

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

**Anomalias Termodinâmicas, Dinâmicas e Estruturais em Modelos
Contínuos de Duas Escalas para a Água**

Alan Barros de Oliveira

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

Porto Alegre, Janeiro de 2008

À Michele, meu tudo.

Agradecimentos

Antes de tudo, obrigado a “chefã”, Marcia Barbosa, pela orientação, pelas idéias e pelo invejável *feeling* no que tange a Física. Espero que eu tenha aprendido alguma coisa...

Obrigado aos meus colegas da sala M208, pela boa convivência e troca de experiências constantes. Aprendi muito com vocês.

Um agradecimento especial aos colegas do IF-UFRGS, e amigos verdadeiros, Samuel e João, que trouxeram o Nordeste para um pouco mais perto. Inclusive, agradeço ao João pela cuscuzeira.

Aos aternos amigos Raimundo e Angelo que, de uma maneira ou de outra, fizeram parte da minha formação, como cientista e como ser humano, muito obrigado. Hoje, tenho inveja de Angelo, pois ele tem um emprego, e de Raimundo, porque ele acabou de ser papai...

Abrigado aos meus pais – e saibam todos que eu nunca poderei agradecer devidamente – por nunca terem me dado o peixe, mas me ensinado a pescar.

Obrigado a Vanessa, a melhor irmã do mundo. Uma mão amiga a quem eu sempre posso recorrer.

Agradeço a Deus – sim, a Deus – por ter me dado Michele, minha esposa e a melhor pessoa para ter ao lado quando se é obrigado a enfrentar o mundo – esse barco cheio de loucos e degenerados.

Para refletir...

"EU NASCI PELADO, CARECA E BANGUELO. O QUE VIER É LUCRO."

– Ditado popular

Sumário

1	Introdução	2
2	Modelo I – potencial contínuo de ombro repulsivo	17
2.1	O modelo	17
2.2	Anomalias dinâmica e termodinâmica	19
2.2.1	Equações integrais	19
2.2.2	Dinâmica molecular	25
2.3	Anomalias estruturais	29
2.3.1	Parâmetro de ordem translacional	30
2.3.2	Parâmetro de ordem orientacional	31
2.3.3	Resultados das simulações	32
3	Modelo II – potencial contínuo de ombro repulsivo e poço atrativo	41
3.1	Modelo	42
3.2	Detalhes das simulações	42
3.3	Resultados e discussão	44
3.3.1	Os dois pontos críticos	44
3.3.2	Anomalia na densidade	45
3.3.3	Anomalia na difusão	48
3.3.4	Anomalia estrutural	48
3.3.5	Hierarquia das anomalias e o mapa de ordem	49
3.3.6	A Linha de Widom	50

3.3.7 Entropia de excesso e anomalias	52
4 Conexão entre estrutura e anomalias	56
4.1 Comportamento não usual da $g(r)$	57
4.2 Nossa teoria	59
5 Conclusões e Perspectivas	65
A Solução numérica iterativa	70
Referências Bibliográficas	72

Resumo

Neste trabalho estudamos dois modelos diferentes quanto a presença de anomalias típicas da água. As anomalias em questão são três: anomalia na densidade, que é a expansão do sistema sob resfriamento; anomalia na difusão, quando as partículas do sistema ganham mobilidade sob compressão; e anomalia estrutural, que é a diminuição da organização (estrutura) do líquido quando submetido a compressões ou, equivalentemente, a aumentos de densidade.

Os modelos estudados foram o Modelo I, que refere-se a um sistema de partículas idênticas e esféricas, interagindo através de um potencial isotrópico contínuo que possui um ombro repulsivo, e o Modelo II. Os modelos Modelo I e Modelo II diferem apenas quanto ao potencial interpartícula, onde o potencial de interação no Modelo II, além do ombro repulsivo contínuo, possui também uma parte atrativa no potencial.

Encontramos várias semelhanças entre os resultados obtidos para a água – tanto em experimentos quanto em simulações – e os resultados obtidos para os modelos estudados nesta tese. No caso do modelo de ombro contínuo sem atração entre as partículas – o Modelo I – foram encontradas as anomalias na densidade, na difusão e estrutural. A hierarquia das anomalias, que é a disposição das regiões onde surgem as anomalias no diagrama de fases do sistema, do Modelo I é idêntica aos resultados obtidos com modelos de simulação para a água, como o SPC/E e o TIP5P, e concordam com os dados experimentais. Para o sistema com potencial de ombro contínuo repulsivo e parte atrativa – Modelo II – as mesmas anomalias presentes no Modelo I foram encontradas aqui. Ainda, a hierarquia das anomalias mostrou-se ser a mesma encontrada para a água. Com a inclusão de atração entre partículas obtivemos uma transição líquido-gás e uma transição líquido-líquido para o Modelo II, o que não acontece no Modelo I.

O Modelo II foi estudado sob a luz da entropia de excesso, através de uma teoria desenvolvida recentemente, onde se busca conectar a termodinâmica do sistema, por meio da entropia de excesso, com a sua estrutura, por meio da função distribuição radial.

Por fim, um estudo detalhado do comportamento da função distribuição radial – ou de pares – é feito e, por meio da entropia de excesso, propomos uma teoria que permite prever a existência ou não da presença de anomalias em um sistema isotrópico, mesmo analisando regiões onde este se comporta de maneira não-anômala.

Abstract

In this work we study two different models focusing waterlike anomalies. The interesting anomalies are three: density anomaly, when system expands upon cooling; diffusion anomaly, when particles of the system diffuse faster upon compression; and structural anomaly, when system becomes less organized upon compression – or equivalently upon increasing density.

The models studied are Modelo I, that is a system of identical spherical particles interacting through an isotropic continuous potential having a repulsive shoulder, and Modelo II. The only difference between Modelo I and Modelo II is the interparticle potential. The potential of Modelo II has a continuous repulsive shoulder plus an attractive part – absent in Modelo I.

Were found several similarities between the results for water – experiments and simulations – and the ones obtained for the models studied in this thesis. In the case of a repulsive shoulder with no attractive part – Modelo I – were found density, diffusion, and structural anomalies. Besides, the hierarchy of anomalies, i.e., the order in which the region of anomalies are organized in the phase-diagram, is identical to the one obtained with simulation models for water, such as SPC/E and TIP5P. The experimental data support these findings. For the system with a repulsive shoulder and attractive part potential – Modelo II – the same anomalies present in Modelo I are present here. The hierarchy of anomalies for the Modelo II is the same as for Modelo I – and obviously the same as for water. Because of the attractive part in the interparticle potential a liquid-gas and liquid-liquid transitions were found, absent in Modelo I.

Next, Modelo II is studied upon the framework of excess entropy throughout a recent theory in which the thermodynamic of the system – by means of excess entropy – is connected to its structure through the pair distribution function.

Finally, a detailed study of the behaviour of the pair distribution function is made. Here we propose an excess entropy-based theory which allow one to predict the appearance or not of anomalies in a system eventhought the system is analized in a region in which no anomaly is present.

Capítulo 1

Introdução

A água é a substância mais importante para a vida: ela resfria, transporta, estabiliza, reage, lubrifica e dilui os sistemas biológicos. Apesar disto, muitas das suas características ainda não estão bem compreendidas. Enquanto a maioria dos líquidos se contraem sob resfriamento, a água expande abaixo de $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ a pressão ambiente [1]. Para outras pressões, este fenômeno ocorre para outros valores de temperaturas. Este comportamento é conhecido como a anomalia na densidade da água (veja a Fig. 1.1). Uma consequência notável da anomalia na densidade é o fato do gelo flutuar em água, possibilitando a preservação da vida no interior de lagos e rios quando, na superfície, a temperatura está abaixo do ponto de congelamento.

Mas como explicar este fenômeno? Cada molécula de água forma pontes de hidrogênio com quatro moléculas vizinhas, formando uma estrutura tetraédrica com distâncias e ângulos bem definidos. Sob baixíssimas temperaturas, a água forma uma espécie de rede, com cada molécula tendo exatamente quatro vizinhos (veja a Fig. 1.2). Aquecendo o sistema algumas pontes se quebram, permitindo que o número de primeiros vizinhos aumente. Simultaneamente, a rigidez da estrutura tetraédrica diminui, permitindo que as moléculas se aproximem, aumentando a densidade com o aumento de temperatura (Fig. 1.3).

A anomalia na densidade não é um privilégio apenas da água. Experimentos para o Te [3], Ga, Bi [4], S [5,6], e $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{85}$ [7] e simulações para a sílica [8–11], silício [12], e BeF_2 [8] mostram que estes materiais também apresentam anomalia na densidade.

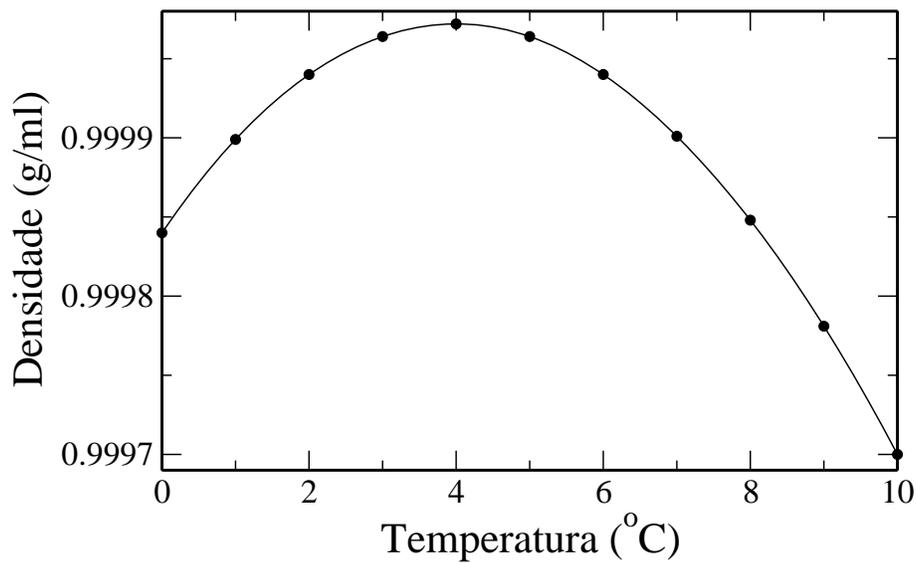


Figura 1.1: Dados experimentais da densidade da água [2]. Vemos que abaixo de $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ a densidade diminui sob resfriamento – fato incomum para líquidos normais. A pressão aqui é de 1 atm.

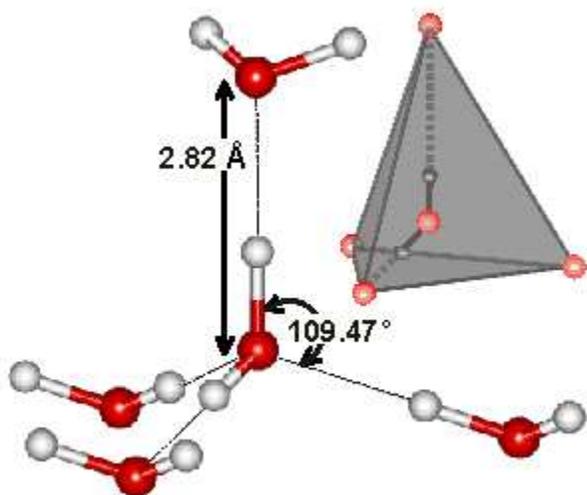


Figura 1.2: Sob baixas temperaturas as moléculas de água se arranjam sob a configuração de uma rede tetraédrica, onde cada molécula possui 4 vizinhos [13].

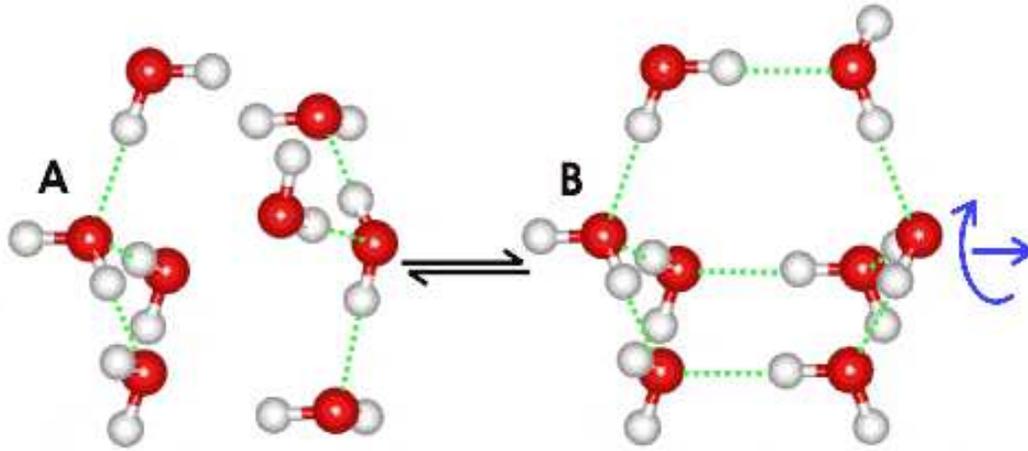


Figura 1.3: Figura mostrando arranjos entre moléculas de água. As bolas maiores representam os oxigênios e as outras, os hidrogênios [13]. Dependendo da temperatura, a água pode formar arranjos mais densos (A) ou menos densos (B), onde as pontes de hidrogênio (linhas tracejadas) desempenham papel fundamental na estabilidade destas configurações. Veja o texto para mais detalhes.

A anomalia na densidade não é a única anomalia presente na água. A literatura cataloga atualmente 63 anomalias para este fluido [13]. Por exemplo, a compressibilidade isotérmica da água possui um mínimo em $46.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ à pressão atmosférica (veja a Fig. 1.4), sendo que para líquidos normais é esperado um comportamento monotônico da compressibilidade em relação à temperatura, decrescendo quando o sistema é resfriado [13]. O calor específico à pressão constante da água também é um exemplo de quantidade termodinâmica cujo comportamento não segue o usual para líquidos comuns. Este possui um mínimo em $36\text{ }^{\circ}\text{C}$ à pressão de 1 atm, quando o esperado seria o mesmo comportamento qualitativo observado para a compressibilidade [13] (veja a Fig. 1.5).

Mais uma vez, a água não está sozinha. Simulações para a sílica mostram que a sua compressibilidade isotérmica e calor específico à pressão constante também apresentam mínimos, similar ao comportamento encontrado para a água [14–16].

Não apenas quantidades termodinâmicas, como a compressibilidade e o calor específico, se comportam de maneira anômala na água. Por exemplo: A difusão da maioria dos líquidos decresce com o aumento da pressão. A água líquida, contudo, tem um comportamento oposto em uma larga região do diagrama de pressão *versus* temperatura [17–30]. A Fig. 1.6 mostra os

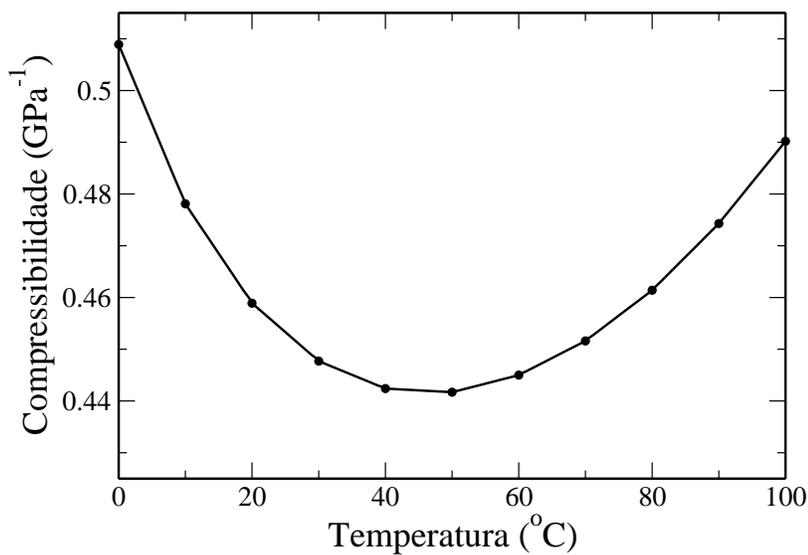


Figura 1.4: Dados experimentais para a compressibilidade a temperatura fixa da água à pressão ambiente [2]. Líquidos normais apresentam um comportamento monotônico, decrescendo com a temperatura. A água, no entanto, possui um mínimo em 46.5°C .

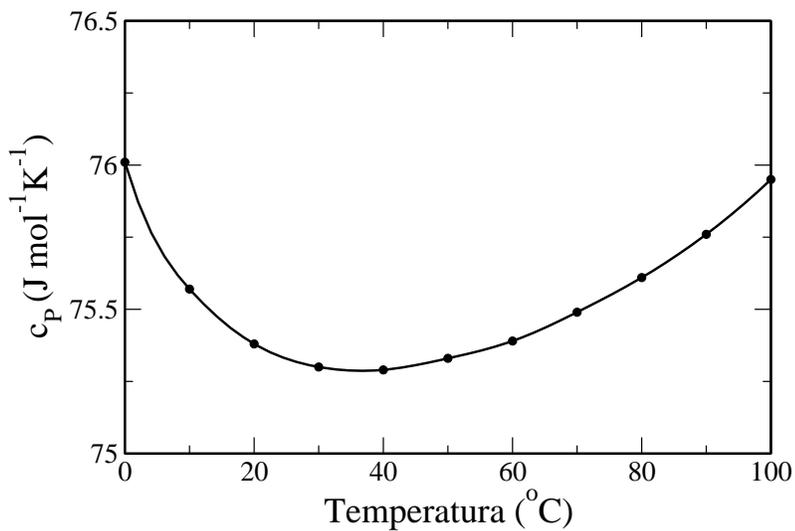


Figura 1.5: Dados experimentais para o calor específico sob pressão constante da água à pressão ambiente [2]. Vemos que, ao contrário do que se espera para líquidos normais, há um mínimo nesta quantidade, localizado em $T = 36^{\circ}\text{C}$.

dados experimentais para o coeficiente de difusão da água como função da pressão, obtidos por Angell *et al.* [30]. Esta figura mostra claramente um máximo na difusão para pontos (T', P') , significando que para pressões $P < P'$, onde $T = T'$, as moléculas de água difundem com mais dificuldade do que em P' , contrariamente ao que se espera para a maioria dos fluidos. Simulações computacionais do modelo SPC/E¹ [31] para água apontam não apenas um máximo, mas também um mínimo na difusão da água [26, 27] (veja a Fig. 1.7(esquerda)). Um recente estudo com simulações do modelo computacional TIP5P [32] mostra igualmente um máximo e um mínimo na difusão da água [33]. Um aumento na pressão perturba a estrutura pela inclusão de moléculas intersticiais que compartilham uma ponte de hidrogênio com outra molécula. Como resultado, a ponte é enfraquecida e a molécula é livre para se mover. A ponte compartilhada se quebra e a molécula, por meio de uma pequena rotação, se conecta com outra molécula, possibilitando a difusão translacional [17].

Além da água, outros líquidos apresentam este mesmo tipo de anomalia dinâmica. Simulações do modelo computacional BKS² [34] para a sílica mostraram resultados similares aos discutidos acima, no que se refere ao coeficiente de difusão deste material, apresentando um máximo e um mínimo na curva $D(\rho)$ para alguns valores de temperatura [9, 10, 35] (Fig. 1.7(direita)). Também foi detectada anomalia na difusão do silício através de simulações de primeiros princípios. Um máximo em $D(P)$ para $T = 1100K$ e $P \approx 8GPa$ foi detectado para este material. Ainda, a difusão mostrou-se decrescente com o aumento da pressão para $T = 1500K$ no intervalo de pressões de 0 à 20 GPa [36].

Como vimos, a água não é um caso isolado. Existem outros exemplos de substâncias, como a sílica e o silício [8, 10, 36], que exibem anomalias dinâmica e termodinâmica. Infelizmente uma teoria fechada, que dê a relação entre a forma do potencial efetivo entre as partículas e a presença de anomalias, ainda está faltando.

Com o objetivo de tentar explicar a presença de anomalias na água foi proposto que estas anomalias estão relacionadas com um segundo ponto crítico localizado entre duas fases líquidas: uma líquida de baixa densidade e outra líquida de alta densidade [37–40]. Estas fases estariam

¹Do inglês, *simple point charge/extended*.

²Van Beest-Kramer-Van Santen

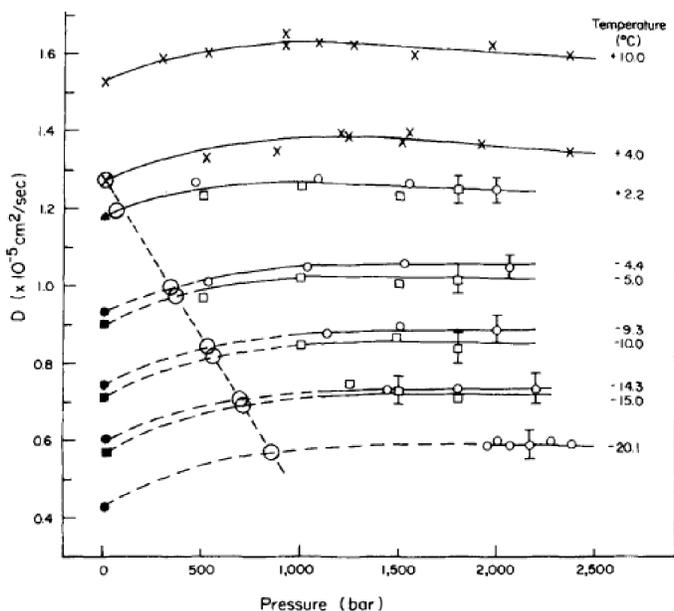


Figura 1.6: Coeficiente de difusão da água como função da pressão obtido experimentalmente por Angell *et al.* [30]. Aqui vemos que, para uma dada pressão e temperatura, a difusão possui um máximo, ao contrário do que se observa em líquidos normais. Veja o texto para mais detalhes.

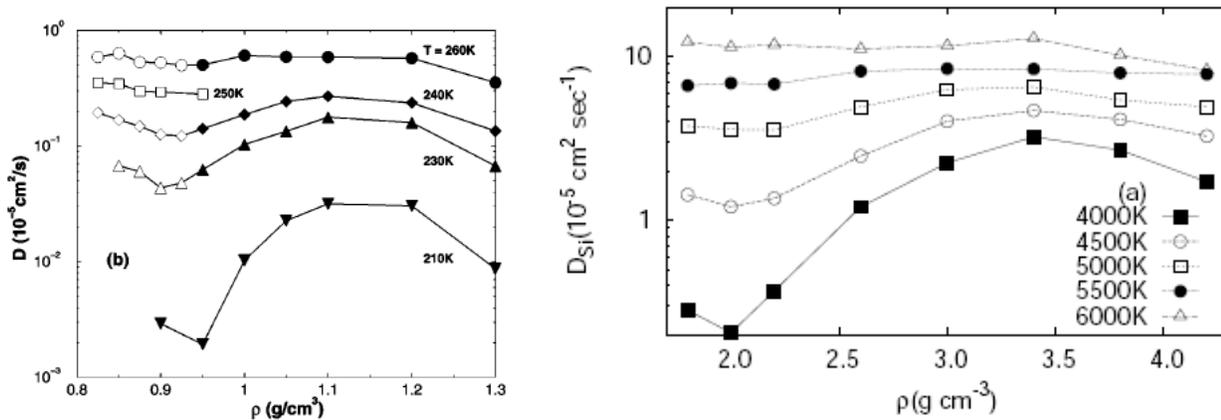


Figura 1.7: Coeficiente de difusão para o modelo computacional SPC/E da água (esquerda), obtido por Netz *et al.* [27], e para o modelo computacional BKS da sílica (direita), obtido por Sharma e Chakravarty [9], como função da densidade. Além do máximo local documentado experimentalmente para a água [30] (veja a Fig. 1.6), as simulações mostram a existência de um mínimo para o coeficiente de difusão no modelo da água. Os resultados de simulação para a sílica são muito parecidos com os da água, como pode ser visto desta figura.

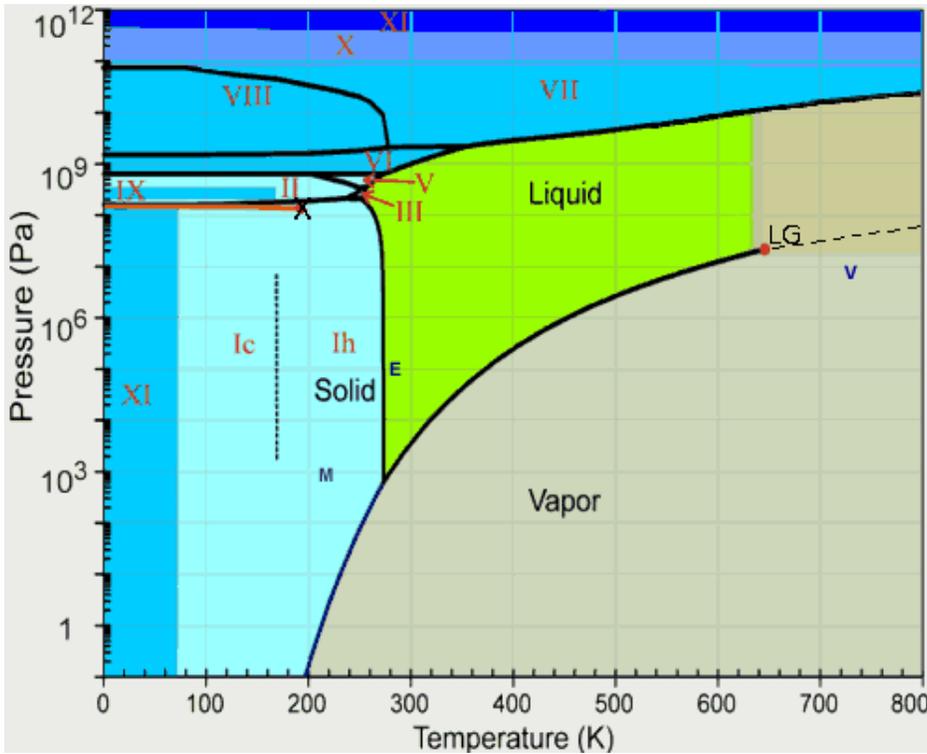


Figura 1.8: Diagrama de fases da água [13]. As linhas pretas indicam coexistência de fases. A linha entre as fases líquida e gasosa termina em um ponto crítico, marcado como LG diagrama. Simulações indicam a possibilidade de um segundo ponto crítico para a água, entre duas fases líquidas, uma de alta e outra de baixa densidade [37–40]. Este ponto estaria no final de uma linha de coexistência entre duas fases líquidas, de alta e baixa densidade, em uma região metaestável, dentro da fase sólida (× no diagrama). Não existe comprovação experimental para esta hipótese. As letras E, V e M indicam as condições normais de temperatura e pressão na Terra (do inglês, *Earth*), Vênus e Marte, respectivamente. As letras em romano diferem as várias configurações cristalinas possíveis para a água.

localizadas em uma região super-resfriada, além da linha de nucleação homogênea, não sendo possível, assim, medi-las experimentalmente (Fig. 1.8).

É razoável, também, pensar que a estrutura da água líquida e suas anomalias estão intimamente relacionadas. O estabelecimento de uma relação entre a estrutura e os comportamentos dinâmico e termodinâmico da água é um passo importante para o conhecimento dos mecanismos que geram suas anomalias. Neste ponto, uma questão surge: como pode-se definir (medir) estrutura em líquidos? Errington e Debenedetti [26] propuseram dois parâmetros muito simples: um parâmetro de ordem translacional, t , que mede a tendência de pares de moléculas em adotar separações preferenciais, e um parâmetro de ordem orientacional, q , quantificando a extensão com que uma molécula e seus quatro primeiros vizinhos assumem uma conformação tetragonal. Para

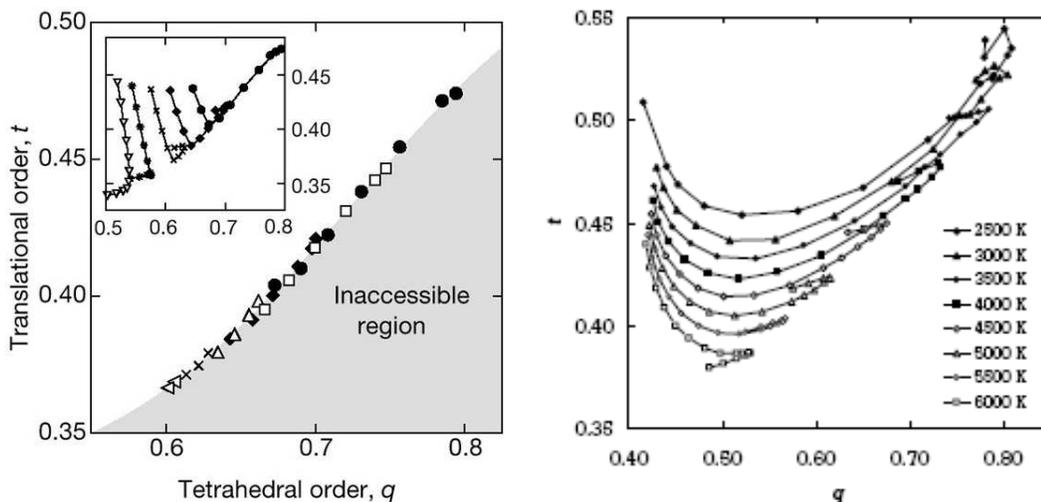


Figura 1.9: Mapa de ordem do modelo computacional SPC/E para a água (esquerda), obtido por Errington e Debenedetti [26], e para o modelo computacional BKS da sílica (direita), obtido por Shell *et al.* [10]. Na região onde ocorre a anomalia estrutural, os parâmetros t e q colapsam e formam uma linha no mapa de ordem da água, enquanto que para a sílica isto não acontece. Fora da região de anomalias, as linhas no diagrama $t - q$ da água assemelham-se as da sílica, e jazem em uma região bidimensional. Veja o texto para mais detalhes.

outras configurações cristalinas, pode-se usar o parâmetro de ordem orientacional proposto por Steinhardt *et al.* [41], Q_6 , que depende do número de primeiros vizinhos tomados em conta para cada molécula. Para um sistema completamente descorrelacionado (gás ideal), ambos t e q devem ser zero e Q_6 deve ser igual à 1 sobre a raiz quadrada do números de vizinhos. Para um cristal, t , q e Q_6 devem ser grandes. Torquato *et al.* [42] introduziram um método sistemático para estudar a ordem estrutural em líquidos, mapeando os parâmetros t e q em um plano t - q . Eles referem-se a esse plano como um mapa de ordem do sistema. Errington e Debenedetti usaram o mapa de ordem para investigar a ordem estrutural no modelo computacional SPC/E para a água [26], enquanto que Yan *et al.* [33] usaram os diagramas $t - q$ e $t - Q_6$ para estudar o mapa de ordem do modelo computacional TIP5P da água para a primeira e segunda camadas de moléculas,³ respectivamente. Por sua vez, Shell *et al.* [10] aplicaram o diagrama $t - q$ para investigar a ordem estrutural do modelo computacional BKS para a sílica (veja Fig. 1.9).

Para líquidos normais, t e q crescem sob compressão, uma vez que o sistema tende a tornar-se mais estruturado. Contudo, simulações para a sílica e para a água mostram que tanto t quanto q

³Queremos dizer *first shell* e *second shell*, do inglês.

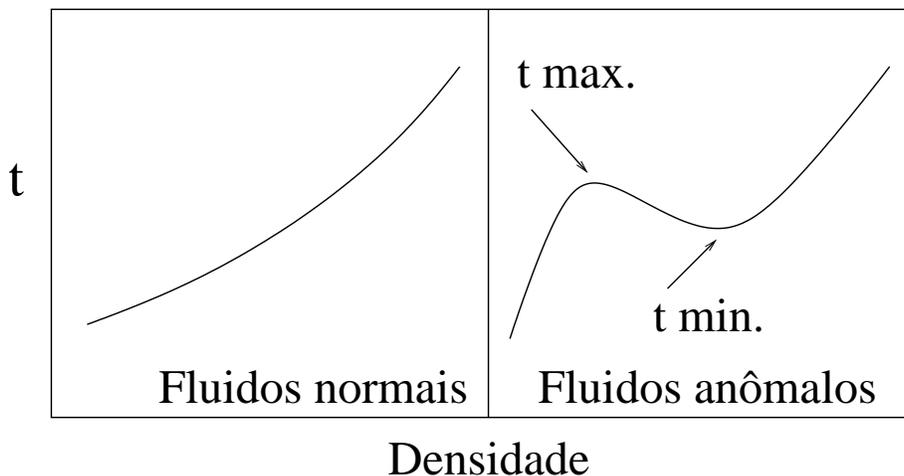


Figura 1.10: Figura esquemática mostrando o comportamento do parâmetro de ordem translacional t para fluidos normais e anômalos. Veja o texto para maiores detalhes.

decrecem sob compressão em uma certa região do diagrama pressão-temperatura (P - T) [10, 26]. Esta região é denominada como a região de anomalia estrutural. As Figs. 1.10 e 1.11 mostram esquematicamente o comportamento de t e q para fluidos normais e anômalos.

Errington e Debenedetti mostraram também que, no modelo computacional SPC/E da água, dentro da região de anomalia estrutural todos os caminhos trilhados pelos pontos (t, q) colapsam em uma linha (veja a Fig. 1.9(esquerda)). Isto significa que os parâmetros t e q são acoplados. Contudo, Yan *et al.* mostraram que no modelo computacional TIP5P para a água t e q não possuem tal acoplamento. No entanto, o diagrama de ordem para o *second shell* neste modelo – que é o mapa $t - Q_6$ – possui variáveis acopladas [33]. Desse modo, vemos que a literatura encontra-se um pouco confusa, uma vez que os resultados para o acoplamento entre t e q da água demonstram-se ser modelo-dependente. Somos levados a crer que os resultados para o modelo computacional TIP5P é mais confiável, uma vez que na maioria dos trabalhos científicos os seus resultados têm se mostrado superiores à maioria dos resultados obtidos a partir de outros modelos empíricos para a água, em muitas das suas características.

Na sílica, tal colapso não acontece, significando que dentro da região de anomalia os parâmetros de ordem t e q são desacoplados [10] (veja a Fig. 1.9(direita)).

Utilizando dinâmica molecular, Errington e Debenedetti [26] e Netz *et al.* [27] mostraram que no modelo computacional SPC/E as regiões de anomalias dinâmica e termodinâmica formam

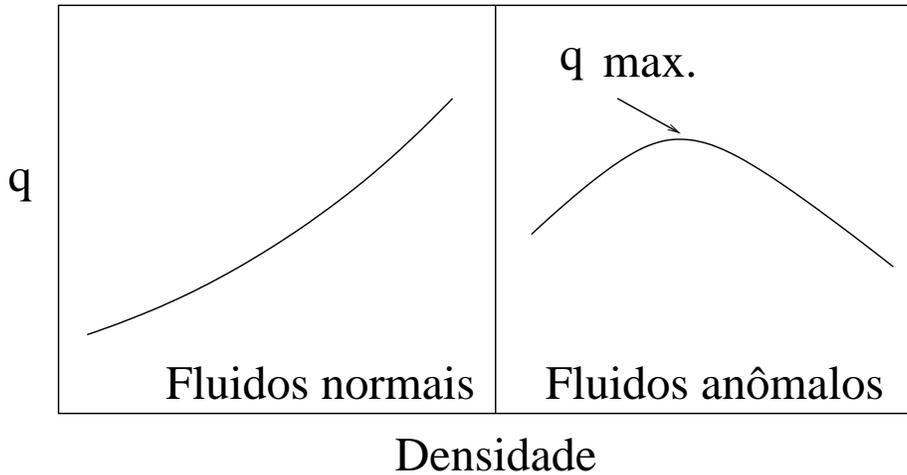


Figura 1.11: Figura esquemática onde o comportamento do parâmetro de ordem orientacional q é mostrado, tanto para fluidos normais quanto para fluidos anômalos. Veja o texto para mais detalhes.

domínios onde uma hierarquia é observada: A região de anomalia dinâmica engloba a região onde a anomalia na densidade é detectada (veja a Fig. 1.12). Yan *et al.* identificaram a mesma hierarquia em simulações para o modelo computacional TIP5P [33]. Estes resultados são muito similares aos encontrados experimentalmente para a água. Na água, os pontos de máximo na difusão fazem uma cobertura superior à linha onde ocorrem os pontos de máximo na densidade (veja a Fig. 1.13). Como pode ser visto desta figura, a medida experimental do mínimo na difusão bem como da parte reentrante da linha de máximos na densidade (TMD) envolveriam pressões negativas e não existem tais dados.

Adicionalmente, existe uma região de anomalia estrutural que foi detectada nos modelos computacionais SPC/E e TIP5P para a água que, por sua vez, é externa às regiões de anomalia na densidade e na difusão, englobando-as dentro de si [26, 33]. Veja na Fig. 1.14(esquerda), para o modelo computacional SPC/E, e na Fig. 1.14(centro), para o modelo computacional TIP5P. Para o modelo computacional SPC/E, a região cinza claro (entre as curvas A e B) refere-se a região de anomalia estrutural, a região cinza médio, diz respeito à região de anomalia dinâmica e, mais internamente, a região onde ocorre a anomalia na densidade é representada pela cor cinza escuro. No modelo computacional TIP5P a mesma ordem aparece, respectivamente, sob os símbolos triângulo, círculo e quadrado.

A anomalia estrutural também foi encontrada com simulações moleculares para a sílica BKS

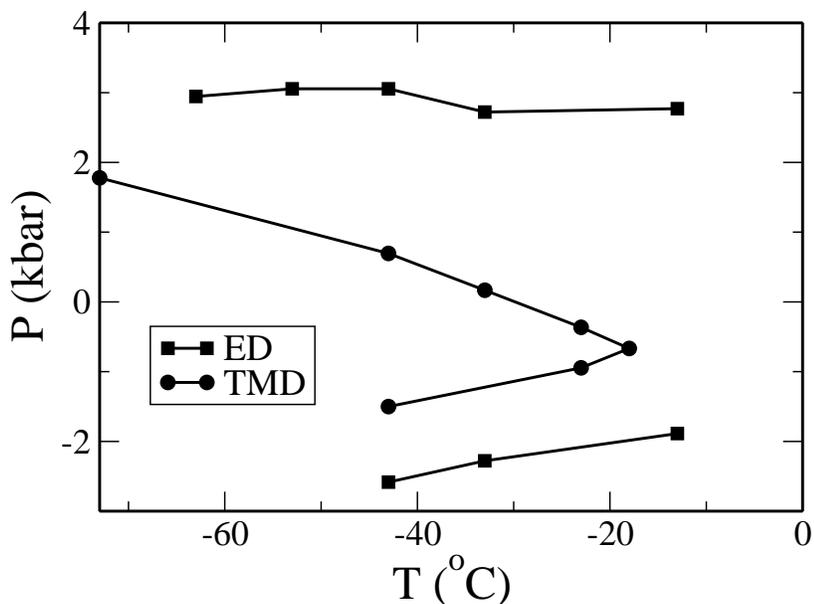


Figura 1.12: Diagrama P-T adaptado de Netz *et al.* [27]. Vemos que os máximos e mínimos na difusão – extremos na difusão (ED) – englobam a linha de Temperaturas de Máxima Densidade (TMD) - região onde ocorre a anomalia na densidade.

[10] e de primeiros princípios para o silício [36]. Para a sílica, a hierarquia das anomalias é um pouco diferente em relação a da água. Apesar da região de anomalia na densidade ser a mais interna, como na água, as regiões de anomalia na difusão e estrutural estão, para este material, em ordem inversa. A região de anomalia dinâmica sendo aqui a mais externa, com a região de anomalia estrutural entre as outras duas. Veja a Fig 1.14(direita).

Quanto ao silício, não existem dados suficientes para se montar um diagrama de hierarquias das suas regiões de anomalias.

As anomalias da água estão em uma região de difícil acesso experimental. Para tentar compreendê-las, vários modelos de simulação foram propostos [43] com três, quatro ou cinco cargas localizadas, tendo interação do tipo Lennard-Jones entre os oxigênios e hidrogênios, outras apenas entre os oxigênios. Dentre estes modelos, os mais conhecidos, já citados neste capítulo, estão o SPC/E e o TIP5P. Um número considerável destas aproximações reproduzem muitas das anomalias presentes na água líquida [13]. Entretanto, estes modelos são complicados, o que torna difícil entender a física que há por trás das anomalias. Neste sentido, modelos efetivos (isotrópicos) são a alternativa mais simples para se entender a física das anomalias do estado líquido.

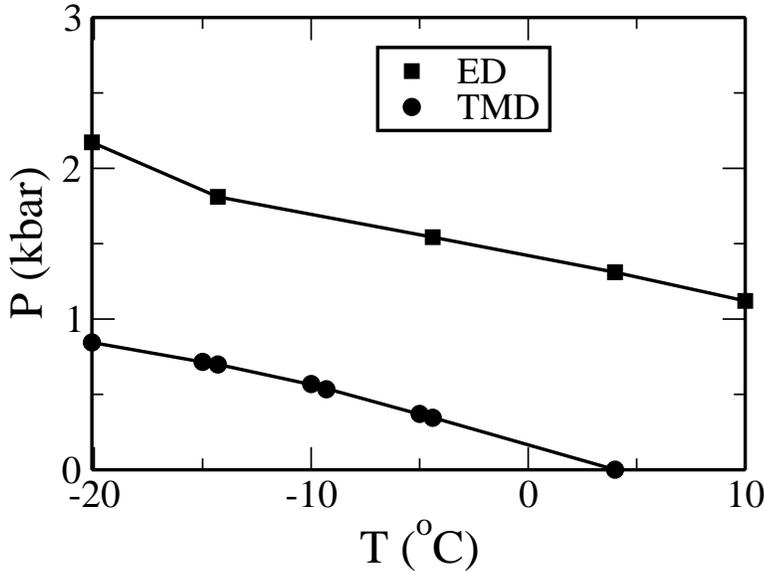


Figura 1.13: Figura obtida a partir de dados experimentais para a água [30]. Vemos que os resultados obtidos para o modelo SPC/E (Fig. 1.12) concordam muito bem com os dados experimentais. Na água, apenas o máximo na difusão foi detectado (quadrados) e a linha onde ocorrem os máximos na densidade (círculos) não é reentrante como no modelo SPC/E (linha de TMD na Fig. 1.12).

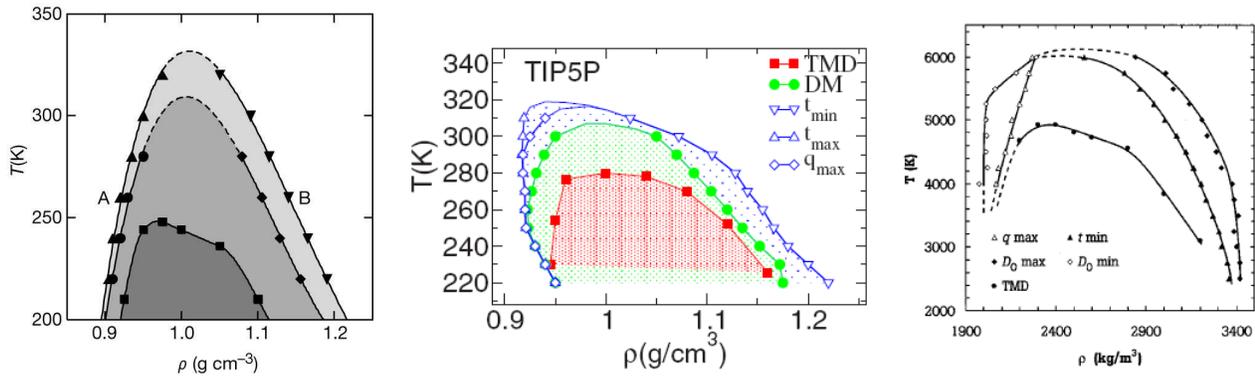


Figura 1.14: Figura mostrando a hierarquia entre as várias anomalias os modelos da água SPC/E, à esquerda [26], e TIP5P, ao centro [33]. Mostramos, ainda, os resultados para a sílica BKS, à direita, obtida por Shell *et al.* [10]. Para a água SPC/E, a região cinza claro (entre as curvas A e B) refere-se a região de anomalia estrutural e engloba a região de anomalia dinâmica (cinza médio). Mais internamente, jaz a região onde ocorre a anomalia na densidade, que é representada pela cor cinza escuro. No modelo TIP5P (centro), a ordem das anomalias mostrou-se a mesma em relação ao modelo SPC/E (veja o texto para mais detalhes). Na sílica a ordem das anomalias, da mais externa para a mais interna, é: anomalia na difusão, estrutural e na densidade. Como pode-se constatar, a ordem do surgimento das anomalias na sílica é diverso em relação a da água.

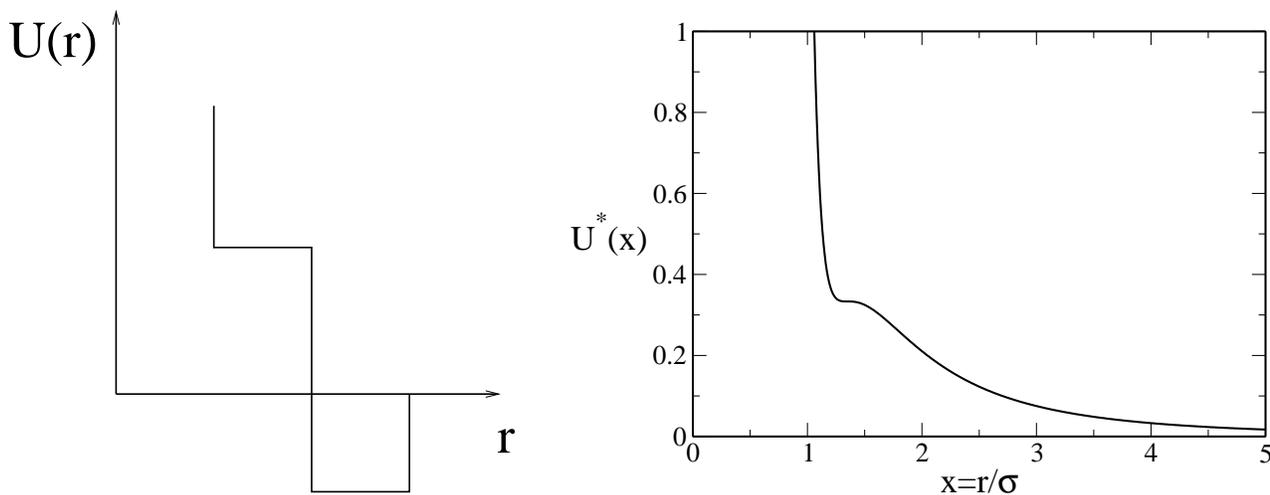


Figura 1.15: Exemplos de modelos de potenciais tipo ombro: Descontínuo (esquerda) [47, 51, 52] e contínuo (direita) [57, 58].

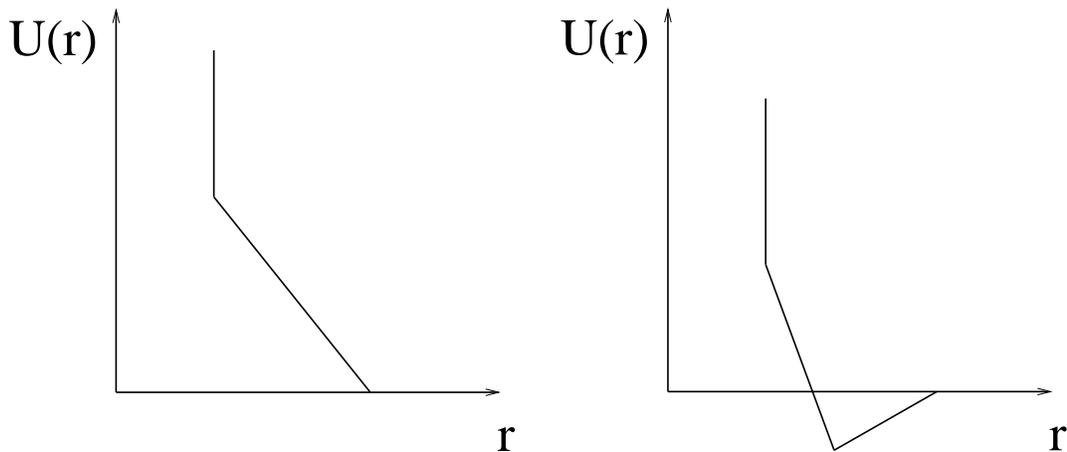


Figura 1.16: Modelos de fluidos com potenciais efetivos tipo rampa: Sem (esquerda) [66–70, 75, 76] e com (direita) [74] parte atrativa.

Modelo isotrópicos tem a vantagem de poder ser usados na construção de novas moléculas com propriedades semelhantes às da água. No desejo de construir um potencial de pares isotrópico simples, capaz de descrever as anomalias semelhantes às presentes na água, inúmeros modelos em que sistemas puros, ou seja, formados por partículas idênticas, interagem via potenciais do tipo caroço atenuado tem sido propostos (para uma revisão veja, por exemplo, a Ref. [44]). Eles possuem um caroço repulsivo seguido de uma parte repulsiva atenuada onde uma mudança de curvatura do potencial se faz presente. Esta região pode ser um ombro ou uma rampa [45–78].

No primeiro caso, o potencial consiste de um caroço duro, um ombro repulsivo quadrado

e, em alguns casos, um poço quadrado (ver Fig. 1.15) [45–58, 71, 77, 78]. Em duas dimensões, tais potenciais têm anomalias na difusão e na densidade e, em alguns casos, um segundo ponto crítico [45, 46, 51–54]. Em três dimensões, nenhuma anomalia dinâmica ou termodinâmica foi encontrada para estes potenciais, mas um segundo [55] e um terceiro [49] ponto crítico foram encontrados por simulações em uma região predita pelas equações integrais de Orstein-Zernike com a clausura *Hypernetted Chain* [47, 50, 56].

No segundo caso, o potencial de interação possui duas distâncias de equilíbrio competitivas, definidas por uma rampa repulsiva (ver Fig. 1.16) [66–72]. Incluindo um termo global atrativo, este modelo demonstra uma fase líquida com uma linha de primeira ordem da transição líquido-gás terminando em um ponto crítico e uma transição de fase líquido-líquido, terminando em um segundo ponto crítico [66, 67, 70, 73].

Apesar do progresso feito pelos modelos citados acima, um potencial isotrópico contínuo, cuja força entre as partículas seja contínua, e que apresente as anomalias dinâmica, termodinâmica e estrutural presentes na água ainda está faltando. Qual deve ser a forma de um potencial para que anomalias se façam presentes? Neste trabalho sugerimos que um ingrediente fundamental para que um potencial contínuo apresente anomalias é a presença de duas escalas. Para ilustrar esta sugestão, propomos o potencial de ombro contínuo repulsivo com duas escalas de interação. Estudaremos o comportamento de um sistema de partículas interagentes via este potencial investigando se há a presença de anomalias na densidade, na difusão e estrutural e suas hierarquias. A ausência da parte atrativa torna o modelo computacionalmente mais barato, eliminando as transições líquido-gás e líquido-líquido, aumentando a região acessível às anomalias presentes.

O potencial de ombro contínuo repulsivo dificilmente seria útil na descrição de macromoléculas reais onde a atração de Van der Waals sempre se faz presente. Desse modo, é natural nos interessarmos por modelos onde existam forças atrativas entre as partículas. Contudo, é inevitável a pergunta: seria robusta a relação entre a existência de anomalias e as duas escalas de interação no potencial à presença de atração entre partículas? Para testar isto, usamos uma descrição contínua de um modelo discreto de ombro repulsivo e poço atrativo. Este modelo, em sua versão discreta, não possui anomalia na densidade [47], mas possui na sua versão contínua [79]. Investigaremos

este modelo – potencial isotrópico contínuo com uma parte atrativa – quanto a presença de anomalia na difusão e estrutural. No final, proporemos uma condição para que haja anomalias na densidade, dinâmica e estrutural em potenciais isotrópicos com base na entropia de excesso.

Porque um potencial isotrópico *contínuo* é importante? Em primeiro lugar, a natureza não apresenta forças de interação efetivas descontínuas. Além disso, um modelo isotrópico é mais tratável, sendo ideal para ser usado em modelagens para a água em situações complicadas [80–85]. Se as anomalias na densidade e difusão presentes na água forem reproduzidas por um potencial contínuo torna-se, assim, viável desenharem-se macromoléculas onde estas anomalias se façam presentes. A presença de anomalia na difusão em macromoléculas poliméricas, por exemplo, tornaria possível processos difusivos em sistemas poliméricos próximo à temperatura vítrea. Polímeros com esta característica são usados na fabricação de colas, solados e revestimentos na indústria de sapatos.

Este trabalho está organizado da seguinte maneira. No capítulo 2, o modelo de ombro contínuo repulsivo é proposto. As técnicas de equações integrais (Rogers-Young, Percus-Yevick e *Hypernetted Chain*) e dinâmica molecular são usadas para investigar a presença de anomalia na densidade. Com a dinâmica molecular, a anomalia na difusão é também estudada. Analisamos também a anomalia estrutural. Um estudo da hierarquia das anomalias presentes neste sistema e uma comparação dos nossos resultados com os resultados obtidos em modelos para a água e para a sílica, e com dados experimentais da água, são igualmente apresentados. O mapa de ordem é apresentado e analisado no final deste capítulo. No capítulo 3 é estudado o potencial proposto pelo Franzese. Toda a análise feita no nosso modelo, do capítulo 2, é feita aqui. Ainda, adicionalmente, estudamos o modelo contínuo de ombro repulsivo e poço atrativo no contexto da entropia de excesso. No capítulo 4 investigamos o comportamento da $g(r)$ em mais detalhes e propomos uma condição para o surgimento de anomalias em fluidos simples baseada na entropia de excesso. Finalmente, no capítulo 5, um resumo do trabalho, seguido de uma breve conclusão, são mostradas. Apresentamos ainda, neste capítulo, perspectivas para o futuro.

Esta tese deu origem aos trabalhos Refs. [86–90].

Capítulo 2

Modelo I – potencial contínuo de ombro repulsivo

Neste capítulo apresentaremos o primeiro dos modelos estudados nesta tese, onde duas escalas de interação se fazem presentes. Vamos, então, testá-lo quanto à presença de três anomalias existentes na água: a anomalia na densidade (anomalia termodinâmica), a anomalia na difusão (anomalia dinâmica) e a anomalia estrutural. Para o estudo da anomalia termodinâmica serão usados dois métodos: equações integrais e dinâmica molecular. As anomalias dinâmica e estrutural foram investigadas apenas via dinâmica molecular.

2.1 O modelo

Estudamos um sistema de partículas idênticas, de diâmetro σ , que interagem através de um potencial que consiste em uma combinação do potencial de Lennard-Jones, com mínimo ϵ , mais um termo Gaussiano centrado em r_0 , cuja altura vale a e a largura c ,

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

Dependendo dos parâmetros a , r_0 e c este potencial pode assumir várias formas, podendo representar toda uma família de interações inter-moleculares de duas escalas, desde potenciais de

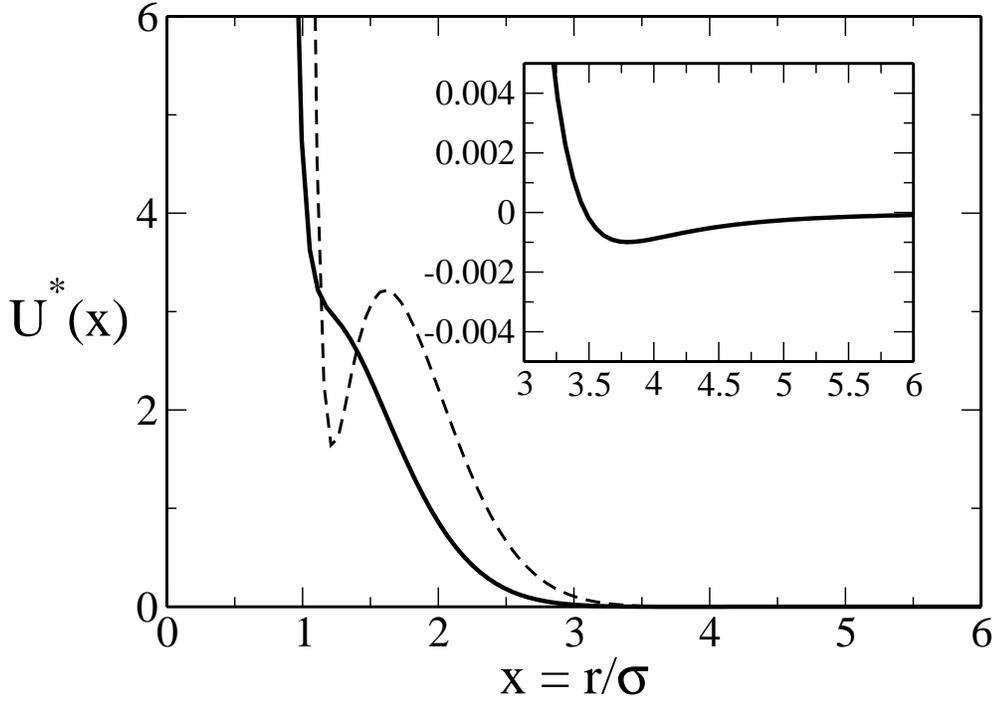


Figura 2.1: Potencial Eq. (2.1) usando os parâmetros $a = 5$, $r_0/\sigma = 0.7$ e $c = 1$ (linha contínua). Note a pequena parte atrativa deste potencial (detalhe) que demonstrou-se negligenciável. Veja o texto para mais detalhes. A linha tracejada refere-se à força entre as partículas.

duplo poço [71,91–95], até potenciais repulsivos [66–70] do tipo rampa.

A introdução de uma parte atrativa grande em um potencial isotrópico leva ao aparecimento de uma instabilidade (transição de fase) que encobre a região onde a anomalia na densidade estará presente, tornando-a, algumas vezes, inacessível [74,95]. No intuito de fugir deste possível problema, propusemos um potencial com uma parte atrativa negligenciável, ou seja, um potencial praticamente puramente repulsivo. Para tanto, usamos na Eq. (2.1) os parâmetros $a = 5$, $r_0/\sigma = 0.7$ e $c = 1$. A forma do potencial resultante pode ser vista na figura 2.1 (linha contínua). Este potencial apresenta duas distâncias características preferenciais para as partículas. A primeira, próxima ao caroço duro ($r/\sigma \approx 1$). A segunda, em torno de 2.5σ . Pode-se ver na Fig. 2.1 que quando $r/\sigma \approx 1$ a força repulsiva (linha tracejada) sofre um decréscimo considerável, devido a uma não usual mudança de curvatura do potencial a essa distância.

No intuito de obtermos uma visão geral da termodinâmica do nosso modelo, usamos a teoria das equações integrais, que demonstrou-se bastante útil (e acurada) no sentido de restringirmos o espaço de parâmetros do diagrama de fases a ser investigado usando a técnica de dinâmica

molecular [96].

2.2 Anomalias dinâmica e termodinâmica

Nesta seção discutiremos o nosso modelo no que tange as anomalias dinâmica e termodinâmica. Duas técnicas foram usadas: equações integrais, para o estudo da termodinâmica do sistema, e a dinâmica molecular, para o estudo tanto da termodinâmica quanto da dinâmica do sistema.

Os resultados mostrados nesta seção foram publicados na Ref. [86].

2.2.1 Equações integrais

As equações integrais demonstraram ser, ao longo dos anos, uma das teorias de maior sucesso no estudo da estrutura de fluidos simples [97]. Dentre elas, certamente a mais famosa é a equação de Ornstein-Zernike [98] que, para fluidos puros¹ e isotrópicos com densidade ρ , dá uma relação exata entre a função de correlação direta, $c(r)$, e a função de correlação total, $h(r)$. Esta relação é dada por

$$\gamma(r) = h(r) - c(r) = \rho \int h(\mathbf{r})c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) d\mathbf{r}, \quad (2.2)$$

onde $h(r) = g(r) - 1$ e onde $g(r)$ é a função distribuição de pares. $g(r)$ é proporcional à probabilidade de se encontrar uma partícula a uma distância r de uma outra colocada na origem.

Se considerarmos $\Gamma(k)$ como sendo a transformada de Fourier da função de correlação indireta, $\gamma(r)$, e $C(k)$ a transformada da função $c(r)$, a transformada de Fourier da Eq. (2.2) fica

$$\Gamma(k) = \frac{\rho C(k)^2}{1 - \rho C(k)}. \quad (2.3)$$

Note que na Eq. (2.2) temos uma convolução entre as funções h e c . Desse modo, a transformada de Fourier da integral nessa equação fica simplesmente $H(k)C(k) = [\Gamma(k) + C(k)]C(k)$.

A função de correlação direta pode ainda ser escrita em termos de $h(r)$, $g(r)$ e do potencial

¹No sentido de que todas as partículas são idênticas

inter-partícula, $U(r)$, como se segue [97]:

$$c(r) = h(r) - \ln \{g(r) \exp [\beta U(r)]\} + B(r), \quad (2.4)$$

onde $\beta = 1/k_B T$, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura do sistema. $B(r)$ é uma expansão infinita e consiste na soma de todos os diagramas de ponte para o potencial inter-partícula específico [97]. As Eqs. (2.3) e (2.4) formam um sistema de equações que pode ser resolvido para um dado potencial. O problema é que não há como se obter o valor exato de $B(r)$. Por conta disso, várias aproximações (relações de *clausura*) foram propostas para $B(r)$ durante décadas [99–105].

Duas dessas clausuras ganharam grande notoriedade devido ao sucesso em modelos específicos [97]: A Percus-Yevick [99] (PY), onde

$$B(r) = \ln [1 + \gamma(r)] - \gamma(r), \quad (2.5)$$

e a *Hypernetted Chain* [100] (HNC), que faz

$$B(r) = 0. \quad (2.6)$$

Infelizmente, todas essas aproximações citadas até aqui possuem a seguinte inconsistência termodinâmica: a pressão do sistema, quando calculada via *flutuações*,

$$\beta P_{\text{fluc.}} = \rho - 4\pi \int_0^\rho \rho' \int_0^\infty r^2 c(r, \rho') dr d\rho', \quad (2.7)$$

difere da pressão calculada via *virial*,

$$\beta P_{\text{vir.}} = \rho - \frac{2\pi}{3} \rho^2 \beta \int_0^\infty r^3 \frac{dU(r)}{dr} g(r) dr. \quad (2.8)$$

Na tentativa de resolver a inconsistência apresentada aqui, em 1984 F. J. Rogers e D. A. Young [106] publicaram um trabalho onde é proposta uma nova relação de clausura, que consiste na interpolação das relações de PY com a HNC na forma

$$c(r) = \exp[-\beta U(r)] \left[1 + \frac{\exp[\gamma(r)f(r) - 1]}{f(r)} \right] - \gamma(r) - 1, \quad (2.9)$$

por meio da função de mistura dada por $f(r) = 1 - \exp[-\alpha r]$, onde α é um parâmetro ajustável que garante a consistência termodinâmica $P_{\text{fluc.}} = P_{\text{vir.}}$.

A aproximação de PY é mais apropriada para pequenas distâncias entre partículas, enquanto que a HNC é preferível para estudos de potenciais com longo alcance. Pensando assim, notamos que a proposta de Rogers e Young (RY) é bastante razoável, uma vez que quando $r = 0$ a Eq. (2.9) reduz-se a aproximação de PY, enquanto que se $r \rightarrow \infty$, esta equação tende à clausura HNC. Além do mais, bastam alguns poucos estudos usando ambas estas aproximações (PY e HNC) para notarmos que as soluções ($g(r)$, por exemplo) obtidas com elas fazem uma espécie de “cobertura” superior e inferior da solução exata (simulação), dando uma forte evidência de que uma interpolação entre estas soluções, como a RY, constitui uma boa aproximação.

O parâmetro de ajuste α é determinado, a princípio, segundo a condição $P_{\text{fluc.}} = P_{\text{vir.}}$, como foi discutido. Contudo, o cálculo de $P_{\text{fluc.}}$ é custoso computacionalmente, uma vez que este possui uma integração em ρ' (veja a Eq. (2.7)), o que nos obrigaria a ajustar α para todas as densidades intermediárias entre os limites de integração, 0 e ρ . Para contornar este problema, o usual [107] é ajustar α de tal forma que a compressibilidade (e não mais a pressão) seja termodinamicamente consistente. Inclusive, os próprios autores, Rogers e Young, procederam desta forma [106]. Sendo assim, o problema de fazer $P_{\text{fluc.}} = P_{\text{vir.}}$ é substituído pelo problema de alcançar a condição $k_{T(\text{vir.})} = k_{T(\text{fluc.})}$, onde

$$\frac{\beta}{\rho} K_{T(\text{fluc.})}^{-1} = 1 - 4\pi\rho \int_0^\infty r^2 c(r) dr \quad (2.10)$$

e

$$\begin{aligned} \frac{\beta}{\rho} K_{T(\text{vir.})}^{-1} &= 1 - \frac{4\pi}{3} \rho \beta \int_0^\infty r^3 \frac{dU(r)}{dr} g(r) dr \\ &\quad - \frac{2\pi}{3} \rho^2 \beta \int_0^\infty r^3 \frac{dU(r)}{dr} \frac{\partial g(\rho, r)}{\partial \rho} dr, \end{aligned} \quad (2.11)$$

onde para o cálculo da compressibilidade foi usado

$$\frac{\beta}{\rho} K_T^{-1} = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T.$$

Outras clausuras foram propostas onde um [107, 108] ou mais parâmetros [109–111] são ajustados no intuito de garantir a consistência termodinâmica. Neste trabalho, nós usamos a aproximação de RY devido ao seu sucesso no estudo de modelos onde as partículas interagem via potenciais de pares puramente repulsivos [72, 106, 112, 113].

O sistema de equações formado pelas Eqs. (2.3) e (2.9) foi resolvido numericamente² de modo iterativo (ver apêndice A), onde usamos uma discretização de $\Delta r/\sigma = 0.0075$ e ainda $M = 4096$ intervalos entre $r_{\text{min.}}/\sigma = 0.0075$ e $r_{\text{max.}}/\sigma = M\Delta r$. A tolerância usada para convergência foi $\Phi = 10^{-10}$. A tolerância para a consistência termodinâmica foi de $\Omega = 10^{-3}$. Nós ainda estudamos nosso modelo usando as clausuras de PY e HNC. Aqui, empregamos os mesmos Δr , M , $r_{\text{min.}}$, $r_{\text{max.}}$ e Φ usados para RY. Pressão, temperatura e densidade são mostrados em unidades adimensionais,

$$\begin{aligned} T^* &\equiv \frac{k_B T}{\epsilon}, \\ \rho^* &\equiv \rho \sigma^3, \\ P^* &\equiv \frac{P \sigma^3}{\epsilon}. \end{aligned}$$

O diagrama pressão-temperatura (P - T) do nosso modelo, obtido com a clausura de RY, pode ser visto na Fig. 2.2. Vemos dessa figura que as isocóricas com $0.12 \leq \rho^* \leq 0.14$ possuem um

²Obviamente, poder-se-ia resolver o sistema formado pelas Eqs. (2.2) e (2.9). Contudo, Cooley e Tukey [114] mostraram que o número de operações envolvidas na solução do sistema formado com as Eqs. (2.2) e (2.9) escala com M^2 (veja o apêndice A para mais detalhes acerca do parâmetro M) enquanto que com as Eqs. (2.3) e (2.9), o número de operações escala com $M \log_2 M$, desde que $M = 2^l$, onde $l \in \mathbb{N}$.

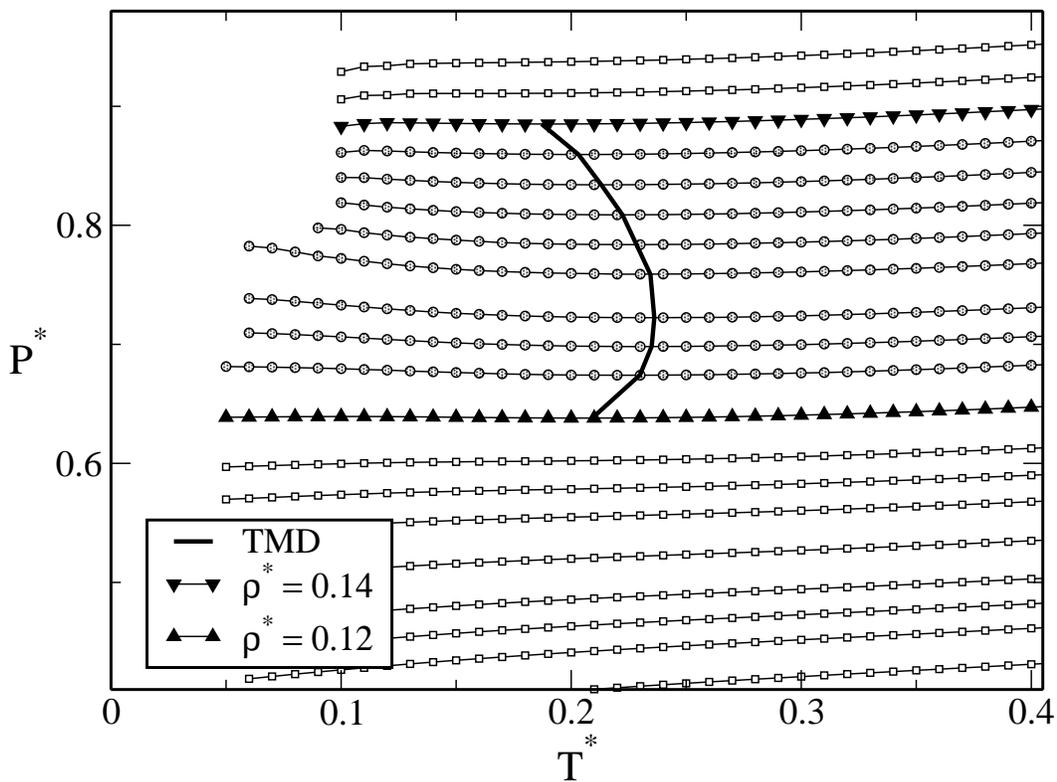


Figura 2.2: Diagrama de fases pressão-temperatura obtido pelas equações integrais com a aproximação de Rogers-Young. De baixo pra cima, as isocóricas $\rho^* = 0.1, 0.103, 0.105, 0.107, 0.11, 0.113, 0.115, 0.117, 0.12, 0.123, 0.125, 0.127, 0.130, 0.132, 0.134, 0.136, 0.138, 0.14, 0.142$ e 0.144 são mostradas. A linha em negrito ilustra a linha de TMD.

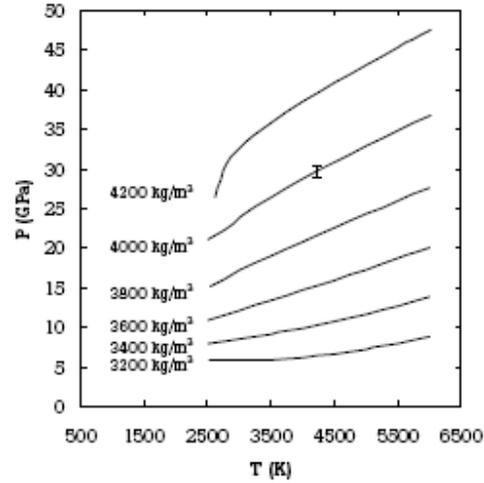
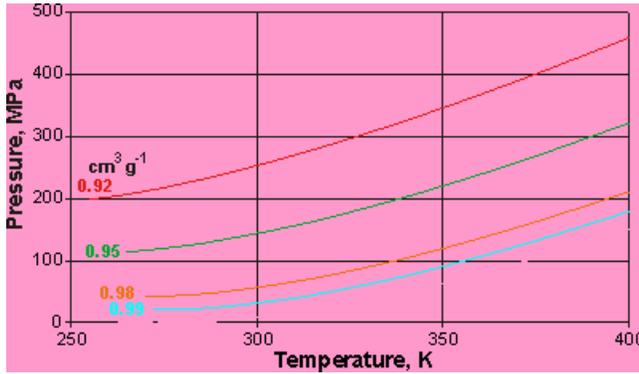


Figura 2.3: Dados experimentais da pressão *versus* temperatura para a água (à esquerda) [13] e de simulações para a sílica (à direita) [10]. Cada linha corresponde a uma isocórica nos dois gráficos. Vemos que, na água, a pressão apresenta derivada nula da pressão em relação à temperatura para algum valor de T , para densidades maiores que $0.98 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, indicando a presença de anomalia na densidade. Na sílica BKS, o mesmo efeito ocorre para a densidade de 3200 Kg/m^3 . Veja o texto para mais detalhes.

mínimo local, o que significa que $(\partial P/\partial T)_\rho = 0$. Esta expressão é equivalente a $(\partial \rho/\partial T)_P = 0$, o que implica em anomalia na densidade. Resultados similares foram obtidos para a água [13] e para a sílica [10] (ver Fig. 2.3). Os pontos onde ocorrem os mínimos para as diferentes isocóricas são conectados pela linha de temperaturas de máxima densidade (TMD), mostrada na Fig. 2.2 por uma linha em negrito. A linha de TMD, no diagrama P - T , compreende no seu interior a região onde a densidade diminui quando o sistema é resfriado à pressão constante.

Um cruzamento de isocóricas no diagrama P - T assinala um ponto crítico. Vemos na Fig. 2.2 que não existe tal cruzamento para o nosso modelo. Contudo, é possível ver que a continuação analítica das isocóricas $\rho^* = 0.134, 0.136, 0.138, 0.14, 0.142$ e 0.144 se cruzam em alguma temperatura $T^* < 0.05$, o que nos leva a cogitar a existência de um ponto crítico naquela região. Provavelmente a parte atrativa do nosso potencial (veja o detalhe na Fig. 2.1) seja muito reduzida, o que faz com que qualquer transição de fase que possa existir esteja confinada a regiões de temperaturas inacessíveis.

Mostramos nas Figs. 2.4(a) e 2.4(b) os resultados obtidos com as aproximações de PY e HNC respectivamente. Enquanto a PY apresentou uma região de anomalia termodinâmica entre as densidade 0.13 e 0.3 (Fig. 2.4(a)), a clausura HNC não capturou qualquer comportamento

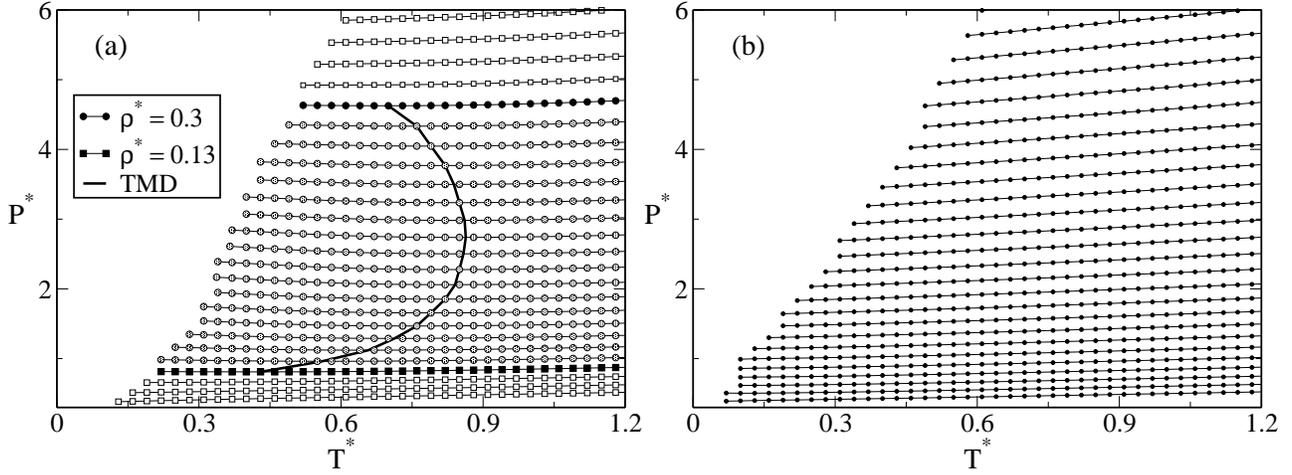


Figura 2.4: Diagramas P - T obtidos com as equações integrais usando as aproximações de PY (a) e HNC (b). De baixo pra cima, as vinte e cinco isocóricas mostradas são $\rho^* = 0.1, 0.11, 0.12, \dots, 0.33$ e 0.34 em ambas as figuras. A linha em negrito em (a) ilustra a linha de TMD.

anômalo (Fig. 2.4(b)).

2.2.2 Dinâmica molecular

Simulamos 500 partículas idênticas em uma caixa cúbica com condições de contorno periódicas e interagindo entre si através do potencial dado pela Eq. (2.1) com $a = 5$, $r_o/\sigma = 0.7$ e $c = 1$, com um raio de *cut-off*³ de 3.5σ . O tempo, τ , e a difusão, D , são mostrados em unidades reduzidas,

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

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

onde m é a massa de uma partícula.

Para manter-se a temperatura fixa, o termostato de Berendsen foi usado [115] com um *tempo de subida* $\tau_T^* = 1$. Temperaturas e densidades nos intervalos $0.1 \leq T^* \leq 1.5$ e $0.05 \leq \rho^* \leq 1.0$ respectivamente foram estudados por nós com simulações de 3×10^6 de passos (já incluso o tempo de equilíbrio). O tempo de equilíbrio foi de 5×10^5 passos. Para baixas temperaturas ($T^* \leq 0.25$), o tempo total de simulação foi de 8×10^6 de passos, onde o tempo de equilíbrio foi de 2×10^6 de passos. O passo de tempo usado foi de 10^{-3} em unidades reduzidas.

³Usamos um *cut-off* maior (5.5σ) e os resultados permaneceram inalterados.

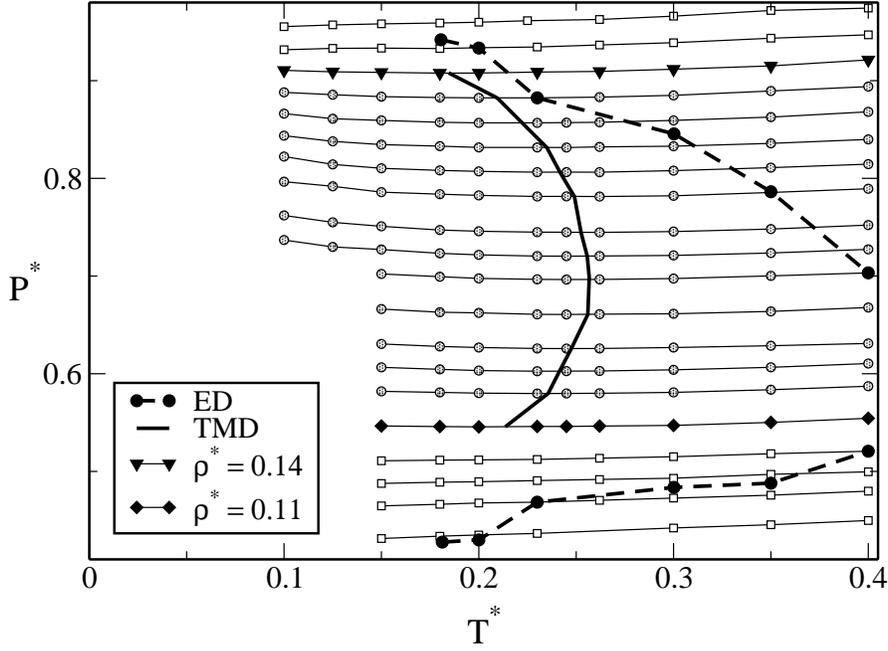


Figura 2.5: Diagrama pressão-temperatura obtido com as simulações de dinâmica molecular. De baixo pra cima, as mesmas isocóricas ilustradas no diagrama de RY são mostradas aqui. São elas $\rho^* = 0.1, 0.103, 0.105, 0.107, 0.11, 0.113, 0.115, 0.117, 0.12, 0.123, 0.125, 0.127, 0.13, 0.132, 0.134, 0.136, 0.138, 0.14, 0.142$ e 0.144 . A linha em negrito mostra a linha de TMD e a as linhas tracejadas conectam os pontos onde ocorrem os extremos na difusão (ED). Veja o texto para mais detalhes.

A pressão e a difusão foram calculadas como usual. Assim,

$$P = \rho k_B T + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i < j} \mathbf{f}(\mathbf{r}_{ij}) \cdot \mathbf{r}_{ij} \right\rangle,$$

onde \mathbf{r}_{ij} é o vetor que conecta a partícula i com a partícula j , $\mathbf{f}(\mathbf{r}) = -\text{grad}[U(r)]$ e V é o volume do sistema. Aqui, $\langle \dots \rangle$ indica uma média de *ensemble*.

A difusão é calculada por meio do deslocamento quadrático médio,

$$\langle \Delta r(\tau)^2 \rangle = \langle [r(\tau_o + \tau) - r(\tau_o)]^2 \rangle,$$

onde o coeficiente de difusão é obtido pela equação

$$D = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{\langle \Delta r(\tau)^2 \rangle}{6\tau}. \quad (2.12)$$

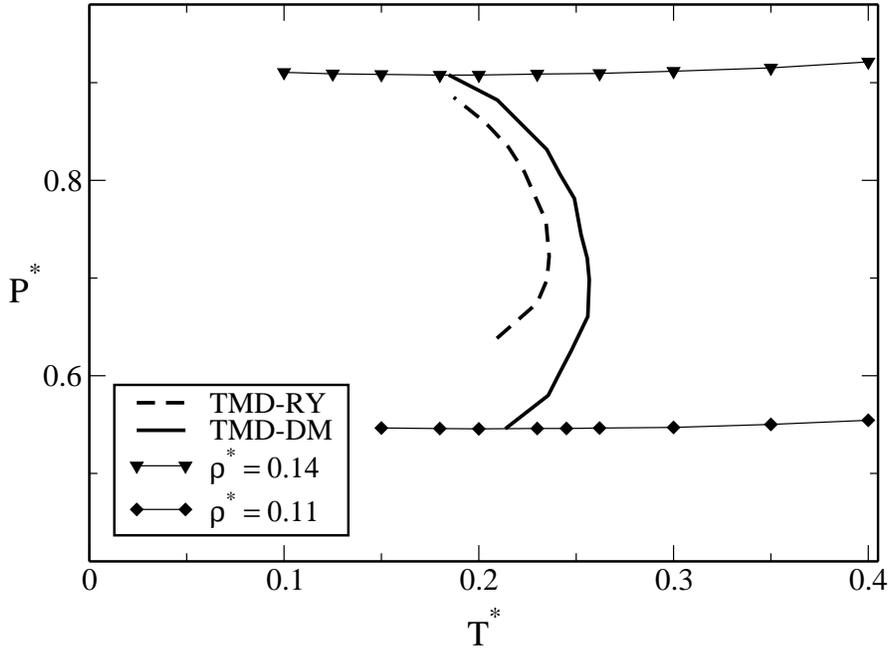


Figura 2.6: TMD's obtidas com as teorias de Rogers-Young (linha tracejada) e dinâmica molecular (linha contínua) superpostas para melhor comparação. A linha de TMD obtida com as equações integrais foi incluída no diagrama P - T da dinâmica molecular.

O diagrama P - T para nosso modelo obtido com a DM está ilustrado na figura 2.5. Vemos que a linha de TMD (em negrito) realmente existe na região prevista pelas equações integrais. Enquanto a DM aponta anomalia na densidade entre as densidades $0.11 < \rho^* < 0.14$, com as equações integrais RY obtemos $0.12 < \rho^* < 0.14$. Se levarmos em conta o tempo gasto para obter-se os resultados usando cada uma dessas teorias – de segundos com a RY e a horas com a DM, para cada ponto no diagrama P - T – pode-se dizer que o acordo é, no mínimo, muito bom. Na figura 2.6 podem-se ver as TMD's superpostas, obtidas com ambas as teorias, para uma melhor comparação. A linha de TMD obtida com as equações integrais foi incluída no diagrama P - T da DM.

Confrontando os resultados obtidos com a PY e HNC com os obtidos com a DM, vemos que RY é bastante superior à PY e HNC. Se por um lado a PY capta anomalia na densidade, esta super-estima a região de TMD como pode-se ver na Fig. 2.4(a). Com a HNC não foi observado nenhuma anomalia na densidade para o nosso modelo (Fig. 2.4(b)).

Estudamos a dependência da pressão com relação a densidade para o nosso modelo, que é mostrada na Fig. 2.7. Vê-se que $P(\rho)$ é uma função monotônica, inclusive na região de anomalia

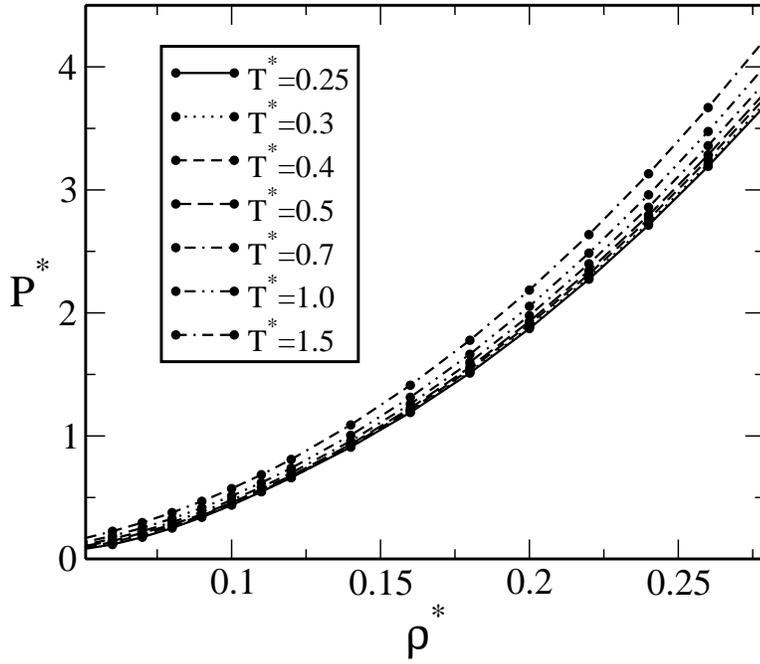


Figura 2.7: Pressão reduzida como função da densidade reduzida. As sete isotermas mostram a relação monotônica entre P^* e ρ^* .

na densidade. Desse modo, podemos concluir que um aumento na densidade significa um aumento na pressão.

Quanto à difusão, os nossos resultados de dinâmica molecular são apresentados na Fig. 2.8. Vemos que para temperaturas $T^* < 0.45$ a difusão aumenta sob compressão para uma certo intervalo de densidades, o que é inesperado para maioria do fluidos. Esse comportamento anômalo foi observado na água tanto experimentalmente (Fig. 1.6) [30] quanto nos modelos de simulação SPC/E (Fig. 1.7) [26, 27] e TIP5P [33]. Os pontos (T_{Dmin}, P_{Dmin}) e (T_{Dmax}, P_{Dmax}) da Fig. 2.8 onde ocorrem os extremos locais da difusão são marcados na Fig. 2.5 e conectados pela linha de extremos na difusão (ED). Entre essas linhas jaz a região onde a difusão comporta-se anormalmente, ou seja, aumenta sob compressão.

Podemos comparar qualitativamente nossos resultados com aqueles obtidos para os modelos SPC/E e TIP5P da água [26, 33]. Compare, por exemplo, as Figs. 1.12, do modelo computacional SPC/E, e 2.5, do nosso modelo. Vemos que nosso modelo captura a hierarquia entre as anomalias na difusão e na densidade, onde esta última é englobada pela primeira (veja a Fig. 2.5). Este fenômeno também acontece nos modelos SPC/E (Fig. 1.12) e TIP5P [26, 33].

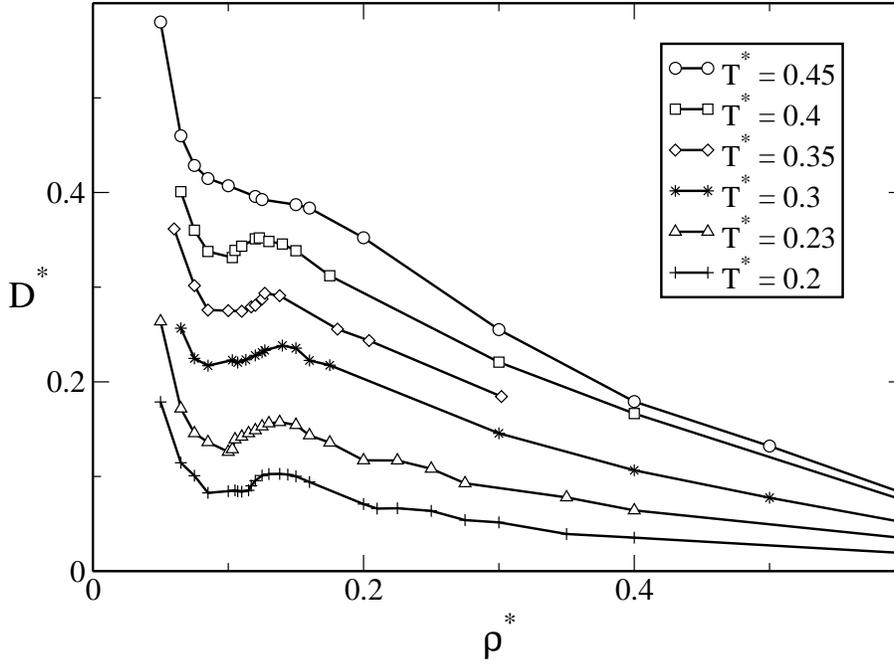


Figura 2.8: Gráfico da difusão em função da densidade para várias temperaturas diferentes. As unidades estão definidas no texto. As curvas para $T^* < 0.45$ apresentam um máximo em $\rho_{D_{\max}}(T)$ e um mínimo em $\rho_{D_{\min}}(T)$ que equivalem a $P_{D_{\max}}(T)$ e $P_{D_{\min}}(T)$ respectivamente.

Comparando nossos resultados com os dados experimentais obtidos para a água, vemos que o acordo qualitativo é muito bom. Para a água, apenas um máximo na difusão é encontrado como pode ser visto da Fig. 1.6, pelo simples fato de que o mínimo na difusão para a água provavelmente encontra-se em uma região de baixa temperatura e pressões negativas, tornando sua medida inviável. E, ainda, vemos que a linha onde ocorrem os máximos na densidade não é reentrante como ocorre no modelo computacional SPC/E. Espera-se que esta linha para a água tenha derivada positiva a pressões negativas. Assim, temos apenas um linha de máximos na difusão fazendo um cobertura superior da linha de máximos na densidade, como pode ser visto na Fig. 1.13. Nossos resultados conferem com este fato como pode-se constatar da Fig 2.5.

2.3 Anomalias estruturais

Além da anomalia na densidade e no coeficiente de difusão, outra anomalia presente em simulações para a água, sílica e BeF_2 , e simulações *ab initio* para o silício, será investigada para o nosso modelo – a anomalia estrutural.

A estrutura é avaliada através de dois parâmetros que medem o grau de organização estrutural da fase fluida do nosso sistema. São eles, o parâmetro de ordem translacional, t , e o parâmetro de ordem orientacional, Q_6 . Investigaremos se existe anomalia associada a estes dois parâmetros. O mapa de ordem do nosso modelo também será mostrado e comparado com os resultados obtidos para os modelos de água SPC/E e TIP5P, para a sílica BKS e para outros potenciais isotrópicos.

2.3.1 Parâmetro de ordem translacional

Seja um sistema de partículas com densidade $\rho = N/V$, onde N é o número de partículas. O parâmetro de ordem translacional deste sistema pode ser definido como [10, 26, 116],

$$t \equiv \int_0^{\xi_c} |g(\xi) - 1| d\xi, \quad (2.13)$$

onde $\xi = r\rho^{1/3}$ é a distância inter-partícula dividida pela separação média entre pares de partículas $\rho^{-1/3}$. $g(\xi)$ é a função distribuição de pares, como vimos na seção 2.2.1. ξ_c é a distância de *cut-off*, onde usamos metade do comprimento da caixa de simulação, r_c , vezes $\rho^{1/3}$. Outra alternativa para r_c seria o primeiro ou o segundo pico na $g(r)$. A nossa escolha é preferível, primeiro, pelo fato de ser a máxima distância permitida para o cálculo da $g(r)$ [96], o que nos dá a melhor aproximação permitida para t . Segundo, os picos da $g(r)$ mudam de lugar de acordo com a densidade e temperatura do sistema. Desse modo, teríamos um trabalho adicional para encontrar tais posições. Além do mais, testamos o cálculo de t usando o primeiro e o segundo picos da $g(r)$ para alguns valores de densidade e temperatura e não houve mudança qualitativa nos resultados. Obviamente o valor de t muda, mas o seu comportamento, que é o que nos interessa, permanece inalterado.

Para o gás ideal, teremos $g = 1$, o que leva a $t = 0$. À medida que o sistema estrutura-se, uma ordem ($g \neq 1$) de longo alcance persiste fazendo t assumir grandes valores. No cristal o parâmetro de ordem translacional apresenta seu valor máximo. Portanto, t mede, para um fluido normal, o quão próximo o sistema está da cristalização. Para uma temperatura fixa, t aumenta com a densidade.

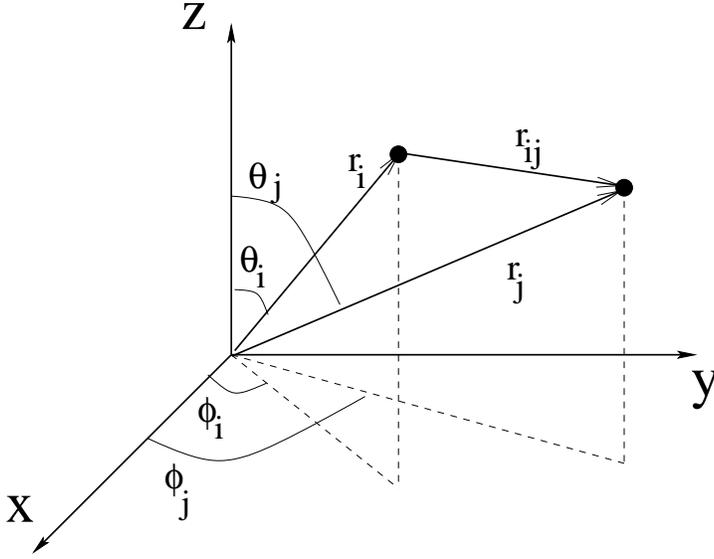


Figura 2.9: Ângulos azimutal ($\theta_{ij} = \theta_i - \theta_j$) e polar ($\phi_{ij} = \phi_i - \phi_j$) associados à ponte $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$, que liga as partículas i e j , referentes a um eixo de coordenadas arbitrário.

2.3.2 Parâmetro de ordem orientacional

Para o parâmetro de ordem orientacional, usamos a quantidade introduzida por Steinhardt *et al.* [41] e seguimos a estratégia proposta por Yan *et al.* [75] que é explicitada a seguir. Definem-se k vetores, \mathbf{r}_{ij} , conectando a partícula i com suas k partículas mais próximas j , que chamaremos apenas de vizinhas. Cada vetor \mathbf{r}_{ij} é uma “ponte”. Um ângulo polar (ϕ_{ij}) e um azimutal (θ_{ij}) com referência a um eixo arbitrário podem ser associados a cada ponte (veja a figura 2.9) e, daqui, podem-se calcular os harmônicos esféricos $Y_{lm}(\theta_{ij}, \phi_{ij})$. Após o cálculo da média de $Y_{lm}(\theta_{ij}, \phi_{ij})$ sobre os k vizinhos da partícula i ,

$$\langle Y_{lm}^i \rangle = \frac{1}{k} \sum_{j=1}^k Y_{lm}(\theta_{ij}, \phi_{ij}), \quad (2.14)$$

é possível obter-se o parâmetro de ordem orientacional [10, 26, 42, 116–118] associado a cada partícula i ,

$$Q_i^l = \left[\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^{m=l} |\langle Y_{lm}^i \rangle|^2 \right]^{1/2}.$$

Para caracterizar a ordem local do sistema, foi usado [75, 76]

$$Q_6 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Q_6^i, \quad (2.15)$$

que é o valor médio de Q_6^i sobre todas as partículas do sistema. O parâmetro Q_6 assume seu valor máximo para um cristal perfeito. À medida que o sistema se torna menos correlacionado, este parâmetro tende a diminuir. Para um fluido completamente descorrelacionado (gás ideal), tem-se $Q_6^{\text{gi}} = 1/\sqrt{k}$. Para um cristal, o valor de Q_6 depende do arranjo cristalino específico em estudo. Além disso, depende também do número de vizinhos (k) levado em conta para o cálculo de Q_6 . Por exemplo, para um arranjo [119] do tipo cúbico de face centrada (cfc) com seus 12 primeiros vizinhos ($k = 12$), tem-se $Q_6^{\text{cfc}} = 0.574$. Para um cúbico de corpo centrado (ccc), que possui apenas 8 primeiros vizinhos, $Q_6^{\text{ccc}-8} = 0.628$. Contudo, se levarmos em conta não apenas os primeiros vizinhos da fase (ccc), mas também a segunda camada de partículas mais próximas, no total, 14 partículas, ficamos com $Q_6^{\text{ccc}-14} = 0.510$. Dessa forma, Q_6 mede o quão estruturado está o fluido. Em um fluido normal, Q_6 aumenta com a densidade.

Para o potencial em estudo aqui, a fase cristalina esperada no estado fundamental é a hexagonal compacta (hc), que tem 12 vizinhos (veja a seção 2.3.3 para mais detalhes). Neste trabalho, usamos $k = 12$ na Eq. (2.14). Para o cristal (hc), $Q_6^{\text{hc}} = 0.484$.

2.3.3 Resultados das simulações

Novas simulações de dinâmica molecular, em relação as já apresentadas na Sec. 2, foram feitas. Usamos 500 partículas em uma caixa cúbica com condições de contorno periódicas no *ensemble* canônico. O potencial de interação foi o da Eq. (2.1), com um raio de *cut-off* de 3.5σ . O termostato usado aqui foi o Nosé-Hoover [120, 121] com um parâmetro de acoplamento $q_{\text{NH}} = 2$. Os parâmetros de ordem translacional e orientacional foram calculados sobre 10^6 de passos de DM, previamente equilibrados sobre 2×10^5 passos. Para temperaturas $T^* < 0.4$, simulações adicionais foram feitas, onde o tempo de equilibrações foi de 5×10^5 passos, seguidos por 2×10^6 de passos de tempo de simulação. O passo de tempo usado aqui foi o dobro do usado na Sec. 2,

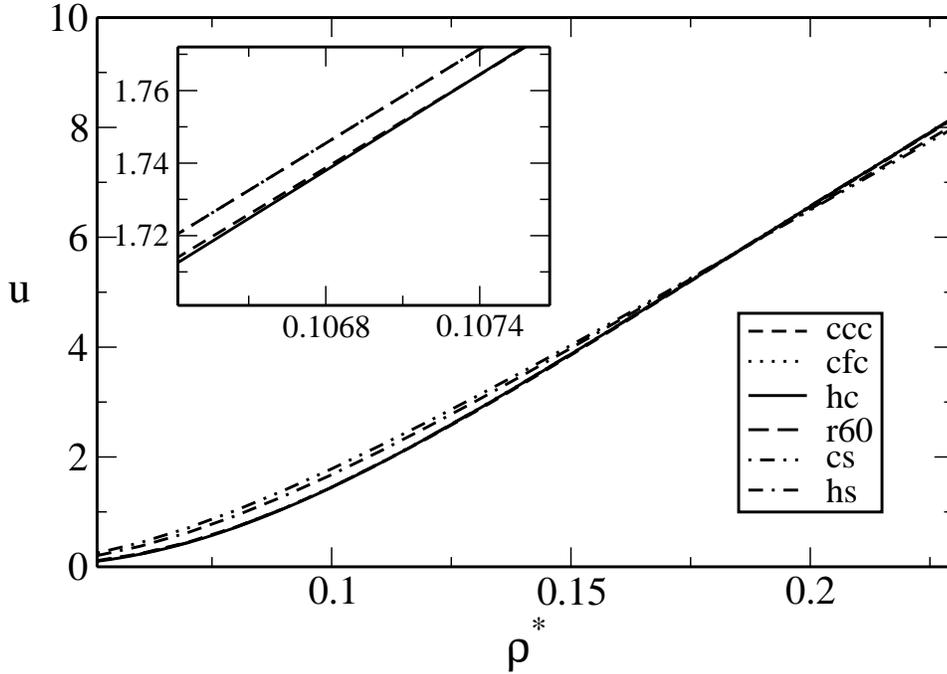


Figura 2.10: Energia de configuração por partícula, em unidades reduzidas, para as várias conformações cristalinas consideradas: cúbica simples (cs), cúbica de corpo centrado (ccc), cúbica de face centrada (cfc), hexagonal simples (hs), hexagonal compacta (hc) e romboédrica-60° (r60). Vemos que a hc tem a menor energia de configuração por partícula para densidades $\rho^* \lesssim 0.107$ (veja o detalhe). Daqui, a estrutura cristalina esperada para o nosso modelo no estado fundamental é a fase hc para $\rho^* \lesssim 0.107$. Para $0.107 \lesssim \rho^* \lesssim 0.187$ a fase ccc possui a menor energia de configuração dentre as fases estudadas aqui (não mostrado).

ou seja, 2×10^{-3} em unidades reduzidas.

Para o estudo da estrutura cristalina do nosso modelo, nós consideramos as seguintes conformações esperadas para o potencial de rampa [69]: cúbica simples (cs), ccc, cfc, hexagonal simples (hs), hc e romboédrica-60° (r60). Calculamos a energia de configuração por partícula, $u = U^*/N$, para cada um desses arranjos. No *ensemble* canônico, a configuração mais estável no estado fundamental é aquela com menor energia de configuração. Da Fig. 2.10, vemos que a fase hc é a mais estável para densidades $\rho^* \lesssim 0.107$ (veja o detalhe). A fase ccc é a mais estável para $0.107 \lesssim \rho^* \lesssim 0.187$ (não mostrado).

Resultados para o parâmetro de ordem translacional para fase líquida do nosso modelo podem ser vistos na Fig. 2.11. Enquanto t , para um líquido normal, cresce sob compressão para o nosso modelo este é o caso apenas para altas temperaturas. Para baixas temperaturas, t apresenta um máximo local em uma densidade $\rho_{t-\max}$ e um mínimo local em uma densidade $\rho_{t-\min} > \rho_{t-\max}$

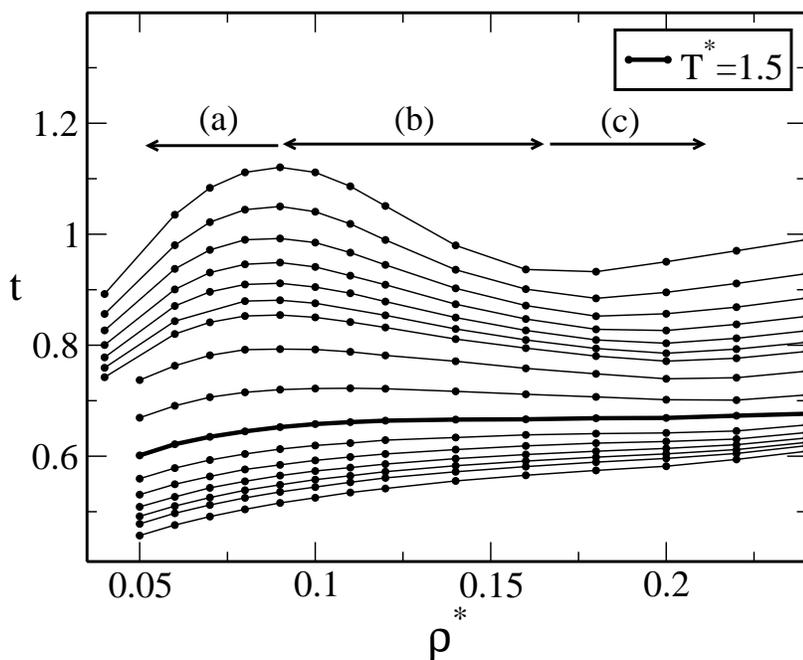


Figura 2.11: O parâmetro de ordem translacional t como função da densidade ρ^* . De cima para baixo, as 16 isotermas são $T^* = 0.25, 0.3, 0.35, 0.4, 0.45, 0.5, 0.55, 0.7, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0$ e 5.0 . As setas (a), (b) e (c) correspondem às regiões de densidades abordadas pelas Figs. 2.12(a), 2.12(b) e 2.12(c) respectivamente. A linha em negrito indica a isoterma $T^* = 1.5$. Para temperaturas acima de 1.5 nenhum comportamento anômalo foi observado para t . As linhas conectando os pontos são apenas guias para os olhos.

para temperaturas $T^* < 1.5$. Entre $\rho_{t-\min}$ e $\rho_{t-\max}$ um comportamento não usual para o parâmetro de ordem translacional é observado: Um aumento na densidade induz a um decréscimo na ordem translacional. Este comportamento pode ser entendido analisando-se a dependência da função distribuição de pares em relação à densidade (veja a Eq. (2.13)). As setas (a)–(c) na Fig. 2.11 correspondem ao intervalo de densidades abordado nas Figs. 2.12(a)–2.12(c) respectivamente.

A figura 2.12 mostra as funções distribuição de pares para $T^* = 0.25$ e várias densidades: (a) $\rho^* = 0.04, 0.06, 0.07$ e 0.08 ; (b) $\rho^* = 0.10, 0.11, 0.12, 0.14$ e 0.16 ; (c) $\rho^* = 0.18, 0.20, 0.22$ e 0.24 . As setas indicam a direção de crescimento de ρ^* . A linha tracejada é o potencial interpartícula mostrado na Fig. 2.1 multiplicado por um fator de 0.5 apenas por claridade. Da Fig. 2.12(a) vemos o crescimento da $g(r)$ em $r/\sigma \approx 2.5$ sob compressão, causando um aumento de t no intervalo $0.04 \leq \rho^* \leq 0.08$. Repare na isoterma $T^* = 0.25$ da Fig. 2.11. Neste intervalo de densidades, as partículas são repelidas pelo “ombro” repulsivo do potencial e a separação mais provável é em torno de 2.5σ . Vemos que, para densidades intermediárias, no intervalo entre 0.08 e 0.18, o parâmetro t decresce quando a densidade aumenta. Pela Fig. 2.12(b) pode-se explicar por que isto acontece. Tanto um aumento da $g(r)$ em $r/\sigma \approx 1.0$, aproximando-a de 1 (o que diminui $|g(r) - 1|$), quanto o decréscimo da $g(r)$ no próximo pico (perto de 2.5σ) sob compressão causam o decréscimo de t . Este novo pico em torno de σ corresponde à posição da parte de caroço duro do potencial.⁴ Finalmente, para $\rho^* > 0.18$, o parâmetro de ordem translacional volta a crescer sob compressão. Um rápido crescimento da $g(r)$ em torno de σ acima da unidade (veja a figura 2.12(c)) está por trás deste comportamento, indicando que todas as partículas são empurradas umas sobre as outras até a distância dos seus caroços. Este comportamento da $g(r)$ para o nosso modelo foi também observado para o potencial de rampa [75, 76]. Variações anômalas para t inexistem para temperaturas acima de 1.5 porque a energia térmica, a essas temperaturas, anula o efeito do “ombro” repulsivo do potencial. Assim, o sistema comporta-se similarmente a um modelo de *hard-core* apenas, sem qualquer tipo de anomalia.

Quanto ao parâmetro de ordem orientacional, Q_6 , espera-se que, para um fluido normal, este

⁴Aqui, a hipótese de *clustering* chegou a ser levantada por conta do surgimento deste novo pico. No objetivo de checarmos isto, algumas fotos do sistema com $T^* = 0.25$ e as densidades abordadas pelas Figs. 2.12 foram feitas. Estas fotos (não mostradas), apesar de mostrarem uma distribuição de partículas não-aleatória, não deixam claro qualquer formação de *clusters*.

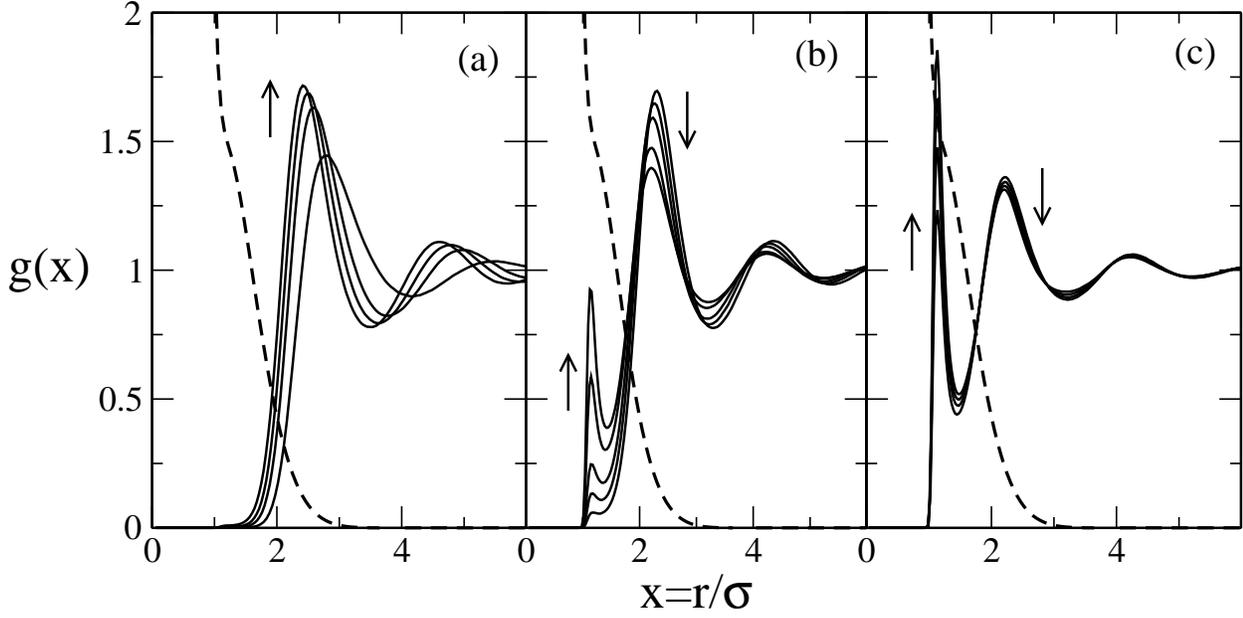


Figura 2.12: As funções de distribuição radial para $T^* = 0.25$ e várias densidades: (a) $\rho^* = 0.04, 0.06, 0.07$ e 0.08 ; (b) $\rho^* = 0.10, 0.11, 0.12, 0.14$ e 0.16 ; (c) $\rho^* = 0.18, 0.20, 0.22$ e 0.24 . As setas indicam a direção de crescimento de ρ^* . A linha tracejada é o potencial inter-partícula mostrado na Fig. 2.1 multiplicado por um fator de 0.5 por claridade.

aumente sob compressão. No entanto, para o nosso potencial, observa-se um máximo local para Q_6 em uma densidade $\rho_{Q_6\max}$ de tal forma que $\rho_{t-\max} < \rho_{Q_6\max} < \rho_{t-\min}$ (veja a Fig. 2.13). Isto significa que para densidades entre $\rho_{Q_6\max}$ e $\rho_{t-\min}$ **ambos** os parâmetros de ordem t e Q_6 possuem um comportamento anômalo, uma vez que t e Q_6 decrescem com o aumento da densidade neste intervalo. Nós chamamos este intervalo de densidades como o domínio de anomalia estrutural.

A relação entre as várias anomalias apresentadas para o nosso modelo é mostrada na Fig. 2.14. As linhas de TMD e de ED são as mesmas mostradas na Fig. 2.5. Nesta seção determinamos três linhas adicionais mostradas na Fig. 2.14: a curva de t máximos (C), a curva de Q_6 máximos (B) e a curva de t mínimos (A). Nós chamamos a região entre as curvas A e B a região estruturalmente anômala, onde os parâmetros de ordem estrutural t e Q_6 se tornam anômalos, ou seja, decrescem com o aumento da densidade. A curva B, composta pelos máximos locais de Q_6 , termina em $T^* \approx 5.0$, não mostrado na Fig. 2.14 por claridade. À medida que a temperatura T^* tende à 5.0, as densidades onde ocorrem os máximos em Q_6 tendem à zero. Para $T^* > 5.0$ nós estudamos as temperaturas $T^* = 5.5, 6.0, 6.5, 7.0$ e 8.0 (não mostradas). Para todas estas temperaturas o mesmo comportamento qualitativo para Q_6 foi observado: O parâmetro Q_6 tem um máximo local

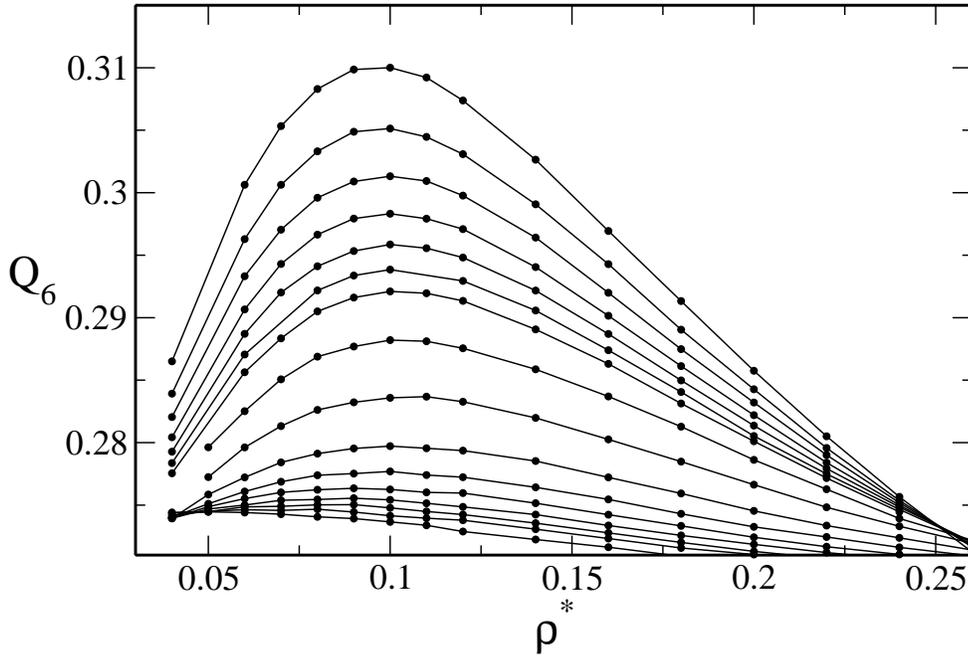


Figura 2.13: O parâmetro de ordem orientacional Q_6 como uma função da densidade ρ^* . De cima para baixo, as 16 isotermas são $T^* = 0.25, 0.3, 0.35, 0.4, 0.45, 0.5, 0.55, 0.7, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0$ e 5.0 . Para $5.0 < T^* < 8.0$ (não mostrado) os pontos de Q_6 máximos ocorrem em $\rho^* = 0$ com um mínimo global em $\rho^* \approx 0.3$. Os casos onde $T^* > 8.0$ não foram estudados por nós (veja texto para mais detalhes). As linhas que conectam os pontos são apenas para guiar os olhos.

em $\rho^* = 0$ e um mínimo global em $\rho^* \approx 0.3$. A razão entre estes extremos não passa de 3.5%. Nós não simulamos temperaturas acima de 8.0.

Para os modelos SPC/E e TIP5P [26,27,33], a região de anomalia estrutural engloba a região de anomalia dinâmica que, por sua vez, é externa à região de anomalia termodinâmica (ver Fig. 1.14). Para a sílica, também um líquido molecular de geometria tetragonal, simulações [10] mostram uma ordem inversa entre as regiões de anomalias estruturais e dinâmica: A região de anomalia na difusão engloba a região de anomalia estrutural que, por sua vez, contém a região de anomalia na densidade. Para o nosso modelo, vemos uma cascata de anomalias similar à encontrada para a água, como pode-se constatar comparando-se as Figs. 1.14 (esquerda e central) e 2.14. Isto sugere que a função desempenhada pela estrutura em nosso potencial, como na água, é determinante para o surgimento de outras anomalias.

Da Fig. 2.10 está claro que para densidades acima de 0.107 a conformação hc não é a mais estável dentre as estudadas neste trabalho. A fase ccc se torna o cristal esperado para densidades

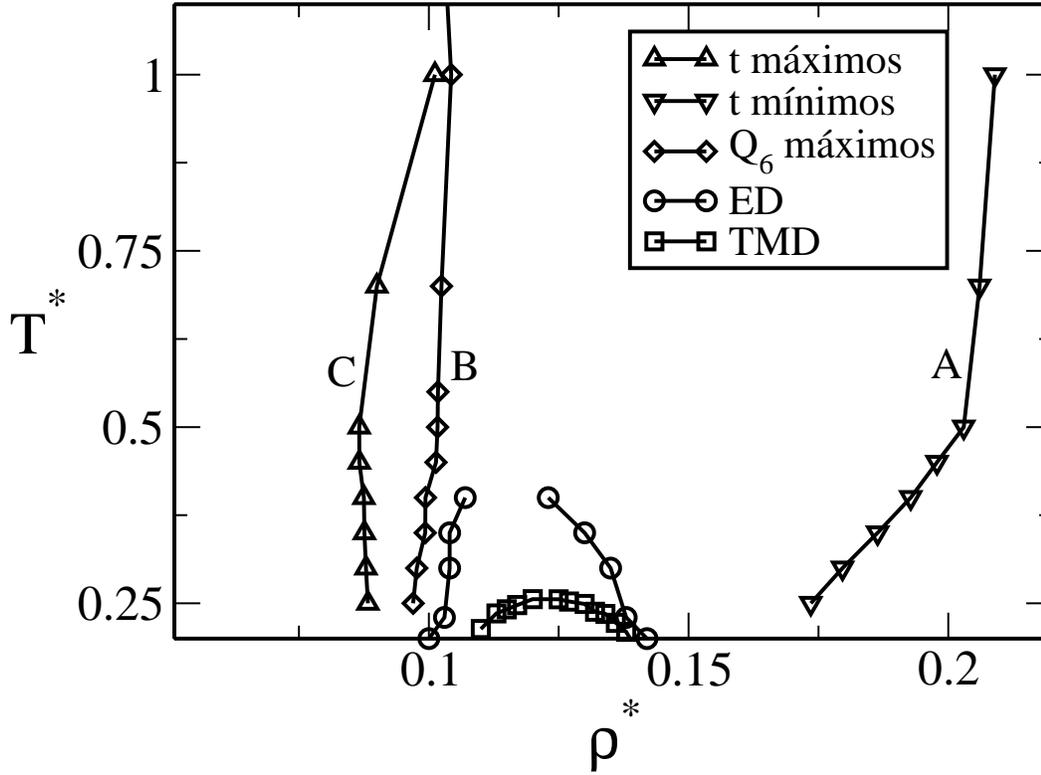


Figura 2.14: A relação entre as várias anomalias apresentadas para o nosso modelo são mostradas aqui. A curva B termina em $T^* \approx 5.0$ e não é inteiramente mostrada por claridade. Veja o texto para mais detalhes. Entre a linha de máximos em Q_6 (curva B) e a linha de mínimos em t (curva A) **ambos** os parâmetros de ordem estrutural se tornam anômalos, ou seja, decrescem com o aumento da densidade. Nós chamamos esta região como a região de anomalia estrutural. As linhas de extremo na difusão (ED) englobam a região em que a difusão aumenta sob compressão – anomalia dinâmica. A linha de temperaturas de máxima densidade (TMD) engloba a região de anomalia na densidade. As linhas de TMD e ED foram obtidas no Cap. 2. Essa cascata de anomalias apresenta a mesma hierarquia que foi observada para os modelos SPC/E e TIP5P para a água (veja a Fig. 1.14) [26,27,33].

$0.107 \lesssim \rho^* \lesssim 0.187$. Daqui, o cálculo do parâmetro Q_6 foi repetido usando-se oito primeiros vizinhos ($k = 8$) na Eq. 2.14. Para este novo cálculo, toda a curva B na Fig. 2.14 é movida em aproximadamente 13% (não mostrado) na direção de densidades mais baixas, cruzando a curva C. Neste novo cenário, a região de anomalias estruturais agora jaz entre as curvas C e A, região em que **ambos** t e Q_6 diminuem com a densidade. Apesar desta modificação, o resultado global do trabalho não se altera, uma vez que a região de anomalia estrutural permanece externa às regiões de anomalias dinâmica e termodinâmica.

No objetivo de verificar se t e Q_6 são relacionados no nosso modelo isotrópico, o mapa de ordem foi construído. A Fig. 2.15 mostra o comportamento de t como função de Q_6 . As setas indicam o sentido de crescimento da densidade em cada isoterma. Similar aos resultados encontrados para a água SPC/E e TIP5P [26, 33], sílica BKS [10] e para o potencial rampa [75, 76], uma região inacessível foi encontrada para o nosso modelo. No entanto, diferentemente, da água SPC/E [26], mas similar ao modelo computacional TIP5P, a sílica BKS [10] e ao potencial rampa [75, 76], os parâmetros de ordem translacional e orientacional do Modelo I não colapsam em uma linha no mapa de ordem para temperaturas e densidades dentro da região de anomalias estruturais (note na Fig. 2.15 que t e Q_6 exploram uma região bidimensional no diagrama t - Q_6).

Em resumo, neste capítulo mostramos que um potencial com duas escalas de interação apresenta anomalia na densidade e na difusão similar à observada na água. A região do diagrama de fases P - T ocupada pela anomalia na difusão engloba a região ocupada pela anomalia na densidade. Mostramos também que o nosso modelo de duas escalas de interação apresenta anomalia no comportamento de dois parâmetros que medem a estrutura; t e Q_6 . A anomalia estrutural assemelha-se à presente na água SPC/E e TIP5P, o que significa que, mesmo não tendo a estrutura tetraédrica da água, nosso Modelo I é capaz de capturar os efeitos das pontes de hidrogênio de uma forma efetiva. Não existem dados experimentais para t e Q_6 .

Os resultados apresentados neste capítulo encontram-se nas Refs. [86, 87].

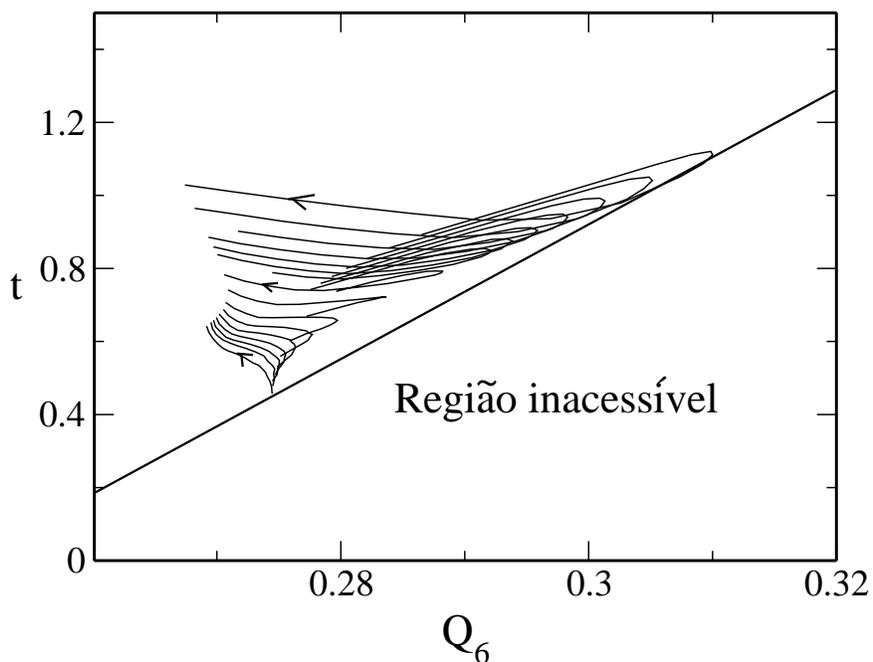


Figura 2.15: Plano t - Q_6 ou mapa de ordem. Cada linha corresponde a uma isoterma e as setas indicam o sentido de crescimento da densidade. De cima para baixo, as isotermas mostradas aqui são $T^* = 0.25, 0.3, 0.35, 0.4, 0.45, 0.5, 0.55, 0.7, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0$ e 5.0 . Ao contrário do modelo SPC/E para a água [26], mas similar ao modelo TIP5P, a sílica BKS [10] e ao potencial rampa [75, 76], os caminhos formados pelos parâmetros de ordem translacional e orientacional exploram uma região bidimensional no mapa de ordem para temperaturas e densidades dentro da região de anomalias estruturais.

Capítulo 3

Modelo II – potencial contínuo de ombro repulsivo e poço atrativo

Estudamos no capítulo anterior um potencial puramente repulsivo. Agora investigaremos um modelo onde o sistema de partículas que interagem através de um potencial ainda de caroço atenuado, contudo possuindo uma parte atrativa. Este modelo foi proposto recentemente [79]. A inclusão desta parte atrativa traz novos fenômenos que não existem no modelo anterior – a transição líquido-líquido e a transição líquido-gás.

A Ref. [79] apresenta o diagrama de fases deste modelo, mapeando as regiões de coexistência das fases líquido e gás e também de duas fases líquidas de densidades diferentes. Além disso, a anomalia na densidade também mostrou-se presente .

Nós investigaremos este modelo à procura das anomalias na difusão e estrutural. Usaremos a DM como técnica investigativa e, ainda, o analisaremos à luz da entropia de excesso, que têm-se mostrado uma ferramenta importante para o entendimento da conexão entre as anomalias e a natureza estrutural dos fluidos.

Os resultados mostrados neste capítulo encontram-se na Ref. [88].

3.1 Modelo

O modelo consiste de um sistema isotrópico de partículas idênticas cujo diâmetro é σ e que interagem através do potencial definido como

$$U(r) = \frac{U_R}{1 + \exp[\Delta(r - R_R)/\sigma]} - U_A \exp\left[-\frac{(r - R_A)^2}{2\delta_A^2}\right] + U_A \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{24}, \quad (3.1)$$

onde U_R e U_A são as energias do ombro repulsivo e do poço atrativo, respectivamente, R_R e R_A são o raio médio do ombro repulsivo e a distância do mínimo da parte atrativa, respectivamente. Δ é um parâmetro relacionado à curvatura do potencial em R_R e δ_A^2 é a variância da Gaussiana centrada em R_A .

Os parâmetros usados neste trabalho foram os mesmos da Ref. [79]: $U_R/U_A = 2$, $\Delta = 15$, $R_R/\sigma = 1.6$, $R_A/\sigma = 2$, $(\delta_A/\sigma)^2 = 0.1$, com *cutoff* $r_c = 3\sigma$. No intuito de obtermos uma função contínua em 3σ uma constante $C = 0.208876U_A$ e um termo linear $\lambda r/\sigma$ foram adicionados à Eq. (3.1), com $\lambda/U_A = -0.0673794$. O resultado pode ser visto na figura 3.1 (linha contínua). Este potencial pode ser encarado como a versão contínua do potencial descontínuo atrativo-repulsivo (PDAR) (linha tracejada na figura 3.1) estudado nas Refs. [47, 50, 51, 55, 56]. O PDAR mostrado na figura 3.1 possui um ombro repulsivo de tamanho $w_r/\sigma = 0.612$ e um poço quadrado atrativo de tamanho $w_a/\sigma = 0.767$. A razão entre as energias repulsiva e atrativa é $U_R/U_A = 2.2$.

3.2 Detalhes das simulações

Simulações de DM foram feitas usando 1000 partículas idênticas dentro de uma caixa cúbica com condições de contorno periódicas. As simulações foram feitas no *ensemble* NVT-constante. O termostato de Nosé-Hoover [122] foi utilizado para manter-se constante a temperatura, com parâmetro de acoplamento igual a 2. O tempo total de simulação foi de 10^6 passos, com passo de tempo igual a 2×10^{-3} em unidades reduzidas. O tempo de equilíbrio foi de 2×10^5 passos. Temperatura, densidade, pressão e difusão são mostrados em unidades reduzidas,

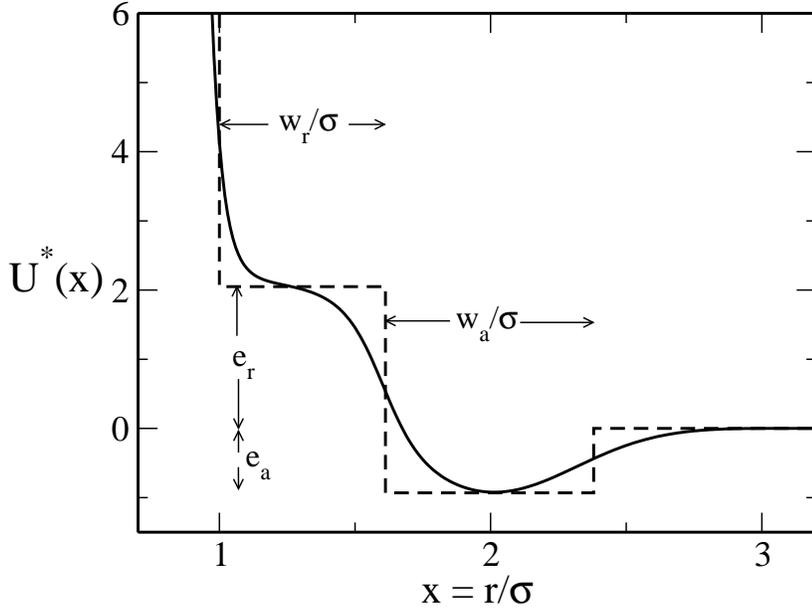


Figura 3.1: Potencial obtido com a Eq. (3.1) (linha contínua). A linha tracejada refere-se ao potencial estudado nas Refs. [47, 50, 51, 55, 56].

$$T^* \equiv k_B T / U_A,$$

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

$$P^* \equiv P \sigma^3 / U_A,$$

$$D^* \equiv D (m / \sigma^2 U_A)^{1/2}.$$

Para cálculo das quantidades de interesse (pressão, difusão e parâmetros de ordem estrutural) salvamos as posições e velocidades do sistema a cada 100 passos. Assim, as quantidades foram calculadas sobre 10^4 configurações salvas, descartadas as 2000 primeiras, correspondentes ao tempo de equilíbrio.

Para certos valores de temperatura e pressão este sistema apresentou duas fases líquidas em coexistência: uma fase líquida de alta densidade (LAD) e outra líquida de baixa densidade (LBD). A transição LAD-LBD é metaestável em relação à fase sólida [79].

Dentro da região de metaestabilidade, as configurações levadas em conta para o cálculo das quantidades de interesse foram aquelas até antes da queda da energia de configuração e do virial.

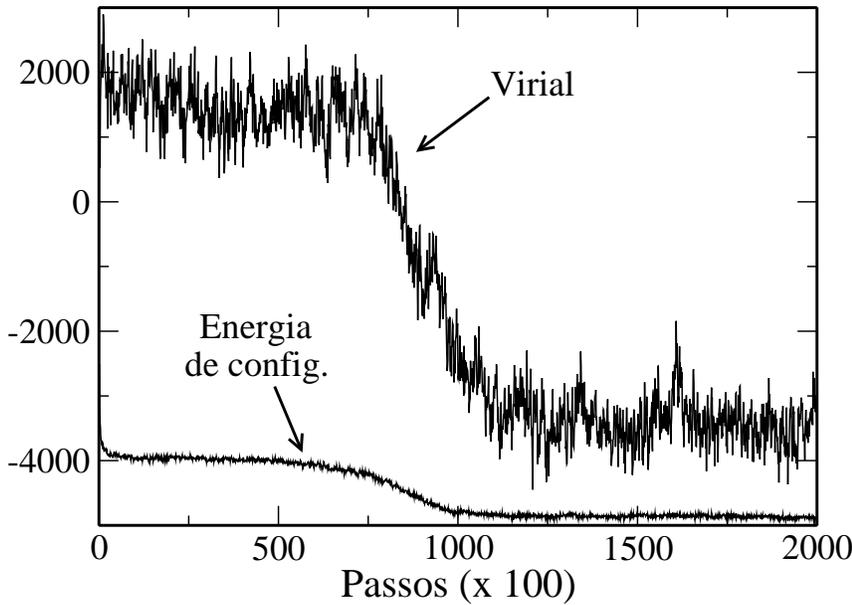


Figura 3.2: Energia de configuração e virial calculados para o sistema com $\rho^* = 0.28$ e $T^* = 0.45$. Vemos que a fase líquida, metaestável, sobrevive até aproximadamente o 76000º passo.

O tempo até a queda dessas quantidades caracterizam o tempo de vida da fase metaestável. Por exemplo, veja a figura 3.2. Esta figura mostra a energia de configuração e o virial para o sistema com densidade $\rho^* = 0.28$ e temperatura $T^* = 0.45$. Vemos que a fase líquida, metaestável, persiste até aproximadamente 76000 passos.

3.3 Resultados e discussão

3.3.1 Os dois pontos críticos

O modelo Eq. (3.1) apresentou além do ponto crítico entre as fases líquido e gás, um segundo ponto crítico, entre duas fases líquidas. A localização dos pontos críticos foram determinadas através do diagrama da pressão contra a densidade, onde foram observadas duas regiões com os típicos *loop* de Van der Waals. Veja as Figs. 3.3 e 3.4. A região onde $P(\rho)$ possui curvatura negativa é dita a região de instabilidade. Os mínimos e máximos dessas curvas são conectados pela curva espínodal. O ponto crítico se localiza no encontro das linhas que conectam os mínimos e máximos das curvas de $P(\rho)$ à temperatura constante.

A linha de coexistência de fases pode ser obtida pela regra das áreas iguais de Maxwell na

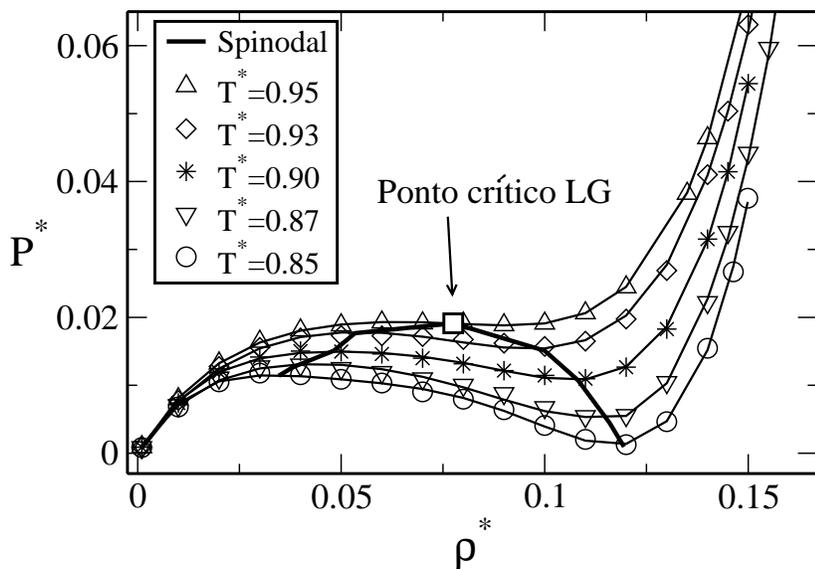


Figura 3.3: Diagrama de pressão contra densidade. A linha que liga os máximos e mínimos das isotérmicas demarca a espínodal e determina a região de instabilidade.

região de instabilidade. Veja a Fig. 3.5 como exemplo. As áreas A_1 e A_2 devem ser iguais em relação à uma isobárica. Na Fig. 3.6 é mostrada a linha de coexistência entre as fases LBD-LAD, obtida desta maneira .

3.3.2 Anomalia na densidade

Vemos na figura 3.6 que o sistema apresenta anomalia na densidade próximo à vizinhança do ponto crítico entre as duas fases líquidas (círculo grande). As isocóricas possuem mínimo entre $0.185 < \rho^* < 0.215$, correspondendo à linha de TMD. Para densidades no intervalo entre 0.2 e 0.215 a TMD possui curvatura negativa, enquanto que entre 0.185 e 0.2, esta possui curvatura positiva. Vemos na figura 1.13 que a TMD para a água possui apenas curvatura negativa. A possível parte da TMD com curvatura positiva estaria localizada em uma região de pressões negativas, o que torna bastante difícil o trabalho experimental. Por ora, não existem estudos experimentais a respeito da TMD nessa região. Contudo, simulações computacionais permitem o acesso à regiões com pressões negativas com facilidade. Vemos na figura 1.12 o resultado obtido por Paulo Netz e colaboradores [27] através de simulações de DM para o modelo computacional SPC/E. Vemos que aqui a TMD é qualitativamente idêntica ao nosso resultado.

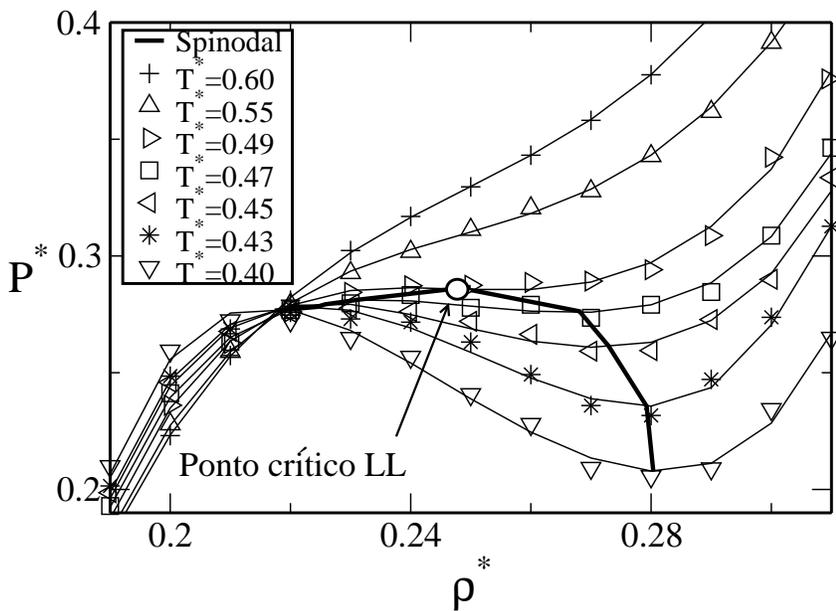


Figura 3.4: Pressão contra densidade. O círculo nesta figura demarca o ponto crítico entre as fases líquidas de alta e baixa densidade.

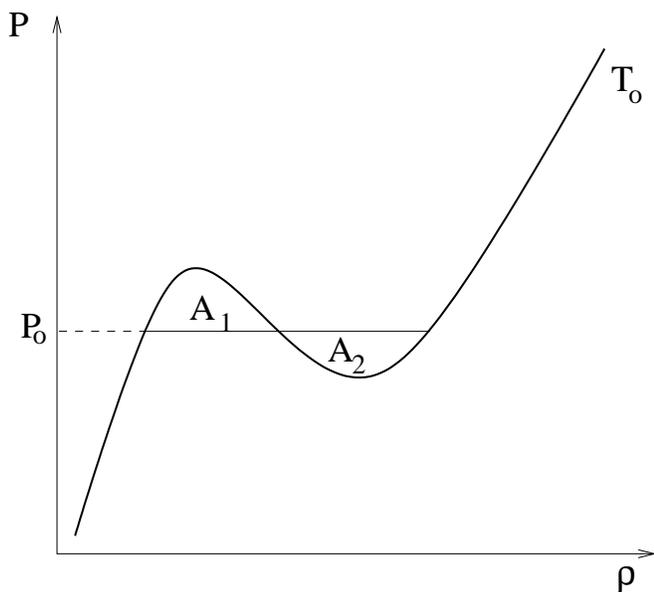


Figura 3.5: Figura esquemática de uma curva de pressão contra densidade para uma dada temperatura T_o , onde a regra de áreas iguais de Maxwell é aplicada, $A_1 = A_2$. Desse modo, determinamos um ponto da linha de coexistência em um diagrama P-T, a saber, (T_o, P_o) .

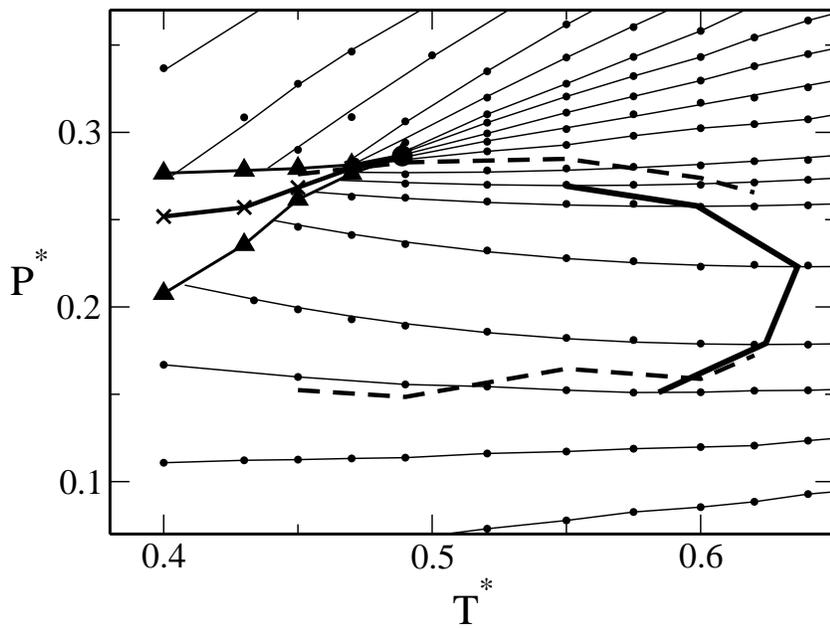


Figura 3.6: Diagrama P-T do modelo estudado neste capítulo. Os pontos pequenos neste gráfico indicam pontos simulados e as linhas que passam por estes pontos são regressões polinomiais de quinta ordem. Cada linha da regressão corresponde a uma isocórica que, de baixo pra cima, são: $\rho^* = 0.175, 0.18, 0.185, 0.19, 0.2, 0.21, 0.215, 0.22, 0.23, 0.24, 0.25, 0.26, 0.27, 0.28, 0.29, 0.3, 0.31$ e 0.32 . Os triângulos representam a espinodal e a linha com os “x” é a linha de coexistência entre as fases de LBD e LAD – determinada pela regra das áreas iguais de Maxwell – que termina no ponto crítico LBD-LAD (círculo grande).

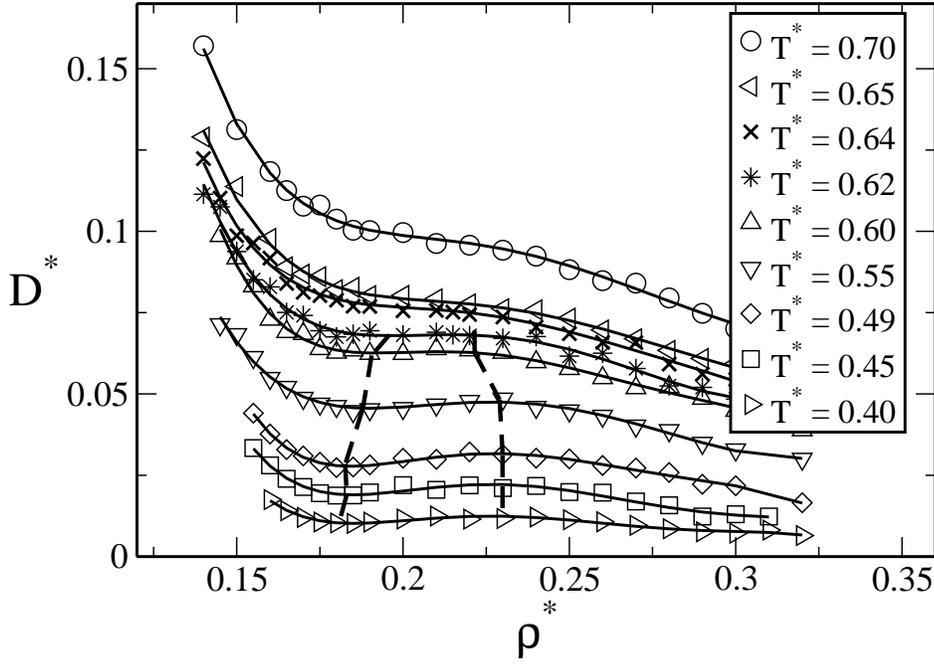


Figura 3.7: Difusão contra densidade para temperaturas fixas. As linhas tracejadas conectam os máximos e mínimos das curvas. Entre essas linhas a difusão apresenta um comportamento anômalo, aumentando com o aumento da densidade.

3.3.3 Anomalia na difusão

A difusão foi calculada do mesmo modo como foi feito no capítulo anterior – através da Eq. (2.12). Veja o resultado na Fig. 3.7. Também, similar aos resultados para o Modelo I, a difusão apresentou comportamento anômalo, aumentando com o aumento da densidade para temperaturas abaixo de 0.64 em unidade reduzidas. As linhas tracejadas determinam a região onde a difusão comporta-se anormalmente.

3.3.4 Anomalia estrutural

Para o estudo da anomalia estrutural do Modelo II, procedemos do mesmo modo como mostrado no capítulo anterior. Usamos as Eqs. (2.13) e (2.15) para quantificarmos a ordem translacional e orientacional da fase fluida. O *cutoff* e o número de vizinhos levados em conta nestas equações foram os mesmos usados no modelo Eq. (2.1): $\xi_c = \rho r_c$, onde r_c é igual à metade do comprimento da caixa de simulação, e $k = 12$.

Vemos das Figs. 3.8 e 3.9 que os resultados para o Modelo II foram similares aos encontrados

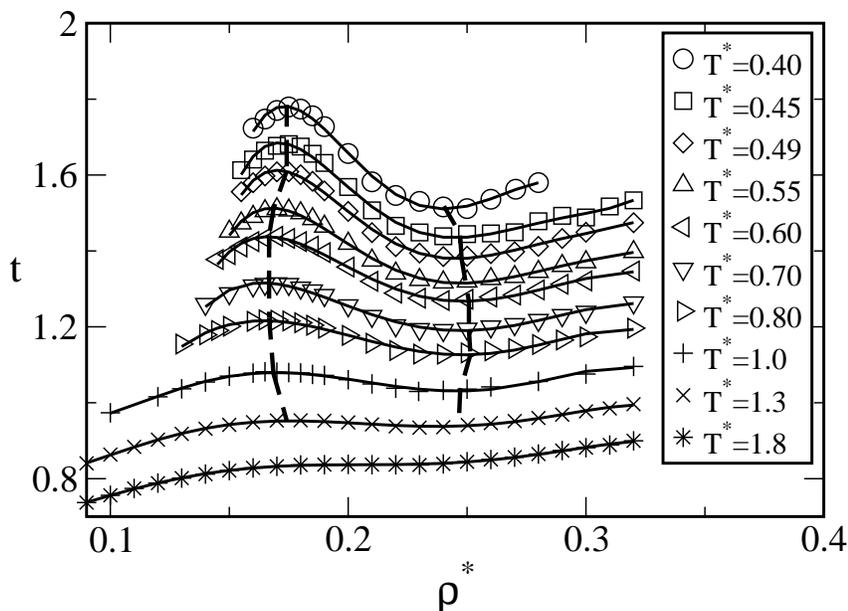


Figura 3.8: Parâmetro de ordem translacional contra densidade para várias temperaturas. Vemos que entre as linhas tracejadas o sistema se torna menos ordenado com o aumento da densidade, comportamento este considerado anômalo, uma vez que esperaríamos justamente o contrário para fluidos normais.

para o Modelo I – compare-os com as Figs 2.11 e 2.13. Inclusive, aqui, os pontos de máximo em Q_6 jazem entre os pontos de máximo e mínimo em t , bem como foi obtido anteriormente.

3.3.5 Hierarquia das anomalias e o mapa de ordem

Tanto no que tange a hierarquia das anomalias quanto ao mapa de ordem há um análogo, mais uma vez, entre os modelos estudados neste trabalho – potenciais com e sem parte atrativa.

O diagrama de temperatura contra densidade mostrando as regiões de anomalias na densidade, na difusão e estrutural para o Modelo II é mostrado na Fig. 3.10. Vemos que a hierarquia, ou seja, a ordem com que aparecem estas anomalias, é a mesma da dos modelos SPC/E e TIP5P (Fig. 1.14) e também idêntica a de outro modelo isotrópico – o modelo de rampa [75, 76]. Contudo, diferente da hierarquia apresentada pela sílica BKS [10], como foi discutido no capítulo anterior (veja a Fig. 1.14(esquerda)).

O mapa de ordem deste modelo, mostrado na Fig. 3.11, também é bastante similar ao do modelo computacional TIP5P para a água [33], modelo da rampa [75, 76] e também da sílica BKS [10], mas difere do mapa para o modelo computacional SPC/E [26]. Neste modelo, as linhas

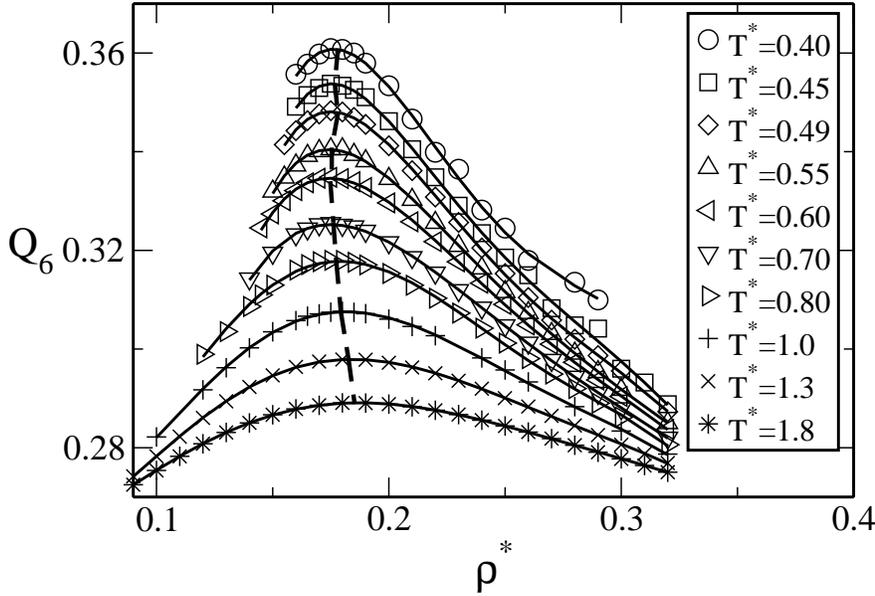


Figura 3.9: Parâmetro de ordem orientacional contra densidade. Para densidades maiores do que as marcadas pela linha tracejada o parâmetro de ordem orientacional decresce com o aumento da densidade, diferentemente do esperado para fluidos normais.

do mapa de ordem, na região de anomalia estrutural, apresentam-se todas colapsadas em uma única linha (Fig. 1.9), enquanto que no Modelo II as linhas descrevem uma região bidimensional. Resultados similares foram encontrados para o Modelo I (veja a Fig. 2.15).

3.3.6 A Linha de Widom

A Linha de Widom é conhecida como a linha que demarca os máximos das funções resposta nas proximidades de um ponto crítico. Uma vez que a região crítica é caracterizada por flutuações nas quantidades termodinâmicas, é razoável, assim, se esperar que a linha de Widom seja uma continuação da linha de coexistência entre fases.

Para o Modelo II, calculamos a compressibilidade isotérmica dada pela equação

$$K_T = - \left(\frac{\partial \ln V}{\partial P} \right)_T, \quad (3.2)$$

e determinamos os pontos de máximos de κ_T em função da densidade para temperaturas fixas. A linha de Widom é mostrada na Fig. 3.12, juntamente com todos os resultados obtidos para este modelo: as regiões de anomalia na densidade, na difusão e estrutural, pontos críticos líquido-gás

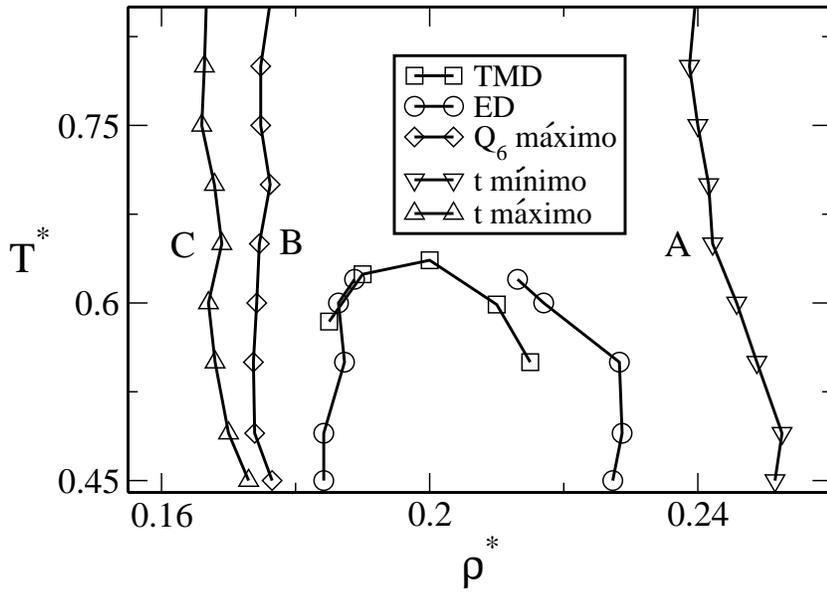


Figura 3.10: Diagrama de temperatura contra densidade para o Modelo II mostrando as regiões onde ocorrem as anomalias na densidade (linha de TMD), na difusão (linhas de ED) e estrutural (entre as curvas de máximo em Q_6 , curva B, e mínimo em t , curva A).

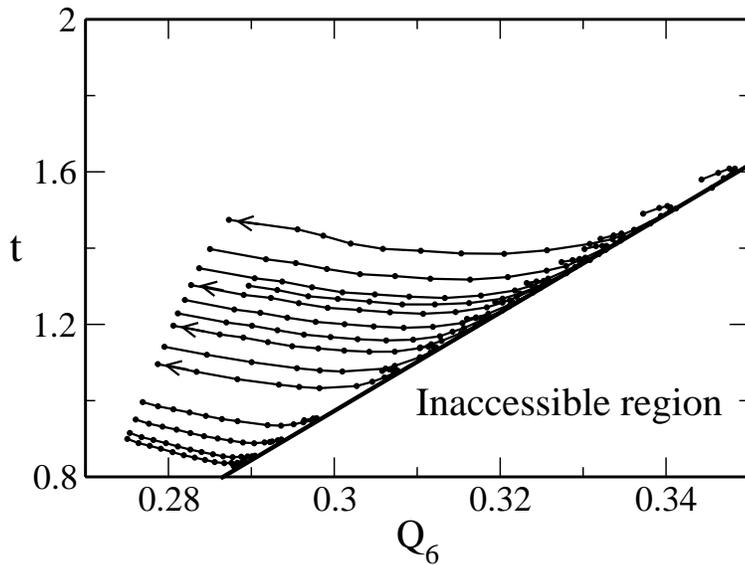


Figura 3.11: Mapa de Ordem do Modelo II. Vemos que as curvas $t(Q_6)$ descrevem uma região bidimensional, diferentemente do encontrado para o modelo SPC/E, como pode ser visto da Fig. 1.9. Contudo, um há um ponto em comum entre estes modelos no que se refere ao mapa de ordem: ambos apresentam uma região inacessível.

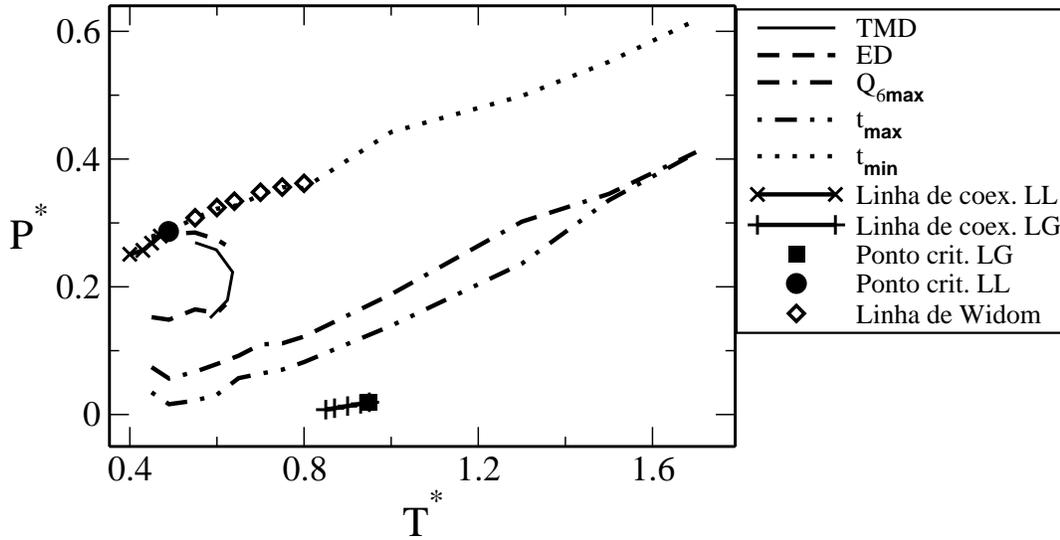


Figura 3.12: Diagrama P-T mostrando todos os resultados obtidos para o Modelo II. Veja o texto para mais detalhes.

e líquido-líquido e linhas de coexistência entre as fases líquido e gás e entre os líquidos de alta e baixa densidade.

Recentes estudos, tanto de simulação [123,124] quanto experimentais [125,126], têm procurado estabelecer uma conexão entre o cruzamento da Linha de Widom com uma transição no comportamento dinâmico do sistema – transição fraca-forte (do inglês, *fragile-stronge transition*) [127]. Argumenta-se que nas proximidades de pontos críticos a relação entre o coeficiente de difusão e a temperatura passa de um regime Arrhenius (líquidos fortes) para não-Arrhenius (líquidos fracos) devido ao cruzamento da Linha de Widom. O estudo deste tipo de transição para o Modelo II foge do escopo desta tese. No entanto, fica a idéia para um trabalho futuro.

3.3.7 Entropia de excesso e anomalias

Porque o Modelo II (linha contínua na Fig. 3.1) apresenta anomalias típicas da água e o PDAR (linha tracejada na Fig. 3.1) não? Nós podemos entender um pouco mais o que acontece nestes dois modelos analisando a entropia de excesso como função da densidade.

Para se calcular a entropia de excesso, s_{ex} , deve-se contar todas as configurações acessível para um fluido real menos as do gás ideal. Este cálculo é trabalhoso e pode ser evitado aproximando-se

s_{ex} pela a sua contribuição de pares,

$$s_2 = -2\pi\rho \int [g(r) \ln g(r) - g(r) + 1] r^2 dr, \quad (3.3)$$

uma vez que s_2 é a contribuição dominante para s_{ex} [128–130]. Além do mais, Errington e colaboradores publicaram um estudo da entropia de excesso para o potencial de rampa sem parte atrativa (veja a Fig. 1.16) e mostram que os resultados qualitativos para s_2 e s_{ex} são os mesmos [131]. Vê-se da Eq. (3.3) que s_2 é simples de ser calculada, dependendo apenas da $g(r)$ e da densidade, o que nos dá uma conexão direta entre estrutura e termodinâmica. Trabalhos recentes têm explorado as novas possibilidades que podem ser alcançadas conectando a entropia de excesso com a estrutura dos fluidos não apenas com relação a potenciais isotrópicos [9, 132, 133], mas também em relação à água [134, 135], sílica [9] e BeF_2 [136, 137].

Nesta subsecção, adotaremos a mesma estratégia introduzida por Errington *et al.* [131]. Eles mostraram que a condição termodinâmica para que haja anomalia na densidade é dada por $\Sigma_{\text{ex}} = (\partial s_{\text{ex}}/\partial \ln \rho)_T > 1$. Mostraram também que é possível se obter uma condição para anomalia dinâmica através de Σ_{ex} , usando-se a parametrização empírica de Rosenfeld, que escreve o coeficiente de difusão como função da entropia de excesso [138]. Desse modo, Errington e colaboradores encontraram que a condição para que haja anomalia na difusão é $\Sigma_{\text{ex}} > 0.42$. Finalmente, os autores determinaram que $\Sigma_2 > 0$ é a condição para o surgimento de anomalia estrutural.

No entanto, como mostrado na Ref. [131], s_2 superestima a entropia de excesso e $\Sigma_2 = (\partial s_2/\partial \ln \rho)_T > \Sigma_{\text{ex}}$. Sendo assim, as regiões de anomalia ficam superestimadas quando as condições $\Sigma_2 > 1$, $\Sigma_2 > 0.42$ e $\Sigma_2 > 0$ são usadas. No entanto, os resultados qualitativos permanecem inalterados. A diferença máxima encontrada pelos autores entre as regiões de anomalia quando usado o cálculo direto e quando usada a contribuição de pares da entropia de excesso foi de aproximadamente 25%.

Para calcularmos Σ_2 para o PDAR, nós simulamos, via DM, 500 partículas dentro de uma caixa cúbica com condições de contorno periódicas. O potencial de interação é mostrado na Fig. 3.1 (linha tracejada) com parâmetros $w_R/\sigma = 0.612$, $w_a/\sigma = 0.767$ e $U_R/U_A = 2.2$. O tempo

de equilíbrio foi de 350 unidades de tempo e o tempo de produção foi de 650 em unidades reduzidas. Para alcançarmos a temperatura desejada, re-escalamos as velocidades a cada 2000 passos até o tempo de equilíbrio. No equilíbrio, o sistema foi simulado no *ensemble* NVE.

Vemos que a entropia do PDAR é praticamente insensível à variações de densidade (Fig. 3.13 (a)) enquanto que a do Modelo II é bastante sensível à compressões (Fig. 3.13 (c)). Desse modo, o modelo de potencial descontínuo não apresenta anomalia na densidade (Fig. 3.13 (b)) para nenhuma das temperaturas estudadas. Da Fig. 3.13 (b), pode-se ver que para duas temperaturas ($T^* = 0.60$ e 0.75) Σ_2 cruza o limite de anomalia na difusão. Contudo, devido à aproximação $s_2 \approx s_{\text{ex}}$, esperamos que esta região de possível anomalia na difusão esteja super-estimada – como foi discutido acima – e, na verdade, não exista. Não foi calculada a difusão para o modelo PDAR a fim de checar esta hipótese. Vê-se também desta figura que para todas as quatro temperaturas estudadas Σ_2 cruza o limite de anomalia estrutural. Apenas com um estudo detalhado dos parâmetros de ordem orientacional e translacional será possível confirmar ou não a presença de anomalia estrutural neste modelo.

Quanto aos resultados para o Modelo II, podemos dizer que são bastante satisfatórios, uma vez que claramente a Fig. 3.13 (d) confirma as anomalias estudadas neste trabalho. Mesmo superestimando em até 25% a região de anomalias, o acordo qualitativo é muito bom.

Vemos da Fig. 3.1 que os limites para o poço quadrado do PDAR são 1.612 e 2.379, que são distâncias inter-partícula médias, a saber, $\rho^{-1/3}$, de densidades entre 0.08 e 0.24. Vê-se da Fig. 3.13 (a) que neste intervalo de densidades a insensibilidade de s_2 do PDAR sob compressão concorda bem com o fato deste potencial ser constante entre 1.612 e 2.379, não havendo razões para grandes modificações estruturais aqui. Por outro lado, no Modelo II, vemos que, sendo contínuo o poço atrativo,¹ isto possibilita mudanças conformacionais – logo variações de s_2 sob compressão – do sistema a fim de procurar sempre o seu menor estado de energia *continuamente*.

É importante mencionar que, recentemente, Netz e colaboradores [139] mostraram que em potenciais com duas escalas características, a região de anomalia na densidade pode ser observada apenas se ela aparecer em uma temperatura tal que $k_B T$ seja maior do que a descontinuidade na

¹Note que a grande diferença aqui é que em nenhum intervalo de distâncias inter-partícula o potencial é constante

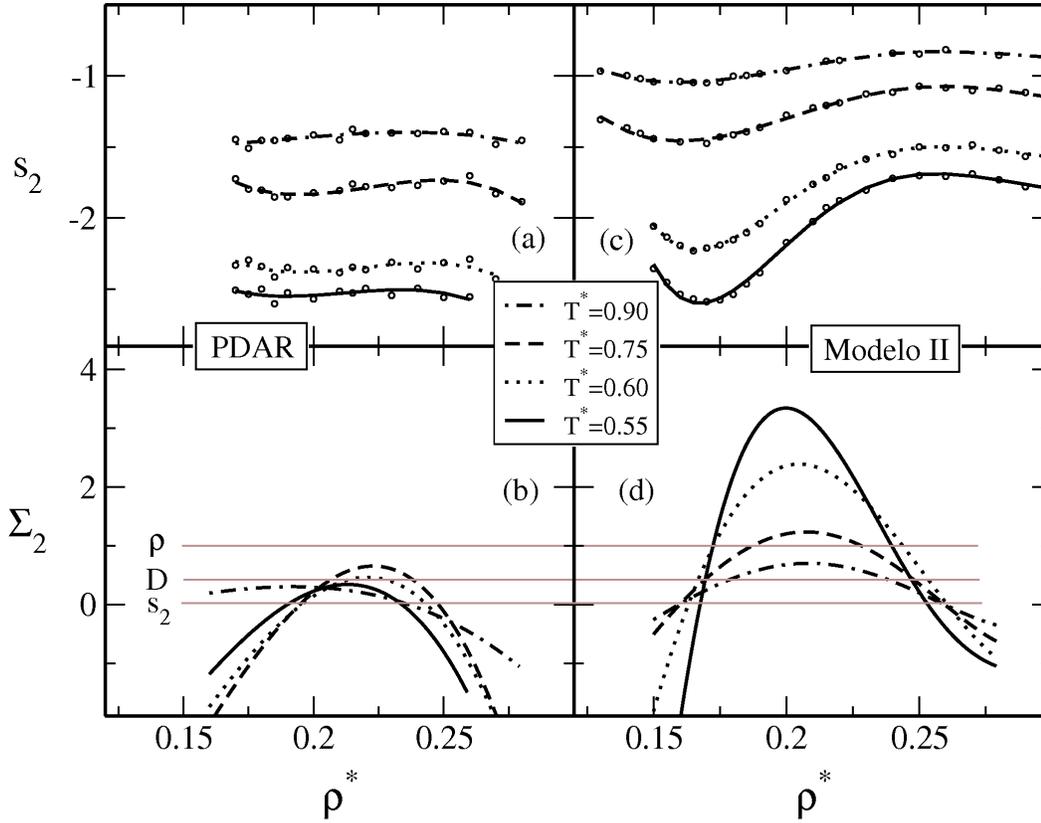


Figura 3.13: Contribuição de pares da entropia de excesso contra densidade, mostrada nos painéis (a) e (c), e $\Sigma_2 = (\partial s_2 / \partial \ln \rho)_T$ contra densidade, mostrada nos painéis (b) e (d). Os painéis (a) e (b) referem-se aos dados para o potencial descontínuo e os (c) e (d) para o Modelo II, como mostrado na figura. Ainda, as linhas contínuas, pontilhadas, tracejadas e tracejadas-pontilhadas referem-se às temperaturas $T^* = 0.55, 0.60, 0.75$ e 0.90 respectivamente em todos os painéis. As linhas horizontais demarcam os limites para o surgimento de anomalias na densidade ($\Sigma_2 > 1$), na difusão ($\Sigma_2 > 0.42$) e estrutural ($\Sigma_2 > 0$).

energia de interação (por exemplo, $k_B T > U_A + U_R$ no PDAR da Fig. 3.1). Isto é consistente com nossos resultados para o potencial Modelo II, onde a anomalia na densidade aparece em $k_B T = 0.65 U_A > 0$. Como o Modelo II não possui descontinuidade na energia de interação, ou seja, a descontinuidade é nula, a condição fica simplesmente: se houver anomalia na densidade, será quando $k_B T > 0$. Por outro lado, a descontinuidade no PDAR é $U_A + U_R = 3.2 U_A$. Desse modo, como não existe anomalia na densidade para $k_B T > 3.2 U_A$, não é possível que haja em temperaturas menores.

Capítulo 4

Conexão entre estrutura e anomalias

Vimos nos capítulos 2 e 3 dois exemplos de potenciais, com e sem parte atrativa, que apresentam propriedades semelhantes a resultados obtidos experimentalmente e por meio de simulações para a água.

Apesar de inúmeros modelos efetivos apresentados na literatura a pergunta de qual o requisito ou forma do potencial para que um sistema tenha anomalias ainda não foi respondida de forma satisfatória. Um ingrediente presente em todos os potenciais que apresentam anomalias é a presença de duas escalas de interação. No entanto, há potenciais descontínuos que apresentam duas escalas de interação sem apresentarem comportamento anômalo [47]. Logo, anomalia implica em duas escalas, mas duas escalas não implica – necessariamente – em anomalias.

Acreditamos que quanto maior for o entendimento destas relações, tanto mais perto estaremos de poder prever, a partir apenas da forma do potencial efetivo, se um sistema apresentará ou não algum tipo de anomalia tipicamente presente na água. Neste capítulo será mostrado que a relação entre termodinâmica, dinâmica e estrutura pode ser derivada a partir do comportamento da função distribuição radial $g(r)$. Com base neste estudo, iremos propor uma receita para se saber se há ou não anomalias com base no comportamento da $g(r)$ com a densidade para uma temperatura fixa, mesmo sendo esta fora da região anômala.

Os resultados mostrados neste capítulo encontram-se nas Refs. [89,90].

4.1 Comportamento não usual da $g(r)$

No intuito de entendermos um pouco mais os mecanismos por trás das anomalias, estudamos o comportamento da $g(r)$ do modelo analisado no capítulo 2 quando submetido à variações de temperatura sob densidade constante.

São mostradas, na Fig. 4.1, várias $g(r)$ para diferentes temperaturas e densidades para o modelo analisado no capítulo 2. Na Fig. 4.1(a) temos $\rho^* = 0.105$, em (b) $\rho^* = 0.125$ e, finalmente, em (c) temos $\rho^* = 0.144$. As temperaturas mostradas em (a), (b) e (c) são $T^* = 0.15, 0.18, 0.23, 0.262, 0.3, 0.35$ e 0.4 . As setas indicam a direção de crescimento de T . Esta figura é bastante similar a Fig. 2.12 e não deve ser confundida com esta. Enquanto aqui mostramos o comportamento das $g(r)$ quanto ao incremento de temperatura sob densidade constante, na Fig. 2.12 é mostrado o sistema sob compressão, à temperatura constante. No fim, vemos que o resultado qualitativo é bastante diverso entre estes dois casos.

A análise da Fig. 4.1 mostra que o comportamento da $g(r)$ do nosso Modelo I é, no mínimo, pouco usual. O que até é bastante razoável, uma vez que estamos tratando de um sistema anômalo. Vê-se que há três regimes bastante distintos em (a), (b) e (c) e cada um com características próprias. Veremos cada caso separadamente.

1. Na Fig. 4.1(a), no regime de baixa densidade, é mostrado o comportamento das $g(r)$ da isocórica sob resfriamento em uma região logo abaixo à linha de TMD, como pode ser constatado da Fig. 4.2. O ponto importante a se notar é que o primeiro pico, próximo ao caroço ($r \approx \sigma$), é bastante modesto, com uma população de partículas negligenciável à esta distância, crescendo à medida em que se aumenta a temperatura. O segundo pico, próximo de $r = 2.5\sigma$, decresce com o aumento da temperatura (note a seta), o que é natural, uma vez que o sistema tende a ficar menos estruturado sob altas temperaturas.
2. Para densidade intermediária (Fig. 4.1(b)), dentro da região de anomalia na densidade (veja a Fig. 4.2), nós constatamos um incremento considerável do primeiro pico comparado com o regime de baixa densidade, especialmente em baixas temperaturas. Note, por exemplo, que as $g(r)$ para temperaturas $T^* = 0.15, 0.18$ e 0.23 (exatamente dentro da região de anomalia

– note que a TMD é sempre menor do que $T^* = 0.25$) experimentaram um crescimento mais acentuado no primeiro pico do que para temperaturas maiores. Assim, vemos que a quantidade $(\partial g/\partial \rho)_T$ é bastante sensível à temperatura e densidade, sendo maior *dentro* da TMD.

3. Por fim, um último regime é observado – regime de alta densidade – na Fig. 4.1(c). Para o regime de alta densidade a primeira coisa a ser notada é a inversão da seta no primeiro pico. Nas Figs. 4.1(a) e 4.1(b) esta seta era apontada para cima, o que indicava um aumento da população de partículas com distâncias inter-partículas menores ($r \approx \sigma$) à medida em que se aumentava a temperatura. Tudo muito natural e esperado. Contudo, na Fig. 4.1(c), vemos que a seta no primeiro pico aponta para baixo, indicando que à medida que esquentamos o sistema, as partículas tendem a evitar separações entre si da ordem de $r \approx \sigma$. Então surge a pergunta: se a proporção de partículas com separação da ordem de σ diminui quando se esquentava o sistema, logo, em alguma outro “canto”, elas devem aumentar, por conservação no número de partículas. Assim, “onde” elas aumentam? No segundo pico, ou no terceiro, talvez? Mas a resposta é não, o número de partículas nos outros picos da $g(r)$ não aumenta. Veja no segundo pico, por exemplo, que a seta continua para baixo, indicando que o número de partículas com separação de aproximadamente 2.5σ diminui com o aumento da temperatura. Ou seja, as partículas não “vão do primeiro para o segundo pico”. E nem para os outros. A explicação para isso é a simples. Foquemos, na Fig. 4.1(c), o mínimo da $g(r)$ em $r \approx 1.5\sigma$. Aqui, o mínimo mais fundo corresponde à temperatura mais baixa, e vice-versa. Desse modo, constatamos que as partículas que “fogem” de $r \approx \sigma$ quando o sistema esquenta, espalham-se entre o primeiro e segundo picos da $g(r)$, fazendo com que o fluido fique menos estruturado. Assim, descobrimos para onde “vão” as partículas do primeiro pico quando T aumenta.

A análise da $g(r)$ do Modelo I sugere que a estrutura do fluido, mesmo sendo este um modelo muito simples, desempenha um papel fundamental no surgimento da anomalia na densidade. Se, por enquanto, este papel não está completamente claro, convenhamos, e o mecanismo que gera esta anomalia em fluidos isotrópicos ainda não estar sedimentado, podemos, ao menos, aferir que

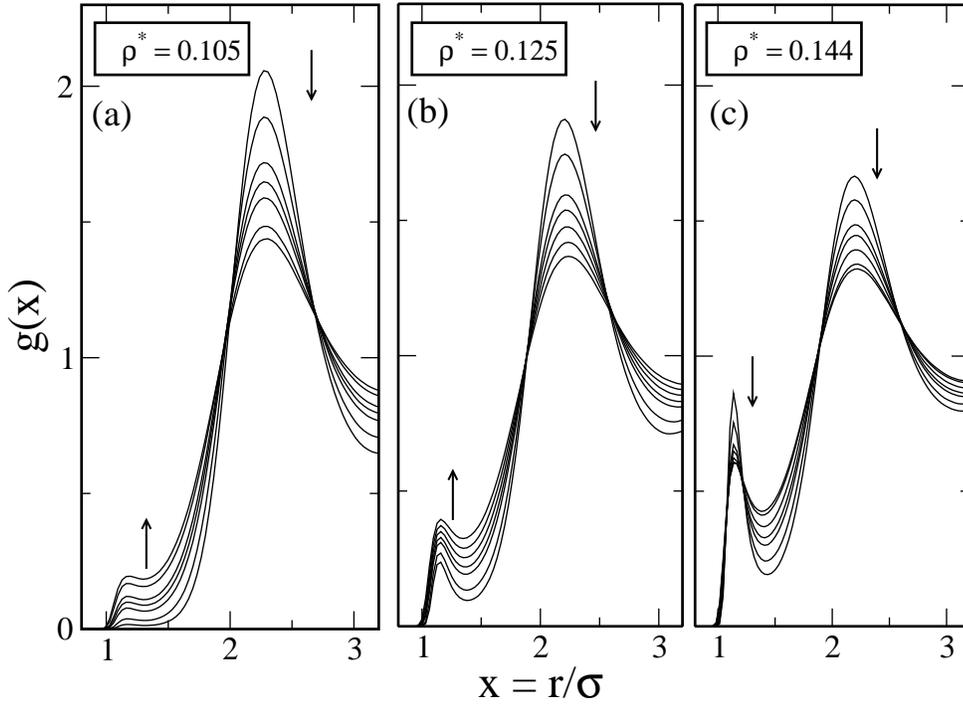


Figura 4.1: Função distribuição de pares do Modelo I para três densidades diferentes – (a) $\rho^* = 0.105$, (b) $\rho^* = 0.125$, e (c) $\rho^* = 0.144$ –, que são as mesmas densidades mostradas na Fig. 4.2. Tanto em (a) quanto em (b) e em (c) são mostradas as temperaturas $T^* = 0.15, 0.18, 0.23, 0.262, 0.3, 0.35$ e 0.4 . As setas indicam a direção de crescimento da temperatura, similar às setas na Fig. 4.2.

existe alguma relação importante entre a $g(r)$ e a termodinâmica do sistema. Neste sentido, o estudo da entropia de excesso (veja a subseção 3.3.7 e suas referências) tem se mostrado bastante clarificador no que tange a conexão entre estrutura e anomalias.

4.2 Nossa teoria

Nós gostaríamos de ser capazes de prever se um fluido apresentará algum tipo de anomalia tendo apenas a informação do potencial efetivo entre as moléculas deste sistema e, até agora, ninguém é capaz de fazer tal previsão. Já temos claro que para sistemas interagentes via potenciais efetivos, duas distâncias características no potencial geram duas distâncias competitivas, que estão intimamente ligadas com o surgimento das anomalias. Além das Figs. 2.12 e 4.1, que mostram claramente este fato, inúmeros estudos da $g(r)$ para outros potenciais, como o da rampa (Fig. 1.16) e do caroço atenuado (Fig. 1.15), corroboram com essa teoria. Contudo, uma condição

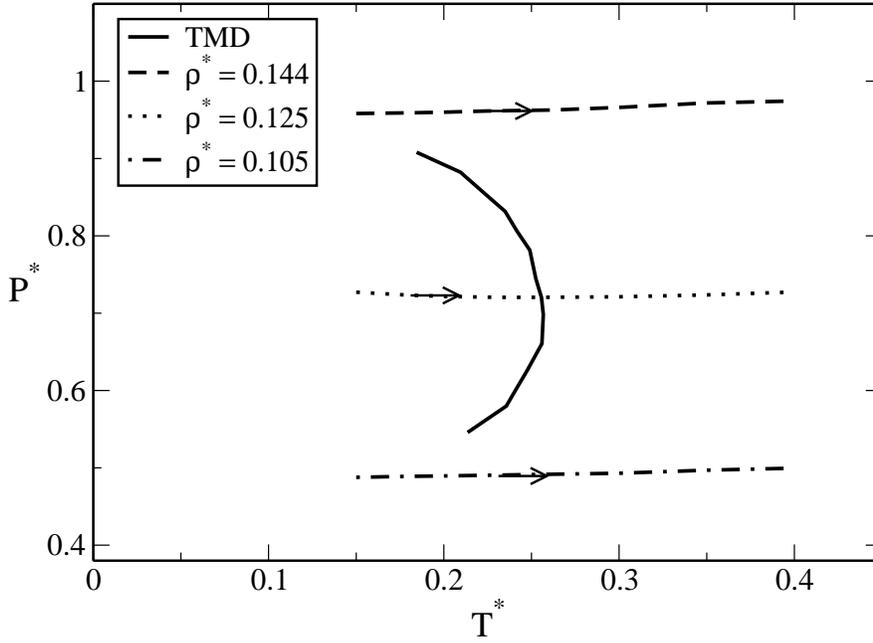


Figura 4.2: Diagrama P-T para o Modelo I, similar ao apresentado na Fig. 2.5. As isocóricas mostradas nesta figura correspondem às regiões abaixo, dentro e acima da região de anomalia na densidade. As setas indicam a direção de crescimento da temperatura e auxiliam na análise da Fig. 4.1.

matemática que atrele o surgimento das anomalias com a forma do potencial ainda não foi possível de ser obtida.

Como primeiro passo na direção de prever sistemas com anomalias, propomos uma condição matemática baseada na entropia de excesso que, se por um lado não é capaz de prever o surgimento ou não das anomalias sem a necessidade de simulação computacional, ao menos dá uma pista da possibilidade ou não do aparecimento dessas anomalias a partir do comportamento do sistema em um larga região do seu diagrama de fases. Daqui, testamos nossa teoria para três potenciais de caroço atenuado, onde dois apresentam anomalias e o outro não. Os que apresentam anomalias são: o Modelo I, estudado no capítulo 2 (Fig. 2.1), e o modelo Modelo II, estudado no capítulo 3 (linha contínua na Fig. 3.1). O potencial sem anomalias é o potencial descontínuo repulsivo (PDR), mostrado na Fig. 4.3. Aqui $U^*(r) = U(r)/\epsilon$ e $\sigma_1/\sigma = 1.75$, onde ϵ é a energia interpartícula quando $\sigma < r < \sigma_1$. Para $r > \sigma_1$, temos $U(r) = 0$ e, quando $r < \sigma$, $U(r) = \infty$.

De acordo com a Eq. (3.3), podemos escrever a quantidade $\Sigma_2 = (\partial s_2 / \partial \ln \rho)_T$ como sendo

$$\Sigma_2 = s_2 - 2\pi\rho^2 \int \ln g(r) \frac{\partial g(r)}{\partial \rho} r^2 dr. \quad (4.1)$$

Como vimos na subseção 3.3.7, as condições para o surgimento das anomalias estudadas neste trabalho sempre decorrem do fato de Σ_2 ser maior do que zero. Como s_2 é negativo (veja, por exemplo, a Fig. 3.13), o único jeito de termos $\Sigma_2 \geq 0$ é tendo

$$\ln g(r) \frac{\partial g(r)}{\partial \rho} < 0 \quad (4.2)$$

em alguma faixa de densidade e temperatura, como pode ser constatado da Eq. (3.3). Só por claridade enunciaremos da seguinte forma:

O surgimento das anomalias na densidade, na difusão e estrutural só é possível se em alguma região do diagrama de fases do sistema a condição dada pela Eq. (4.2) seja satisfeita.

Analisemos, agora, o Modelo I quanto a nossa teoria. Veja a Fig. 4.4 para a temperatura $T^* = 0.25$. É razoável argumentar que a principal contribuição para a integral na Eq. (4.1) vem da $g(r)$ nas duas distâncias características, que aqui são $\sim \sigma$ e $\sim 2.5\sigma$. Desta figura, vemos que dentro da região de anomalia¹ $g(r \approx \sigma) < 1$, logo $\ln g(r \approx \sigma) < 0$. E, ainda, que $\partial g(r \approx \sigma) / \partial \rho > 0$. Desse modo, em $r \approx \sigma$, a condição dada pela Eq. (4.2) é satisfeita. Em $r \approx 2.5\sigma$, temos que $g(r \approx 2.5\sigma) > 1$, logo $\ln g(r \approx 2.5\sigma) > 0$. E, ainda, que $\partial g(r \approx 2.5\sigma) / \partial \rho < 0$. Mais uma vez, a condição dada pela Eq. (4.2) é satisfeita. Mas isso prova apenas que nossa teoria é razoável. Contudo, encontramos uma utilidade prática para a nossa condição. Analisando a Fig. 4.4 para a temperatura $T^* = 0.45$ vemos que o comportamento da $g(r)$ é idêntico quando comparado com a figura para $T^* = 0.25$. Isto significa que o comportamento característico de um sistema anômalo se estende a uma larga região do diagrama de fases, facilitando o reconhecimento de sistemas anômalos.

¹Note que o termo “dentro da região de anomalia” refere-se às densidades $\rho^* = 0.12$ e 0.14 , como pode ser visto na Fig. 2.5.

Toda a argumentação feita no parágrafo anterior se aplica ao Modelo II, como pode ser visto da Fig. 4.5, funcionando igualmente bem.

Agora, aplicaremos a nossa teoria para um modelo onde as anomalias são inexistentes. Nos referimos ao potencial descontínuo repulsivo mostrado na Fig. 4.3. Aqui, as duas distâncias características são mais evidentes do que nos modelos com potenciais contínuos. São elas $\sigma = 1$ e $\sigma_1 = 1.75$. Foquemos, por ora, na Fig. 4.6 apenas para $T^* = 0.25$. Vê-se desta figura que $\ln g(\sigma) < 0$ e $\partial g(\sigma)/\partial \rho > 0$, similar ao que acontece com os modelos Modelo I e Modelo II. Mas, em $r = \sigma_1$, temos $\ln g(\sigma_1) > 0$ e $\partial g(\sigma_1)/\partial \rho > 0$, indo de encontro à condição dada pela Eq. (4.2). Assim, nenhuma anomalia é encontrada para este potencial. É possível ver, ainda, que este mesmo comportamento se repete para a temperatura $T^* = 0.45$. Ou seja, a nossa condição pode ser aplicada em uma faixa razoável de temperatura e densidade, indicando a possibilidade ou não do surgimento de anomalias em um fluido, mesmo em uma região onde este se comporte de maneira não-anômala.

Apesar do potencial de Lennard-Jones (LJ) não possuir duas escalas,² onde a força repulsiva inter-partícula diminui com a aproximação entre partículas para uma certa região do potencial (veja a Fig. 4.7(a)), apresentaremos, por fim, os resultados da $g(r)$ para este potencial, uma vez que um fluido de LJ é referência de modelo não-anômalo. Vemos na Fig. 4.7(b) que o primeiro e segundo picos crescem sob aumento da densidade – bem como foi visto para o PDR. Desse modo, como discutido, nossa teoria concorda com o fato deste potencial não apresentar qualquer anomalia.

²O gráfico do potencial de LJ pode ser obtido fazendo-se $a = 0$ na Eq. (2.1).

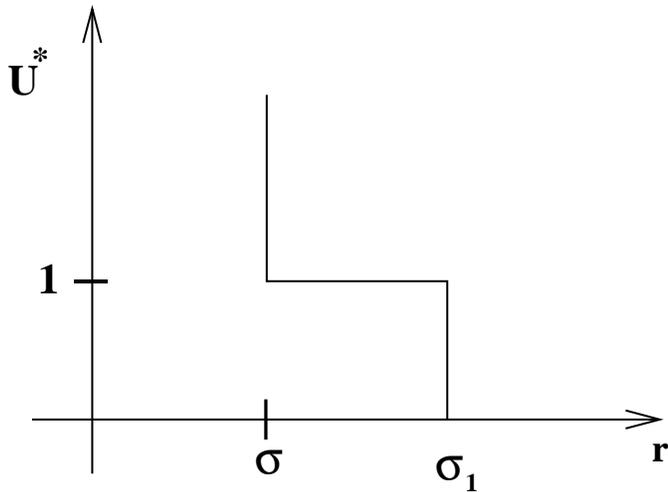


Figura 4.3: Potencial descontínuo repulsivo estudado neste capítulo. Aqui, $\sigma_1/\sigma = 1.75$.

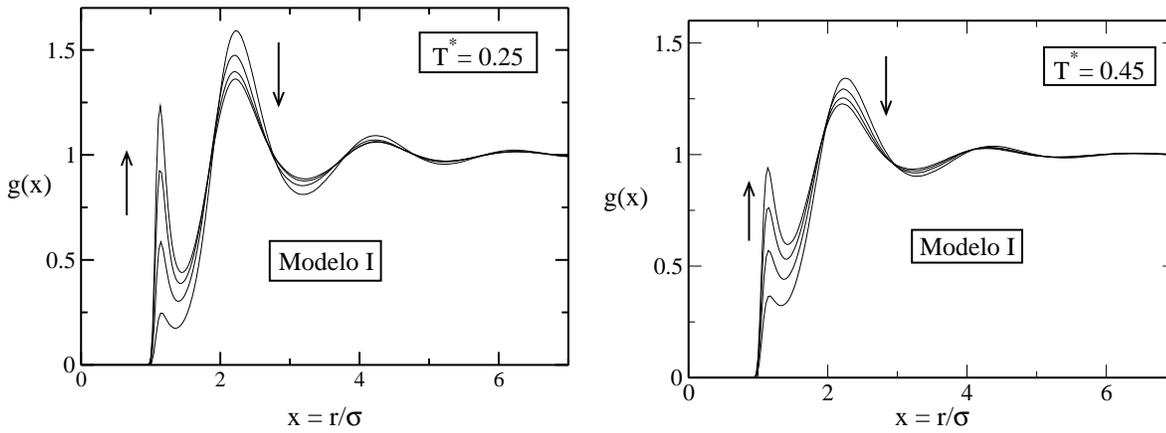


Figura 4.4: Função de correlação de pares do Modelo I para densidades $\rho^* = 0.12, 0.14, 0.16$ e 0.18 , nos dois gráficos, e temperaturas $T^* = 0.25$ e 0.45 . As setas indicam a direção de crescimento da densidade.

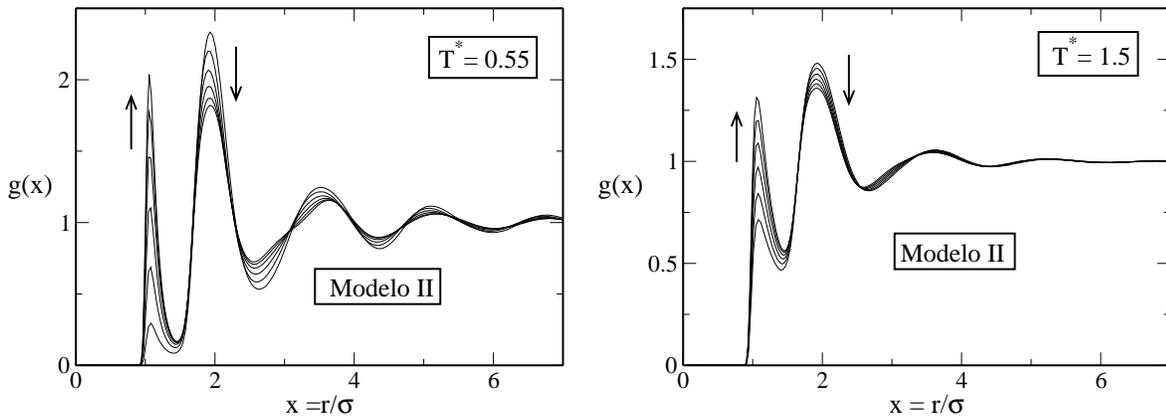


Figura 4.5: Função de correlação de pares do Modelo II para densidades $\rho^* = 0.18, 0.20, 0.22, 0.24, 0.26$ e 0.28 , nos dois gráficos, e temperaturas $T^* = 0.55$ e 1.5 . As setas indicam a direção de crescimento da densidade.

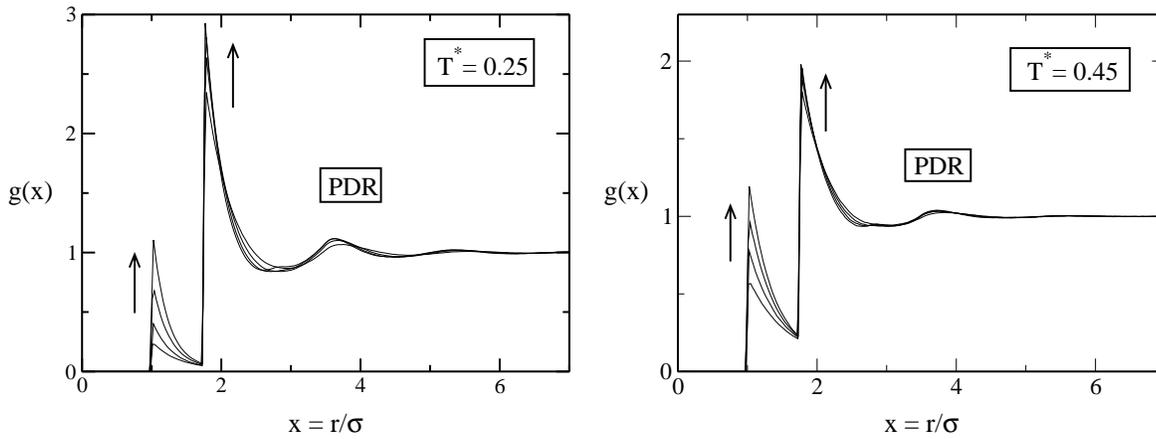


Figura 4.6: Função de correlação de pares do PDR (Fig. 4.3) para densidades $\rho^* = 0.12, 0.14, 0.16$ e 0.18 , nos dois gráficos, e temperaturas $T^* = 0.25$ e 0.45 . As setas indicam a direção de crescimento da densidade.

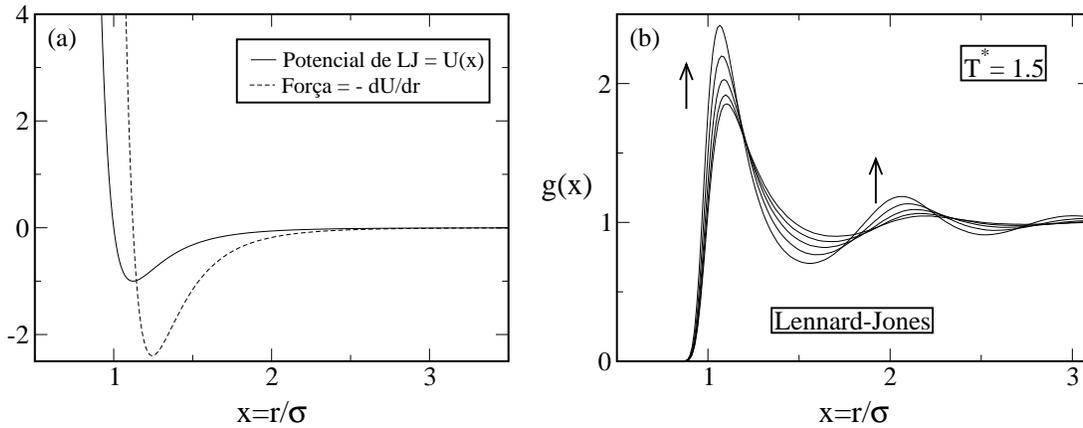


Figura 4.7: (a) Potencial de Lennard-Jones (linha contínua) e força inter-partícula (linha tracejada). O gráfico do potencial de LJ pode ser obtido fazendo-se $a = 0$ na Eq. (2.1). (b) Função distribuição de pares para o potencial de Lennard-Jones. As cinco curvas mostradas na figura referem-se às densidades $\rho^* = 0.4, 0.5, 0.6, 0.7$ e 0.8 e temperatura $T^* = 1.5$. As setas indicam a direção de crescimento da densidade.

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho, propusemos um modelo que procura descrever as anomalias presentes na água de forma geral, sem incorporar todos os detalhes da sua estrutura. A introdução de um modelo efetivo tem duas finalidades: (i) Obter a origem do mecanismo que gera as anomalias da água. (ii) Construir um modelo de água simples para uso em sistemas mais complexos, como a modelagem de sistemas biológicos. Ainda, foi estudado um outro modelo de potencial contínuo, com um ombro repulsivo e uma parte atrativa, proposto por Giancarlo Franzese [79]. Analisamos este potencial quanto à presença de anomalias dinâmica e estrutural, no contexto da entropia de excesso. Este modelo fora previamente estudado por Franzese tendo demonstrado a existência de dois pontos críticos e a presença de anomalia na densidade [79].

Para o nosso modelo, batizado de Modelo I, estudamos, no capítulo 2, um sistema onde partículas idênticas interagem via um potencial contínuo e isotrópico com uma parte atrativa negligenciável. Este potencial possui duas distâncias características que as partículas tendem a adotar: a primeira, próxima ao caroço duro das partículas, devido a uma mudança de curvatura não usual do potencial à essa distância, o que diminui a força repulsiva entre elas. A segunda, próxima à 2.5σ . Veja a Fig. 2.1. O diagrama pressão-temperatura foi construído para o nosso modelo onde foi usada a teoria das equações integrais com as clausuras de Rogers-Young, Percus-Yevick e *Hypernetted Chain*. Também foi usada a técnica de dinâmica molecular para a construção deste diagrama. Com a dinâmica molecular, foi ainda possível investigar a difusão, bem como o

comportamento de dois parâmetros de ordem estrutural sob compressão.

No diagrama P - T obtido com as equações integrais de RY, encontramos uma região onde a pressão apresenta mínimos locais para diferentes temperaturas. Esta é a região de anomalia na densidade. A clausura de PY também captou tal comportamento, contudo, a região de anomalia na densidade é super-estimada quando comparada com o resultado obtido com as simulações. A HNC não capturou qualquer comportamento anômalo para o nosso modelo. A dinâmica molecular apontou os mesmos mínimos locais no diagrama P - T , em região próxima à prevista pela teoria de RY, confirmando a anomalia na densidade (ou anomalia termodinâmica) para o nosso modelo. Adicionalmente, podemos afirmar a superioridade da aproximação de RY frente à PY e HNC com esses resultados. De uma maneira geral, concluímos que as equações integrais com a aproximação de RY são uma boa ferramenta no estudo da termodinâmica de fluidos simples, ao menos com uma parte atrativa modesta no potencial.

Quanto à difusão, resultados da dinâmica molecular mostraram que em uma certa região de temperaturas e densidades as partículas do nosso modelo se tornam mais difusivas quando submetidas à pressões mais altas, contrariando o senso comum, uma vez que esperaríamos uma diminuição do coeficiente de difusão sob compressão. Esta região de temperaturas e densidades onde a difusão aumenta com o aumento da densidade chamamos de região de anomalia na difusão, ou região de anomalia dinâmica. Verificamos também que a região onde ocorre a anomalia dinâmica no nosso modelo é maior do que a região de anomalia termodinâmica, englobando esta última dentro dela. Este resultado é o mesmo obtido para a água [30] e para os modelos SPC/E e TIP5P [26, 27, 33].

Dois parâmetros de ordem estrutural também foram analisados para o nosso modelo via dinâmica molecular. São eles, o parâmetro de ordem translacional, t , e o parâmetro de ordem orientacional, Q_6 . Em um fluido normal espera-se que, aumentando-se a densidade, este torne-se mais estruturado. Assim, os parâmetros t e Q_6 devem ser funções monotônicas da densidade, aumentando sob compressão. Contudo, para o nosso modelo, este é o caso apenas para altas temperaturas. Para baixas temperaturas, observamos um comportamento anômalo para estes parâmetros, uma vez que eles decrescem sob compressão dentro de uma faixa de densidades.

Esta região chamamos de região de anomalia estrutural. Observamos que a região de anomalia estrutural engloba a região de anomalia na difusão, assim como foi observado no SPC/E e TIP5P [26, 33].

O diagrama t - Q_6 , ou mapa de ordem, para o nosso modelo também foi analisado. Encontramos uma região inacessível neste diagrama. A região explorada pelos parâmetros t e Q_6 no mapa de ordem formam uma região bidimensional para temperaturas e densidades dentro da faixa de anomalia estrutural, bem como foi visto no modelo computacional TIP5P para a água [33]. Para o modelo computacional SPC/E da água, estes parâmetros formam uma linha simples na região estruturalmente anômala, indicando que ordem estrutural e ordem orientacional são funções dependentes uma da outra nesta faixa de densidades e temperaturas.

No capítulo 3 foi estudado o potencial proposto na Ref. [79], que chamamos de Modelo II, mostrado na Fig. 3.1 (linha contínua). Este modelo foi estudado por dinâmica molecular e os resultados aqui foram muito similares aos encontrados para o Modelo I. Para o Modelo II, encontramos anomalia na densidade, na difusão e estrutural. O grande desafio aqui é entender porque este potencial possui todas estas anomalias enquanto o seu equivalente descontínuo (linha tracejada na Fig. 3.1) não possui nenhuma. Mostramos que a descontinuidade no potencial gera uma energia de ativação do tamanho do degrau no potencial, o que leva a uma estabilidade estrutural do sistema sob compressão, impossibilitando, assim, a existência das anomalias. Este efeito não é visto no seu equivalente contínuo.

No final do capítulo analisamos este modelo sob a luz da entropia de excesso e constatamos que existe uma íntima relação entre a estrutura do sistema, representada pela função $g(r)$, a termodinâmica, via a entropia de excesso, e as anomalias presentes no modelo.

A ordem das hierarquias no Modelo II demonstrou-se ser idêntica a aquela encontrada para a água SPC/E, bem como foi visto para o Modelo I. O mapa de ordem para o Modelo II também fora bastante similar ao do Modelo I. O grande diferencial entre estes dois modelos é a grande parte atrativa do Modelo II, ausente no Modelo I. Por conta disso, uma transição líquido-líquido foi encontrada em uma região de alta pressão e baixa temperatura. Notadamente, a região onde ocorrem as anomalias encontram-se na vizinhança deste segundo ponto crítico, corroborando com

a Teoria do Segundo Ponto Crítico (TSPC) proposta pelo grupo do H. Eugene Stanley e discutida na Introdução [37–40].

No capítulo 4 fomos mais fundo na busca das conexões entre estrutura, termodinâmica e anomalias, investigando o comportamento da $g(r)$ sob variações de densidade à temperatura constante e também sob resfriamento, à densidade constante. A partir disso, propomos uma teoria que torne possível reconhecer se um sistema com potencial efetivo pode ou não apresentar anomalias, mesmo analisando uma região do seu diagrama de fases onde elas não aparecem. Aplicamos nossa teoria em três modelos diferentes de duas escalas – Modelo I, Modelo II e PDR – com ótimo acordo. Resultados para o potencial de Lennard-Jones também corroboram com nossa teoria.

Com este trabalho, concluímos que a presença de ligações direcionais e forças de longo alcance não são imprescindíveis para o aparecimento de anomalias na densidade, na difusão e estrutural, bem como potenciais com parte atrativa. Adicionalmente, uma lacuna na literatura foi preenchida. Na literatura poucos potenciais contínuos foram usados para tentar descrever o comportamento anômalo da água. Estes potenciais são mais próximos de sistemas reais. Até então, o potencial efetivo de maior sucesso na descrição de anomalias tipo água era o potencial tipo rampa – um potencial descontínuo. Adicionalmente, mostramos que um potencial contínuo, com um ombro repulsivo bastante pronunciado (Modelo II), é capaz de gerar as anomalias que o seu equivalente descontínuo não possui. Este potencial corrobora com a TSPC. Por fim, uma condição para a existência ou não das anomalias estudadas neste trabalho é proposta para modelos isotrópicos, baseada na entropia de excesso.

Os capítulos 2, 3 e 4 deram origem a cinco publicações, que são as Refs. [86–90].

Como perspectivas para o futuro, acreditamos que o nosso conhecimento acumulado com potenciais isotrópicos para a descrição das anomalias presentes tipicamente na água pode ser útil no estudo de modelos biológicos. Em tais casos é comum tratar a água apenas como uma constante dielétrica do meio, o que pode ser uma simplificação grosseira. Nossa experiência mostra que os tipos de potenciais estudados aqui podem apresentar uma boa relação “custo computacional \times efeitos da água” em modelos como micelas e anfífilas, por exemplo [80–85].

Além disso, conhecendo-se a forma do potencial, ou da função distribuição de pares, necessária para a presença de anomalias, torna-se possível construir um sistema de moléculas com anomalias.

Apêndice A

Solução numérica iterativa

Para proceder com a solução numérica iterativa das equações integrais, primeiro, determina-se o domínio solução das equações, ou seja, de $r = r_{\min.}$ até $r = r_{\max.}$. Na prática não é possível fazer $r_{\min.} = 0$ por limitações computacionais e nem $r_{\max.} = \infty$, aqui, por motivos óbvios. Depois, dividi-se este domínio em M intervalos de tamanhos Δr . Finalmente, temos que $r = i\Delta r$, onde i são números inteiros que variam de 1 a M . Assim, no limite em que $\Delta r \rightarrow 0$, chegamos às seguintes relações $\gamma^i = \gamma(r)$, $c^i = c(r)$ e $g^i = g(r)$.

Uma função de correlação indireta inicial, $\gamma_o^i = \gamma_{\text{old}}^i$, é proposta para a Eq. (2.9), de onde calculamos c_{old}^i , para um dado α . Daqui calcula-se a transformada de Fourier de c_{old}^i , $\mathcal{F}\{c_{\text{old}}^i\} = C_{\text{old}}^i$, e, com o auxílio da Eq. (2.3), calculamos Γ_{old}^i . Em seguida, a transformada inversa de Fourier de Γ_{old}^i é calculada, $\mathcal{F}^{-1}\{\Gamma_{\text{old}}^i\} = \gamma_{\text{new}}^i$. Mais uma vez, com o auxílio da Eq. (2.9), calculamos agora c_{new}^i . Se a quantidade

$$\text{ERRO} = \frac{1}{M} \left[\sum_{i=1}^M (c_{\text{new}}^i - c_{\text{old}}^i)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{A.1})$$

for maior do que uma certa tolerância, Φ , repete-se todo o algoritmo¹. Quando $\text{ERRO} < \Phi$,

¹Esse procedimento funciona, e não muito bem, apenas para baixas densidades e/ou altas temperaturas. Caso contrário, o algoritmo apresenta instabilidade e as quantidades divergem. Para contornar este problema, Broyles [140] propôs uma mistura entre c_{old}^i e c_{new}^i na forma $c_{\text{new-mix}}^i = \kappa c_{\text{new}}^i + (1 - \kappa) c_{\text{old}}^i$. Esta nova quantidade (e não c_{new}) é a que deve ser re-inserida no algoritmo caso $\text{ERRO} > \Phi$. Note que na Eq. (A.1), c_{new} deve igualmente ser substituído por $c_{\text{new-mix}}$. Quanto maior a densidade e/ou menor a temperatura, menor deve ser o κ . Neste trabalho, para a maioria das densidades e temperaturas estudadas, usamos $\kappa = 0.1$. O efeito colateral de um κ muito pequeno é a demora para a convergência ser alcançada.

teremos chegado à solução das Eqs. (2.3) e (2.9), e teremos calculado γ e c . A função distribuição de pares, $g(r)$, pode ser facilmente obtida pela relação $g(r) = c(r) + \gamma(r) + 1$ (veja a Eq. (2.2)). Lembremos que a solução encontrada aqui é válida para um certo α que, muito provavelmente, não é o que garante a consistência termodinâmica requerida pela condição $k_{T(\text{vir.})} = k_{T(\text{fluc.})}$. Todo o processo deve ser repetido até que esta condição seja satisfeita para algum α . Na prática, deve-se aplicar qualquer método numérico para encontrar a solução da seguinte condição:

$$\left| 1 - \frac{k_{T(\text{vir.})}}{k_{T(\text{fluc.})}} \right| < \Omega, \quad (\text{A.2})$$

onde Ω é a tolerância para a consistência termodinâmica. O método usado por nós foi o Newton-Raphson [141], que demonstrou-se bastante rápido e estável.

Referências Bibliográficas

- [1] R. Waler, *Essays of natural experiments*, Johnson Reprint, New York, 1964.
- [2] G. S. Kell, *J. Chem. Eng. Data* **20**, 97 (1975).
- [3] H. Thurn and J. Ruska, *J. Non-Cryst. Solids* **22**, 331 (1976).
- [4] Periodic table of the elements, <http://periodic.lanl.gov/default.htm>, 2007.
- [5] S. J. Kennedy and J. C. Wheeler, *J. Chem. Phys.* **78**, 1523 (1983).
- [6] G. E. Sauer and L. B. Borst, *Science* **158**, 1567 (1967).
- [7] Y. Tsuchiya, *J. Phys. Soc. Jpn.* **60**, 227 (1991).
- [8] C. A. Angell, R. D. Bressel, M. Hemmatti, E. J. Sare, and J. C. Tucker, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 1559 (2000).
- [9] R. Sharma, S. N. Chakraborty, and C. Chakravarty, *J. Chem. Phys.* **125**, 204501 (2006).
- [10] M. S. Shell, P. G. Debenedetti, and A. Z. Panagiotopoulos, *Phys. Rev. E* **66**, 011202 (2002).
- [11] P. H. Poole, M. Hemmati, and C. A. Angell, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2281 (1997).
- [12] W. Watanabe et al., *Faraday Discuss.* **136**, 279 (2006).
- [13] M. Chaplin, Sixty-three anomalies of water, <http://www.lsbu.ac.uk/water/anmlies.html>, 2006.
- [14] I. Saika-Voivod, P. H. Poole, and F. Sciortino, *Nature (London)* **412**, 517 (2001).

- [15] F. Saika-Voivod, F. Sciortino, and P. H. Poole, *Phys. Rev. E* **63**, 011202 (2001).
- [16] K. Vollmayr, W. Kob, and K. Binder, *Phys. Rev. B* **54**, 15808 (1996).
- [17] P. A. Netz, F. W. Starr, M. C. Barbosa, and H. E. Stanley, *Physica A* **314**, 470 (2002).
- [18] F. W. Starr, F. Sciortino, and H. E. Stanley, *Phys. Rev. E* **60**, 6757 (1999).
- [19] F. W. Starr, S. T. Harrington, and H. E. Stanley, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3629 (1999).
- [20] P. Gallo, F. Sciortino, P. Tartaglia, and S.-H. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2730 (1996).
- [21] F. Sciortino, P. Gallo, P. Tartaglia, and S.-H. Chen, *Phys. Rev. E* **54**, 6331 (1996).
- [22] S.-H. Chen, P. Gallo, F. Sciortino, and P. Tartaglia, *Phys. Rev. E* **56**, 4231 (1997).
- [23] F. Sciortino, L. Fabbian, S.-H. Chen, and P. Tartaglia, *Phys. Rev. E* **56**, 5397 (1997).
- [24] S. Harrington, P. H. Poole, F. Sciortino, and H. E. Stanley, *J. Chem. Phys.* **107**, 7443 (1997).
- [25] F. Sciortino, A. Geiger, and H. E. Stanley, *J. Chem. Phys.* **96**, 3857 (1992).
- [26] J. R. Errington and P. D. Debenedetti, *Nature (London)* **409**, 318 (2001).
- [27] P. A. Netz, F. W. Starr, H. E. Stanley, and M. C. Barbosa, *J. Chem. Phys.* **115**, 344 (2001).
- [28] H. E. Stanley et al., *Physica A* **315**, 281 (2002).
- [29] P. A. Netz, F. W. Starr, M. C. Barbosa, and H. E. Stanley, *J. Mol. Phys.* **101**, 159 (2002).
- [30] C. A. Angell, E. D. Finch, and P. Bach, *J. Chem. Phys.* **65**, 3065 (1976).
- [31] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, and T. P. Straatsma, *J. Phys. Chem.* **91**, 6269 (1987).
- [32] M. W. Mahoney and W. L. Jorgensen, *J. Chem. Phys.* **112**, 8910 (2000).
- [33] Z. Yan, S. V. Buldyrev, P. Kumar, P. G. Giovambattista, N. Debenedetti, and H. E. Stanley, *Phys. Rev. E* **76**, 051201 (2007).

- [34] B. W. H. van Beest, G. J. Kramer, and R. A. van Santen, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1955 (1990).
- [35] R. Sharma, A. Mudi, and C. Chakravarty, *J. Chem. Phys.* **125**, 044705 (2006).
- [36] T. Morishita, *Phys. Rev. E* **72**, 021201 (2005).
- [37] P. H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann, and H. E. Stanley, *Nature (London)* **360**, 324 (1992).
- [38] P. H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann, and H. E. Stanley, *Phys. Rev. E* **48**, 3799 (1993).
- [39] F. Sciortino, P. Poole, U. Essmann, and H. E. Stanley, *Phys. Rev. E* **55**, 727 (1997).
- [40] S. Harrington, R. Zhang, P. H. Poole, F. Sciortino, and H. E. Stanley, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2409 (1997).
- [41] P. J. Steinhardt, D. R. Nelson, and M. Ronchetti, *Phys. Rev. B* **28**, 784 (1983).
- [42] S. Torquato, T. M. Truskett, and P. G. Debenedetti, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2064 (2000).
- [43] B. Guillot, *J. Mol. Liq.* **101**, 219 (2002).
- [44] P. Debenedetti, *J. Phys.: Cond. Matter* **15**, R1669 (2003).
- [45] A. Scala, M. R. Sadr-Lahijany, N. Giovambattista, S. V. Buldyrev, and H. E. Stanley, *J. Stat. Phys.* **100**, 97 (2000).
- [46] A. Scala, M. R. Sadr-Lahijany, N. Giovambattista, S. V. Buldyrev, and H. E. Stanley, *Phys. Rev. E* **63**, 041202 (2001).
- [47] G. Franzese, G. Malescio, A. Skibinsky, S. V. Buldyrev, and H. E. Stanley, *Nature (London)* **409**, 692 (2001).
- [48] S. V. Buldyrev et al., *Physica A* **304**, 23 (2002).
- [49] S. V. Buldyrev and H. E. Stanley, *Physica A* **330**, 124 (2003).
- [50] G. Franzese, G. Malescio, A. Skibinsky, S. V. Buldyrev, and H. E. Stanley, *Phys. Rev. E* **66**, 051206 (2002).

- [51] A. Balladares and M. C. Barbosa, *J. Phys.: Cond. Matter* **16**, 8811 (2004).
- [52] A. B. de Oliveira and M. C. Barbosa, *J. Phys.: Cond. Matter* **17**, 399 (2005).
- [53] V. B. Henriques and M. C. Barbosa, *Phys. Rev. E* **71**, 031504 (2005).
- [54] V. B. Henriques, N. Guissoni, M. A. Barbosa, M. Thielo, and M. C. Barbosa, *Mol. Phys.* **103**, 3001 (2005).
- [55] A. Skibinsky, S. V. Buldyrev, G. Franzese, G. Malescio, and H. E. Stanley, *Phys. Rev. E* **69**, 061206 (2005).
- [56] G. Malescio, G. Franzese, A. Skibinsky, S. V. Buldyrev, and H. E. Stanley, *Phys. Rev. E* **71**, 061504 (2005).
- [57] P. Camp, *Phys. Rev. E* **68**, 061506 (2003).
- [58] P. Camp, *Phys. Rev. E* **71**, 031507 (2005).
- [59] P. C. Hemmer and G. Stell, *Phys. Rev. Lett.* **24**, 1284 (1970).
- [60] G. Stell and P. C. Hemmer, *J. Chem. Phys.* **56**, 4274 (1972).
- [61] J. M. Kincaid, G. Stell, and C. K. Hall, *J. Chem. Phys.* **65**, 2161 (1976).
- [62] J. M. Kincaid, G. Stell, and E. Goldmark, *J. Chem. Phys.* **65**, 2172 (1976).
- [63] C. K. Hall and G. Stell, *Phys. Rev. A* **7**, 1679 (1973).
- [64] E. Velasco, L. Medeiros, G. Navascués, P. C. Hemmer, and G. Stell, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 122 (2000).
- [65] P. C. Hemmer, E. Velasco, L. Medeiros, G. Navascués, and G. Stell, *J. Chem. Phys.* **114**, 2268 (2001).
- [66] E. A. Jagla, *Phys. Rev. E* **63**, 061501 (2001).
- [67] E. A. Jagla, *Phys. Rev. E* **63**, 061509 (2001).

- [68] E. A. Jagla, Phys. Rev. E **58**, 1478 (1998).
- [69] E. A. Jagla, J. Chem. Phys. **110**, 451 (1999).
- [70] E. A. Jagla, J. Chem. Phys. **111**, 8980 (1999).
- [71] N. B. Wilding and J. E. Magee, Phys. Rev. E **66**, 031509 (2002).
- [72] P. Kumar, S. V. Buldyrev, F. Sciortino, E. Zaccarelli, and H. E. Stanley, Phys. Rev. E **72**, 021501 (2005).
- [73] L. M. Xu et al., Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **102**, 16558 (2005).
- [74] H. M. Gibson and N. B. Wilding, Phys. Rev. E **73**, 061507 (2006).
- [75] Z. Yan, S. V. Buldyrev, N. Giovambattista, and H. E. Stanley, Phys. Rev. Lett. **95**, 130604 (2005).
- [76] Z. Yan, S. V. Buldyrev, N. Giovambattista, P. G. Debenedetti, and H. E. Stanley, Phys. Rev. E **73**, 051204 (2006).
- [77] M. R. Sadr-Lahijany, A. Scala, S. V. Buldyrev, and H. E. Stanley, Phys. Rev. Lett. **81**, 4895 (1998).
- [78] M. R. Sadr-Lahijany, A. Scala, S. V. Buldyrev, and H. E. Stanley, Phys. Rev. E **60**, 6714 (1999).
- [79] G. Franzese, J. Mol. Liq. **136**, 267 (2007).
- [80] J. N. B. de Moraes and W. Figueiredo, Phys. Status Solid A **187**, 57 (2001).
- [81] M. Girardi and W. Figueiredo, J. Chem. Phys. **112**, 4833 (2000).
- [82] M. Girardi and W. Figueiredo, Physica A **319**, 421 (2003).
- [83] M. Girardi and W. Figueiredo, Physica A **324**, 621 (2003).
- [84] M. Girardi, V. B. Henriques, and W. Figueiredo, Chem. Phys. **316**, 117 (2005).

- [85] M. Girardi, V. B. Henriques, and W. Figueiredo, *Chem. Phys.* **328**, 139 (2006).
- [86] A. B. de Oliveira, P. A. Netz, T. Colla, and M. C. Barbosa, *J. Chem. Phys.* **124**, 084505 (2006).
- [87] A. B. de Oliveira, P. A. Netz, T. Colla, and M. C. Barbosa, *J. Chem. Phys.* **125**, 124503 (2006).
- [88] A. B. de Oliveira, G. Franzese, P. A. Netz, and M. C. Barbosa, *J. Chem. Phys.* **128**, 064901 (2008).
- [89] A. B. de Oliveira, P. A. Netz, and M. C. Barbosa, *Euro. Phys. J. B*, accepted (2007).
- [90] A. B. de Oliveira, M. C. Barbosa, and P. A. Netz, *Physica A* **386**, 744 (2007).
- [91] C. H. Cho, S. Singh, and G. W. Robinson, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1651 (1996).
- [92] C. H. Cho, S. Singh, and G. W. Robinson, *Faraday Discuss.* **103**, 19 (1996).
- [93] C. H. Cho, S. Singh, and G. W. Robinson, *J. Chem. Phys.* **107**, 7979 (1997).
- [94] C. H. Cho, S. Singh, and G. W. Robinson, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 180 (1997).
- [95] P. A. Netz, J. F. Raymundi, A. S. Camera, and M. C. Barbosa, *Physica A* **342**, 48 (2004).
- [96] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation*, Academic Press, San Diego, 1st ed., 1996.
- [97] J. P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, London Academic, London, 2nd ed., 1986.
- [98] L. S. Ornstein and F. Zernike, *Proc. R. Acad. Sci. Amsterdam* **17**, 793 (1914).
- [99] J. K. Percus and G. J. Yevick, *Phys. Rev.* **110**, 1 (1958).
- [100] J. M. J. van Leeuwen, J. Groenveld, and J. De Boer, *Physica (Amsterdam)* **25**, 792 (1959).
- [101] J. L. Lebowitz and J. K. Percus, *Phys. Rev.* **144**, 251 (1966).

- [102] L. Verlet, *Mol. Phys.* **41**, 183 (1980).
- [103] G. A. Martynov and G. N. Sarkisov, *Mol. Phys.* **49**, 1495 (1983).
- [104] P. Ballone, G. Pastore, G. Galli, and D. Gazzillo, *Mol. Phys.* **59**, 275 (1986).
- [105] L. L. Lee, *J. Chem. Phys.* **97**, 8606 (1992).
- [106] F. J. Rogers and D. A. Young, *Phys. Rev. A* **30**, 999 (1984).
- [107] G. Zerah and J.-H. Hansen, *J. Chem. Phys.* **84**, 2336 (1986).
- [108] M. Bomont and J. L. Bretonnet, *Mol. Phys.* **101**, 3249 (2003).
- [109] D. S. Hall and W. R. Conkie, *Mol. Phys.* **40**, 907 (1980).
- [110] A. Malijevsky and S. Labik, *Mol. Phys.* **60**, 663 (1987).
- [111] L. L. Lee and A. Malijevsky, *J. Chem. Phys.* **114**, 7109 (2001).
- [112] A. Lang, G. Kahl, C. N. Likos, H. Lowen, and M. Watzlawek, *J. Phys.: Cond. Matter* **11**, 10143 (1999).
- [113] C. N. Likos et al., *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4450 (1998).
- [114] J. W. Cooley and J. W. Tukey, *Math. Comp.* **19**, 297 (1965).
- [115] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postuma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, and J. R. Haak, *J. Chem. Phys.* **81**, 3684 (1984).
- [116] J. E. Errington, P. G. Debenedetti, and S. Torquato, *J. Chem. Phys.* **118**, 2256 (2003).
- [117] T. M. Truskett, S. Torquato, and P. G. Debenedetti, *Phys. Rev. E* **62**, 993 (2000).
- [118] A. Huerta, G. G. Naumis, D. T. Wasan, D. J. Henderson, and A. D. Trokhymchuk, *J. Chem. Phys.* **120**, 1506 (2004).
- [119] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley, New York, 7th ed., 1996.

- [120] W. G. Hoover, Phys. Rev. A **31**, 1695 (1985).
- [121] W. G. Hoover, Phys. Rev. A **34**, 2499 (1986).
- [122] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation*, Academic Press, San Diego, 1st ed., 1996.
- [123] L. M. Xu, S. Buldyrev, C. A. Angell, and H. E. Stanley, Phys. Rev. E **74**, 031108 (2006).
- [124] L. M. Xu, I. Ehrenberg, S. V. Buldyrev, and H. E. Stanley, J. Phys.: Cond. Mat. **18**, S2239 (2006).
- [125] L. Liu, S.-H. Chen, A. Faraone, S.-W. Yen, and C.-Y. Mou, Phys. Rev. Lett. **95**, 117802 (2005).
- [126] F. Mallamace et al., J. Chem. Phys. **124**, 161102 (2006).
- [127] P. G. Debenedetti and F. H. Stillinger, Nature (London) **410**, 259 (2001).
- [128] H. S. Green, *The Molecular Theory of Fluids*, North-Holland, Amsterdam, 1952.
- [129] H. J. Raveché, J. Chem. Phys. **55**, 2242 (1971).
- [130] A. Baranyai and D. J. Evans, Phys. Rev. A **40**, 3817 (1989).
- [131] J. R. Errington, T. M. Truskett, and J. Mittal, J. Chem. Phys. **125**, 244502 (2006).
- [132] J. Mittal, J. R. Errington, and T. M. Truskett, J. Chem. Phys. **125**, 076102 (2006).
- [133] S. N. Chakraborty and C. Chakravarty, Phys. Rev. E **76**, 011201 (2007).
- [134] J. Mittal, J. R. Errington, and T. M. Truskett, J. Phys. Chem. B **110**, 18147 (2006).
- [135] A. Scala, F. W. Starr, E. La Nave, F. Sciortino, and H. E. Stanley, Nature (London) **406**, 166 (2000).
- [136] M. Agarwal, R. Sharma, and C. Chakravarty, J. Chem. Phys. **127**, 164502 (2007).
- [137] M. Agarwal and C. Chakravarty, J. Phys. Chem. B **111**, 13294 (2007).

- [138] Y. Rosenfeld, J. Phys.: Condens. Matter **11**, 5415 (1999).
- [139] P. A. Netz, S. Buldyrev, M. C. Barbosa, and H. E. Stanley, Physical Review E **73**, 061504 (2006).
- [140] A. A. Broyles, J. Chem. Phys. **33**, 456 (1960).
- [141] W. L. Roque, *Introdução ao Cálculo Numérico*, Atlas, São Paulo, 1st ed., 2000.