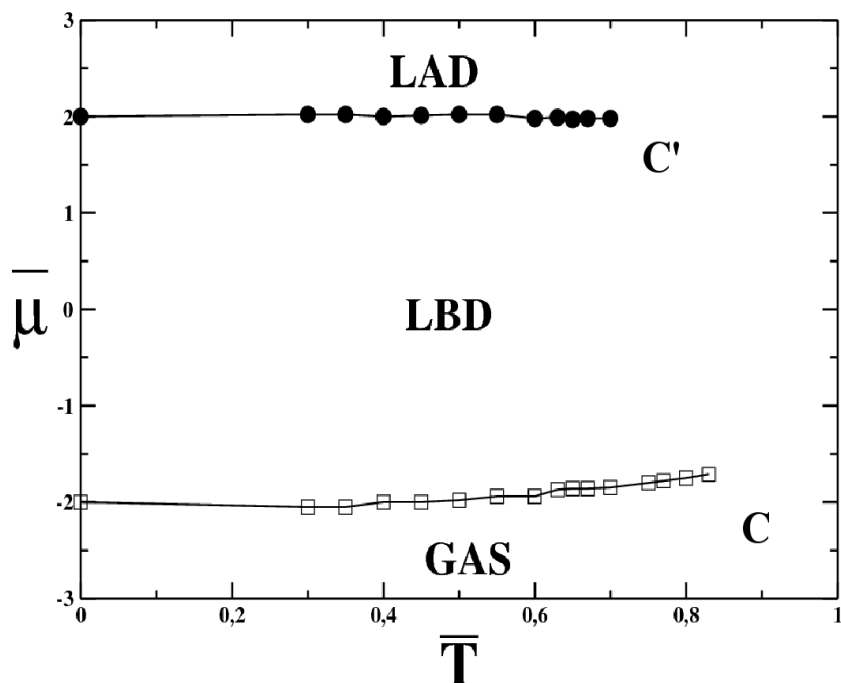


Figura 3.8: Diagrama de fases potencial químico reduzido vs. temperatura reduzida, mostrando as transições de primeira ordem entre GAS-LBD e LAD-LBD que terminam nos pontos críticos C e C'.

3.2 Resumo.

Neste capítulo apresentou-se um modelo de gás de rede associado tridimensional e seus diagramas de fases: potencial químico reduzido vs. temperatura reduzida e pressão reduzida vs. temperatura reduzida. O modelo apresenta duas fases líquidas e uma fase gasosa. As fases são separadas por linhas de coexistência que terminam em dois pontos críticos. A linha de anomalia na densidade (TMD) também está presente.

Com este modelo tridimensional mostrou-se que a dimensionalidade mais elevada, 3D, implica a temperatura crítica entre as duas fases líquidas LBD-LAD, c' , ser menor que a temperatura crítica entre as fases LBD e gás, c , como se espera que ocorra para a água [52]. Este trabalho foi publicado no artigo [63].

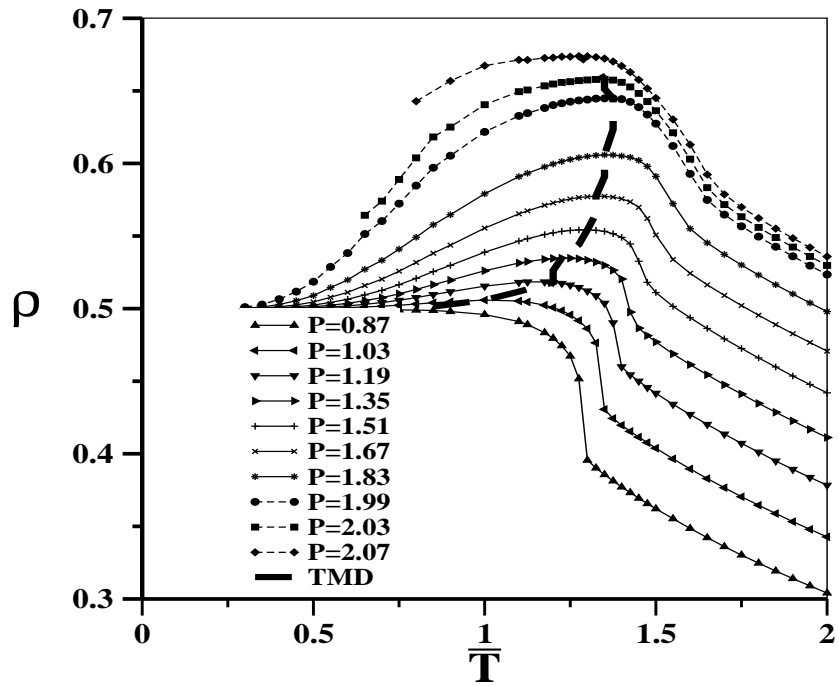


Figura 3.9: Densidade em função da temperatura reduzida para pressões fixas, mostrando os máximos na densidade que localizam a TMD.

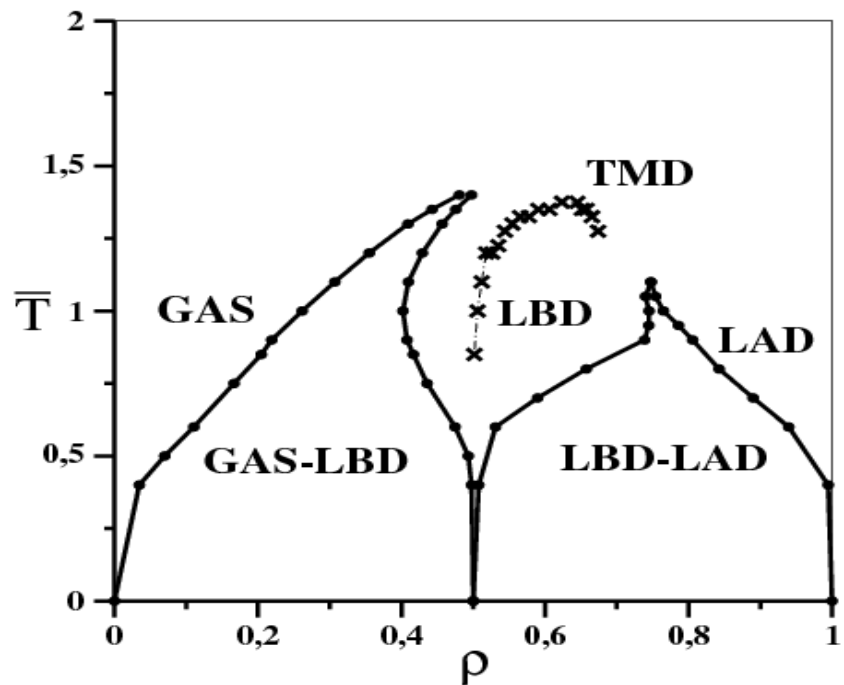


Figura 3.10: Temperatura reduzida em função da densidade, ilustrando as regiões de coexistência, a TMD e as fases Gas, LBD e LAD.

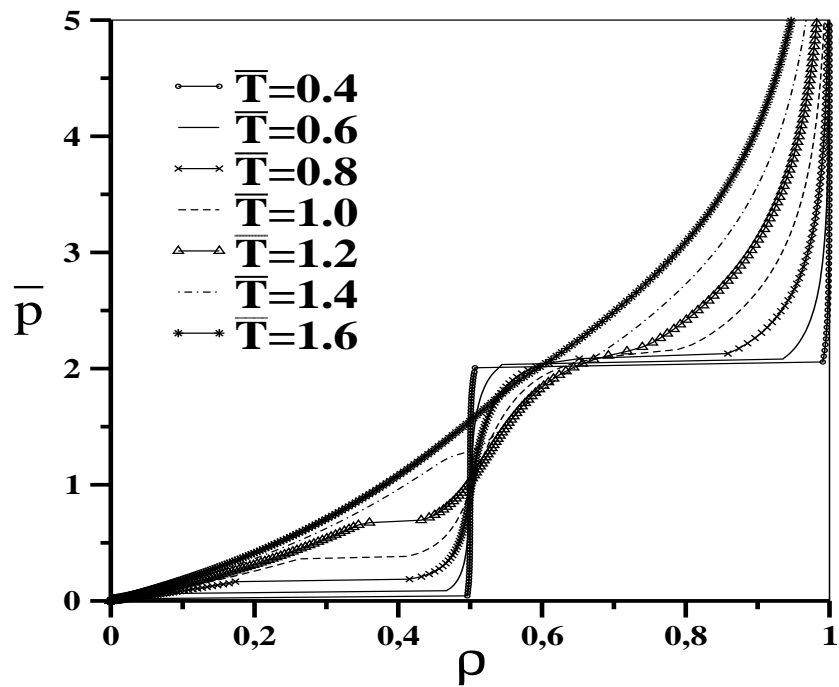


Figura 3.11: Pressão reduzida em função da densidade para T fixas.

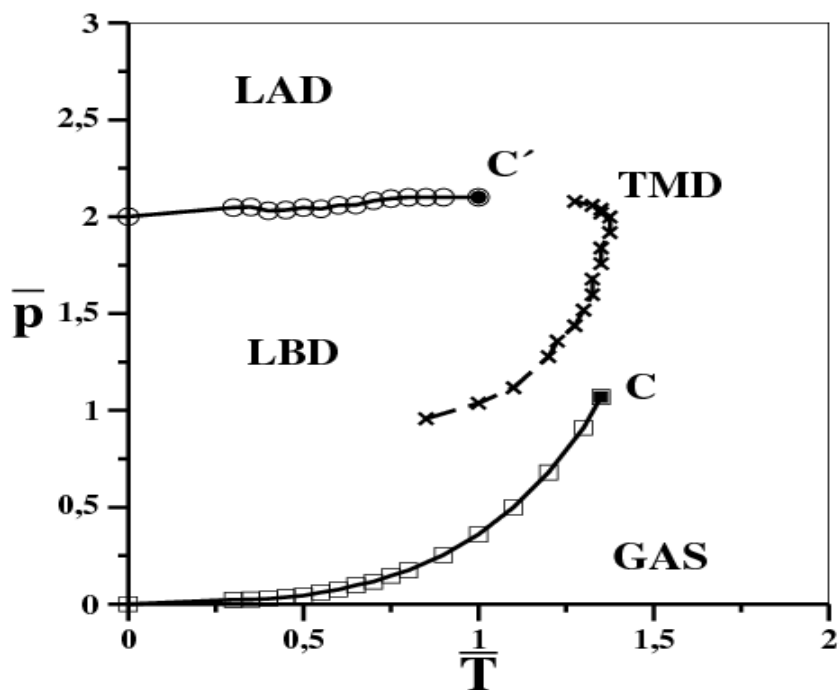


Figura 3.12: Diagrama de fase pressão reduzida em função da temperatura reduzida, mostrando as transições de primeira ordem entre as fases GAS-LBD e LBD-LAD e a TMD.

Capítulo 4

Vidro de Spin de Potts

Neste capítulo investigamos uma segunda questão que está ligada à água somente de uma forma indireta. Vamos procurar estabelecer uma relação entre a existência de uma transição de fase e o aparecimento de uma mudança de comportamento na dinâmica do sistema.

Porque isto está relacionado com a água? Recentemente resultados experimentais [29, 30] mostram que na região de pressão e temperatura onde estaria o segundo ponto crítico da água há uma transição dinâmica fragile-strong. Se for possível mostrar que na região onde existe uma transição de fase sempre há uma transição dinâmica será possível demonstrar que a transição observada experimentalmente é uma prova da existência do segundo ponto crítico para a água.

Para abordar esta questão iremos estudar um modelo que apresenta uma transição termodinâmica, calcular a dinâmica, mostrando a presença de uma transição dinâmica na região onde há uma transição termodinâmica. Para tanto vamos usar o modelo de Potts com frustrações e desordem. A escolha deste modelo foi feita pois ele é amplamente estudado na literatura e possui dois ingredientes que afetam a dinâmica: frustração e desordem.

4.1 Hamiltoniano e as propriedades do modelo.

Considerando uma rede quadrada bidimensional de tamanho $N=L \times L$, com frustração na presença de desordem, descrito pelo seguinte Hamiltoniano:

$$H = -2J \sum_{(i,j)} [\delta_{\sigma_i \sigma_j} (\epsilon_{i,j} S_i S_j + 1) - 2]. \quad (4.1)$$

A cada sítio da rede está associado uma variável de spin de Ising, $S_i = \pm 1$, e uma variável de Potts, $\sigma_i = 1, \dots, s$. O símbolo de Kronecker, δ , assume valor 1 se dois sítios vizinhos estiverem no mesmo estado de variáveis de Potts e zero se não estiverem. A soma é feita sobre todos os primeiros vizinhos, J é a energia de interação entre as partículas e $\epsilon_{i,j} = \pm 1$ o sinal da interação entre as partículas i e j , que é aleatoriamente distribuído na rede [69, 70].

O Hamiltoniano (4.1) caracteriza uma superposição de um modelo ferromagnético de Potts e um modelo de vidro de spin de Ising, que será chamado de vidro de spin de Potts (VSP). Este Hamiltoniano foi amplamente estudado [69, 70] e o diagrama de fases depende do número de estados de Potts, s , presentes no sistema. Este modelo exhibe, para $s > 1$, uma transição de fase termodinâmica em uma temperatura T_p , na mesma classe de universalidade do sistema ferromagnético de Potts. Logo, em $T_p(\epsilon_{ij})$, para $s > 1$, temos a temperatura de transição termodinâmica de Potts. Esta transição pode ser contínua (de segunda ordem) ou de primeira ordem dependendo da dimensionalidade do sistema e do valor de s como ilustra o gráfico Fig.(4.1) [71]. A presença de desordem (via ϵ_{ij} aleatório) leva o sistema a ter a temperatura de transição entre as fases paramagnéticas e ferromagnética em uma temperatura mais baixa que a presente no sistema sem desordem ($\epsilon_{ij} = 1$). Na temperatura $T < T_G = T(\epsilon_{ij})$ o sistema apresenta um comportamento não analítico para a magnetização. Esta não analiticidade decorre da presença de singularidades essenciais na função de partição, também conhecidas como singularidades de Griffiths [72]. Apesar da presença de não analiticidades não há divergência em funções termodinâmicas. Neste sentido em $T < T_G$ não se observa nada experimentalmente. Do ponto de vista teórico as singularidades de Griffiths afetam cálculos aproximados como expansões de altas

e baixas temperaturas e simulações de Monte Carlo. Em $T = T_{SG} < T_P < T_G$ o sistema sofre a transição usual de vidro de spin. A figura (4.2) mostra o diagrama de fases qualitativo para este sistema. Nele estão presentes as transições de fases termodinâmicas: Potts e vidro de spin e a “transição” de Griffiths.

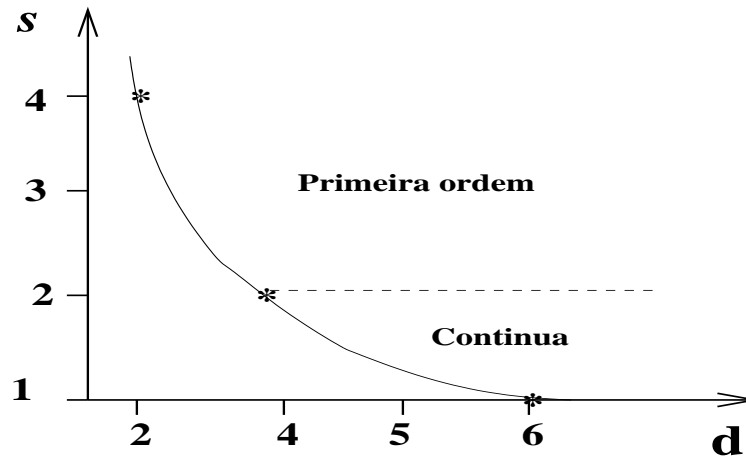


Figura 4.1: Dimensionalidade do sistema em função do estado de Potts.

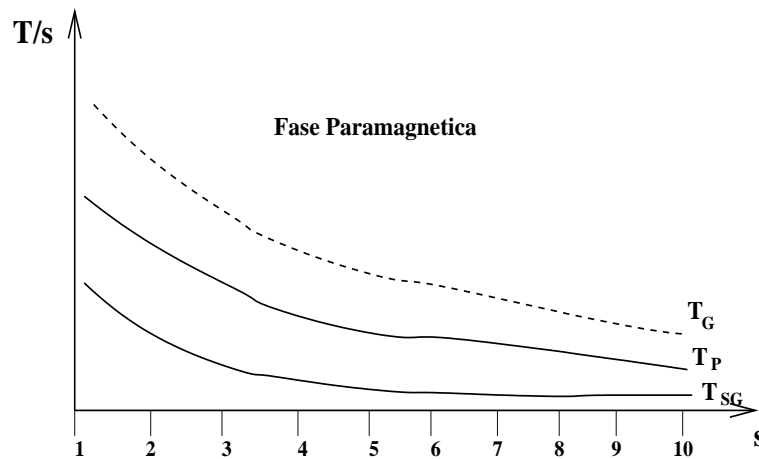


Figura 4.2: Diagrama de fases esquemático qualitativo para o modelo VSP como função de s . As linhas sólidas mostram as transições de fase termodinâmicas.

Dado o diagrama de fases esquemático representado na Fig.(4.2) cabe perguntar: o que acontece na dinâmica deste sistema ao se cruzar a transição de Potts em T_P para o sistema com desordem? Segundo a classificação de Angell [73] os líquidos estão divididos em “strong“ e ”fragile“. Líquidos do tipo “strong“ se caracterizam por uma dinâmica

de tempo de relaxação (ver A) que aumenta com a diminuição da temperatura da forma

$$\tau(T) = \tau_{\infty} \exp[A/k_B T] \quad (4.2)$$

onde τ_{∞} é o tempo de relaxação microscópico característico e A é a energia de ativação para o rearranjo global das partículas.

Líquidos do tipo "fragile" apresentam um comportamento da forma

$$\tau(T) = \tau_{\infty} \exp[B/(T - T_0)] \quad (4.3)$$

Neste capítulo iremos responder a esta pergunta para um ponto específico do diagrama de fases da Fig.(4.2), ou seja, $s=2$.

Para analisar o comportamento da dinâmica do sistema utilizamos simulações Monte Carlo e dinâmica de spin-flip. Esta dinâmica consiste em começar a simulação com uma configuração qualquer, e a partir daí visitar cada sítio da rede. A cada sítio se tenta mudar o valor da variável de spin Ising e calcula-se a energia do sistema. Depois de feito isto ao enésimo sítio, o sistema elege se troca ou não de configuração com uma certa probabilidade, isto ocorre apenas se a energia da nova configuração for menor que a anterior. Através das simulações pode-se encontrar a temperatura crítica, ou de transição como sendo $k_B T_p / J = 2.925 \pm 0.075$, onde k_B é a constante de Boltzmann. A energia como função da temperatura reduzida, $\bar{T} = k_B T / J$, mostra claramente a transição de segunda ordem em $\bar{T} \cong 2.925$. A energia do sistema foi calculada de duas maneiras: uma onde equilibrou-se o sistema a temperaturas finitas e, outra que calcula a energia a partir destas configurações de equilíbrio levando o sistema a temperatura zero. A Fig.(4.3) mostra justamente essas duas linhas da energia assim como a temperatura de transição de Potts (T_P). Para analisar a dinâmica dos tempos de relaxação calculamos via simulação Monte Carlo a função de correlação:

$$C_{\chi_{NL}}(t) \equiv \frac{\chi_{NL}(t) - \chi_{NL}(t = \infty)}{\chi_{NL}(0) - \chi_{NL}(t = \infty)} \quad (4.4)$$

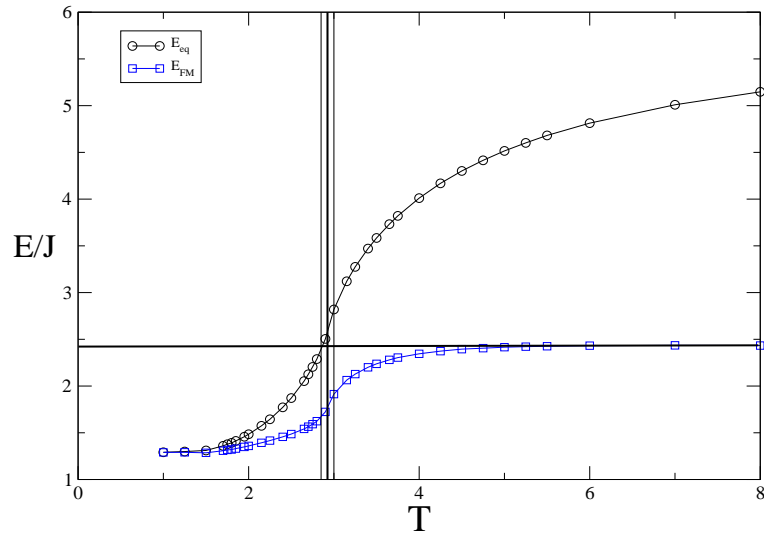


Figura 4.3: Energia média do sistema.

Os círculos indicam a energia no equilíbrio, enquanto que os quadros representam a energia de quando o sistema é levado a $T=0$. As linhas verticais localizam a temperatura crítica e suas barras de erro.

onde χ_{NL} é a susceptibilidade não linear dependente do tempo, dada por:

$$\chi_{NL}(t) = \frac{1}{N} \left\langle \left[\sum_i S_i(t+t_0) S_i(t_0) \right]^2 \right\rangle \quad (4.5)$$

com t_0 sendo o tempo de equilibração do sistema, sendo que $\chi_{NL}(0) = N$. Onde N é o número total de spins e o símbolo $\langle \dots \rangle$ indica a média térmica. Também se contabiliza a média sobre a desordem do sistema. Note que a função de correlação usada para calcular o tempo de relaxação é a dos spins de Ising e não as das variáveis de Potts que são, na verdade, as que se ordenam em T_P . Foi mostrado que neste modelo a dinâmica obtida é a mesma usando s ou σ [74]. A vantagem de usar a função de relaxação associada a s é que o spin S não se ordena e as funções associadas a ele não possuem divergências em T_P . A Fig.(4.4) mostra alguns dados da simulação para a função de correlação no limite de $L \rightarrow \infty$ em função de passos de Monte Carlo, para diferentes temperaturas ($2.00 \leq T \leq 3.50$). Um passo de Monte Carlo significa a tentativa de mudar o estado de cada spin da rede, ao final da visita do n -ésimo spin, conta-se um passo. Neste caso utilizou-se uma rede de tamanho linear $L = 120$.

Para testar a forma da função de correlação $C_{\chi_{NL}}(t)$ da Eq.(4.4), ajustaram-se as

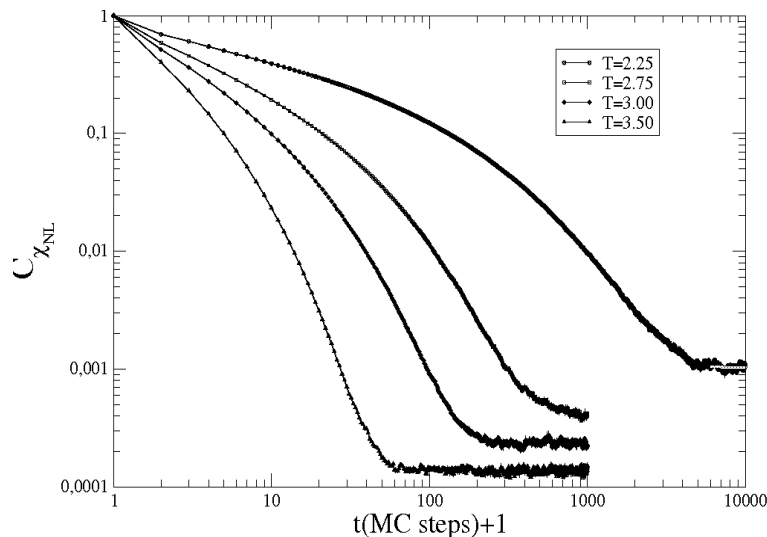


Figura 4.4: Função de correlação para $L \rightarrow \infty$ em função dos passos de Monte Carlo para diferentes temperaturas.

curvas obtidas via simulação para $C_{X_{NL}}(t)$, através da forma sugerida por Ogielski [75], dada pela expressão:

$$C_{X_{NL}}(t) = \tau t^{-x} \exp\left[\left(\frac{t}{y}\right)^\beta\right] \quad (4.6)$$

de onde obtém-se o valor de τ para cada t . Esta é uma boa expressão que ajusta todos os tempos de correlação para todos os tempo e todo intervalo de temperatura. A Fig.(4.5) mostra o logaritmo do parâmetro calculado na equação (4.6) em função do inverso da temperatura. Nesta figura nota-se que existe uma mudança na inclinação da curva do tempo de correlação. Esta mudança caracteriza uma transição entre um comportamento Arrhenius para um outro comportamento Arrhenius, quando o sistema passa pela temperatura de transição de Potts.

Assim observamos uma mudança do comportamento dinâmico da Arrhenius-Arrhenius como diferença nas inclinações o que significa que as duas fases se comportam como "líquidos" strong. Este resultado indica que:

- (a) Ao passar pela transição a dinâmica do sistema se modifica,
- (b) Esta modificação está fortemente relacionada a um líquido fortemente estruturado, que é uma característica dos líquidos do tipo strong.

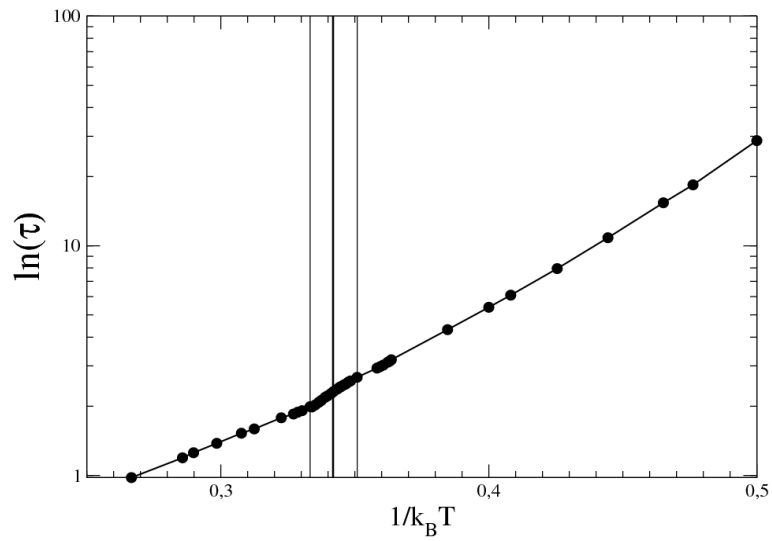


Figura 4.5: Tempo de correlação em função do inverso da temperatura. A linha vertical indica T_P .

4.2 Resumo.

Neste capítulo apresentou-se um modelo de vidro de spin de Potts na rede bidimensional e sua análise via Monte Carlo. O modelo possui uma transição termodinâmica para uma fase do tipo a ferromagnética de Potts. Esta transição é percebida pela dinâmica, ao calcular-se o tempo de relaxação do sistema, representado por uma transição Arrhenius-Arrhenius. Mostramos, portanto, que ao atravessar a transição contínua ocorre uma transição dinâmica que no caso deste sistema (na rede) é fortemente estruturado.

O artigo referente a este trabalho está em fase de redação.

Capítulo 5

Conclusões .

Neste trabalho foram testadas duas hipóteses:

- (a) Modelos com duas escalas de interação apresentam anomalia na densidade (presente na água) e dupla criticalidade associada a ela.
- (b) A existência de uma transição de fase contínua implica mudanças na dinâmica do sistema.

Para analisar a primeira questão foi estudado um modelo de gás de rede associado. Neste modelo as partículas interagem através de um potencial de duas escalas eletivas, uma relacionada à distância de interação das pontes de hidrogênio, r_{pH} , e outra ligada à interação de gás de rede, r_{GR} , onde $r_{GR} < r_{pH}$. A energia relacionada às pontes de hidrogênio $e_{pH} < e_{GR}$ é o que faz com que o sistema forme estruturas abertas a baixos potenciais químicos mas fechadas a altos valores de μ .

O diagrama de fases do modelo GRA original apresenta anomalia na densidade, duas fases líquidas, uma fase de gás e dois pontos críticos [59]. Nesta tese foram analisados três aspectos complementares do modelo original: a influência de distorções nas ligações, o efeito da simetria doador/receptor nas pontes e a influência da dimensionalidade na estrutura do diagrama de fases.

Com este objetivo, apresentaram-se no Capítulo 2 foram apresentadas duas variações do modelo bidimensional. A primeira das variações é dada por um gás de rede

associado na rede triangular com distorções . Neste caso as partículas interagem através de duas formas: uma interação atrativa, do tipo van der Waals e outra repulsiva e direcional que representa a formação de pontes de hidrogênio. Assim, a energia total do sistema é dada por:

$$E = (-v + 2u_1) \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j + u_{i,j} \sigma_i \sigma_j \tau_i^{ij} \tau_j^{ji} (1 - \tau_i^{ij} \tau_j^{ji}) \quad (5.1)$$

onde, $\sigma_i = 0, 1$ representa a ocupação dos sítios e $\tau_i^{ij} = 0, \pm 1$ representa a orientação dos braços. Os braços podem ser doadores, receptores ou inertes. As pontes podem ser próprias, quando os braços inertes são opostos, ou distorcidas, quando estes formam um ângulo de 120° entre si. O parâmetro $u_{ij} = u_1$ representa as pontes próprias e $u_{ij} = u_2$ as pontes distorcidas.

Analisou-se o sistema a temperatura zero e notou-se a presença de duas fases líquidas estáveis nas quais cada molécula ocupada forma quatro pontes de hidrogênio. A potencial químico alto a fase líquida de alta densidade, com densidade $\rho = 1$ e energia total por sítio $e = -3v + 2u_1$, é a mais estável. Baixando o potencial químico ocorre uma transição de fase e a fase líquida de baixa densidade, com $\rho = 3/4$ e $e = -2v$, torna-se a fase mais estável. A potencial químico baixo ocorre outra transição , agora para a fase gás com $\rho = 0$ e $e = 0$.

Simulações de Monte Carlo foram feitas para analisar o modelo a temperaturas finitas. Utilizou-se os parâmetros $u_1 = 1$ e, $u_2 = 0.6$ e $u_2 = 0.8$. Com os dados obteve-se o diagrama de fases do sistema para várias temperaturas e potenciais químicos. O sistema apresenta duas transições de primeira ordem, uma entre duas fases líquidas, de alta e de baixa densidade, e outra entre a fase de baixa densidade e a fase gás. As linhas de coexistência terminam em dois pontos críticos. A Fig.(2.16) ilustra o diagrama de fase potencial químico reduzido vs. temperatura reduzida.

O diagrama de densidade em função da temperatura reduzida a pressão constante foi obtido através da integração dos dados para potencial químico via relação de Gibbs Duhem e está ilustrado na Fig.(2.17). Neste diagrama nota-se o comportamento anô-

malo da densidade, representado pela linha de temperaturas de máximos na densidade (TMD). Também foi calculado o diagrama pressão em função da temperatura mostrado na Fig.(2.18) com a presença das duas linhas de pressões de coexistência entre cada fase e a TMD.

Os resultados mostraram que a inclusão da distorção das pontes de hidrogênio aumenta a entropia do sistema favorecendo a destruição das fases ordenadas, baixando a temperatura crítica. Espera-se que o mesmo ocorra com a água (embora a temperatura crítica da água não tenha sido ainda detectada) ou com os materiais que apresentam duas fases líquidas.

Foi analisada uma outra versão do modelo original onde não se distinguem os braços doadores dos receptores e proíbem-se as distorções de pontes. A finalidade de se analisar este modelo simplificado é a de descobrir a relevância da entropia de distribuição do próton e a influência da degenerescência no sistema. Este estudo é particularmente importante, pois dele é possível concluir se as anisotropias nas ligações desempenham um caráter fundamental na presença da anomalia na densidade e nas duas fases líquidas.

Neste caso o número de estados possíveis é três, muito menor do que a degenerescência da versão com distorções, que é de 54 estados. As análises feitas a temperatura zero revelam a mesma estrutura qualitativa verificada no modelo distorcido. Para temperaturas finitas, através de simulações de Monte Carlo, obteve-se o diagrama de fases potencial químico reduzido vs. temperatura reduzida, ilustrado na Fig.(2.23). Apresenta-se duas fases líquidas separadas por uma linha de transição de primeira ordem e uma fase gasosa.

Integrando os dados obtidos, através da relação de Gibbs Duhem, obteve-se o diagrama de fases pressão reduzida em função da temperatura reduzida. O diagrama é exposto na Fig.(2.24) e possui duas linhas de coexistência, uma entre as fases LAD e LBD, e outra entre a fase LBD e gás. Estas linhas terminam em dois pontos críticos. A linha TMD também está presente no diagrama. Por apresentar menos estados degenerados, a entropia deste modelo é menor. Conseqüentemente as temperaturas críticas são mais elevadas.

Em resumo, observa-se em ambas as versões que o diagrama de fases apresenta uma certa inclinação na linha de coexistência entre as fases líquidas de alta e baixa densidade. Esta inclinação é positiva, o que implica que a fase LBD é mais entrópica que a fase LAD, de acordo com a condição de Clayperon. Da mesma condição sabe-se que a inclinação da linha de coexistência está relacionada com a variação de entropia na transição de fase. Isto implica que a fase líquida de baixa densidade é mais entrópica no modelo GRA distorcido do que no modelo GRA com braços simétricos. Tendo em vista que a linha de transição é menos inclinada para o caso simétrico que para o caso com distorções .

Outro fator associado à alta degenerescência do modelo distorcido é a suavização e quebra da linha de transição , já que neste caso a temperatura dos pontos críticos é mais baixa que a do caso simétrico.

Para estabelecer a relação entre a quebra das pontes de hidrogênio na rede e a presença da anomalia na densidade, analisa-se a figura (2.25a e 2.25b). Obtém-se então que o comportamento anômalo da densidade apenas está presente quando a taxa de quebra da pontes de hidrogênio é suficientemente grande com o aumento da temperatura. Esta propriedade independe da presença de pontes distorcidas ou da distinção entre braços receptores e doadores, o que indica que a quebra de pontes tem maior relevância que a distorção das pontes para o surgimento da anomalia na densidade.

Com a finalidade de esclarecer se a dimensionalidade desempenha um papel fundamental na estrutura do diagrama de fases, no capítulo 3 investiga-se um modelo de gás de rede associado tridimensional em uma rede cúbica de corpo centrado. O modelo segue um potencial de interação de duas escalas, uma atrativa ocupacional e outra repulsiva que representa a formação de pontes. A energia total do sistema é dada por:

$$E = (-v + 2u) \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j + u \sigma_i \sigma_j \tau_i \tau_j. \quad (5.2)$$

Obteve-se o diagrama de fases do sistema a temperatura zero via análise do grande potencial por sítio do sistema. Foram encontradas duas transições de fase de primeira ordem. Uma entre a fase líquida de alta densidade, com densidade $\rho = 1$ e energia por

sítio $e = -4v + 4u$, e a fase líquida de baixa densidade, com densidade $\rho = 1/2$ e energia por sítio $e = -v$ e outra entre a fase LBD e a fase gás que possui $\rho = 0$ e $e = 0$.

Para temperaturas finitas foram feitas simulações de Monte Carlo no ensemble grande canônico para uma rede de tamanho $L=10, 20$ e na ordem de 10^4 passos de Monte Carlo. Da análise dos dados obteve-se o diagrama de fase de potencial químico em função da temperatura, representado pela Fig.(3.8), onde aparece as duas linhas de transição terminadas por dois pontos críticos. Na Fig.(3.10) apresenta-se o diagrama de temperatura reduzida vs. densidade com as duas regiões de coexistência e a linha TMD.

Integrando os dados pela expressão de Gibbs Duhem, obtém-se o diagrama de pressão reduzida em função da temperatura reduzida ilustrado na Fig.(3.12), onde as duas fases líquidas e a fase gasosa estão presentes, assim como a linha de temperaturas de máximos na densidade.

Dessa forma, é possível reproduzir algumas propriedades da água em um modelo bastante simples, mas que contém alguns ingredientes da água real, sem levar em conta toda sua complexidade.

Apesar da ausência de uma transição orientacional entre ordem e desordem, o modelo apresenta coexistência de duas fases líquidas, com inclinação ligeiramente positiva no plano da pressão vs. temperatura, acompanhado por uma linha de máximos na densidade na região da fase de densidade baixa, uma característica esperada para a água real.

Novamente constata-se a inclinação positiva da linha de coexistência entre as fases líquidas mesmo que a curva TMD possua um coeficiente de expansão térmica negativo, $\alpha < 0$. Isto difere da maioria dos estudos feitos para modelos que representam a água que apresentam coexistência entre duas fases líquidas, onde mesmo com $\alpha < 0$ sugerem que a inclinação da linha de transição seja negativa.

A presença da anomalia na densidade e as duas fases líquidas é um reflexo do tipo de potencial utilizado. Neste caso utiliza-se um potencial onde existe uma competição entre uma parte atrativa e outra repulsiva direcional que pode ser interpretado como um potencial de ombro. A transição líquido-líquido é garantida pela parte repulsiva tipo van der Waals.

O mesmo é encontrado para potenciais contínuos mas sem a presença de anomalia na densidade. Contudo ela está presente em vários modelos de rede onde o potencial exibia competição entre duas escalas, propriedade considerada neste modelo. Assim este ingrediente parece ser indispensável para a presença da anomalia na densidade e a presença da interação atrativa no potencial é responsável pela presença de duas fases líquidas e dois pontos críticos.

Os resultados destes trabalhos deram origem a dois artigos: [62] e [63].

No capítulo 4 testamos a segunda hipótese lançada nesta tese, qual seja que a dinâmica de um sistema é afetada por uma transição de segunda ordem. Para tanto calculamos via simulações de Monte Carlo o tempo de relaxação dos spins de um sistema de vidro de spin de Potts. Encontramos que ao atravessar a temperatura de transição de segunda ordem a dinâmica do sistema muda de um tipo de líquido strong para um outro líquido strong.

Apêndice A

Método Monte Carlo

A.1 A Mecânica Estatística

Supondo um sistema que esteja num certo estado de ocupação chamado α , dependendo da temperatura e do potencial químico, ele pode passar para uma outra configuração de ocupação que chama-se ν . Passado algum tempo de observação define-se a taxa de transição de um certo estado α para um outro ν , tomada independente do tempo, como:

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

Define-se a probabilidade com que o sistema passa do estado α para um outro ν por:

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

onde ω_{α} é a probabilidade do sistema estar num estado α em um certo instante de tempo e obedece a condição:

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

A variação temporal da probabilidade do sistema estar no estado α , é dada pela diferença entre a taxa de transição de um estado ν para um estado α vezes a probabilidade do sistema estar no estado ν e a taxa de transição de α para ν vezes a probabilidade de estar no estado α , ou seja:

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

conhecida como *equação mestra*.

O equilíbrio térmico ocorre quando a probabilidade de encontrar um certo sistema em um estado α se torna independente do tempo, ou seja,

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

o que geralmente ocorre para tempo muito grande. Pode-se então definir, a partir de ω_α , a probabilidade de ocupação no equilíbrio, dada por:

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

Um sistema que está em contato com um reservatório térmico a uma temperatura T , e com um reservatório de partículas, a um potencial químico μ , deve ser estudado no ensemble grande canônico onde a probabilidade de ocupação no equilíbrio é dada por:

$$p_\alpha = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(E_\alpha - \mu \mathcal{N}_\alpha)} \quad (\text{A.7})$$

onde E_α é a energia interna, $\beta = 1/k_B T$ sendo k_B a constante de Boltzmann. Na Eq.(A.7) μ é o potencial químico e \mathcal{N}_α é o número de partículas no estado α . A função de grande partição Ξ é a constante de normalização dada por:

$$\Xi = \sum_\alpha e^{-\beta(E_\alpha - \mu \mathcal{N}_\alpha)}. \quad (\text{A.8})$$

No equilíbrio, o valor esperado de uma grandeza A é:

$$\langle A \rangle = \sum_{\alpha} p_{\alpha} A_{\alpha}, \quad (\text{A.9})$$

ou seja,

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_{\alpha} A_{\alpha} e^{-\beta(E_{\alpha} - \mu N_{\alpha})}}{\sum_{\alpha} e^{-\beta(E_{\alpha} - \mu N_{\alpha})}}. \quad (\text{A.10})$$

A.2 A Simulação

O método de *Monte Carlo* tem por finalidade calcular o valor dos observáveis termodinâmicos. Em Mecânica Estatística, este cálculo requer obter o valor da equação (A.9), o que implica somar sobre todos estados α do sistema. Isto não é viável computacionalmente pelo tempo que levaria estabelecendo a energia de cada uma das configurações. Uma forma mais simples de realizar este cálculo seria calculando o valor médio indicado na Eq.(A.10) usando somente as configurações mais prováveis. O método de *Monte Carlo* tem, também, como finalidade encontrar os estados mais prováveis.

Como encontrar as configurações mais prováveis? Usa-se a seguinte estratégia. Seleciona-se vários estados ao acaso, um determinado estado α será aceito para formar o conjunto de estados com uma probabilidade p_{α} . Repete-se o processo de sorteio e aceitação até que se complete o conjunto de estados relacionados com M elementos. Deste procedimento decorre que a probabilidade de encontrar o sistema numa configuração $\alpha_i (i = 1, \dots, M)$, é dada pela regra de Bayes. [76]

$$\Gamma_{\alpha_i} = \frac{\eta_{\alpha_i}^{-1} e^{-\beta(E_{\alpha_i} - \mu N_{\alpha_i})}}{\sum_{i=1}^M \eta_{\alpha_i}^{-1} e^{-\beta(E_{\alpha_i} - \mu N_{\alpha_i})}} \quad (\text{A.11})$$

que obedece à regra de conservação

$$\sum_{\alpha_i} \Gamma_{\alpha_i} = 1. \quad (\text{A.12})$$

Descobre-se, então, a média das medidas de A pelo valor médio, que é a soma tomada sobre todos os M estados selecionados com uma probabilidade de se encontrar o sistema numa das configurações α_i , dada pela equação Eq.(A.11), logo:

$$A_M = \frac{\sum_{i=1}^M A_{\alpha_i} \eta_{\alpha_i}^{-1} e^{-\beta(E_{\alpha_i} - \mu N_{\alpha_i})}}{\sum_{i=1}^M \eta_{\alpha_i}^{-1} e^{-\beta(E_{\alpha_i} - \mu N_{\alpha_i})}}. \quad (\text{A.13})$$

Como saber quais os estados são realmente relevantes e devem fazer parte do grupo de M medidas? Como a probabilidade de aceitar um estado p_α deve ser construída para não desprezar um estado importante e aceitar um outro que não contribua significativamente para os valores de A ? Como o Monte Carlo deve imitar a natureza, escolhe-se os estados que extremizem a energia grande potencial do sistema. Isto ocorre se:

$$\eta_{\alpha_i} = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(E_{\alpha_i} - \mu N_{\alpha_i})}. \quad (\text{A.14})$$

Neste caso teremos a equação Eq.(A.13) igual à forma

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

que é uma estimativa do valor de A no equilíbrio térmico pelo método de *Monte Carlo*.

Agora se define como realizar o sorteio e o aceite dos estados. Que processo estatístico deve-se usar? Processos Markovianos definem a passagem do sistema em um estado α para um outro ν , através de uma probabilidade $P(\alpha \rightarrow \nu)$, tal que:

- (a) $P(\alpha \rightarrow \nu)$ é invariante no tempo;
- (b) $P(\alpha \rightarrow \nu)$ depende apenas dos estados α e ν , sem considerar outros estados passados;
- (c) $P(\alpha \rightarrow \nu)$ é normalizada, ou seja,

$$\sum_{\nu} P(\alpha \rightarrow \nu) = 1; \quad (\text{A.16})$$

(d) $P(\alpha \rightarrow \alpha) \neq 1$, ou seja, a probabilidade do sistema continuar no estado α não é a unidade.

Repetindo os processos markovianos várias vezes teremos uma cadeia markoviana de estados. A característica fundamental da cadeia Markoviana e a razão dela ser usada nos processos MC é que ela permite, partindo de um estado α , chegar a um estado ν qualquer, simplesmente aplicando o processo probabilístico repetidas vezes.

Mais uma condição é necessária, a do balanço detalhado, que diz como serão as probabilidades $P(\alpha \rightarrow \nu)$ e as condições que devem satisfazer para que a cadeia markoviana satisfaça a distribuição proposta pela equação Eq.(A.7).

Através da equação mestra é possível calcular a probabilidade de encontrar o sistema no estado ν no tempo $(t + 1)$, considerando que o tempo seja medido discretamente, como ocorre nas simulações. Então, considerando a eq. (A.4) em sua forma discreta, obtemos:

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

Sendo $R(\alpha \rightarrow \nu)$ e $R(\nu \rightarrow \alpha)$ as taxas de transição entre os estados α e ν , obtêm-se:

$$\begin{aligned} \omega_\nu(t + 1) &= \sum_{\alpha} R(\alpha \rightarrow \nu)\omega_\alpha(t) - \sum_{\alpha} R(\nu \rightarrow \alpha)\omega_\nu(t) + \omega_\nu(t) & (A.17) \\ \omega_\nu(t + 1) &= \sum_{\alpha} R(\alpha \rightarrow \nu)\omega_\alpha(t) - \sum_{\alpha} R(\nu \rightarrow \alpha)\omega_\nu(t) + \sum_{\alpha} P(\alpha \rightarrow \nu)\omega_\nu(t), \end{aligned}$$

onde é utilizada a equação Eq.(A.16). Se os processos de transição forem Markovianos obedecendo as regras (a)-(d), as taxas de transição $R(\alpha \rightarrow \nu)$ serão idênticas às probabilidades $P(\alpha \rightarrow \nu)$, ou seja

$$\begin{aligned} R(\alpha \rightarrow \nu) &= P(\alpha \rightarrow \nu) \\ R(\nu \rightarrow \alpha) &= P(\nu \rightarrow \alpha). \end{aligned} \quad (A.18)$$

Neste caso, a equação Eq.(A.17) fica da forma:

$$\omega_\nu(t+1) = \sum_{\alpha} P(\alpha \rightarrow \nu) \omega_\alpha(t). \quad (\text{A.19})$$

É possível escrever esta última expressão na forma matricial, com ω_ν um dos elementos do vetor de probabilidade de encontrar o sistema em um dado estado:

$$\mathbf{w}(t+1) = \mathbf{P} \cdot \mathbf{w}(t). \quad (\text{A.20})$$

No limite termodinâmico o produto de matrizes apresenta a forma

$$\mathbf{w}(\infty) = \mathbf{P} \cdot \mathbf{w}(\infty) \quad (\text{A.21})$$

que, usando a equação Eq.(A.6), pode ser escrita em termos da probabilidade de ocupação no equilíbrio, ou seja,

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

Esta equação é solução da equação Eq.(A.19) quando $t \rightarrow \infty$. No entanto é possível que o processo como o descrito acima recaia em um equilíbrio dinâmico que alterne entre vários estados. Note que iterando o processo markoviano várias vezes, obtêm-se

$$\begin{aligned} \mathbf{w}(t+n) &= \underbrace{P \cdot P \cdot P \cdot \dots \cdot P}_{n \text{ vezes}} \cdot \mathbf{w}(t) \\ \mathbf{w}(t+n) &= \mathbf{P}^n \cdot \mathbf{w}(t) \end{aligned} \quad (\text{A.23})$$

que, no limite termodinâmico, resulta na expressão

$$\mathbf{w}(\infty) = \mathbf{P}^n \cdot \mathbf{w}(\infty), \quad (\text{A.24})$$

que não define um estado específico, mas um ciclo limite de ordem n . Ao escolher as probabilidades de transição segundo a regra da equação Eq.(A.22) é garantido que a cadeia de processos markovianos terá uma distribuição de probabilidades p_α mas poderá

igualmente ter ciclos limites. Para garantir a unicidade da distribuição de probabilidades, deve-se impor uma condição que inviabilize o ciclo sem alterar as propriedades (a)-(d) do processo markoviano. Isto é obtido através da condição:

$$p_\alpha P(\alpha \rightarrow \nu) = p_\nu P(\nu \rightarrow \alpha), \quad (\text{A.25})$$

ao invés de somente a Eq.(A.22).

Note que se somar sobre ν os dois lados da igualdade Eq.(A.25) e se usar a Eq.(A.16) obtemos a equação Eq.(A.21). Neste sentido a condição Eq.(A.25) obedece à equação mestra e aos princípios (a)-(d) exigidos pelo processo Markoviano para produzir a função de distribuição desejada.

Substituindo a equação Eq.(A.7) na equação Eq.(A.25), chega-se numa relação entre as probabilidades de transição e a distribuição de probabilidades dos estados dada por:

$$\frac{P(\alpha \rightarrow \nu)}{P(\nu \rightarrow \alpha)} = \frac{p_\nu}{p_\alpha} = e^{-\beta[(E_\nu - \mu N_\nu) - (E_\alpha - \mu N_\alpha)]}. \quad (\text{A.26})$$

Esta relação determina as regras de sorteio e aceitação do método Monte Carlo.

Neste trabalho utiliza-se o *algoritmo de Metropolis* que procura otimizar as taxas de transição para que a cadeia Markoviana seja gerada o mais rápido possível. Isso ocorre se tomar a maior taxa de transição entre $P(\alpha \rightarrow \nu)$ e $P(\nu \rightarrow \alpha)$ igual a 1 e ajustando a outra usando a equação Eq.(A.26). Deste modo, obtêm-se que a probabilidade de transição de um estado α para um estado ν é dada por:

$$P(\alpha \rightarrow \nu) = \begin{cases} e^{-\beta \Delta \mathcal{H}} & \text{se } \mathcal{H}_\nu - \mathcal{H}_\alpha > 0 \\ 1 & \text{se } \mathcal{H}_\nu - \mathcal{H}_\alpha < 0 \end{cases} \quad (\text{A.27})$$

onde $\mathcal{H}_\nu = \mathcal{E}_\nu - \mu N_\nu$ e onde $\Delta \mathcal{H} = \mathcal{H}_\nu - \mathcal{H}_\alpha$. Esta equação mostra quais devem ser as taxas de transição entre os estados para que se tenha um conjunto com os estados mais relevantes para o problema apresentado, gerados por um processo markoviano e que satisfazem a distribuição de probabilidades dada pela equação Eq.(A.7). Os estados devem ser

selecionados, para o cálculo das medidas Eq.(A.15) apenas depois que o sistema esteja equilibrado, ou seja, quando a equação Eq.(A.5) for satisfeita.

A equação Eq.(A.27) considera que quanto menor a energia de um sistema físico, maior é a sua estabilidade, pois ela sempre aceita transições para estados com energia menor que a anterior. Quando a variação de energia é positiva, existe uma probabilidade $e^{-\beta\Delta\mathcal{H}}$ dessa transição ser aceita. Esta probabilidade não nula inclui no problema as flutuações térmicas. Note que a probabilidade aumenta com a temperatura do sistema, já que as moléculas ficam mais agitadas e tendem a não passar para o estado de menor energia.

A.3 Equilibração e tempo de relaxação

Nesta seção iremos aplicar o algoritmo de Metropolis para o modelo de gás de rede associado introduzido no capítulo 2. A partir do hamiltoniano proposto anteriormente pela equação Eq.(A.28), dado por

$$E = \sum_{\langle i,j \rangle} \{(-v + 2u)\sigma_i\sigma_j + 2u\sigma_i\sigma_j\tau_i^{ij}\tau_j^{ji}(1 - \tau_i^{ij}\tau_j^{ji})\}, \quad (\text{A.28})$$

construiremos um diagrama de fases usando o método de MC. Como no capítulo 2. , aqui também representamos cada sítio da rede como σ_1 , podendo estar ocupado (1) ou desocupado (0). Na simulação a rede é representada por uma matriz $L \times L$ e seus elementos são os σ_i 's e condições de contorno periódicas. A seguir detalhamos o algoritmo usado para calcular a densidade, energia e calor específico. Através destas quantidades iremos obter o diagrama de fases.

Basicamente o programa possui três passos principais: para uma temperatura e potencial químico fixos, encontrar o estado de equilíbrio do sistema, armazenar as grandezas físicas e descorrelacionar as medidas. A seguir veremos como cada um desses passos funciona.

Antes de mais nada, o sistema deve ser inicializado, ou seja, deve ser gerada uma

configuração inicial, α , a partir da qual o processo markoviano deve produzir os demais estados. Além disso, o programa deve conter também uma subrotina para gerar as cadeias markovianas a partir do estado α . Utilizamos, por simplicidade um processo seqüencial que funciona da seguinte forma:

- com o sistema na configuração α escolhe-se o sítio (1, 1) e se inverte seu estado, ou seja, se $\sigma = 1$, tomamos $\sigma = 0$ e vice-versa, se o sítio estiver vazio deve-se sortear uma configuração de braços dentre as 18 possíveis;
- calculamos, então as energias do sítio antes e depois da inversão;
- tendo obtido $\Delta\mathcal{H}$, aplica-se a regra de transição dada pela equação Eq.(A.27) da seguinte forma: testamos se a inversão de estado será ou não aceita. Se $\Delta\mathcal{H} < 0$, a transição para o novo estado é aceita com probabilidade 1, porém se $\Delta\mathcal{H} > 0$, é gerado um número aleatório entre 0 e 1 e então aplicamos a condição dada pela Eq.(A.27). Se o número aleatório for menor que $e^{(-\beta\Delta\mathcal{H})}$ o sítio permanece modificado, caso contrário volta ao estado inicial.

Terminada esta etapa, repetiremos o mesmo processo para todos os sítios da rede. Depois de percorrida toda a rede, guardamos o valor dos observáveis e repetimos o procedimento até que o sistema se equilibre, ou seja, até quando a taxa de probabilidade de transição for zero.

Na equação Eq.(A.4), vemos que existe uma compensação entre as taxas de entrada e saída do sistema em um certo estado α , que faz a grandeza medida aumentar ou diminuir seu valor até que $d\omega_\alpha/dt = 0$, estabilizando e oscilando em torno de um valor médio. Na simulação este processo de equilibração pode ser visualizado através da evolução temporal dos observáveis energia e densidade. Podemos ver o processo de equilibração do sistema nas figuras (A.1) e (A.2) onde ilustramos a densidade e a energia do gás de rede associado original respectivamente, em função dos passos de Monte Carlo para a rede 10×10 , a uma temperatura de $\bar{T} = 0.45$ e potencial químico $\bar{\mu} = 1$.

O processo seqüencial de visitação dos sítios bem como o gerador de números aleatórios induz uma correlação nas M configurações se as mesmas forem obtidas de forma

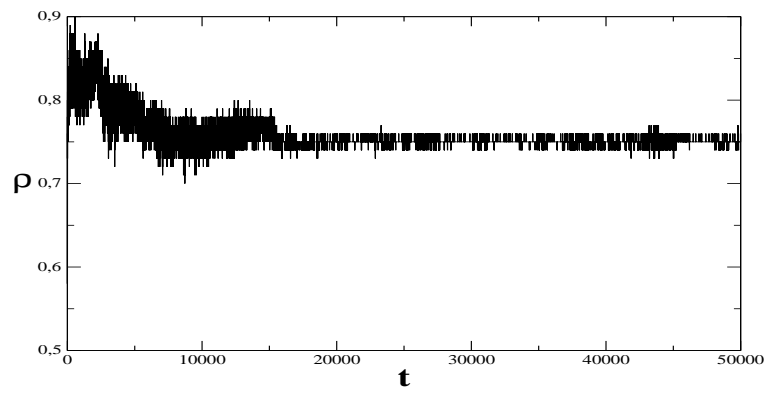


Figura A.1: Densidade da rede 10x10
 Com um potencial químico $\bar{\mu} = 1$ e a uma temperatura $\bar{T} = 0.45$ próxima a transição de fase a rede 10x10 equilibra após $t = 10000$ passos MC.

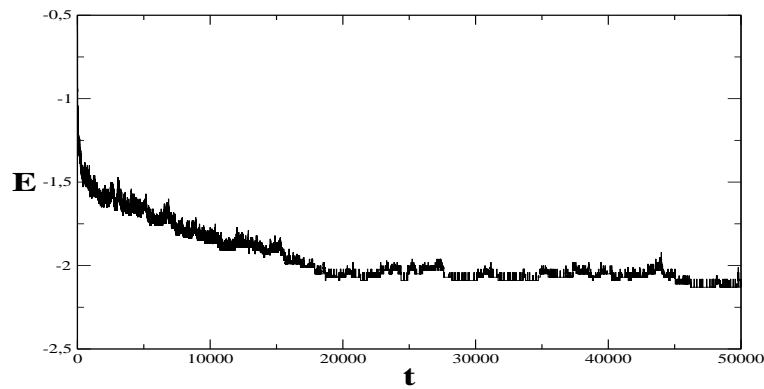


Figura A.2: Energia da rede 10x10
 Com um potencial químico $\bar{\mu} = 1$ e a uma temperatura $\bar{T} = 0.45$ próxima a transição de fase a rede 10x10 equilibra após $t = 10000$ passos MC.

seqüencial. Para que as medidas sejam independentes, entre um estado e outro devemos descorrelacionar o sistema, que é então nosso último passo.

Para que uma medida esteja descorrelacionada da medida anterior, devemos considerar o tempo de correlação τ , que é o tempo mínimo para que isso aconteça. Seu cálculo é feito através da função de autocorrelação da densidade normalizada pelo seu valor em $t = 0$, em função do tempo, dada por:

$$\chi(t) = \frac{1}{t_{m\acute{a}x} - t} \sum_{t'=0}^{t_{m\acute{a}x}-t} \rho(t')\rho(t'+t) - \left[\frac{1}{t_{m\acute{a}x} - t} \sum_{t'=0}^{t_{m\acute{a}x}-t} \rho(t') \right] \left[\frac{1}{t_{m\acute{a}x} - t} \sum_{t'=0}^{t_{m\acute{a}x}-t} \rho(t'+t) \right]. \quad (\text{A.29})$$

O tempo de correlaçaõ é o tempo que a funçaõ de autocorrelaçaõ chega ao valor de $1/e$ do seu valor inicial. Para garantir que as medidas foram descorrelacionadas costuma-se usar um intervalo entre duas medidas contabilizadas igual a 2τ , garantindo que a funçaõ de autocorrelaçaõ caia realmente a um valor muito pequeno. O tempo de relaxaçaõ da dinâmica é calculado da mesma forma.

Referências Bibliográficas

- [1] CHAPLIN, M. *Water structure and behavior*. Disponível em: <<http://www.lsbu.ac.uk/water>>. Acesso em: 15 Fev. 2008.
- [2] DEBENEDETTI, P. G. *Metastable liquids*. Princeton: Princeton University Press, 1996.
- [3] NETZ, P. A.; STARR, F. W.; STANLEY, H. E.; BARBOSA, M. C. Static and dynamic properties of stretched water. *J. Chem. Phys.*, Melville, v. 115, n. 1, p. 344-348, July 2001.
- [4] STANLEY, H. E.; BARBOSA, M. C.; MOSSA, S.; NETZ, P. A.; SCIORINO, F.; STARR, F. W.; YAMANDA, M. Statistical physics and liquid water at negative pressures. *Physica A*, Amsterdam, v. 315, p. 281-289, Nov. 2002.
- [5] NETZ, P. A.; STARR, F. W.; BARBOSA, M. C.; STANLEY, H. E. Relation between structural and dynamical anomalies in supercooled water. *Physica A*, Amsterdam, v. 314, p. 470-476, Nov. 2002.
- [6] NETZ, P. A.; STARR, F. W.; BARBOSA, M. C.; STANLEY, H. E. Translational and rotational diffusion in stretched water. *J. Molec. Liquids*, Paris, v. 101, p. 159-168, Set. 2002.
- [7] ANGEL, C. A.; FINCH, E. D.; BACH, P. Spin-echo diffusion coefficients of water to 2380 bar and -20°C. *J. Chem. Phys.*, Melville, v. 65, p. 3063, Out. 1976.

- [8] STANLEY, H. E. Liquid water: a very complex fluid. *Pramāna*, Bangalore, v. 53, n. 1, p. 53-83, July 1999.
- [9] PRIELMEIER, F. X.; LANG, E. W.; SPEEDY, R. J.; LÜDEMANN H.-D. Diffusion in supercooled water to 300 MPa. *Phys. Rev. Lett.*, v.59, p.1128, Set. 1987.
- [10] PRIELMEIER, F. X.; LANG, E. W.; SPEEDY, R. J.; LÜDEMANN H.-D.; BUNSENGES B. *Phys. Chem.*, v.92, p. 1111, 1988.
- [11] SADR-LAHIJANY, M. R.; SCALA A.; BULDYREV, S. V.; STANLEY, H. E. *Phys. Rev. Lett.*, v. 81, p. 4895, 1998.
- [12] SCALA A.; STARR, F. W.; LA NAVE, E.; STANLEY, H. E.; SCIOR-TINO, F.; *Phys. Rev. E*, v. 62, p. 8016, 2000.
- [13] ANGELL, C. A. in *Water: A Comprehensive Treatise*, edited by F. Franks Plenum Press, New York, v. 7, p. 1, 1980
- [14] SPEEDY, R. J. Thermodynamic properties of supercooled water at 1 atm. *J. Phys. Chem.* v. 91, p.3354, 1987.
- [15] SPEEDY, R. J. Limiting forms of the thermodynamic divergences at the conjectured stability limits in superheated and supercooled water. *J. Phys. Chem.* v. 86, p.3002, 1982.
- [16] ANGELL, C. A. Supercooled water in *Water: A Comprehensive Treatise*, edited by F. Franks Plenum Press, New York, 1982
- [17] BELLISSENT-FUNEL, M. C.; BOSIO, L. A neutron scattering study of liquids D₂O under pressure and at various temperatures. *J. Chem. Phys.*, V. 102, p. 3727-3735, 1995.
- [18] SPEEDY, R. J. Relationship between structural order and the anomalies of liquid water. *J. Chem. Phys.* v. 86, p.982, 1982.

- [19] MISHIMA, O. Reversible first-order transition between two H_2O amorphs at 0.2 GPa and 135K. *J. Chem. Phys.*, v. 100, p. 5910-5912, 1994.
- [20] POOLE, P. H.; SCIORTINO, F.; ESSMANN, U.; STANLEY, H. E. Phase behavior of metastable water. *Nature*, London, v. 360, p. 324-328, 1992.
- [21] ROBERTS, C. J.; PANAGITOPOULOS, A. S.; DEBENEDETTI, P. G. Liquid-Liquid Immiscibility in Pure Fluids: Polyamorphism in Simulations of a Network-Forming Fluid. *Phys. Rev. Lett.*, v. 77, p. 4386-4389, 1996.
- [22] BELLISSENT-FUNEL, M. C. Is there a liquid-liquid phase transition in supercooled water? *Europhys. Lett*, V. 42, p. 161-166, 1998.
- [23] MISHIMA, O.; STANLEY, H. E. Decompression in ice IV and the liquid-liquid transition in water. *Nature*, London, v. 392, p. 164-168, 1998.
- [24] TANAKA, H. Phase behavior of supercooled water: reconciling a critical point of amorphous ices with spinodal instability. *J. Chem. Phys.*, v. 105, p. 5099-5111, 1996
- [25] SCALA, A.; STARR, F. W.; LA NAVE, E.; STANLEY, H. E.; SCIORTINO, F. Free energy surface of supercooled water. *Phys. Rev. E*, v. 62, p. 8016-8020, 2000.
- [26] 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. 6144-6154, 1996.
- [27] REBELO, L. P. N.; DEBENEDETTI, P. G.; SASTRY, S. Singularity-free interpretation of the thermodynamics of supercooled water. II. Thermal and volumetric behavior. *J. Chem. Phys.*, v. 109, p. 626-633, 1998.

- [28] STANLEY, H. E.; TEIXEIRA, J. Interpretation of the unusual behavior of H₂O and D₂O at low temperatures: Tests of a percolation model. *J. Chem. Phys.*, v. 73, p. 3404-3422, 1980.
- [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. *PNAS*, v. 102, p. 16558, Nov, 2005.
- [31] ROBINSON, G. W.; ZHU, S. -B.; SINGH, S.; EVANS, M. W. Water in biology, chemistry and physics experimental overviews and computational methodologies. Singapore: *World Scientific*, 1996.
- [32] KUSALIK, P. G.; SVISHCHEV, I. M. The spartial struture in liquid water, *Science*, v. 265, p. 1219-1221, 1994
- [33] BERENDSEN, H. J. C.; GRIGERA, J. R.; STRAATSMA, T. P. The missing term in effective pair potentials. *J. Phys. Chem.*, v. 91, n.24, p. 6269-6271, Nov. 1987.
- [34] 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.*, Melville, v. 112, p. 8910-8922, May 2000.
- [35] FRANZESE, G.; MALESCIO, G.; SKIBINSKY, A.; BULDYREV, S. V.; STANLEY, H. E. Generic mechanism for generating a liquid-liquid phase transition. *Nature*, London, v. 409, p. 692-695, Feb. 2001.
- [36] SASTRY, S.; SCIORTINO, F.; STANLEY, H. E. *J. Chem. Phys.*, v. 98, p. 9863, 1993.

- [37] FRANZESE, G.; STANLEY, H. E. *J. Phys. Cond. Mat.*, v. 14, p. 2201, 2002.
- [38] FRANZESE, G.; STANLEY, H. E. *Physica A*, v. 314, 508 (2002).
- [39] FRANZESE, G.; MARQUES, M. I.; STANLEY, H. E. *Phys. Rev. E* 67, 011103 (2003).
- [40] GLOSLI, J. N., REE, F. H. *Phys. Rev. Lett.* 82, 4659 (1999).
- [41] TANAKA, H. A self-consistent phase diagram for supercooled water. *Nature*, London, v. 380, p. 328, 1996.
- [42] MISHIMA, O. *Phys. Rev. Lett.* 85, 334 (2000); MISHIMA, O. SUZUKI, Y. *Nature* (London) 419, 599 (2002).
- [43] SCIORTINO, F.; LA NAVE, E.; TARTAGLIA, P. *Phys. Rev. Lett.* 91, 155701 (2003).
- [44] MONACO, G. *Phys. Rev. Lett.* 90, 255701 (2003).
- [45] SAIKA-VOIVOD, I. *Phys. Rev. E* 63, 011202, (2001)
- [46] SAIKA-VOIVOD, I. *Nature* (London) 412, 514 (2001).
- [47] ANGELL, C. A. *J. Non-Cryst. Solids* **207**, 463 (1996)
- [48] POOLE, P. H. *Nature* (London) 412, 514 (2001).
- [49] SASTRY, S. *Nat. Mater.* 2, 739 (2003).
- [50] BRAZHKIN, V. V. et al., in *New Kinds of Phase Transitions: Transformations in Disordered Substances*, NATO Advanced Research Workshop, Volga River, Vol II/81 edited by V. Brazhkin, S. V. Buldyrev, V. Ryzhov, and H. E. Stanley (Kluwer, Dordrecht, 2002).
- [51] BRAZHKIN, V. V. *Rev. High Pressure Sci. Technol.* 7, 347 (1998).

- [52] ROBERTS, C. J.; DEBENEDETTI, P. G. *J. Chem. Phys.*, v. 105, p. 658, 1996.
- [53] PRETTI, M.; BUZANO, C. *J. Chem. Phys.*, v. 121, p.11856, 2004.
- [54] HU, C.-K. *J. Phys. A: Math. Gen.*, v. 16, L321, 1983.
- [55] ATTARD, P. *Physica A*, v. 233, p. 742, 1996.
- [56] NADLER, W.; KRAUSCHE, T. *Phys. Rev. A*, v. 44, p. R7888, 1991.
- [57] HENRIQUES, V.; GUISONI, N. *Braz. J. Phys.*, v. 30, p. 736, 2000.
- [58] LIEB, E.H. *Phys. Rev. Lett.*, v. 18, p. 692, 1967.
- [59] HENRIQUES, V.; BARBOSA, M. C. *Phys. Rev. E*, v. 71, 2005.
- [60] HENRIQUES, V.; GUISONI, N.; BARBOSA, M. A.; THIELO, M.; BARBOSA, M. C. *Molecular Physics*, v. 103, p. 3001, 2005.
- [61] EISENBERG, D.; KAUZMANN, W. *The Structure and Properties of Water*. Clarendon, 1969
- [62] BALLADARES, A. L.; HENRIQUES, V.; BARBOSA, M. C. *Journal of Phys.: Condensed Matter*, v. 19, p. 116105, 2007.
- [63] GIRARDI, M.; BALLADARES, A. L.; HENRIQUES, V.; BARBOSA, M. C. *Journal of Chem. Phys.*, v. 126, p. 064503, 2007.
- [64] BALLADARES, A. L.; BARBOSA, M. C. Density Anomaly in Core-Softened Lattice Gas. *J. Phys: Cond. Matter*, v. 16, p. 8811, 2004.
- [65] OLIVEIRA, A. B.; BARBOSA, M. C. Density anomaly in a competing interactions lattice gas model. *J. Phys: Cond. Matter*, v. 17, p. 399, 2005.
- [66] POOLE, P.H.; SCIORTINO, F.; ESSMANN, U.; STANLEY H. E. *Phys. Rev. E*, v.48, p. 3799, 1993

- [67] SCIORTINO, F.; POOLE, P.H.; ESSMANN, U.; STANLEY, H.E. *Ibid*, v. 55, p. 727, 1997.
- [68] HARRINGTON, S.; ZHANG, R.; POOLE, P.H.; SCIORTINO, F.; STANLEY, H. E. *Phys. Rev. Lett.*, v. 78, p.2409, 1997.
- [69] FRANZESE, G.; CONIGLIO, A. Precursor phenomena in frustrated systems. *Physical Review E*, v. 59, p. 6409, 1999.
- [70] FRANZESE, G; CONIGLIO, A Phase transitions in the Potts spin-glass model *Phys Rev. E*, v. 58, p.2753-2759, 1998
- [71] WU, F. Y. The Potts Model. *Rev. Mod. Phys*, v. 54, p. 235, 1982
- [72] GRIFFITHS, R. B. *Phys. Rev. Lett.*, v. 23, n. 17, 1969
- [73] ANGELL, C. A. *J. Phys. Chem.*, v. 12, p. 6463, 2000.
- [74] FRANZESE, G. *Fractals*, v. 11, p. 129, 2003.
- [75] A. T. Ogielski, *Phys. Rev. B* 32, 7384, 1985.
- [76] GUERREIRO, J. *Apontamentos de probabilidade*. Disponível em <<http://www.explicacoes.com/estatistica/apontamentos>>. Acesso em: 25 fev.2008