

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Instituto de Física

Diagrama de Fases e Anomalia na Densidade em Modelo de Gás de Rede Associativo

Marcelo Resende Thielo

Tese realizada sob a orientação da Professora Doutora Marcia Cristina Bernardes Barbosa, e apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da UFRGS em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Ciências.

Porto Alegre, Fevereiro de 2010.

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

à minha inesquecível e amada avó Alda Alvarez Resende - in memoriam

Agradecimentos

Agradeço à minha orientadora, Márcia, pela paciência durante esses anos todos, por não perder a confiança em mim, e por todo o conhecimento transmitido ao longo desse tempo. Agradeço à minha mãe Mariluz e a todos os meus familiares, principalmente àqueles que ficaram pelo caminho, como os meus avós, por terem me apoiado e me aguentado durante essa longa e árdua caminhada. Agradeço à jovem farmacêutica Flavia, por ter me aturado por tanto tempo, e a todos os meus amigos e colegas, que sem saber muitas vezes acabaram me mantendo em pé com suas atitudes que, embora simples, foram muito significativas. Obrigado também aos tantos que duvidaram de mim - vocês não sabem o quanto me estimularam a mostrar que estavam errados. Minha dívida com todos vocês é grande, mas podem anotar aí no caderninho que quando der eu pago.

Resumo

Neste trabalho exploramos um modelo de gás de rede em uma rede triangular em duas dimensões que apresenta dois tipos de interações: interação de curto alcance e interação tipo ligações de hidrogênio. Exploramos o modelo com o intuito de verificar se um sistema com interações de duas escalas apresenta anomalia na densidade. Em primeiro lugar, analisamos o comportamento do sistema com ligações de hidrogênio opostas e simétricas frente a mudanças de temperatura e potencial químico. Mostramos que o sistema apresenta as seguintes fases: gás, líquido de baixa densidade, líquido de alta densidade e fluido. Além disso, o sistema tem uma região de pressão onde, à pressão constante, a densidade apresenta um máximo. Em segundo lugar, analisamos os efeitos no diagrama de fases de potencial químico versus temperatura, da inclusão de estados com distorções nas ligações de hidrogênio. Encontramos que as distorções mantêm as fases gás, líquido de baixa densidade, líquido de alta densidade e a anomalia na densidade. As distorções, no entanto, levam as fronteiras de fase e a anomalia para temperaturas mais baixas em decorrência do aumento da entropia devido ao acréscimo no número de estados de ligações de hidrogênio. Tanto o modelo com ligações rígidas quanto o modelo proposto com distorções foram estudados por métodos de simulação de Monte Carlo, e seus diagramas de fases esboçados, de forma a compreender-se o quanto o mecanismo que leva à anomalia é robusto com respeito a pequenas mudanças no modelo. Uma abordagem analítica foi empregada para estudar o diagrama de fases de potencial químico versus temperatura e da pressão versus temperatura para uma versão simplificada do modelo. Estas simplificações permitiram o cálculo exato da função de partição e de suas derivadas para uma rede finita com condições de contorno periódicas. Utilizando uma aproximação de “rede finita”, foram obtidas expressões analíticas para densidade e energia, e obtivemos os diagramas de fases de pressão versus temperatura e potencial químico versus temperatura do modelo simplificado. Finalmente, propusemos uma expressão analítica para o comportamento da densidade como função da temperatura e potencial químico, e apresentamos uma interpretação para o comportamento da densidade neste modelo.

Abstract

In this work, we explore a triangular lattice gas model in two dimensions, taking account of two different types of interactions: short-range interactions and hydrogen bonds. We explore the model aiming to verify if the system with two-scale interactions presents anomaly in the density. First, we analyze the behavior of the system with opposite and symmetrical hydrogen bonds with respect to changes in temperature and chemical potential. We showed that the system presents the following phases: gas, low-density liquid, high-density liquid and fluid. In addition, the system has a region of pressure where, at constant pressure, the density has a maximum. Secondly, we analyzed the effects of the inclusion of states with distortions in the hydrogen bonds on the phase diagram “chemical potential versus temperature”. We found that the distortions keep the phases gas, low density liquid, high density liquid and the anomaly in the density. The distortions, however, bring the phase boundaries and the anomaly to lower temperatures because the increase in the number of states of hydrogen bonds leads to an increase in the entropy of the system. Both models with rigid bonds and the proposed model with distortions were studied by Monte Carlo simulations and the respective phase diagrams were generated, in order to understand to which extent the mechanism responsible for the anomaly is robust with respect to small changes in the model. An analytical approach was used to study the phase diagram “chemical potential versus temperature” and “pressure versus temperature” for a simplified version of the model. Such simplifications allowed the exact calculations of the partition function and some of its derivatives for a finite lattice with fixed size. Using an approximation that we call “finite lattice”, we obtained analytical expressions for density and energy and phase diagrams of pressure versus temperature and chemical potential versus temperature for the presented models were generated. Finally, we proposed an analytical expression for the behavior of the density as a function of temperature and chemical potential, and made an interpretation of the formation of the maximum of density for this model.

Sumário

1	Introdução	1
2	O Modelo com Ligações Rígidas	12
2.1	Introdução	12
2.2	O Modelo	12
2.3	A Aproximação de Campo Médio	16
2.4	Simulação de Monte Carlo	19
2.5	Conclusões	25
3	O Modelo com Ligações Distorcidas	27
3.1	Introdução	27
3.2	O Modelo Distorcido	27
3.3	Simulações de Monte Carlo para o Modelo com Distorções	30
3.4	Conclusões	38
4	Simplificações e Tratamento Analítico do Modelo	39
4.1	Introdução	39
4.2	Primeira Simplificação: A Eliminação das Variáveis σ e a Abordagem de Rede Finita	40
4.3	Segunda Simplificação: A Eliminação da Polaridade nas Ligações	43
4.4	O Modelo Simplificado sem Distorções em uma Rede Finita	45
4.5	O Modelo Simplificado com Distorções em uma Rede Finita	53
4.6	Teoria Logística das Isotermas de Densidade	67
4.7	Conclusões	78
5	Conclusões	79
	Apêndices	82
A	O Algoritmo para Gerar os Estados de uma Molécula Tetraédrica Deformável em uma Rede Triangular	82

B	Expressões para o Modelo Polar obtidas por Integração Exata	84
C	Expressões para a Energia do Modelo Simplificado Sem Distorções, Ξ e ρ para o Modelo Simplificado com Distorções	86
	C.1 SISTEMA SEM DISTORÇÃO	86
	C.2 SISTEMA COM DISTORÇÃO	87
D	Interpretação Qualitativa do Comportamento da Densidade na Re- gião de Anomalia	89
	Referências	92

Capítulo 1

Introdução

A água é certamente o líquido mais abundante da natureza. Além da fase líquida, a água pode ser encontrada na natureza em seu estado sólido (gelo), gasoso (vapor d'água), e igualmente um estado “gel” previsto teoricamente [1]. Cerca de $1,360,000,000 \text{ km}^3$ de água cobrem 71% da superfície da Terra, a maioria em oceanos e outros grandes corpos aquáticos, com 1,6% da água sob o solo em aquíferos e 0,001% no ar sob a forma de vapor, nuvens e precipitação. A água do planeta percorre continuamente um ciclo de evaporação ou transpiração, precipitação e fuga, usualmente alcançando o mar. Parte da água fica aprisionada por períodos variáveis em calotas de gelo, geleiras, aquíferos ou em lagos, às vezes provendo água fresca para a vida sobre a Terra. Apesar da água limpa e fresca ser essencial para a vida, em várias partes do mundo, especialmente nos países em desenvolvimento, sua disponibilidade é escassa. Devido ao seu caráter polar, a água também é um solvente para variadas substâncias, recebendo por tanto a denominação de “solvente universal”. [2]

Em decorrência da sua importância para a manutenção da vida, a água é uma das substâncias mais estudadas (se não a mais). Apesar disso, devido à complexidade de seu comportamento, muitas de suas propriedades ainda não estão inteiramente compreendidas.

Possuidora de uma das menores moléculas encontradas na natureza, a água é formada por dois átomos de hidrogênio ligados a um de oxigênio por uma ligação covalente, conforme mostra a figura 1.1.

Apesar de ser uma molécula pequena, a água apresenta uma série de propriedades termodinâmicas, dinâmicas e estruturais que a distinguem de outros materiais. Atualmente são conhecidas cerca de 66 diferentes tipos de anomalias para a água [2]. Essas anomalias, são alguns dos principais fatores responsáveis pela existência e preservação da vida na Terra. A mais fácil de ser percebida é a anomalia na densidade, frequentemente observada quando uma garrafa de água congelada “explode” no interior de nosso refrigerador. Isto acontece porque, diferente da maioria dos fluidos, a água, em

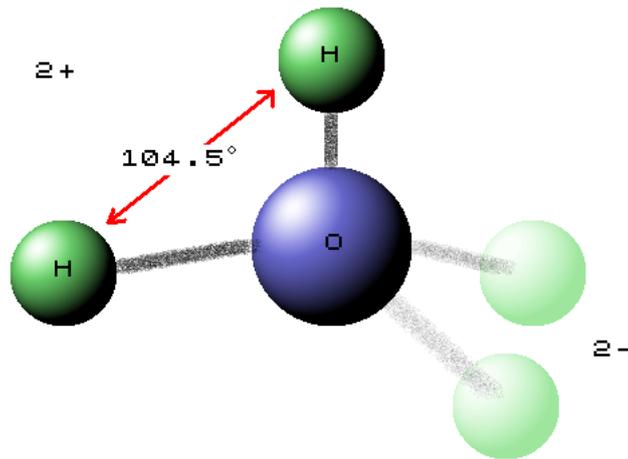


Figura 1.1: Molécula de água

pressão ambiente, tem sua densidade diminuída com temperaturas menores ou maiores que 4°C [2]. Nesta temperatura, encontramos seu máximo de densidade (ver figura 1.2).

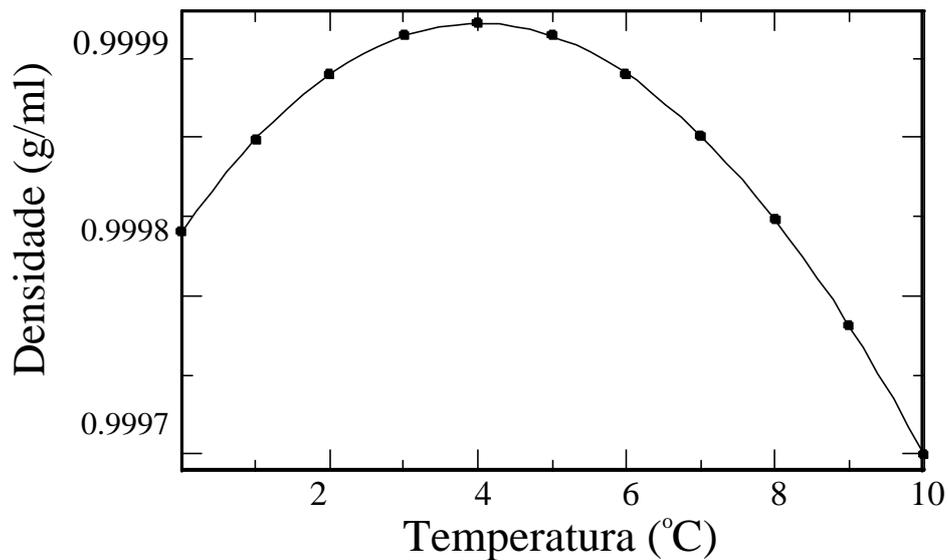


Figura 1.2: Anomalia na densidade ρ vs T (P= 1 atm) [6]

Devido à anomalia na densidade, o gelo, sendo menos denso do que a água em sua forma líquida, pode flutuar sobre ela. Consequentemente, apenas a superfície dos rios, lagos e mares congelam em estações frias (ou mesmo nos pólos), possibilitando a existência de vida aquática em regiões muito frias do planeta. Esta razão, por si, já

seria suficientemente forte para justificar o interesse no estudo de tal substância.

A água não é o único material a apresentar anomalia na densidade. Existem outros exemplos de líquidos moleculares tetraedricamente ligados como o fósforo e a sílica amorfa [48, 49], que são outros bons candidatos a possuírem duas fases líquidas. Além disso, outros materiais, como metais líquidos e grafite também exibem anomalias termodinâmicas. Experimentos realizados para Te[54], Ga, Bi[55], S[56, 57] e $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{85}$ [58] e simulações para sílica[59, 60, 61, 62], silício [63] e BeF_2 [59], apresentam a mesma anomalia na densidade [4, 5].

Além da anomalia na densidade, a água apresenta um comportamento pouco usual na compressibilidade e calor específico. À medida que diminuimos a temperatura, a maioria dos fluidos tende a diminuir o seu volume, ficando mais compactos, fazendo com que seja mais difícil comprimí-los. Uma exceção é a água que, a partir de 45°C , tem sua compressibilidade aumentada quando se diminui a temperatura (ver figura 1.3). Nesse sentido, é mais fácil nadar em água abaixo de 45°C [2]. Obviamente, esse fato está ligado à anomalia em sua densidade (volume), mas este não é o único fator, pois, se o fosse, o mínimo da compressibilidade seria a 4°C e não em 45°C . A compressibilidade, na verdade, é a medida da flutuação da densidade do sistema e é tanto maior quanto maior a flutuação do volume, o que ocorre à temperaturas mais altas do que o máximo da densidade. O calor específico, por sua vez, mede a flutuação da energia do sistema, que está ligada à flutuação da entropia. Ao contrário do que ocorre em outros fluidos, ao diminuirmos a temperatura, o calor específico da água aumenta a partir de $T = 36^\circ\text{C}$, onde possui um mínimo[6] (ver figura 1.4). Isso pode ser explicado pelo fato de que quando se diminui a temperatura da água, blocos de moléculas passam a formar ligações de hidrogênio, agregando-se em estruturas mais abertas e organizadas, havendo uma mistura de dois tipos de aglomerados nessas condições, uns mais densos e outros menos densos, gerando uma entropia adicional de mistura. Como o sistema passa de uma a outra forma, este aumento na flutuação da energia aumenta o calor específico. Diminuindo ainda mais a temperatura, ao passar pelos 4°C , o calor específico experimenta um aumento muito grande do seu valor. Isso pode ser entendido pela sua expressão, que é

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (1.1)$$

onde H é a entalpia de formação das moléculas de água, dada por

$$H = U + PV \quad (1.2)$$

e T a temperatura. U refere-se à energia interna do sistema, P a pressão externa e V seu volume. Das Eqs. (1.1) e (1.2) vemos que C_p sofre influência direta do comportamento anômalo da densidade e conseqüentemente do volume abaixo de 4°C

explicando o grande aumento do seu valor abaixo dessa temperatura.[2]

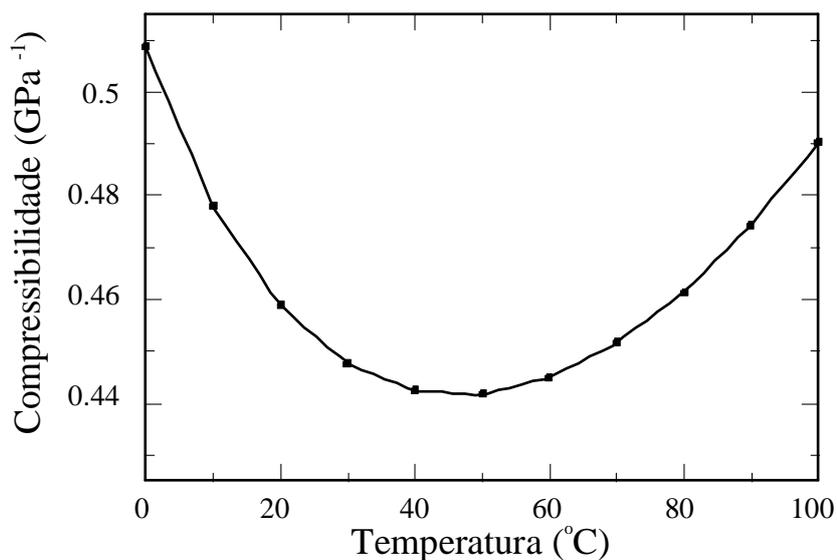


Figura 1.3: Anomalia na compressibilidade da água [2]

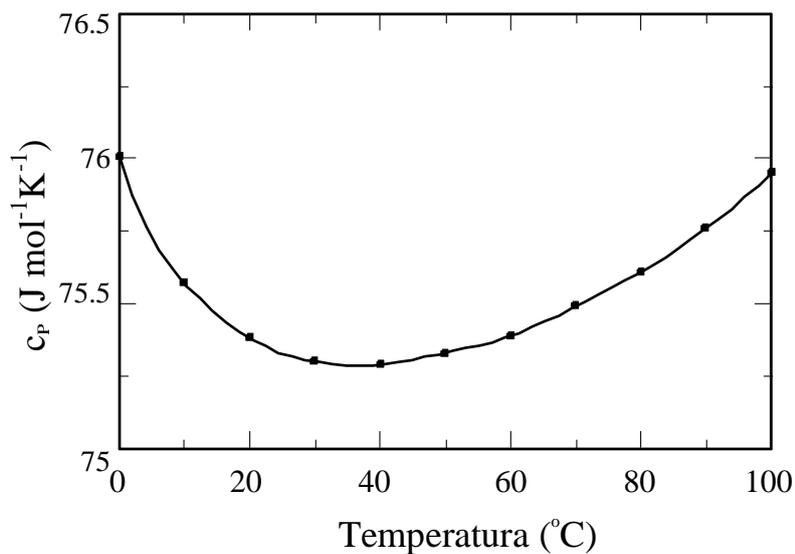


Figura 1.4: Anomalia no calor específico da água [2]

A causa de muitas dessas anomalias está ligada à estrutura geométrica da água, determinada predominantemente pela formação ou não de ligações de hidrogênio, que ocorre quando temos um átomo de hidrogênio entre dois átomos de oxigênio (figuras 1.5 e 1.6).

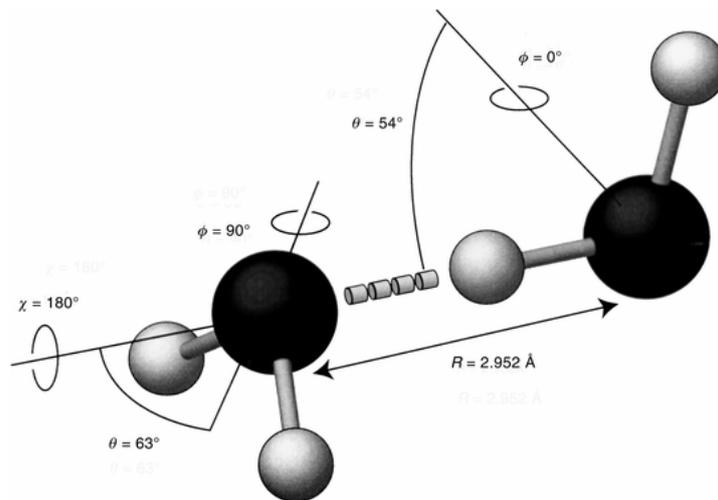


Figura 1.5: Ligação de hidrogênio entre duas moléculas de água

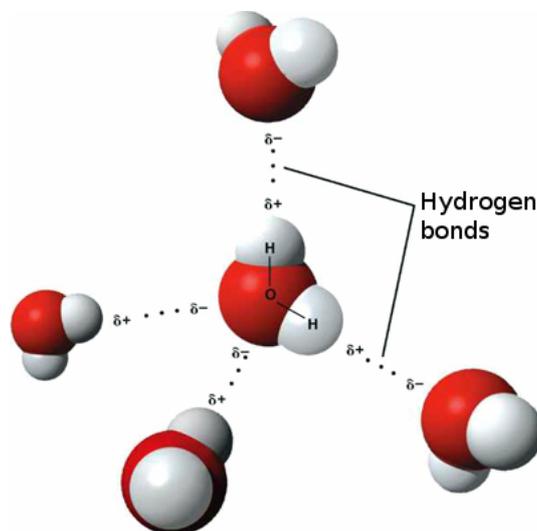


Figura 1.6: Estrutura tetraédrica resultante das ligações de hidrogênio. [3]

A ligação de hidrogênio é caracterizada por dois átomos de oxigênio atraindo um átomo de hidrogênio, através do compartilhamento de seu elétron, que resulta em uma ligação entre os oxigênios. A energia que une dois átomos de hidrogênio e um de oxigênio, formando uma molécula de água, é aproximadamente de 492kJ/mol . Além disso, cada hidrogênio apresenta uma força atrativa de 23.3kJ/mol com relação ao oxigênio de uma molécula vizinha. Cabe ressaltar que esta energia é 10 vezes maior do que a energia média das flutuações térmicas. A energia de ligações de hidrogênio é igualmente superior à energia das interações de van der Waals entre as moléculas, cuja intensidade é de cerca de 5.5kJ/mol . A distância entre o oxigênio e o hidrogênio na ligação covalente é de 0.96Å , enquanto que na ligação de hidrogênio é de cerca de 1.88Å .

O ângulo entre os oxigênios é de aproximadamente 120° (ver fig 1.1). Esta distribuição angular permite que cada oxigênio faça duas ligações covalentes com o hidrogênio e duas ligações de hidrogênio conforme ilustrado na figura 1.5. Essas ligações causam a junção de pequenos aglomerados (*clusters*) de quatro moléculas, chamados tetrâmeros para formar os octâmeros bicíclicos que podem ser vistos na figura 1.7.

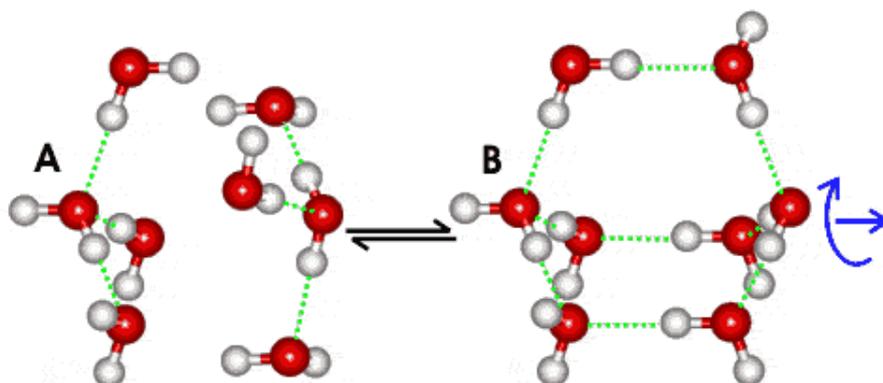


Figura 1.7: Pequenos aglomerados de quatro moléculas de água podem unir-se para formar octâmeros bicíclicos. O arranjo molecular (A) também ocorre em gelo de alta densidade, no qual aparece com 60° de torção relativa. (B) é encontrado em gelo hexagonal de baixa densidade. Tais equilíbrios são balanceados devido à existência de dois mínimos na energia potencial. [2]

Podemos ter duas configurações de moléculas no octâmero, dependendo das ligações de hidrogênio entre tetrâmeros: uma de mais baixa densidade e outra de mais alta densidade. Podemos modelar a interação entre os tetrâmeros como um potencial de duas escalas mostrado na figura 1.8. Neste potencial temos em (a) um mínimo devido às interações sem ligações de hidrogênio que possuem densidade maior que as configurações do estado de energia (b), onde são contabilizadas as contribuições das ligações de hidrogênio. No mínimo local (a), temos o sistema num estado metaestável de alta densidade e pode passar para o mínimo absoluto (b) com baixa densidade se o sistema ganhar energia. Um exemplo disso é quando encontramos a água em estado líquido abaixo de 0°C , que se solidifica rapidamente quando agitamos o recipiente, cedendo energia para a transição

ao estado de gelo que é menos denso. A existência destes dois mínimos implica na formação de duas configurações como as presentes nos dois tipos de octâmeros.

Os octâmeros bicíclicos podem se aglomerar e formar estruturas mais complexas formando conjuntos icosaédricos que podem se interligar com outros através do espaço. A estrutura icosaédrica pode também ser formada por uma mistura de pentâmeros cíclicos e decâmeros tricíclicos.

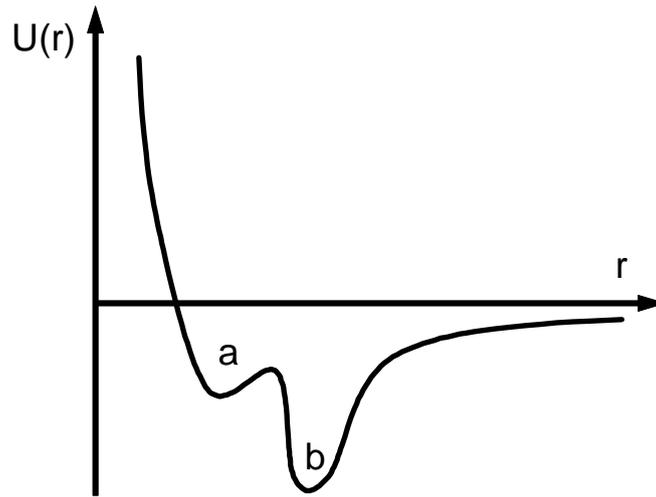


Figura 1.8: Potencial entre tetrâmeros. (a) representa o mínimo sem ligações de Hidrogênio, e (b) representa o mínimo com ligações.

A presença de uma competição entre estas estruturas abertas e fechadas é um excelente candidato a responsável pela anomalia na densidade. Para tentar explicar a presença do crescimento no calor específico e da compressibilidade isotérmica, há três hipóteses:

- Pela hipótese da estabilidade limite, a pressão da linha espinodal deve diminuir ao se baixar a temperatura, tornando-se negativa e voltando a crescer depois de passar por um ponto de mínimo. Reentrando então na região positiva da pressão do diagrama de fases a uma temperatura muito baixa, causaria uma linha de singularidades na região de pressão positiva e, conseqüentemente, o aumento das funções resposta na região anômala [8, 7].

- A hipótese do ponto crítico propõe um novo ponto no término de uma linha de 1ª ordem que separa duas fases líquidas com densidades diferentes. O aumento anômalo do calor específico, compressibilidade, e expansão do volume, são interpretados nos termos deste novo ponto crítico [13, 19];

- A hipótese da singularidade livre propõe que realmente não existe nenhuma divergência perto da região anômala; as funções resposta crescem ao baixar a temperatura mas continuam finitas, atingindo um valor máximo [12, 20, 21]. Tendo em vista que recentemente [5] demonstrou-se que a espinodal não é reentrante, exclui-se uma das hipóteses.

A crença na existência de criticalidade entre duas fases, de alta e baixa densidade, baseia-se no fato de que, à baixas temperaturas, duas fases amorfas já foram observadas. A existência de um segundo ponto crítico associado a estas duas fases, embora

não detectada experimentalmente, também tem sido bastante explorada através de simulações.

O diagrama de fases da água é bastante complexo. Na figura 1.9, encontramos-o apresentado esquematicamente. Na região da figura, marcada por “Liquid”, a água se encontra

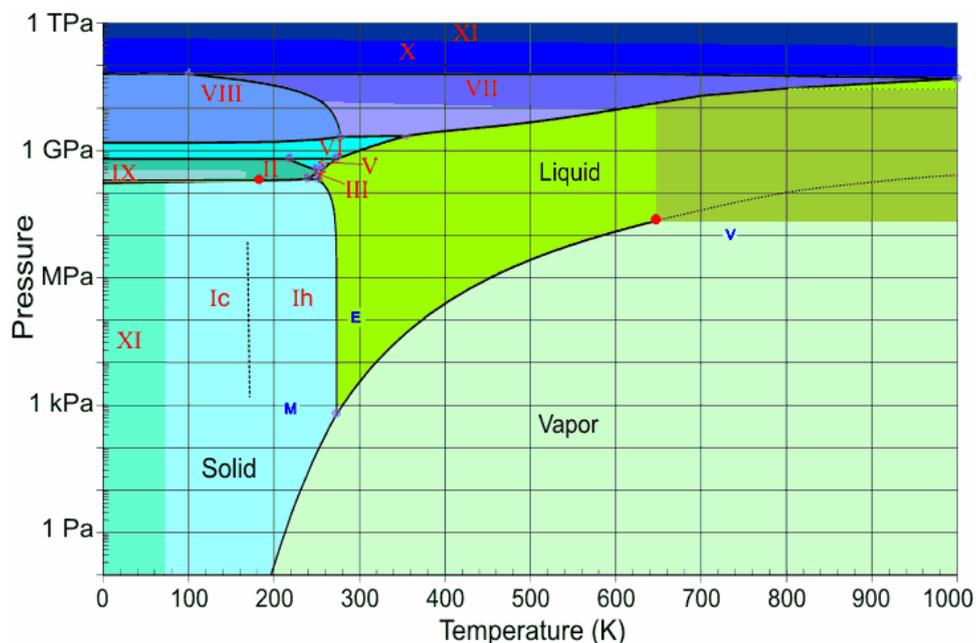


Figura 1.9: Diagrama de fases da água [2].

à pressão e temperatura típicas, ou seja, está em sua forma líquida, podendo se transformar em sólida (gelo), se sua temperatura baixar de 273K ou passar para o estado gasoso(vapor) se sua temperatura exceder 373K, ambos a uma mesma pressão. As linhas do diagrama representam a coexistência de duas fases pois, se houver uma variação na pressão ou na temperatura haverá uma transição abrupta para uma ou outra fase. Os pontos onde três linhas se juntam é chamado ponto triplo. O ponto crítico é onde as propriedades de duas fases se tornam indistinguíveis, havendo transição contínua entre elas variando-se a temperatura ou a pressão. Esse tipo de transição é chamado transição de segunda ordem.

Além do ponto crítico no final da linha de coexistência entre líquido e vapor, acredita-se que exista um outro ponto crítico que separa duas fases líquidas superfrias de alta e de baixa densidade, que estariam localizadas, metaestavelmente, nas regiões XI e IX. A linha de coexistência está ilustrada entre as fases na figura 1.9 e o ponto crítico como o final dela, perto de II. . A razão de se acreditar na existência do segundo ponto crítico para a água é o fato de existirem, naquela região, anomalias como as que

apresentamos neste capítulo, tanto na compressibilidade quanto no calor específico, grandezas que devem divergir neste ponto. Como as funções respostas crescem ao longo da linha crítica, é natural que se associe a presença de criticalidade às anomalias em C_p [64].

Ainda na figura 1.9, as fases marcadas por algarismos romanos de I até XI referem-se a estruturas diferentes da fase de gelo. Na fase sólida temos ainda o gelo cúbico e o gelo hexagonal, sendo o gelo cúbico metaestável em relação ao hexagonal. Estas diversas configurações de gelo mostram a competição entre interações que formam (e que não formam) ligações de hidrogênio.

Apesar da estrutura de ligações da água possuir ângulos preferenciais e um número de vizinhos igual a 4 em boa parte do seu diagrama de fases, e particularmente à baixas temperaturas, este não é o caso na região de anomalia na densidade.

Na região do diagrama de pressão versus temperatura onde as anomalias aparecem, as ligações se distorcem e um quinto ou até mesmo sexto vizinho aparece. Nestes casos há um enfraquecimento das ligações de hidrogênio e um aumento de interações de van der Waals.

O segundo ponto crítico é de difícil detecção, experimentalmente, devido ao fato de estar localizado em uma região instável do diagrama de fases (pressão-temperatura) onde a nucleação homogênea leva a uma solidificação da água. Para evitar a cristalização, em simulações, tem-se usado modelos onde configurações sólidas são excluídas.

Neste sentido, a fim de se compreender a estrutura e o comportamento da água, um grande número de modelos para simulações computacionais foram propostos, dentre os quais podemos citar o SPC [23], SPC/E [24, 25] e o TIP5P [2, 26]. A diferença principal entre estes modelos está na forma como os hidrogênios e os ângulos que estes formam com o oxigênio são representados. Estes modelos apresentam algumas das anomalias da água. O SPC/E é capaz de reproduzir a maioria das propriedades da água, mas subestima as temperaturas de interesse, enquanto outros, como o SPC, as superestimam.

Modelos completos para a água como SPC/E e ST2, por exemplo, são muito complexos e embora reproduzam as anomalias, não fornecem uma boa explicação para a razão da existência das mesmas. Para compreender a origem das anomalias tem-se usado modelos de duas escalas de interação, pois como o potencial efetivo da figura 1.7 já indica, este parece ser o ingrediente fundamental para a presença de anomalias. No capítulo final deste trabalho investigaremos outros fatores vinculados à existência de anomalias na densidade.

Potenciais de duas escalas foram propostos tanto no espaço contínuo como na rede. Stell [28] propôs um modelo, contínuo, de duas escalas sem parte atrativa. Este modelo foi resolvido exatamente em uma dimensão e não apresentou dois pontos críticos, mas

verificou anomalia na densidade. Inspirado nesse trabalho, Jagla [29] propôs diversas combinações de potenciais contínuos de duas escalas, mas com uma parte atrativa que, dentro de certas condições de balanço entre as partes atrativa e repulsiva do potencial, apresentam dois pontos críticos e anomalia na densidade. G. Franzese et al. [30, 31] propuseram um modelo também contínuo, usando um potencial de poço duplo com duas escalas. Encontraram transições líquido-líquido com dois pontos críticos, mas não reproduziram nenhuma anomalia na densidade.

Os potenciais propostos por Stell, Jagla e Franzese apresentam derivadas descontínuas, ou seja, forças descontínuas, o que não existe na natureza. Com a finalidade de contornar este problema, foram propostos potenciais contínuos e com derivadas contínuas que apresentam anomalias termodinâmicas e dinâmicas [32, 33, 34, 35].

Foram propostos modelos na rede em duas dimensões em que as duas escalas emergiam da competição entre van der Waals via um gás de rede e ligações de hidrogênio representadas por variáveis de Potts [17, 36, 37]. A anomalia na densidade nestes sistemas é imposta “à mão” através de um acréscimo de volume quando uma ligação (variável de Potts) se ordena.

Em três dimensões surgiram modelos na rede onde a anomalia na densidade aparece pois os termos de interação são dependentes da densidade [25, 38].

Com a finalidade de compreender se o ingrediente de duas escalas competitivas é necessário e suficiente para a presença de anomalias, duas fases líquidas e criticalidade, nesta tese analisamos o diagrama de fases do gás de rede com ligações de hidrogênio. Nosso modelo, em uma rede triangular, não inclui nem o aumento artificial de volume proposto por Sastry e Franzese nem termos de interação dependentes da densidade [17, 25, 36, 37, 38].

A anomalia na densidade em nosso modelo emerge da competição entre a interação de ligações de hidrogênio que forçam cada sítio a ter somente quatro vizinhos ocupados (na rede triangular utilizada, cada sítio tem 6 vizinhos) e o potencial químico que tende a encher o sistema.

Nesta tese iremos obter o diagrama de fases de pressão versus temperatura e também potencial químico versus temperatura deste modelo, testando se existe a anomalia na densidade para diferentes balanços energéticos entre a energia de curto alcance e a energia de ligação de hidrogênio. Como a água apresenta ocasionalmente distorções nas suas ligações de hidrogênio, estudaremos este efeito incorporando estados distorcidos ao nosso modelo, testando se estas distorções afetam, de alguma forma, a presença da anomalia na densidade. Além disso, para compreender microscopicamente o que ocorre no modelo, analisamos simplificações do mesmo com dois propósitos: verificar se estas simplificações afetam a presença da anomalia na densidade e obter uma maior compreensão do mecanismo que leva à presença da anomalia. Finalmente, com

base nestas simplificações, sugerimos uma forma analítica para o comportamento da densidade com a temperatura e potencial químico.

A tese está dividida da seguinte maneira. No capítulo 2 o modelo é apresentado e o diagrama de fases sem a presença de distorções analisado. No capítulo 3, o modelo contendo ligações distorcidas é introduzido e o efeito da presença de distorções no diagrama de fases é estudado por meio de simulações de Monte Carlo. No capítulo 4, resultados analíticos para uma versão simplificada do modelo serão apresentados. Expressões para a densidade e pressão do sistema são propostas, e diagramas de fases esboçados. O capítulo 5 traz as conclusões.

Capítulo 2

O Modelo com Ligações Rígidas

2.1 Introdução

Neste capítulo iremos apresentar o modelo do gás de rede associado com ligações de hidrogênio direcionais em duas dimensões. A aproximação de campo médio para este sistema é mostrada e os diagramas de fase de pressão versus temperatura e potencial químico versus temperatura são obtidos. Os resultados deste capítulo podem ser encontrados na referência [10].

2.2 O Modelo

O sistema a ser estudado é baseado no modelo de gás de rede bidimensional em uma rede triangular, bastante utilizado para a modelagem de adsorção de gases à superfície de metais cujo hamiltoniano apresenta a seguinte forma

$$\mathcal{H}_{gas} = -J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j - \mu \sum_i \sigma_i \quad (2.1)$$

onde J é a interação de primeiros vizinhos, a qual favorece a ocupação de sítios vizinhos. Ao hamiltoniano, inclui-se um termo de potencial químico μ , o qual permite colocar o sistema em contato com um reservatório de partículas: valores positivos para o potencial químico μ levarão a um número maior de sítios ocupados, enquanto valores negativos de μ favorecerão vacâncias (sítios vazios). Apenas a título de ilustração, uma vez que σ_i é uma variável de dois estados, é possível mapeá-la para estados bipolares do modelo de Ising, $s_i = \pm 1$, o que é feito por meio da transformação

$$\sigma = (1 - s_i)/2. \quad (2.2)$$

Com a inclusão ao modelo da equação (2.1), de uma representação para interações direcionais, em uma escala de “longo alcance”, obtemos então o hamiltoniano para o modelo de gás de rede associativo dado por

$$\mathcal{H} = (-v + 2u) \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j + u \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j \tau_i^l \tau_j^{m(l)} (1 - \tau_i^l \tau_j^{m(l)}) - \mu \sum_i \sigma_i \quad (2.3)$$

onde $\sigma_i = \{0, 1\}$ são variáveis de ocupação do sítio que pode estar cheio ($\sigma_i = 1$), ou vazio ($\sigma_i = 0$). Cada sítio i ocupado apresenta seis vizinhos e seis variáveis $\tau_i^l = \{-1, 0, 1\}$, utilizadas para definir a conexão do braço l do sítio i ao braço m de um sítio vizinho j (ver figura 2.1). Uma ligação entre dois vizinhos se forma se τ_i^l e $\tau_j^{m(l)}$ possuírem sinais opostos. Cada sítio tem duas variáveis $\tau_i^l = 0$, que são braços inertes, dois $\tau_i^l = 1$ e dois $\tau_i^l = -1$. Os braços inertes, nos casos em que não se consideram distorções, possuem localizações opostas. O índice $m(l)$, que também depende da posição relativa dos sítios i e j , é definido por

l	$m(l)$
1	2
2	1
3	4
4	3
5	6
6	5

Tabela 2.1: Relação entre índices que determina quais braços de moléculas vizinhas poderão interagir.

Este tipo de hamiltoniano leva a uma interação efetiva entre sítios onde dois tipos de interações são considerados: interações isotrópicas tipo curto alcance e interações orientacionais por ligações de hidrogênio. Uma energia $-v$ é atribuída à cada par de sítios vizinhos ocupados que formem uma ligação de Hidrogênio, enquanto pares não ligados possuem uma energia igual à $-v + 2u$ (para $u > 0$), o que faz a energia de uma ligação de Hidrogênio igual à $-2u$ (ver figura 2.2).

Para $u/v > 1/2$, as forças de van der Waals tornam-se repulsivas. Como resultado, cada molécula atrai quatro vizinhos propriamente orientados, e repele os outros dois.

Considera-se, então, uma rede triangular de número total de sítios $V = L^2$ que é o “volume” do sistema. Define-se $N = \sum_i \sigma_i$ como o número de sítios ocupados.

A inspeção das propriedades do modelo a $T = 0$ permite a predição de dois estados ordenados, como mostrado na figura 2.2.

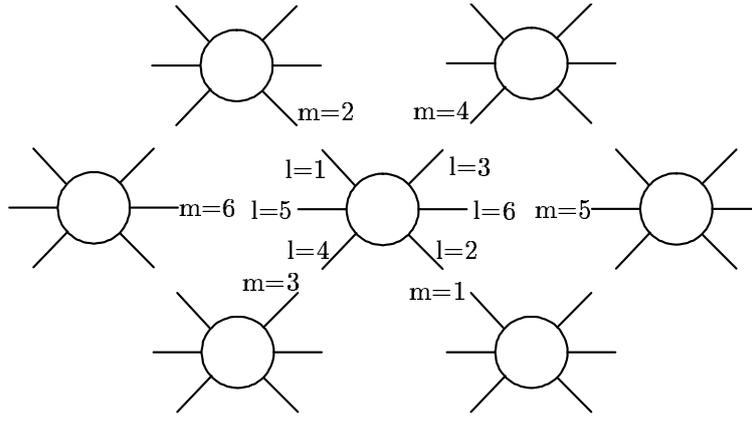


Figura 2.1: Relação entre os índices de braços adjacentes de sítios vizinhos. Os índices l pertencem ao sítio sob avaliação, e os índices m referem-se aos braços dos sítios vizinhos com os quais este pode interagir.

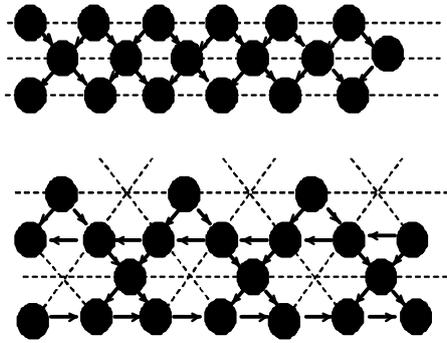


Figura 2.2: a) Rede 100% cheia b) Rede com ocupação de 75%

Para potenciais químicos muito baixos, a rede encontrar-se-à vazia. Neste caso, a densidade do sistema $\rho = \sum \sigma_i/V = 0$ onde $V = L^2$ é o volume do sistema. Nesta fase $e = E/V = \phi$, $\phi_{\text{gas}} = e - \mu\rho = 0$ e $p_{\text{gas}} = 0$.

Para potencial químico um pouco mais alto, a repulsão de caroço mole torna-se dominante, $\rho = 0.75$, e a densidade “volumétrica” de energia é dada por $e = E/V = -3v/2$, o grande potencial é $\phi_{\text{LBD}} = 3v/2 - 3\mu/4$ e $p_{\text{LBD}} = -3v/2 - 3\mu/4$. Esta fase denomina-se de líquido de baixa densidade (LBD).

A fase de gás coexiste com o líquido de baixa densidade quando $\phi_{\text{gas}} = \phi_{\text{LBD}}$

$$\mu = -2v. \quad (2.4)$$

De forma equivalente pode-se obter a pressão de coexistência para $p_{\text{gas}} = p_{\text{LBD}}$

$$p = -2v \quad (2.5)$$

Se o potencial químico é alto, então $\rho = 1$, e a densidade de energia $e = -3v + 2u$. Esta fase denomina-se de líquido de alta densidade (LAD). Nesta fase, $\phi_{\text{LAD}} = -3 + 2u - \mu$ e $p_{\text{LAD}} = -3 + 2u - \mu$. A fase líquida de baixa densidade (LBD) coexiste com a fase líquida de alta densidade (LAD) em potencial químico $\mu/v = -6 + 8u/v$, obtido igualando-se a densidade do grande potencial associada com cada uma destas fases. Similarmente, a pressão de coexistência à temperatura zero é dada por

$$p/v = -3 + 6u/v. \quad (2.6)$$

As duas estruturas ordenadas poderiam ser quantitativamente associadas à diferentes fases de gelo, pois sob pressão, ligações de Hidrogênio se reorganizam em fases mais densas [44]. Nosso modelo pode ser interpretado em termos de algum tipo de potencial médio de caroço mole para grandes energias de ligações de Hidrogênio. As fases de baixa densidade implicam em uma distância média inter-partícula de $d_{BD}^- = \rho_{BD}^{-1/2} = 2/\sqrt{3}$, enquanto que para fase de alta densidade temos $d_{AD}^- = \rho_{AD}^{-1/2} = 1$. As energias correspondentes por par de partículas são $-v$ e $-v + 2u/3$. O caroço duro é fornecido pela rede, uma vez que cada sítio só comporta uma partícula por vez. Para $u/v > 3/2$, o braço se torna repulsivo, tornando o potencial de caroço mole.

A figura 2.3 ilustra, de maneira esquemática, a dependência da energia média e/v por pares com a distância entre partículas, para $u/v = 1, 0.5, 2$. Note que para $u/v = 2$, o potencial em fases de alta densidade torna-se repulsivo. Para $u/v = 1, 0.5$, o braço torna-se atrativo.

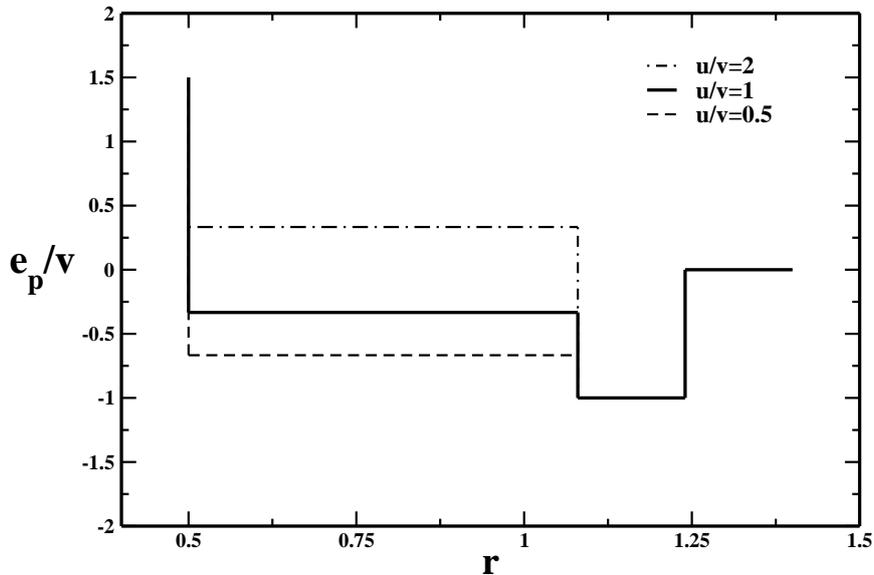


Figura 2.3: Potencial efetivo versus distância inter-partícula para $u/v = 1$ (linha cheia), $u/v = 0.5$ (linha tracejada) e $u/v = 2$ (linha ponto-tracejada). No primeiro caso, a penalização energética de vizinhos sem ligações de hidrogênio é suficiente para estabilizar a fase de baixa densidade, enquanto no segundo caso apenas a fase de alta densidade é estável em temperatura zero. O degrau de potencial é, conseqüentemente, mais suave.

2.3 A Aproximação de Campo Médio

Nesta secção são apresentadas soluções via modelo na rede de Bethe (ou árvore de Cayley). Cada sítio da árvore de Cayley usual (de grau de coordenação seis) é substituído por um hexágono e variáveis (η, τ) atribuídas a seus vértices (ver figura 2.4), com η e τ definidos analogamente à σ e τ como na prévia secção. Esta representação é inspirada na solução de Bethe para uma generalização do modelo quadrado para a água [40, 43] apresentado por Izmailian et al. [42, 43]. Para um sítio hexagonal ocupado, teremos dois vértices com $(\eta, \tau) = (1, 1)$, dois com $(\eta, \tau) = (1, -1)$ e outros dois com $(\eta, \tau) = (1, 0)$.

Para um sítio hexagonal vazio, tem-se $(\eta, \tau) = (0, 0)$.

A função de partição no ensemble gran-canônico é dada por:

$$\Xi(T, \mu) = 18e^{\beta\mu} g_N^2(1, +) g_N^2(1, -) g_N^2(1, 0) + g_N^6(0, 0) \quad (2.7)$$

onde μ é o potencial químico e $g_N(1, +)$ é a função de partição parcial (geração N) para um sítio central com $(\eta, \mu) = (1, 1)$, e de forma similar para $g_N(1, -)$, $g_N(1, 0)$ e $g_N(0, 0)$. A cada linha da rede temos dois pares de variáveis (η, τ) conectando duas gerações consecutivas da rede. Os pesos de Boltzmann para cada linha da rede são $\omega = 1$, se pelo menos um dos sítios está vazio. Caso ambos os sítios estejam ocupados,

os pesos assumirão os valores de $\omega = e^{\beta v}$ caso os braços em questão sejam de sinais opostos, caso contrário $\omega = e^{\beta(v-2u)}$.

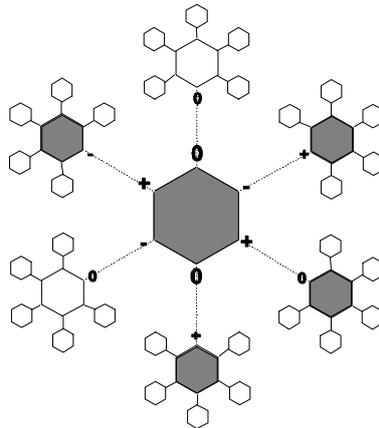


Figura 2.4: O modelo de gás de rede associado na rede de Bethe. Cada sítio de uma rede de Bethe usual é substituído por um hexágono com variáveis (η, τ) situadas nos vértices. Sítios de N gerações estão conectados por linhas tracejadas

A densidade de moléculas de água no sítio central da árvore é dada por

$$\rho(T, \mu) = \frac{18z}{18z + x_N^2 y_N^2 r_N^2} \quad (2.8)$$

Onde $z = e^{\beta\mu}$ é a atividade e

$$x_N = \frac{g_N(0, 0)}{g_N(1, +)}, y_N = \frac{g_N(0, 0)}{g_N(1, -)}, r_N = \frac{g_N(0, 0)}{g_N(1, 0)} \quad (2.9)$$

$$x = \frac{\gamma(x + y + r) + 1}{\gamma e^{\beta(v-2u)}(x + e^{2\beta u}y + r) + 1} \quad (2.10)$$

$$y = \frac{\gamma(x + y + r) + 1}{\gamma e^{\beta(v-2u)}(e^{2\beta u}x + y + r) + 1} \quad (2.11)$$

$$r = \frac{\gamma(x + y + r) + 1}{\gamma e^{\beta(v-2u)}(x + y + r) + 1} \quad (2.12)$$

Sob as condições físicas $x = 0$, $y = 0$ e $r = 0$, uma vez que x , y e r são razões entre funções de partição, devemos obter que $x = y$. As equações (2.10), (2.11), (2.12) reduzem-se à duas equações que são resolvidas numericamente para valores específicos dos parâmetros u/v do modelo. Isotermas para potencial químico vs densidade são então obtidas a partir da equação (2.8), como pode ser visto nas Figuras 2.6 e 2.8.

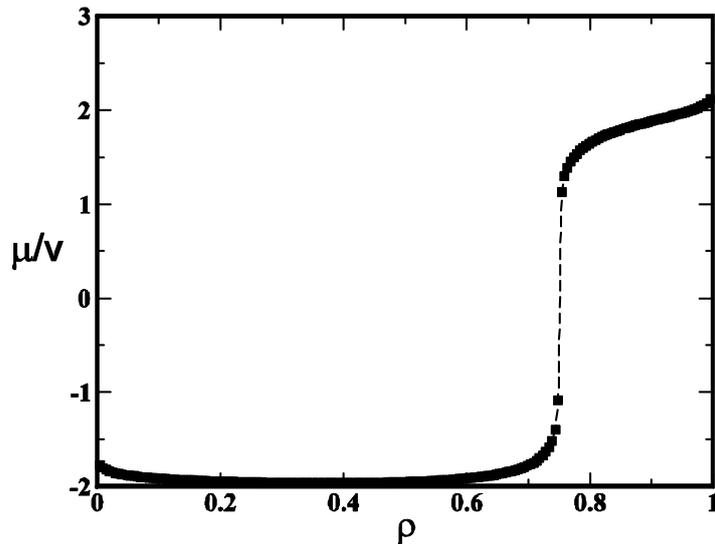


Figura 2.5: Potencial químico reduzido versus densidade para gás de rede associado na aproximação de Bethe-Peierls para $u/v = 1$ e $\bar{T} = k_B T/V = 0.05$. A coexistência entre gás e líquido de baixa densidade pode ser observada pela transição em $\rho = 0.75$.

O primeiro resultado significativo é que a temperatura desestabiliza a transição líquido-líquido. Alças de van der Waals estão presentes apenas para a transição gás-líquido, mas não para a transição líquido-líquido. No entanto, para grandes energias de ligação $u/v > 0.5$, a fase líquida é de baixa densidade ($\rho = 0.75$), enquanto que para baixas energias de ligação, a fase líquida é de alta densidade ($\rho = 1$). Uma isoterma típica para o primeiro caso, para a qual a transição gás-líquido é para uma fase de baixa densidade, é mostrada na figura 2.5, para $u/v = 1$. Deve-se notar que o potencial químico apresenta um aumento bastante abrupto, logo acima da transição gás-líquido, como se indicando uma quasi-transição líquido-líquido.

A figura 2.6 mostra uma típica isoterma de baixa temperatura para o segundo caso, para $u/v = 0.25$, para o qual nenhuma fase de baixa densidade é encontrada.

Apesar da ausência de uma transição líquido-líquido, presente nos resultados das simulações (veja [44] e próxima seção) ambas fases BD e AD aparecem, para diferentes intensidade das ligações de hidrogênio. Adicionalmente, o crescimento abrupto do potencial químico na figura 2.5 indica que o tratamento de campo médio aproxima-se mas não chega a alcançar a transição BD-AD.

Um problema similar foi notado por Izmailian et al [42] para a estrutura do modelo quadrado para água analisado em seu trabalho. A ordenação cíclica das bordas em torno de um vértice, na estrutura ordenada da rede, não pode ser representada na árvore, a qual pode levar à energias livres analíticas para os mesmos parâmetros para os quais tratamentos exatos [42] ou simulações [44] predizem transições de fase.

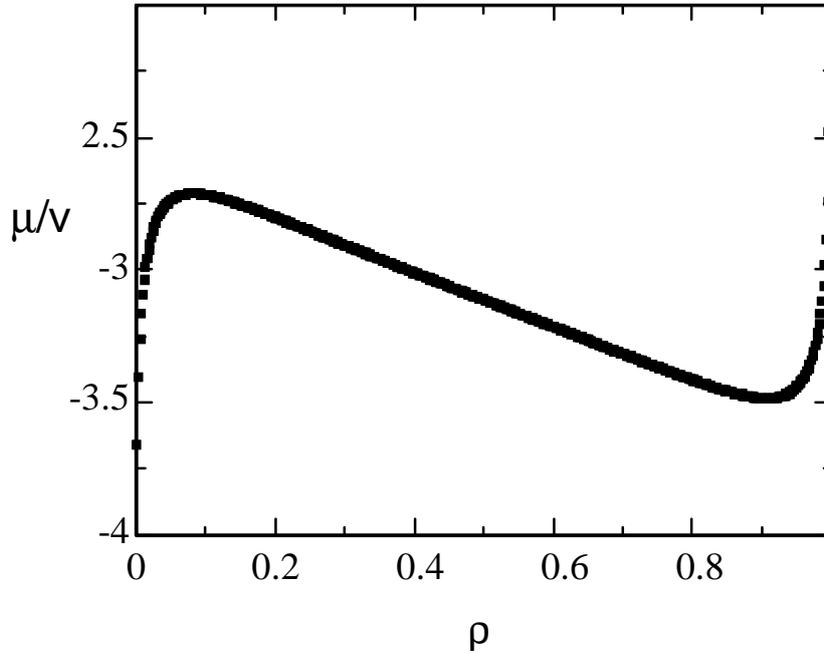


Figura 2.6: Potencial químico versus densidade para $u/v = 0.25$ e $\bar{T} = 0.4$. A fase líquida de baixa densidade está ausente.

2.4 Simulação de Monte Carlo

Obtivemos propriedades do modelo para temperaturas finitas a partir de simulações de Monte Carlo no ensemble grande canônico usando o algoritmo de Metropolis[46]. Inserção e exclusão de partículas foram testadas com as probabilidades de transição dadas por $w(\text{inserção}) = \exp(-\Delta\phi)$ e $w(\text{exclusão}) = 1$ se $\Delta\phi > 0$ ou $w(\text{inserção}) = 1$ e $w(\text{exclusão}) = \exp(+\Delta\phi)$ se $\Delta\phi < 0$ com $\Delta\phi = \exp\{\beta(e_{part} - \mu) - \ln(18)\}$ onde e_{part} é a energia da partícula. Uma vez que cada partícula pode assumir 18 diferentes estados (figura 2.7), e os sítios cheio e vazio são visitados aleatoriamente, o fator 18 é necessário para garantir o balanço detalhado. As simulações aqui apresentadas são para $L = 10$. Realizamos simulações para alguns valores de \bar{T} e $\bar{\mu}$ para $L = 20$ e para $L = 50$, sem que diferenças significativas fossem observadas. Por simplicidade, geramos o diagrama de fases $\bar{\mu}$ vs \bar{T} para $L = 10$. Simulações para $L = 20$, $L = 30$ e $L = 40$ foram também realizadas, apresentando no entanto resultados que não diferiram significativamente daqueles obtidos para $L=10$.

Apresentamos agora a evolução do diagrama de fases sob a variação deste parâmetro de energia que representa a energia relativa das intensidades de ligação. Note que a faixa relevante do parâmetro é $u/v > 1/2$. Para $u < v/2$, a fase LBD desaparece.

A figura 2.8 ilustra o potencial químico versus densidade para $u/v = 1$ e várias temperaturas reduzidas $\bar{T} = k_B T/v$. A figura mostra que a baixos potenciais químicos

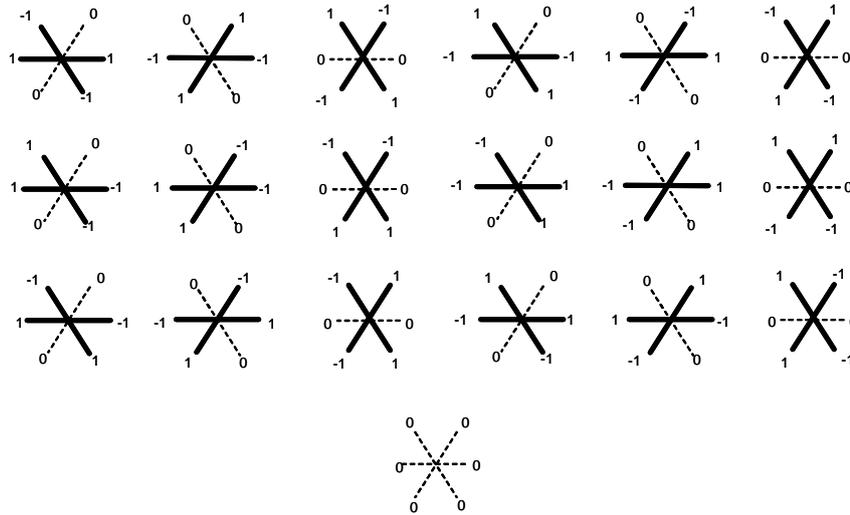


Figura 2.7: Os 18 estados possíveis para uma molécula bidimensional rígida em um lattice triangular, com as condições de polaridade de dois braços positivos, dois negativos e dois nulos. Embaixo, ao centro, representação do estado de sítio vazio.

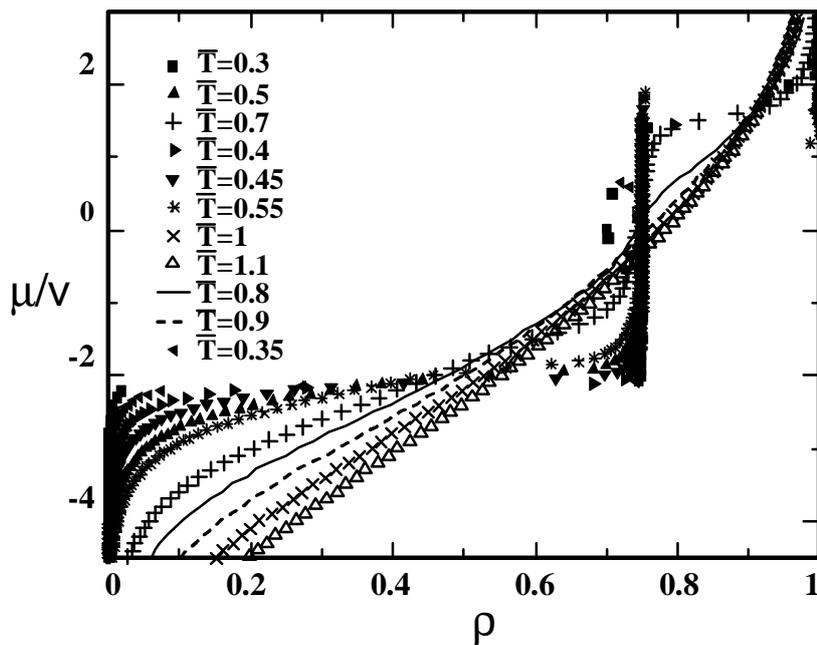


Figura 2.8: Potencial químico versus isotermas de densidade para diferentes temperaturas. A densidade ρ é dada em unidades de espaçamento da rede e a media de $\bar{T} = k_B T/v$, bem como $u/v = 1$. Nosso estudo é para $L=10$ e o número de rodadas foi da ordem de 10^6 passos de Monte Carlo.

e temperaturas em torno de $\bar{T} = 0.45$ há uma transição entre gás e líquido de baixa densidade e para altos potenciais químicos e $\bar{T} = 0.65$ há uma transição entre líquido de baixa densidade e líquido de alta densidade.

Isotermas de densidade vs. potencial químico para diferentes parâmetros de intensidade relativa de ligação $u/v = 1, 0.75, 0.6, 0.55$ foram calculadas para uma faixa de temperaturas. Curvas para o caso $u/v = 1$ podem ser observadas na Fig 2.8 . A figura mostra as transições de fase de primeira ordem entre as fases gas/LBD e entre LBD/LAD. As linhas de coexistência são estimadas a partir das metades das curvas de histerese nos potenciais químicos.

A figura 2.9 ilustra o diagrama de fases potencial vs temperatura para o mesmo conjunto de parâmetros de energia. As linhas de coexistência gás-LBD para $u/v = 1, 0.75, 0.6, 0.55$ aparentam colapsar em uma única linha que a temperatura zero leva a $u/v = -2$. As diferentes linhas LBD-LAD são também ilustradas. À temperatura zero, cálculos exatos localizam os pontos de terminação destas linhas em, respectivamente, $u/v = 2, 0, -1.2, -1.6$. À medida em que $u/v \rightarrow 0.5$ as linhas de coexistência líquido-líquido aproximam-se da transição gás-líquido, fundindo-se com estas em $u/v = 0.5$.

A pressão foi calculada a partir de integração numérica da equação de Gibbs-Duhem em temperatura fixa, a partir de uma pressão nula a $T = 0$. A Fig. 2.10 mostra os diagramas de fase pressão reduzida ($\bar{p} = p/v$) vs temperatura reduzida ($\bar{T} = k_B T/v$) correspondentes. Na temperatura zero, temos os valores exatos $p/v = 3, 1.5, 0.6, 0.3$. Uma inversão do limite entre as fases LBD-LAD, próximo ao ponto crítico, é observado. A linha LBD-LAD possui inclinação positiva para $u/v = 1, 0.75$, e inclinação negativa para $u/v = 0.55$. Isto indica que para os valores de parâmetros $u/v = 1, 0.75$, a fase líquida de baixa densidade é mais entrópica que a fase líquida de alta densidade como era de se esperar para a maioria dos líquidos. No entanto, para $u/v = 0.55$, a fase LBD é menos entrópica que a fase LAD, um comportamento esperado para a água. A figura 2.11 ilustra o comportamento da densidade com a temperatura reduzida para pressões reduzidas constantes no caso $u/v = 1$. O gráfico mostra a temperatura dos máximos na densidade para diferentes pressões.

A linha de temperatura dos máximos de densidade, TMD, está presente para todos valores de $u/v > 0.5$. A figura 2.10 ilustra a TMD apenas para o caso $u/v = 1$.

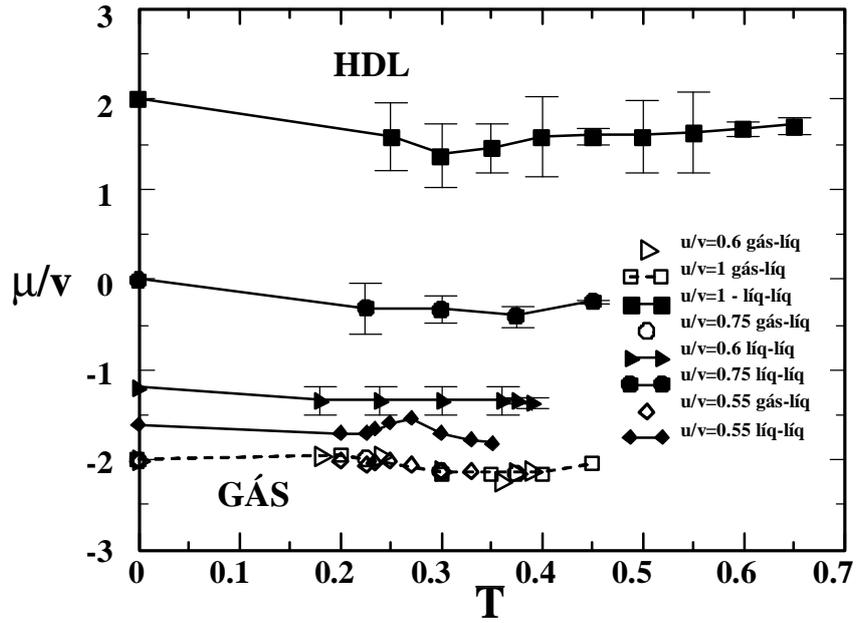


Figura 2.9: Diagrama de potencial químico reduzido versus temperatura reduzida, para diferentes razões u/v . para $u/v = 1, 0.75, 0.6, 0.55$. As linhas sólidas denotam coexistência entre as fases LBD-LAD. A separatriz gas-LDB colapsa em uma única linha tracejada. As coexistências à temperatura zero em $\mu/v = 2, 0, -1.2, -1.6$ e em $\mu/v = -2$ são exatas.

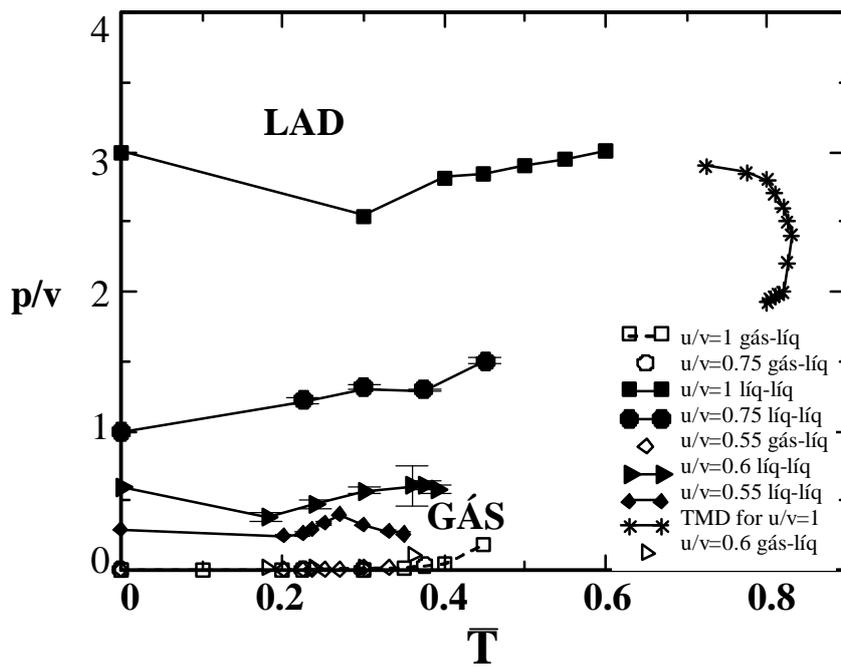


Figura 2.10: Diagrama de fases pressão vs temperatura para diferentes razões u/v . As coexistências à temperatura zero a $p/v = 3, 1.5, 0.6, 0.3$ e $p/v = 0$ são exatas.

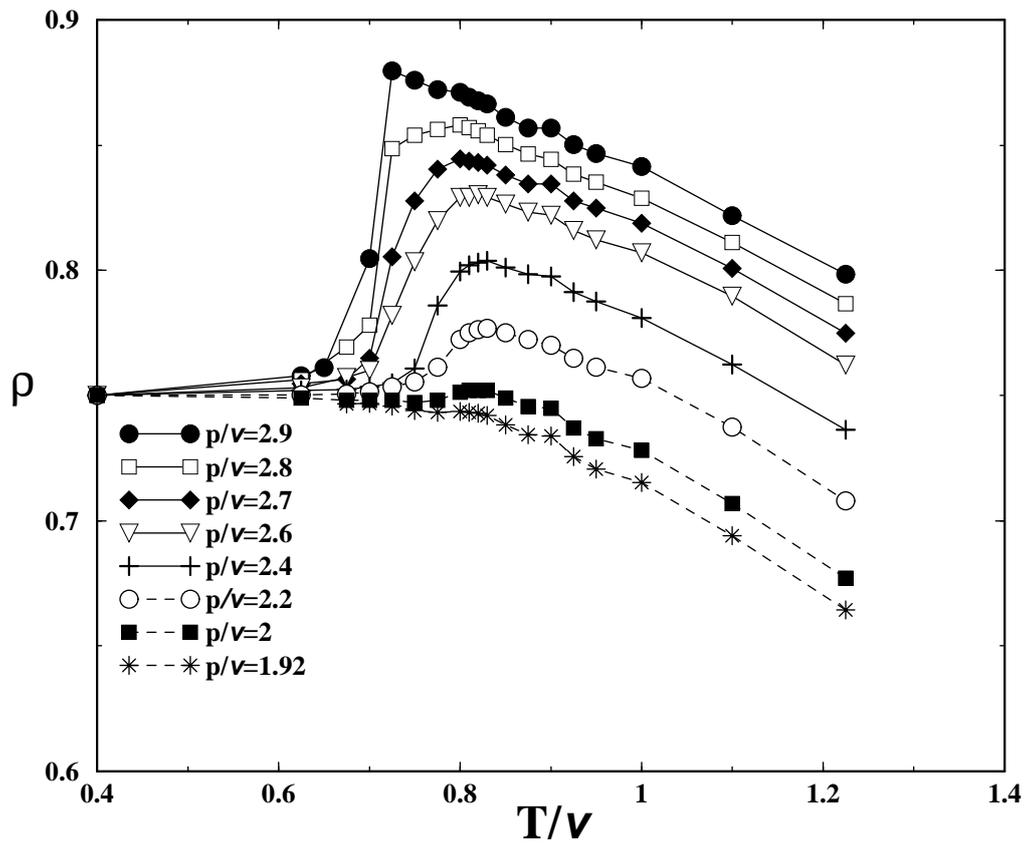


Figura 2.11: Comportamento da densidade com a temperatura reduzida para pressões reduzidas constantes no caso $u/v = 1$. O gráfico mostra a temperatura dos máximos na densidade para diferentes pressões.

2.5 Conclusões

Neste capítulo apresentamos o modelo de gás associado criado por Henriques e Barbosa[44], o qual foi estudado a partir de simulações de Monte Carlo e de uma aproximação de campo médio. Estudamos o efeito no diagrama de fases de pressões versus temperatura e potencial químico versus temperatura da variação da força das ligações de hidrogênio.

Este modelo apresenta fases de gás, LBD e LAD e uma fase fluida a altas temperaturas onde o comportamento anômalo da densidade aparece. Apresentamos inicialmente este modelo com aproximação de Bethe. Neste caso, o sistema apresenta uma transição entre gás e líquido de baixa densidade mas não possui transição entre líquido de baixa densidade e líquido de alta densidade. Observamos que, apenas para os casos em que $u/v > 0.5$, as duas fases líquidas, bem como a anomalia na densidade, se manifestam.

Analizamos o diagrama de fases de pressão versus temperatura e potencial químico versus temperatura para vários valores da ligação de hidrogênio. Observamos que neste caso o sistema apresenta linhas de coexistência entre gás-LBD e LBD-LAD que terminam em pontos críticos. A linha de coexistência gas-LBD não sofre efeitos significativos com a variação da ligação entre braços. A linha de coexistência LBD-LAD no entanto tem a temperatura reduzida do reduzir-se a energia de ligação u/v e em $u/v = 1/2$ a fase LBD desaparece.

Este modelo, que apresenta duas escalas de interação, reproduz propriedades da água como a anomalia na densidade, e possui duas fases líquidas como previstas para a água. Neste sentido, este modelo corrobora o princípio de que potenciais de duas escalas apresentam anomalias termodinâmicas.

Obviamente não se espera que um modelo bidimensional seja capaz de representar todas as características da água ou dos demais líquidos anômalos. Em princípio, pode-se considerar que este modelo 2d descreve, com alguma aproximação, o comportamento de uma monocamada molecular (*monolayer*), ou a projeção das interações presentes no modelo 3d, de forma que estas interações são efetivas dentro desta projeção.

O modelo bidimensional de gás de rede com ligações rígidas introduzido neste capítulo serviu como ponto de partida para os modelos apresentados nos demais capítulos deste trabalho. Enquanto as simulações permitiram evidenciar uma série de características importantes do modelo, concluiu-se que, a abordagem de campo médio de Bethe-Peierls utilizada, pelo fato de não levar em consideração o grau de conectividade exigido pelas fases do modelo, não foi capaz de capturar a riqueza das fases do sistema em sua totalidade. Entretanto, a aproximação de campo médio serviu como subsídio para a realização de algumas validações dos dados obtidos numericamente pelo método de Monte Carlo. A questão da conectividade será abordada no capítulo final desta

tese. Os resultados apresentados neste capítulo foram publicados na referência [10].

Capítulo 3

O Modelo com Ligações Distorcidas

3.1 Introdução

Neste capítulo, iremos analisar o efeito que distorções nas ligações de braço tem no diagrama de fases pressão vs. temperatura e na presença da anomalia na densidade. O estudo deste efeito é consideravelmente importante, uma vez que um bom modelo para representar a água ou outros sistemas com anomalia deve ser robusto às distorções que se encontram presentes nas ligações intermoleculares.

Com a finalidade de analisar os efeitos das distorções, propomos um modelo para a representação das ligações distorcidas, consistindo na inclusão de um novo conjunto de estados moleculares em conjunto com os estados originais, e na representação da punição energética correspondente à estes novos estados, no hamiltoniano. Realizaremos um conjunto de simulações de Monte Carlo para diferentes graus de rigidez das ligações e esboçaremos o diagrama de fases pressão vs. temperatura do sistema, visando obter o efeito da rigidez das distorções, ou da punição energética atribuída aos estados distorcidos, na localização em pressão e temperatura da criticalidade e da anomalia na densidade.

3.2 O Modelo Distorcido

Como visto no capítulo anterior, no estudo de fluidos anômalos, uma abordagem frequentemente adotada quando se utiliza o método de simulações de Monte Carlo para fluidos como a água, é o uso de representações rígidas para a estrutura das ligações de hidrogênio, fixando os ângulos das possíveis conexões para cada molécula na rede [10, 17, 25, 36, 37, 38, 43, 44]. No entanto, sabe-se que esta não é uma abordagem completamente realista, uma vez que, na natureza, as ligações de Hidrogênio podem

sofrer alguns tipos de deformações, o que aumenta a dimensionalidade do espaço de configurações do sistema, e conseqüentemente sua entropia $S = k_B \log \Omega$, onde Ω é o número de configurações que o sistema apresenta para uma energia fixa. Em uma rede triangular bidimensional, o sistema sem distorções introduzido no capítulo 2 desta tese apresenta 18 configurações possíveis por sítio ocupado da rede, as quais se encontram ilustradas na figura 2.7.

Como demonstrado no capítulo 2 desta tese, simulações envolvendo modelo similar produzem diagramas de fase com regiões correspondendo às fases gasosa, líquida de baixa densidade, líquida de alta densidade além de um máximo na densidade, aproximando o comportamento físico de alguns fluidos anômalos conhecidos na natureza [10].

Neste capítulo, fazemos uma modificação no modelo original para fluidos bidimensionais “tipo água”, permitido que cada molécula sofra certas deformações em uma ou duas de suas quatro possíveis ligações de hidrogênio. Permitir que as ligações se deformem por um certo ângulo é certamente mais realístico do que representá-las como sendo rígidas e sem nenhuma flexibilidade [10]. Simulações de dinâmica molecular do modelo SPC/E mostraram que, próximo à região de anomalia, as ligações de hidrogênio estão distorcidas [27]. Uma vez que o aumento no número total de estados permitidos para cada molécula gera um aumento na entropia do modelo simplificado, é natural que se esperem resultados mais próximos do comportamento físico de um fluido real com propriedades similares.

A nova distribuição espacial de ligações proposta para os estados resultantes, levando em conta a estrutura básica original da molécula, é representada na figura 3.1.

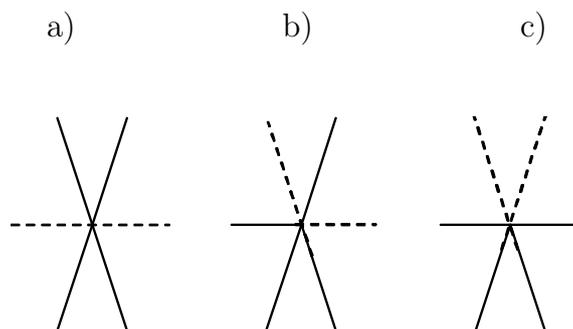


Figura 3.1: Estruturas que originam o conjunto de 90 estados, incluindo 72 estados distorcidos. As linhas tracejadas simbolizam braços inertes: $\tau_i^l = 0$, e as sólidas $\tau_i^l = \pm 1$. a) Estado original sem distorção, responsável pelos 18 estados originais. b) estado com apenas um braço deformado, responsável por 36 dos novos estados c) novo estado com dois braços distorcidos, responsável por outros 36 dos novos estados. Levando em conta todas as possíveis rotações, obtemos um número total de 90 possíveis configurações no modelo com braços polares.

As novas configurações distorcidas, em conjunto com os 18 estados rígidos originais e todas as respectivas rotações possíveis, combinadas às restrições de que cada molécula deve possuir dois “braços” positivos, dois negativos e dois nulos (inexistentes), produzem 90 possíveis estados para cada molécula. Uma vez que há um novo conjunto de microestados disponíveis, investigaremos se estes microestados favorecerão o surgimento de diferenças no diagrama de fases.

Com a finalidade de criar uma representação energética para as deformações nas ligações, foi desenvolvido um modelo de relativa simplicidade, baseado na lei de Hooke para uma mola “angular”, qual seja

$$\tau = -\kappa\theta \quad (3.1)$$

onde τ é o torque exercido por uma torção de um ângulo θ e κ é o coeficiente de torção, análogo à constante de elasticidade de uma mola linear.

A energia armazenada neste sistema é dada por

$$U = \frac{1}{2}\kappa\theta^2 \quad (3.2)$$

que podemos reescrever como

$$E_\theta = \kappa_\theta(\theta - \theta_0)^2 \quad (3.3)$$

onde o parâmetro κ_θ incorpora o fator $1/2$, e controla a elasticidade angular da mola, θ_0 determina seu ângulo de equilíbrio ($\tau = 0$) e θ seu ângulo de deformação [45].

Adicionando este novo termo ao Hamiltoniano original, obtemos um modelo que leva em conta a energia de deformação molecular, qual seja

$$\mathcal{H} = (-v + 2u) \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j + u \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j \tau_i^l \tau_j^{m(l)} (1 - \tau_i^l \tau_j^{m(l)}) - \mu \sum_i \sigma_i + \kappa_\theta \sum_i n_i \Delta\theta^2 \quad (3.4)$$

onde n_i é o número de ligações deformadas de uma dada molécula, limitadas aqui a um máximo de 2 por partícula, e $\Delta\theta^2$ é uma constante pois apenas permitimos que cada distorção ocorra em ângulos fixos de rede triangular (30°) para cada braço da molécula. Assim sendo, o último termo do Hamiltoniano sempre irá apresentar um valor múltiplo de $\kappa_\theta(\Delta\theta^2)$ onde $n = 0$ ($E_\theta = 0$) corresponde à energia de um dos 18 estados originais ocupados (figura 3.1a), $n = 1$ ($E_\theta = \kappa_\theta(\Delta\theta^2)$) corresponde à energia dos estados com um braço tensionado (figura 3.1b), e $n = 2$ ($E_\theta = 2\kappa_\theta(\Delta\theta^2)$) corresponde à uma molécula com dois braços tensionados (figura 3.1c). É importante ressaltar que, em nosso modelo, a penalização na distorção não requer que haja ligação

com uma molécula vizinha. Esperamos que esta simplificação não leve a resultados muito diferentes de um modelo mais realista de distorção nas ligações.

No intuito de obtermos automaticamente todos os 90 estados sem que os tenhamos que compor um-a-um manualmente, garantindo a precisão do resultado e evitando a inserção de erros, desenvolveu-se um algoritmo para a geração de todas as possíveis configurações para uma molécula, incluindo todos os estados distorcidos bem como os não-distorcidos. Basicamente, o algoritmo consiste em se gerar números binários com seis dígitos, respeitando a restrição de que tenham dois bits 1 e quatro bits 0, e em seguida substituir a parte contendo os zeros (máscara) por outro número binário de quatro dígitos, sendo dois zeros e dois um (negativados). Este algoritmo está explicitamente apresentado no Apêndice A. Em seguida, é feita a avaliação energética desses estados, e cada um é enquadrado em uma das três classes: zero ligações distorcidas; uma ligação distorcida; duas ligações distorcidas. Nos capítulos subsequentes, todos os resultados serão dados em unidades reduzidas $\bar{p} = P/v$, $\bar{\mu} = \mu/v$, $\bar{T} = k_B T/v$. É importante frisarmos que, apesar do volume reduzido ser assumido constante e não figurar nas equações daqui para a frente, outra variável homônima, bem como a variável u , ambas relativas à intensidade das interações entre moléculas, serão utilizadas explicitamente, sendo que neste capítulo, consideraremos sempre a relação $u/v = 1$.

3.3 Simulações de Monte Carlo para o Modelo com Distorções

Através da realização de simulações de equilíbrio utilizando o método de Monte Carlo com o algoritmo de Metropolis, obtivemos isotermas de densidade e potencial químico para o modelo apresentado na seção anterior. Para uma faixa de temperaturas e , para cada valor de μ dentro de um intervalo pré-determinado, foi executado o algoritmo clássico de Metropolis, aceitando ou rejeitando um novo estado em função da diferença de energia entre o estado corrente do sistema e o estado candidato [46]. Foram usados parâmetros $u/v = 1$, $\bar{\kappa}_\theta = \kappa_\theta \Delta\theta^2/v = \{1, 10, 10000\}$, e tamanho de rede $L = 10$. Foram realizadas simulações para $L = \{30, 40\}$ para alguns pontos, sem que mudanças significativas fossem observadas no comportamento do sistema. Por simplicidade, os resultados aqui apresentados são para $L = 10$. Desta forma, valores médios para densidades puderam ser obtidos e curvas de coexistência de fases construídas. As configurações dos 90 estados moleculares foram geradas computacionalmente. Para detalhes, vide apêndice A.

Observamos a presença de uma fase gasosa, uma fase líquida de alta densidade e uma fase líquida de baixa densidade similar aos resultados obtidos para o modelo com

18 estados sem distorção apresentado no capítulo 2, no entanto, uma relação entre o máximo de densidade e a rigidez das ligações de hidrogênio foi observada.

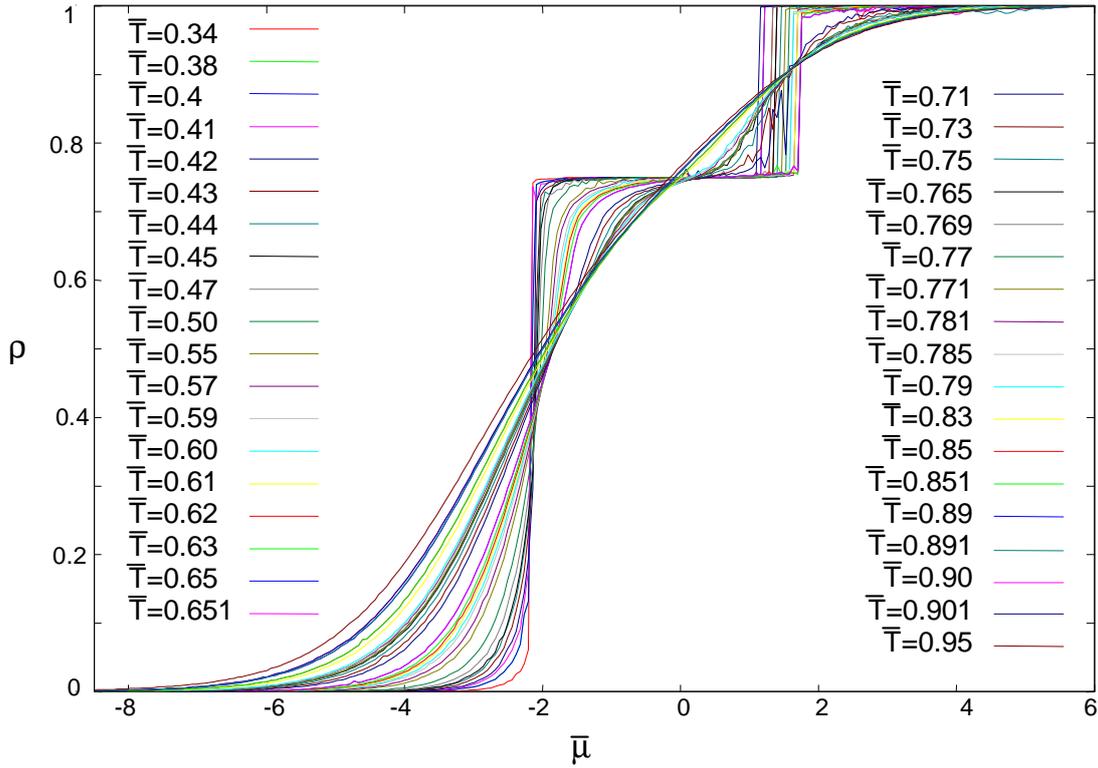


Figura 3.2: Densidade vs. potencial químico reduzido para o modelo distorcido, com temperatura variando entre 0.34 e 0.95, e punição $\bar{\kappa}_\theta = 10$ vezes o número de braços distorcidos.

A figura 3.2 ilustra a densidade em função do potencial químico e várias temperaturas, para um sistema com distorção $\bar{\kappa}_\theta = 10$. Para temperaturas elevadas o sistema passa continuamente da fase líquida de baixa densidade para a fase líquida de alta densidade. Para temperaturas baixas ocorrem duas transições de primeira ordem (mudança abrupta de densidade). A primeira transição é entre a fase gasosa e a fase líquida de baixa densidade e a segunda é uma transição entre uma fase líquida de baixa densidade e uma fase líquida de alta densidade. O diagrama $\bar{\mu}$ vs \bar{T} ilustra estas transições na figura 3.3.

A figura 3.4 ilustra o efeito do aumento da distorção para $\bar{T} = 0.62$ comparando o diagrama de ρ vs. $\bar{\mu}$ para $\bar{\kappa}_\theta = \{1, 10\}$. Enquanto para $\bar{\kappa}_\theta = 10$ a transição muda somente um pouco, para $\bar{\kappa}_\theta = 1$, a transição para esta temperatura desaparece. Isto indica que uma punição energética pequena para os estados distorcidos modifica significativamente o diagrama de fases. Resultados para $\bar{\kappa}_\theta = 10$ são indistinguíveis de resultados para $\bar{\kappa}_\theta = 10000$.

Obtivemos, em seguida, curvas de pressão pela integração numérica das densidades

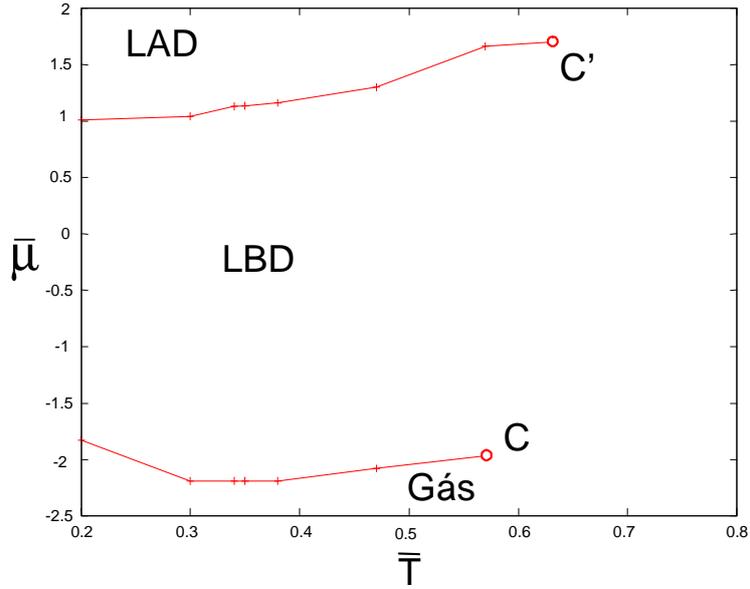


Figura 3.3: $\bar{\mu}$ vs. \bar{T} para $\bar{\kappa}_\theta = 10$, obtidas por simulações de Monte Carlo. As linhas representam transições de primeira ordem. Note que, para valores baixos de \bar{T} , a qualidade dos resultados começa a sofrer um decréscimo, devido a limitações inerentes ao método de simulação utilizado.

versus $\bar{\mu}$, via equação de Gibbs-Duhem, ilustradas na figura 3.2, de onde foi possível realizar o esboço de curvas de coexistência de fases para o sistema com diferentes valores de $\bar{\kappa}_\theta$, via

$$-Vdp + Nd\mu + SdT = 0. \quad (3.5)$$

Como $dT = 0$,

$$dp = \rho d\mu. \quad (3.6)$$

A integração numérica, utilizando o método do trapézio [46], é feita de um potencial químico muito baixo para o qual $\bar{p} = 0$, logo

$$\int_0^{\bar{p}} dp = \int_{\mu_0}^{\mu} \rho d\mu \quad (3.7)$$

$$\bar{p} = \int_{\bar{\mu}_0}^{\bar{\mu}} \rho d\bar{\mu} \quad (3.8)$$

Usando-se a equação (3.8) obtemos o valor de pressão como função da densidade. O diagrama de P vs ρ ilustrado na figura 3.5 mostra a transição de primeira ordem a

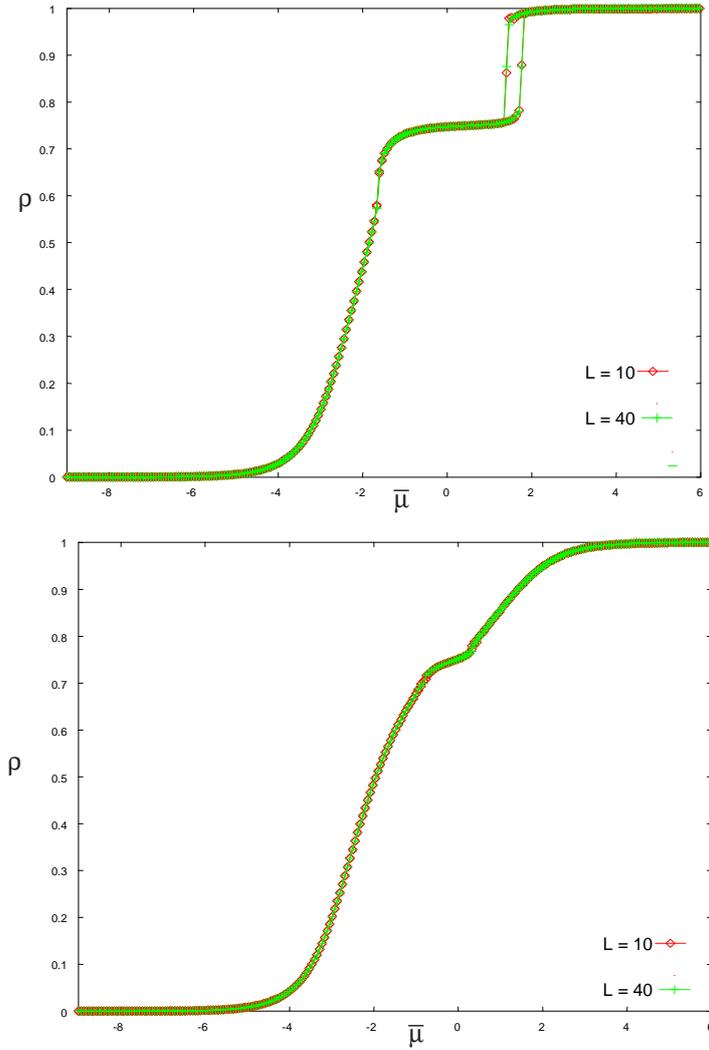


Figura 3.4: Curvas de densidade versus potencial químico para diferentes tamanhos de rede $L = 10$, $L = 40$ e punições $\bar{\kappa}_\theta = \{10(\text{topo}), 1(\text{embaixo})\}$. Note que, para estas dimensões, o tamanho da rede não influencia no formato das curvas comparavelmente ao valor atribuído à flexibilidade das ligações. As curvas mais suaves em ambas as figuras correspondem à punição energética mínima para os estados distorcidos ($\bar{\kappa}_\theta = 1$). Em todos os casos, $\bar{T} = 0.62$.

baixas pressões e baixas temperaturas entre a fase gasosa e a fase líquida de baixa densidade ($\rho = 0.75$). Além disso, mostra igualmente a transição a pressões não tão baixas e baixas temperaturas entre líquido de baixa densidade líquido de alta densidade. O diagrama apresenta igualmente que, para uma pressão fixa na região de temperaturas acima das temperaturas críticas gás-LBD e LBD-LAD, há um comportamento no qual a densidade decresce com a diminuição da temperatura. Tal comportamento é ilustrado nas figuras 3.6 , 3.7, e finalmente em 3.8, a qual mostra os pontos $(\bar{T}, \bar{\rho})$ de máximo na densidade, para diferentes valores da punição de distorção $\bar{\kappa}_\theta$.

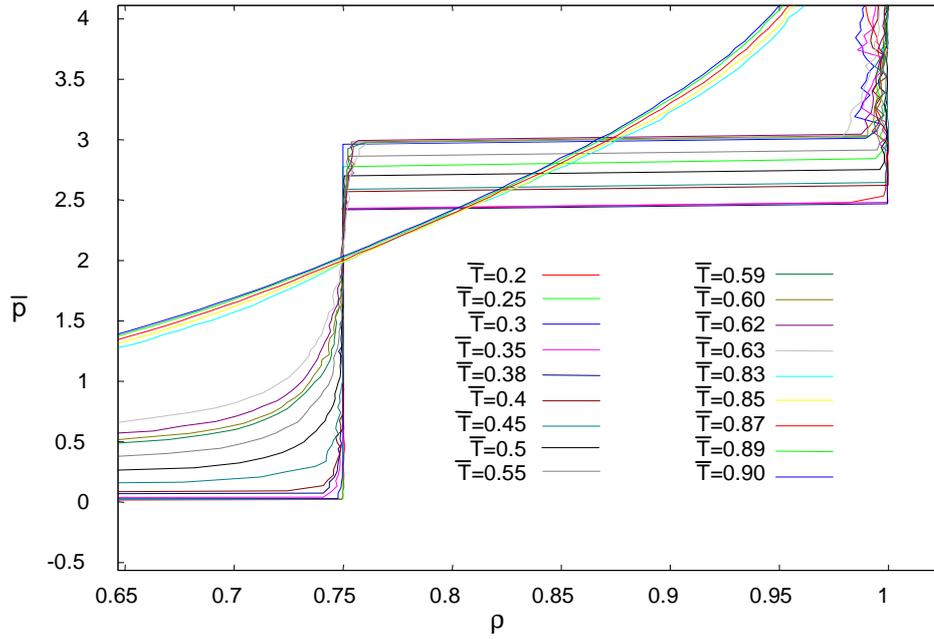


Figura 3.5: Detalhes da pressão na região de densidade em torno de $\rho = 0.75$ para $\bar{\kappa}_\theta = 10000$. As curvas de pressão para outras punições utilizadas foram omitidas, uma vez que suas diferenças são pouco perceptíveis por simples inspeção visual.

Os diagramas de fases foram esboçados para os valores do coeficiente $\bar{\kappa}_\theta = 1, 10$ e 10000 . Além das curvas de coexistência de fases no espaço de pressões e temperaturas (com o volume mantido fixo), através de uma inspeção do comportamento da densidade do modelo apresentado, com respeito à temperatura em pressão constante, foi possível também a identificação de uma região contendo pelo menos um máximo na densidade.

A figura 3.8 ilustra o efeito significativo de $\bar{\kappa}_\theta$ no máximo da densidade. Enquanto as curvas de coexistência que separam as fases gasosa e líquida de baixa densidade (e esta última da fase líquida de alta densidade), sofrem pequenas modificações consistindo em uma leve recessão do ponto crítico no eixo das temperaturas, com a variação do parâmetro $\bar{\kappa}_\theta$, as curvas inteiras dos máximos de densidade mudam perceptivelmente. Quanto maior o “coeficiente de elasticidade“ da mola, mais alta é a temperatura onde os máximos de densidade ocorrem, de maneira que recuperamos o modelo original de 18 estados em $\bar{\kappa}_\theta = \infty$.

À medida em que $\bar{\kappa}_\theta$ diminui, os máximos de densidade começam a aparecer em temperaturas mais baixas. Como se pode ver pelas figuras 3.6, 3.7 e também no diagrama de fases da figura 3.8, o máximo para $\bar{\kappa}_\theta = 10000$ localiza-se em $\bar{T}(\rho_{max}) \approx$

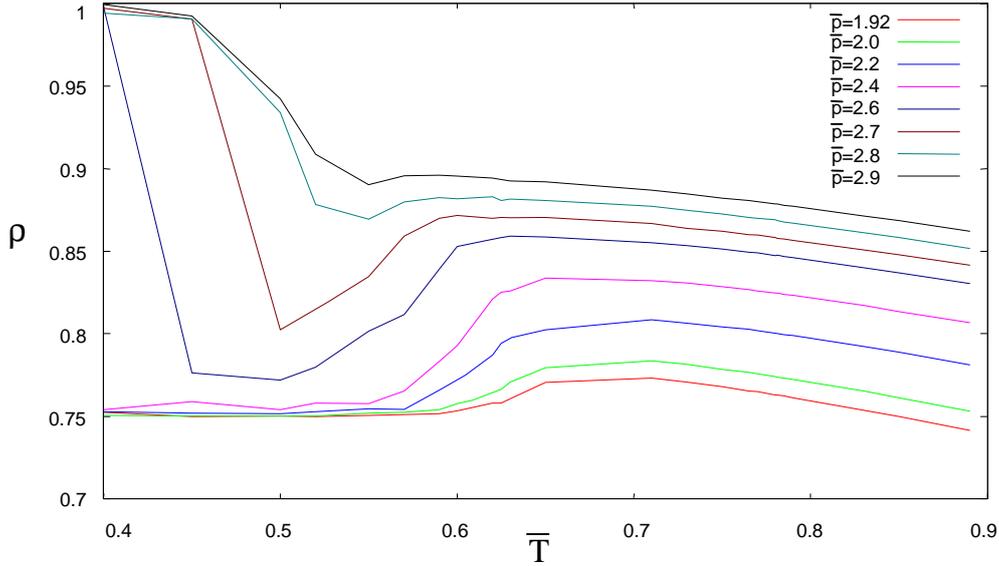


Figura 3.6: Máximo na densidade para o modelo com ligações deformáveis. Aqui, $u/v = 1$ e $\bar{\kappa}_\theta = 1$

0.85, e para $\bar{\kappa}_\theta = 1$, $T(\rho_{max}) \approx 0.65$. Para $\bar{\kappa}_\theta = 10$, os resultados obtidos foram muito similares aos de $\bar{\kappa}_\theta = 10000$.

Uma interpretação qualitativa desta dependência é que, uma vez que um número maior de microestados são acessíveis pelo sistema, existirá uma tendência de que ocorra uma quantidade maior de macroestados degenerados correspondendo à configuração energética para o máximo de entropia. Desta forma, a anomalia pode ser alcançada em uma temperatura mais baixa logo que uma rede equivalente para as ligações de Hidrogênio está disponível. Uma relação quantitativa entre a temperatura média do máximo de densidade e a elasticidade dos “braços” moleculares ainda necessita ser derivada.

A figura 3.8 resume via diagrama de fases de pressão versus temperatura reduzida para $\bar{\kappa}_\theta = \{1, 10, 10000\}$. Cabe ressaltar que quando maior a punição $\bar{\kappa}_\theta$, mais a curva TMD do sistema distorcido se aproxima da TMD do sistema sem distorção. A curva $\kappa_\theta = 1$ tem temperatura de TMD mais baixas devido ao aumento da entropia decorrente do maior número de estados acessíveis ao sistema.

A temperatura crítica, C , para $\bar{\kappa}_\theta = 10$ é levemente mais baixa do que o sistema sem distorção, o que é decorrência da entropia mais elevada dos sistemas distorcidos. Em suma, a inclusão da distorção na molécula preserva a presença das duas fases líquidas, dupla criticalidade e a anomalia na densidade. A presença da distorção diminui as temperaturas críticas e da TMD.

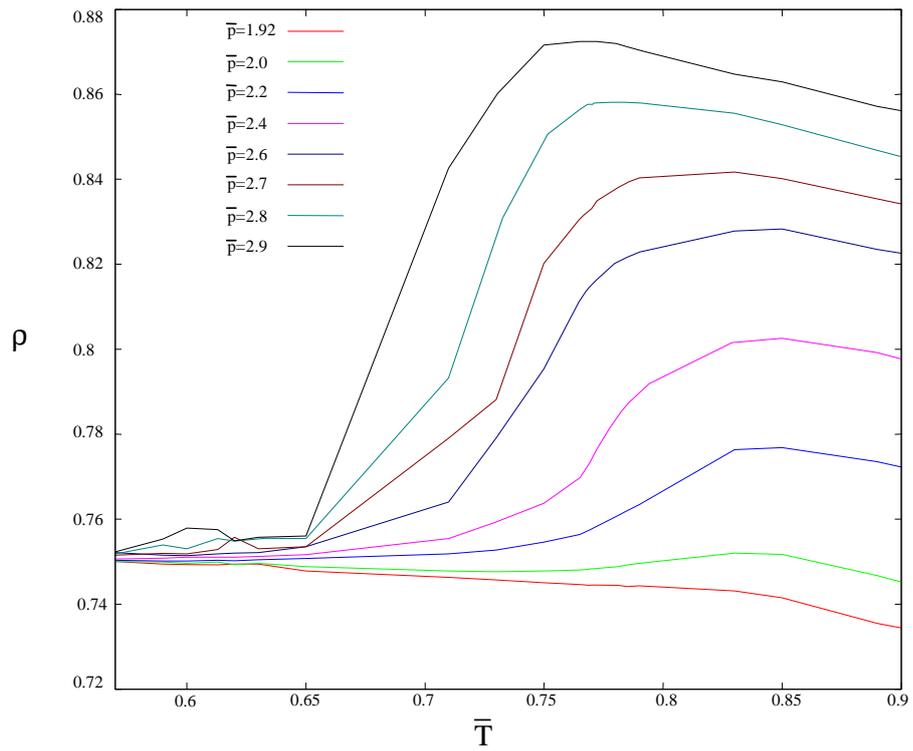


Figura 3.7: Máximo na densidade para o modelo com ligações deformáveis. Aqui, $u/v = 1$ e $\bar{\kappa}_\theta = 10000$

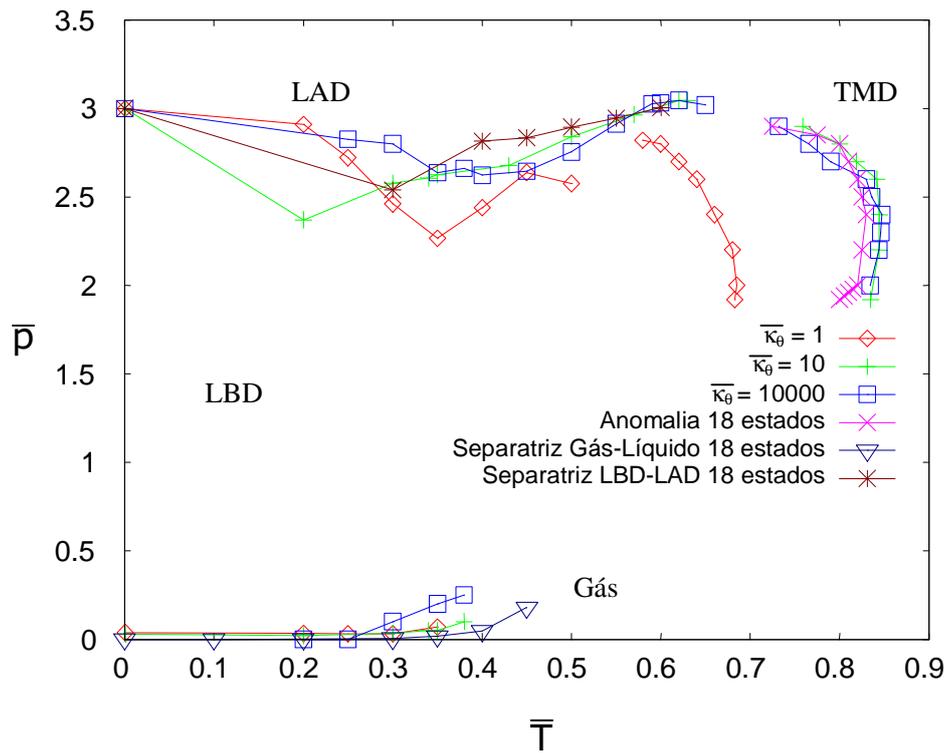


Figura 3.8: Diagramas de fases pressão versus temperatura para diferentes coeficientes de rigidez $\bar{\kappa}_\theta$, obtidos via simulações de Monte Carlo. Note a mudança na posição do máximo de densidades à medida que a rigidez aumenta.

3.4 Conclusões

Neste capítulo, com o intuito de investigarmos a influência de distorções nas ligações de hidrogênio na existência das duas fases líquidas e da anomalia na densidade do gás de rede associativo, foi proposto e validado um modelo para fluidos em redes bidimensionais com distorções em uma ou duas de suas ligações de hidrogênio, baseado no conceito de torções elásticas. Simulações de Monte Carlo foram realizadas com o modelo proposto, e uma dependência direta da temperatura das transições de fases e principalmente do máximo de densidades com o coeficiente de rigidez das ligações, foi observada no diagrama de fases do sistema. As transições e o máximo de densidade passaram a ocorrer em temperaturas menores, à medida em que as ligações tiveram sua rigidez reduzida. A menor temperatura observada no máximo da densidade e nas temperaturas críticas para $\bar{\kappa}_\theta$ pequeno é uma consequência da menor punição para as distorções. Consequentemente, para $\bar{\kappa}_\theta = 1$, o sistema pode optar quase livremente por um dos 90 estados sem distinção de este ser distorcido ou não, em comparação com punições maiores do que $\bar{\kappa}_\theta = 10000$. A entropia do sistema é grande, desfavorecendo ordenamento, diminuindo dessa forma a temperatura de transição. À medida em que foi aumentado o coeficiente de rigidez, recuperamos os resultados do modelo sem distorções. Os resultados deste capítulo se encontram em [67].

Capítulo 4

Simplificações e Tratamento Analítico do Modelo

4.1 Introdução

É possível se encontrar, na literatura, abordagens para tratamento de sistemas finitos ($N \ll \infty$), as quais fazem uso do ferramental da mecânica estatística, apresentando resultados com algum grau de sucesso [50, 51, 65, 66]. Além da relativa simplicidade de implementação, uma vantagem em se resolver versões finitas dos sistemas de interesse, é a possibilidade de obtenção direta de soluções exatas, o que frequentemente permite observarmos em maior detalhe os mecanismos que levam à ocorrência de certos fenômenos.

Neste capítulo, serão propostas e resolvidas versões simplificadas do modelo de gás de rede associativo, como forma de investigar o papel de alguns de seus elementos na constituição do diagrama de fases. Estas versões serão resolvidas, de forma exata, para uma rede finita com condições de contorno periódicas. No sentido de facilitar o tratamento exato do modelo, serão introduzidas duas simplificações: a definição de uma relação de vínculo entre os graus de liberdade σ e τ , e a remoção da polaridade das ligações de hidrogênio.

A primeira simplificação consiste no mapeamento das variáveis σ ¹ para o mesmo espaço das variáveis τ ², de forma que tanto as interações tipo ligações de hidrogênio, como aquelas tipo curto alcance, passarão a ser representadas por uma única variável microscópica(τ').

A segunda simplificação proposta, de certa forma semelhante à transformação aplicada nas variáveis de spin do modelo de Ising para a obtenção do modelo de gás de rede[47], consiste na supressão da polaridade das variáveis de ligação de hidrogênio τ ,

¹(utilizadas no modelo original para denotar a ocupação ou não de um sítio por uma molécula)

²(variáveis de associação)

transformando-as em variáveis binárias. Em suma, $\tau \equiv \{-1, 0, 1\} \rightarrow \tau' \equiv \{0, 1\}$, cujo produto simples de pares adjacentes denotará a existência ou não de uma ligação de hidrogênio efetiva entre duas moléculas.

Com base nestas duas simplificações, a função de grande partição de diferentes versões do modelo será resolvida exatamente para uma rede pequena com condições de contorno periódicas, a qual foi estruturada e dimensionada para que as fases estáveis encontradas nas simulações de Monte Carlo tenham a chance de manifestar-se. Serão estudadas versões simplificadas do modelo com e sem distorções nas ligações de hidrogênio, e com diferentes graus de intensidade das punições para os estados distorcidos.

Obteremos expressões para a função de grande partição e para a densidade de partículas na rede, e curvas de coexistência e máximo de densidade em um diagrama de fases serão apresentadas. A partir do estudo de curvas geradas a partir das expressões obtidas, será estudada a influência da presença das distorções e do custo energético associado às mesmas no diagrama de fases e no máximo de densidade.

As aproximações utilizadas levaram à uma surpreendente concordância com os resultados obtidos para o modelo original (capítulo 2), o que mostra o quão robusta é representação baseada em potenciais competitivos para a geração de duas fases líquidas, desde que mantidas as possibilidades de conectividade similares às do modelo original.

Os resultados obtidos, apesar das limitações inerentes ao método de rede finita adotado, superaram em vários aspectos aqueles obtidos via aproximação de campo médio auto-consistente, embora seja evidente a desvantagem dos efeitos da finitude do sistema (transições de fase tiveram sua ordem elevada podendo até mesmo vir a desaparecer). Outra desvantagem do método é não gerar simplificações referentes ao uso do limite termodinâmico.

Por conta dessa limitação dentre outras razões, apresentaremos em seguida uma teoria para a representação da densidade do sistema utilizando superposição de curvas de adsorbância de gás ideal (funções logísticas), a partir da qual será derivada uma expressão para a pressão do sistema gerando, dessa forma, um diagrama de fases e algumas curvas isóbaras para investigação de uma possível anomalia prevista pela teoria. Ao final do capítulo, serão discutidos aspectos dos resultados obtidos à luz da plausibilidade entre a teoria proposta e a anomalia na densidade.

4.2 Primeira Simplificação: A Eliminação das Variáveis σ e a Abordagem de Rede Finita

A primeira transformação que desenvolveremos permitirá que se utilize apenas um

tipo de variável para a representação do estado de cada molécula. Considerando os modelos polares de 18 ou 90 estados, propomos a eliminação da necessidade de uso das variáveis de ocupação σ , por meio da expressão:

$$\sigma_{i_{\text{polar}}} = \frac{1}{4} \sum_{l=1}^6 \left(\tau_i^l \right)^2, \quad (4.1)$$

onde $\sigma_{i_{\text{polar}}}$ equivale à variável de ocupação e τ_i é a já conhecida “variável de braço”.

O termo $1/4$ à frente do somatório de (4.1) deve-se ao fato de que apenas 4 dos 6 braços poderão assumir valores não-nulos. Assim sendo, σ_i sempre assumirá valor 0 ou 1, de forma que o mapeamento apresentado significa, qualitativamente: “caso seja possível identificar a existência de um conjunto de braços τ não-nulos em algum sítio da rede, é devido ao fato que esse sítio já é ocupado por uma partícula; caso contrário, o sítio encontra-se desocupado”. Uma vez que a soma é realizada “intra-sítio”, as variáveis l dos pares lm serão suficientes para a determinação do valor de σ no sítio em consideração (ver figura 2.1). Por essa razão, as variáveis m não figuram na equação (4.1). Obtivemos, dessa forma, um hamiltoniano relativamente mais “simples”, como pode ser visto na equação abaixo

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= (2u - v) \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j + u \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{l=1}^6 \sigma_i \sigma_j \tau_i^l \tau_j^m \tau_j^{m(i,j,l)} (1 - \tau_i^l \tau_j^m) - \mu \sum_i \sigma_i \\ \mathcal{H}' &= (2u - v) \sum_{\langle ij \rangle} \left[\frac{1}{16} \sum_{l=1}^6 (\tau_i^l)^2 \sum_{l=1}^6 (\tau_j^l)^2 \right] + u \sum_{ij} \left[\frac{1}{16} \sum_{l=1}^6 (\tau_i^l)^2 \sum_{l=1}^6 (\tau_j^l)^2 \sum_{l=1}^6 \left(\tau_i^l \tau_j^{m(l)} \left[1 - \tau_i^l \tau_j^{m(l)} \right] \right) \right] \\ &\quad - \mu \sum_i \left[\frac{1}{4} \sum_{l=1}^6 (\tau_i^l)^2 \right] \end{aligned} \quad (4.2)$$

A equação 4.2 ilustra que, no novo hamiltoniano \mathcal{H}' , as variáveis τ passaram a representar, não somente as posições das ligações de hidrogênio na rede, mas também as interações de curto alcance. A expressão, apesar de mais extensa, apresenta a vantagem de possuir apenas uma variável “livre”, substituindo somas sobre estados por médias locais, quando calculamos a função de grande partição Ξ . Note que o índice l é uma variável muda que se repete, indicando que os somatórios são desacoplados.

Em seguida, optou-se por realizar uma aproximação analítica, no intuito de validar o novo modelo contra os resultados das simulações de Monte Carlo, obtidos nos capítulos anteriores. Assim, buscou-se identificar uma topologia de rede que permitisse, em um tratamento exato, a consideração de configurações de ligações de hidrogênio relevantes para a reprodução das fases estáveis observadas nas simulações. Esta abordagem foi escolhida devido às dificuldades apresentadas no capítulo 2 com a aproximação de

Bethe-Peierls.

A partir da observação das características geométricas dos arranjos moleculares das fases estáveis obtidas em simulações de Monte Carlo, foi definida uma rede mínima, consistindo de quatro sítios com topologia triangular e condições de contorno periódicas, como pode ser visto na figura 4.2b). Assim, optou-se por abandonar as abordagens que envolvessem estruturas de árvore, e passou-se a resolver o sistema exatamente para um número pequeno, tratável de sítios. Em seguida, executou-se uma integração exata nessa pequena rede, por meio da aplicação direta da definição da função de grande partição

$$\Xi(z, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z(N, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_i z^N e^{-\beta E_i} \quad (4.3)$$

a qual, convenientemente particularizada para o caso de um sistema finito com $V = L^2 = 4$, no dá a relação

$$\Xi(z, \beta) = \sum_{\langle mnop \rangle} z^N e^{-\beta E_{mnop}}, \quad (4.4)$$

onde $z^N = e^{\beta\mu N}$ é a fugacidade, E_{mnop} é a energia do sistema, $\beta = 1/k_B T$ e $\langle m, n, o, p \rangle$ denota um estado global, composto pelos estados de cada um dos quatro sítios da rede.

Inicialmente foram obtidas, utilizando a rede finita proposta, expressões para a função de partição e para a densidade de partículas do modelo de 18 estados, as quais podem ser encontradas no apêndice B. As curvas de densidade podem ser encontradas na figura B.1, no mesmo apêndice. No entanto, como se pode observar pelas equações (B.1),(B.2) e (B.3), as expressões obtidas foram bastante extensas.

Uma versão simplificada do modelo será apresentada a seguir, com a finalidade de viabilizar o estudo dos casos com distorções. Realizar a soma exata para todos os 90 estados seria computacionalmente custoso, mesmo para o pequeno número de sítios utilizado. Além disso, devido ao fato de não utilizarmos o limite termodinâmico, não desfrutaremos das simplificações que este frequentemente disponibiliza, dificultando a redução das expressões obtidas. Além disso, é provável que, uma vez que as distorções não são tão simétricas quanto os estados originais, estas gerem uma quantidade excessivamente grande de termos nas somas de Ξ , demandando algum tipo de simplificação.

Em resumo, realizando o cálculo analítico exato na rede finita espera-se que, apesar de suas inerentes limitações, este permita reproduzir os principais fatores responsáveis pela existência das diferentes fases do sistema, bem como da anomalia na densidade, permitindo que observemos tais comportamentos e possamos compará-los com os resultados de simulação.

4.3 Segunda Simplificação: A Eliminação da Polaridade nas Ligações

A grande maioria dos estudos envolvendo modelos para fluidos com ligações tipo água (i.e. interações de curto alcance + ligações de Hidrogênio) encontrados na literatura [10, 40, 44], empregam representações polares para ligações de hidrogênio entre diferentes moléculas.

No intuito de avaliar o papel da polaridade para os resultados de nossos modelos, questionamos: qual importância tem a polaridade das ligações, representada pelas variáveis $\tau = \{+1, -1, 0\}$, na forma do diagrama de fases \bar{p} vs. \bar{T} ?

Para responder a esta pergunta, nesta seção, iremos explorar um modelo similar aos que foram apresentados no capítulo 2 e 3 empregando, no entanto, abordagens que tornarão mais simplificado o seu tratamento. A primeira delas, consiste em substituir os “primeiros princípios” utilizados no modelo original para as ligações de Hidrogênio (polaridade), por uma representação mais simples, baseada em variáveis binárias que servem apenas para determinar a ocorrência efetiva das ligações. Esta simplificação acarretará em uma redução do número de estados moleculares individuais de 18 para apenas 3 diferentes configurações possíveis por partícula.

Observando o hamiltoniano da equação (2.3), percebemos que, de acordo com o termo $\sigma_i \sigma_j \tau_i^l \tau_j^{m(l)} (1 - \tau_i^l \tau_j^{m(l)})$, o qual determina a ocorrência ou não de uma ligação de Hidrogênio entre os sítios i e j , as possíveis combinações de braços vizinhos $\tau_i \tau_j$ poderão assumir as seguintes configurações:

$$\begin{aligned} \{++ , -- , 00, 0+, 0- , -0 , +0\} &\rightarrow NHB \\ \{+-, -+\} &\rightarrow HB \end{aligned} \quad (4.5)$$

de forma que as probabilidades de ocorrer ou não uma ligação de hidrogênio ($P(HB)$ e $P(NHB)$, respectivamente) entre dois estados candidatos em sítios adjacentes vir a acontecer seja de

$$\begin{aligned} P(HB) &= 2/9 \\ e \\ P(NHB) &= 7/9. \end{aligned} \quad (4.6)$$

Note que estas não são as probabilidades físicas de Boltzmann, uma vez que estes estados ainda não foram submetidos ao algoritmo de Metropolis. Ignoraremos por ora, em nossa análise, o correspondente custo energético destas combinações.

Sabendo que, o cômputo do termo $\sigma_i \sigma_j \tau_i^l \tau_j^{m(l)} (1 - \tau_i^l \tau_j^{m(l)})$ resultará em um valor final “binário”, o qual determinará se a ligação ocorreu ou não, modificamos ligeiramente o conjunto de estados possíveis para cada “braço” τ , de $\{-1, 0, 1\}$ para simplesmente

$\{0, 1\}$, o que permitiu reescrever o Hamiltoniano do sistema substituindo o termo em questão por simplesmente $-2\sigma_i\sigma_j\tau_i^l\tau_j^{m(l)}$, mantendo inalterados os resultados binários de ligação “efetiva”. O hamiltoniano do sistema apolar assume então a forma

$$\mathcal{H} = (2u - v) \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i\sigma_j - 2u \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i\sigma_j\tau_i^l\tau_j^{m(l)} - \mu \sum_i \sigma_i \quad (4.7)$$

A geometria dos quatro “braços” que podem formar ligações (e dos dois “nulos”) na rede triangular foi mantida como no modelo original, resultando em um novo conjunto de apenas 3 estados possíveis (figura 4.1). Configurações de pares de braços adjacentes destes estados passarão a determinar a ocorrência ou não de uma ligação de hidrogênio “efetiva” entre dois sítios vizinhos.

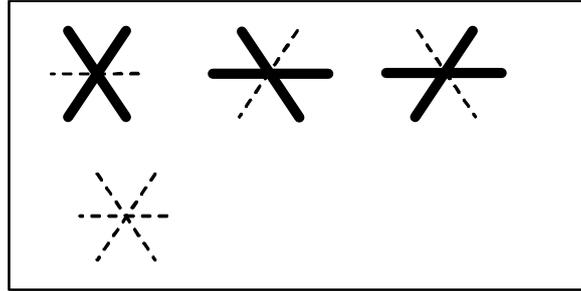


Figura 4.1: Estados apolares para um líquido bidimensional tetraédrico em lattice triangular. Os sítios do lattice τ_{ij} que contenham um dos extremos do “X” são representados por 1, ou 0 se vazios (pontilhados).

As novas probabilidades para que uma ligação seja gerada ou não ($P'(HB)$ e $P'(NHB)$, respectivamente), em função das possíveis configurações de τ_i^l e $\tau_j^{m(l)}$ adjacentes, levando em consideração a transformação de variáveis proposta, serão dadas por

$$\begin{aligned} P'(\text{LIGAÇÃO}) &\equiv P'(HB) = P'(1, 1) = \left(\frac{4}{12}\right)\left(\frac{4}{12}\right) = \left(\frac{16}{144}\right) = \frac{1}{9} \\ P'(\text{NÃO-LIGAÇÃO}) &\equiv P'(NHB) = P'(1, 0) + P'(0, 1) + P'(0, 0) = \frac{8}{9} \\ P'(HB) + P'(NHB) &= 1. \end{aligned} \quad (4.8)$$

Como se pode perceber, as probabilidades P' de gerar aleatoriamente dois braços adjacentes conectados ($\frac{1}{9}$), antes que estes sejam energeticamente avaliadas, não chega a ser dramaticamente diferente do valor das probabilidades P do modelo original ($\frac{2}{9}$), despertando o interesse em verificar se o modelo simplificado descreverá comportamentos similares aos de modelos já descritos nos capítulos 2 e 3 desta tese.

De forma semelhante ao visto na equação (4.1), é também possível livrarmo-nos da variável de ocupação na formulação apolar, aplicando o mapeamento

$$\sigma_{\text{apolar}} = \frac{1}{4} \sum_{l=1}^6 \tau_i^l \quad (4.9)$$

o que nos fornece o hamiltoniano contendo todas as simplificações:

$$\mathcal{H}' = (2u-v) \sum_{\langle ij \rangle}^N \left[\frac{1}{16} \sum_{l=1}^6 \tau_i^l \sum_{l=1}^6 \tau_j^l \right] - u \sum_{ij}^N \left[\frac{1}{8} \sum_{l=1}^6 \tau_i^l \sum_{l=1}^6 \tau_j^l \sum_{l=1}^6 \left(\tau_i^l \tau_j^{m(l)} \right) \right] - \mu \sum_i^N \left[\frac{1}{4} \sum_{l=1}^6 \tau_i^l \right] \quad (4.10)$$

Novamente, para o cômputo de σ , desconsideraremos o índice de braço vizinho $m(l)$, uma vez que apenas o índice l irá contribuir para a soma, pois esta é realizada intra-sítio (ver figura 2.1). Note que o índice l é uma variável muda que se repete, indicando que os somatórios são desacoplados. Além disso, é importante ressaltar que $\sigma = 0$ é representado pelo estado em que todos os braços são nulos, de forma que a soma sobre l irá resultar em zero para este caso. Também é válido notar que as versões da simplificação, tanto para o modelo polar original como para o modelo apolar, possuem a mesma forma básica, com a única diferença que, para a representação original, a soma é realizada sobre os quadrados de τ , uma vez que neste caso estas variáveis podem assumir valores negativos. Para o modelo simplificado, a potência utilizada é 1, uma vez que as variáveis envolvidas já possuem natureza binária, e não mais bipolar.

Note que, a partir de agora, utilizaremos indiscriminadamente a letra τ (sem linha) para denotar tanto configurações com valores binários $\{0, 1\}$ como bipolares $\{-1, 0, 1\}$, de forma que todos os tratamentos analíticos de agora em diante utilizarão representações binárias para τ , com a exceção do modelo de 18 estados, cujos resultados constam no apêndice B.

4.4 O Modelo Simplificado sem Distorções em uma Rede Finita

Com o intuito de investigar a robustez do modelo do gás de rede associativo frente às simplificações propostas nas seções anteriores e de serem obtidas expressões analíticas que corroborem os resultados de Monte Carlo dos capítulos 2 e 3, nesta seção, iremos estudar uma versão do modelo com 3 estados moleculares possíveis. Para tanto, será utilizado o hamiltoniano da equação (4.10), onde já encontram-se incorporadas as simplificações propostas nas seções 4.2 e 4.3.

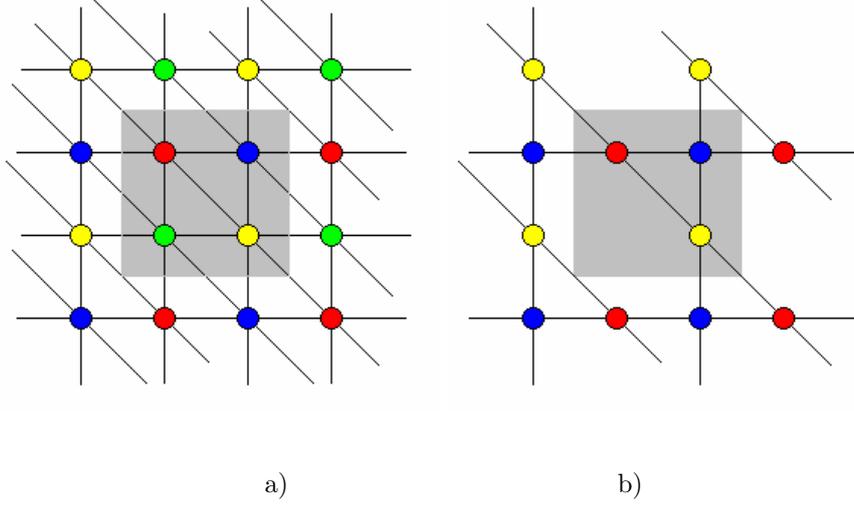


Figura 4.2: a) Sobre o fundo escurecido, a rede de quatro sítios com condições de contorno periódicas utilizada nas aproximações de rede finita deste trabalho. Os sítios fora do quadrado escuro correspondem aos sítios de mesma cor dentro do quadrado, indicando a periodicidade adotada. b) Exemplo de configuração de ligações de hidrogênio na rede adotada, formando uma estrutura tipo *kagomé* para a fase $\rho = 0.75$.

Como foi visto na seção 4.2, para um sistema apolar há três estados de braço e um estado vazio (ver figura 4.1). Embora a expressão (4.10) exiba uma quantidade relativamente numerosa de termos, ela possui a vantagem de utilizar um produto simples para a determinação das ligações, bem como de conter apenas um tipo de variável (τ), além dos parâmetros $\bar{\mu}$, v e u .

Integrando ³ apropriadamente os pesos de Boltzmann para a expressão da energia apresentada na equação (4.10), sobre os 3 possíveis estados para cada um dos sítios da figura 4.2a, obtivemos a expressão para a função de grande partição Ξ , como pode ser visto na equação (4.11) para um sistema apolar e sem distorções.

$$\begin{aligned} \Xi_{3 \text{ estados}} = & 3 \left(27 + 108e^{\beta\mu} + 72e^{2\beta(v+\mu)} + 90e^{2\beta(-2u+v+\mu)} + 4e^{3\beta(2v+\mu)} + 8e^{3\beta(-4u+2v+\mu)} \right. \\ & + 10e^{4\beta(-4u+3v+\mu)} + 16e^{4\beta(-3u+3v+\mu)} + e^{4\beta(-2u+3v+\mu)} + 60e^{\beta(-8u+6v+3\mu)} \\ & \left. + 36e^{\beta(-4u+6v+3\mu)} \right). \end{aligned} \quad (4.11)$$

A partir da função de partição, a densidade de partículas, normalizada, foi obtida aplicando a relação

³Na realização desta soma, foi utilizado um software para manipulação simbólica de expressões (Mathematica)[52]

$$\rho = \frac{1}{\beta V} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} = \frac{1}{\beta V} \frac{1}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \mu} \quad (4.12)$$

onde μ é o potencial químico, $\beta = 1/k_B T$ e $V = L^2$ é o número de sítios na rede. Lembrando que $\bar{T} = k_B T/v$, e aplicando a (4.12) em (4.11), obtemos a expressão da densidade do sistema:

$$\begin{aligned} \rho_{3 \text{ estados}} = & \left[9e^{(2(6u+v+\mu))\beta} \left(5 + 4e^{(4u)\beta} \right) + 27e^{(16u+\mu)\beta} + 3e^{(4u+6v+3\mu)\beta} \left(2 + e^{(4u)\beta} \right) \right. \\ & \left. \left(1 + 7e^{(4u)\beta} + e^{(8u)\beta} \right) + e^{(4(3v+\mu))\beta} \left(10 + 16e^{(4u)\beta} + e^{(8u)\beta} \right) \right] \times \\ & \left[18e^{(2(6u+v+\mu))\beta} \left(5 + 4e^{(4u)\beta} \right) + 4e^{(4u+6v+3\mu)\beta} \left(2 + e^{(4u)\beta} \right) \left(1 + 7e^{(4u)\beta} + e^{(8u)\beta} \right) \right. \\ & \left. + e^{(4(3v+\mu))\beta} \left(10 + 16e^{(4u)\beta} + e^{(8u)\beta} \right) + 27e^{(16u)\beta} \left(1 + 4e^{(\mu)\beta} \right) \right]^{-1}. \end{aligned} \quad (4.13)$$

Note-se que o sistema apolar tem 3 estados de braços, ilustrados na figura 4.1, ao invés dos 18 estados do sistema polar, ilustrados na figura 2.7. Na equação (4.13), temos a densidade para o modelo simplificado de 3 estados, sem distorções nas ligações, resolvido exatamente em uma rede finita de dimensões 2×2 com disposição de sítios triangular e condições de contorno periódicas, sem levar o sistema ao limite termodinâmico ($N \ll \infty$).

Na figura 4.3, visualizamos o comportamento da densidade em função do potencial químico $\bar{\mu}$, com $u/v = 1$ fixo, para $\bar{T} = 0.005$. Neste trabalho, restringimo-nos a explorar o comportamento do sistema para $u/v = 1$, que é a região do espaço de parâmetros onde se pode encontrar ambas as fases líquidas mais a fase gasosa em potenciais químicos relativamente baixos $\bar{\mu}_{trans} \approx \pm 2$ (figura 4.4, que corresponde ao corte central da figura 4.3). No caso da simulação de Monte Carlo do sistema de 18 estados, dado pela figura 2.9, isto ocorre para $u/v > 0.5$. Esta diferença certamente tem sua origem no tamanho do sistema utilizado.

Traçando as superfícies de densidade ρ versus potencial químico $\bar{\mu}$ e temperatura \bar{T} , com os parâmetros $\{u/v = 1\}$, obtivemos regiões nas quais foi possível identificar a presença de densidades de equilíbrio similares às já observadas em simulações com o modelo polar, como pode ser verificado na figura 4.5. Nesta figura, observa-se o comportamento da densidade ρ com relação à \bar{T} e à $\bar{\mu}$, podendo-se notar a presença das fases de gás, LBD e LAD, e as duas transições gás-LBD e LBD-LAD, estas últimas mais evidentes para $\bar{T} \lesssim 1$. Note o salto abrupto na densidade em $\bar{\mu} = -2$ e $\bar{\mu} = 2$,

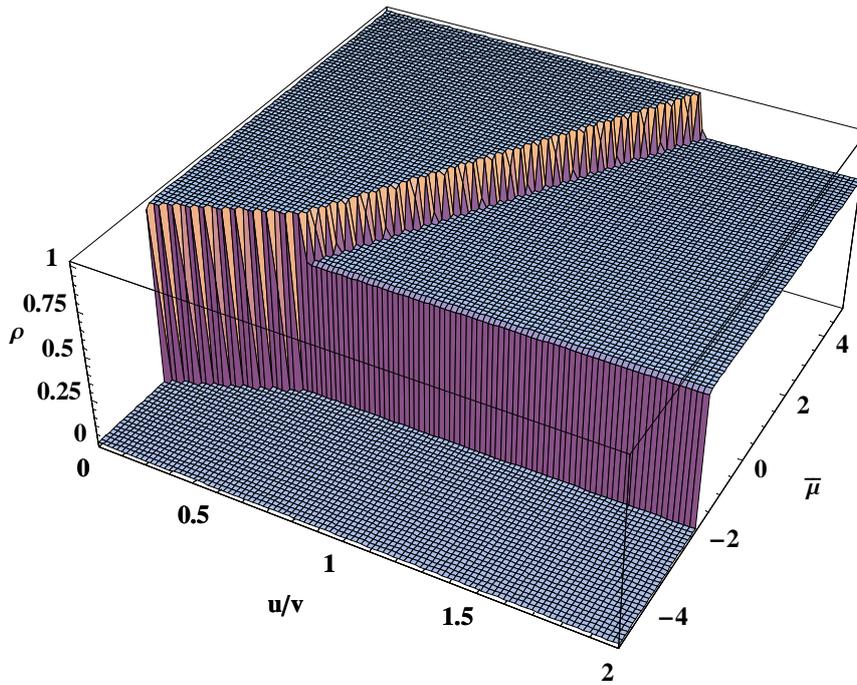


Figura 4.3: Comportamento da densidade ρ da equação 4.13 com a variação do parâmetro u e do potencial químico μ , à temperatura fixa $T = 0.01$, e $v = 1$. A região $u/v = 1$ é a que irá nos interessar, por compreender densidades ricas em termos da quantidade de fases estáveis do sistema.

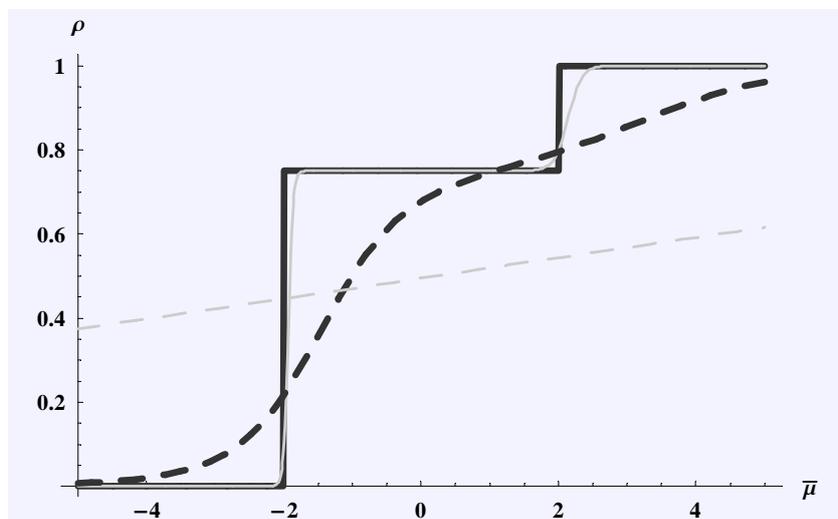


Figura 4.4: Curvas de densidade obtidas a partir da expressão 4.13 do modelo de 3 estados, em função de potencial químico, para quatro temperaturas fixas: $T = 0.0001$ (linha espessa, contínua), $T = 0.1$ (linha clara, contínua), $T = 1$ (linha espessa, tracejada) e $T = 10$ (linha clara, tracejada). Transições de fase de primeira ordem são visíveis para $T < 0.1$.

para $\bar{T} \lesssim 0.1$, sugerindo a ocorrência de uma transição de fases de primeira ordem. A figura 4.3 mostra que, para u/v pequeno, a transição LBD/LAD desaparece, o que está de acordo com resultados de Monte Carlo ilustrados na figura 2.9.

Para a região de temperaturas compreendidas aproximadamente entre $1 \gtrsim \bar{T} \gtrsim 0.1$, as curvas de densidade em $\bar{\mu}$ tornam-se mais suaves, o que caracteriza as transições como sendo de segunda ordem. A ordem das transições deste resultado não concorda com as do modelo de 18 estados do capítulo 2, obtidas pelo método de Monte Carlo, onde as transições são sempre de primeira ordem em $\bar{T} \lesssim 0.62$ para a transição LBD-LAD e $\bar{T} \lesssim 0.45$ para a transição gás-LBD. Este efeito, de certa forma esperado, deve-se, principalmente, à dimensão da rede adotada para a realização dos cálculos.

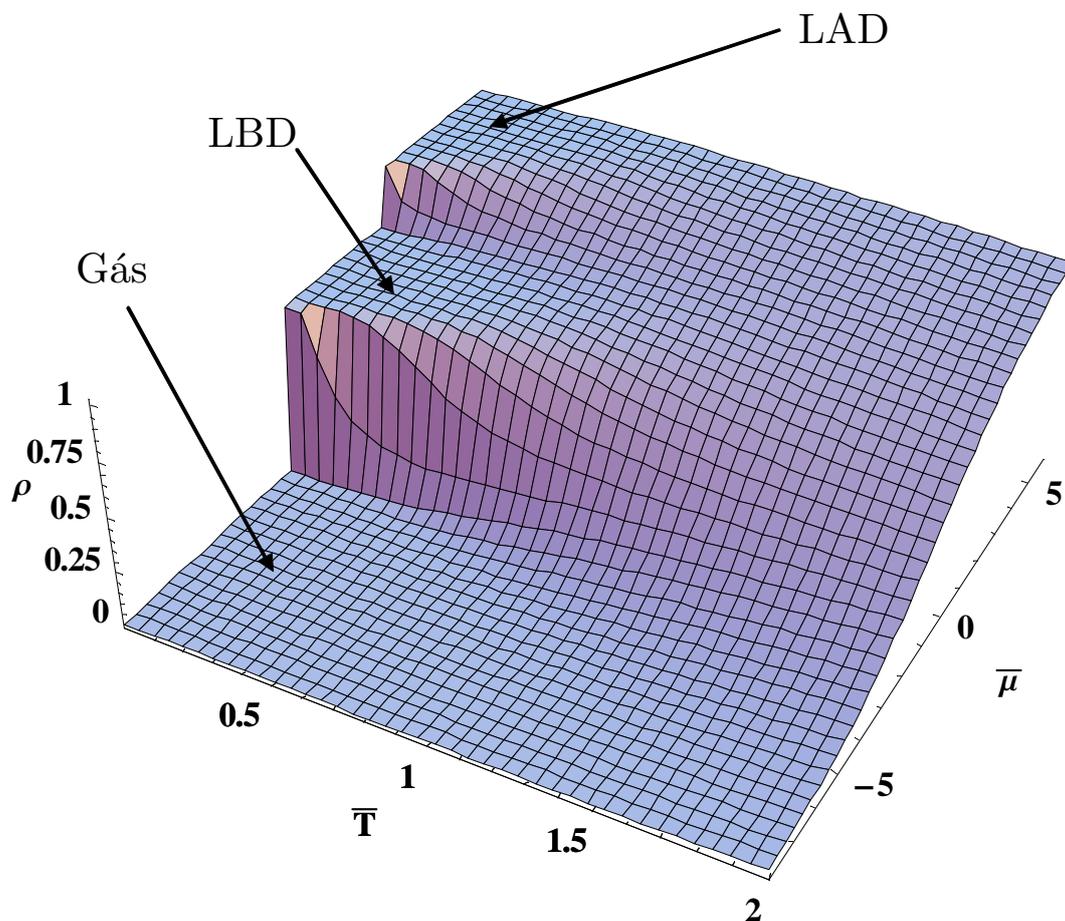


Figura 4.5: Superfície de densidades em função de temperatura e potencial químico, com indicação de algumas das fases identificadas e das regiões correspondentes na superfície. Note a nítida transição de primeira ordem para $\bar{T} \approx 0$.

De acordo com a figura 4.5, é possível notar-se a presença de três fases estáveis quando \bar{T} é próximo de zero. À medida em que \bar{T} aproxima-se de 1, ambas as fases

vazia e cheia persistem, no entanto a fase com densidade intermediária $\rho = 0.75$ torna-se instável e o platô rapidamente desaparece. Prosseguindo em direção a valores maiores de \bar{T} , percebemos que a fase cheia $\rho = 1$ também tende a desaparecer. A figura 4.5 está igualmente de acordo com o resultado de Monte Carlo, ilustrado nas figuras 2.8 e 2.9, onde se pode notar que, para altas temperaturas, as transições LBD/gás e LAD/LBD desaparecem.

A energia média por sítio da rede pode ser obtida por meio da aplicação da equação (4.11) na equação (4.14). Combinando as expressões, obtemos o valor esperado da energia por sítio, a qual pode ser verificada no apêndice C.

$$E = \frac{1}{V} \frac{\partial \ln \Xi(z, V, T)}{\partial \beta} = - \frac{1}{\Xi V} \frac{\partial \Xi(z, V, T)}{\partial \beta} \quad (4.14)$$

onde $V = L^2$ é o número de sítios da rede e $z = e^{\beta\mu}$.

Em seguida, para construir o diagrama de fases $\bar{p} \times \bar{T}$, é necessário que conheçamos as localizações das transições em tal plano. Já dispondo das curvas isotérmicas de densidade, basta então obtermos as curvas de pressão através da integração da densidade sobre μ , utilizando a equação de Gibbs-Duhem

$$SdT - Vdp + Nd\mu = 0. \quad (4.15)$$

Em nosso caso, como a temperatura é constante, o primeiro termo da equação (4.15) irá desaparecer, e ficamos com a equação (4.16), que integraremos numericamente utilizando o método do trapézio [46].

$$\begin{aligned} Vdp - Nd\mu &= 0 \\ Vdp &= Nd\mu \\ dp &= \frac{N}{V}d\mu \\ dp &= \rho d\mu \\ p(\mu') &= \int_{-\infty}^{\mu'} \rho(\mu)d\mu \end{aligned} \quad (4.16)$$

Uma vez realizada a integração, as isotermas de pressão resultantes apresentam formas similares às da figura 4.6.

A partir das curvas de pressão, foram traçadas linhas separatrizes no diagrama de fases do modelo. Cada diferença de nível (degraus) observada nas curvas de pressão foi utilizada para produzir um ponto nas linhas de coexistência ao longo de \bar{T} , separando as regiões de fases gasosa e líquida de baixa densidade, e entre as fases líquida de baixa densidade e líquida de alta densidade. Além disso, foi possível, também, identificar-se uma região onde a densidade apresenta um valor máximo (pico) com relação à vizinhança mais próxima em \bar{T} . A figura 4.8 ilustra o diagrama de fases $\bar{T} \times \bar{p}$ para

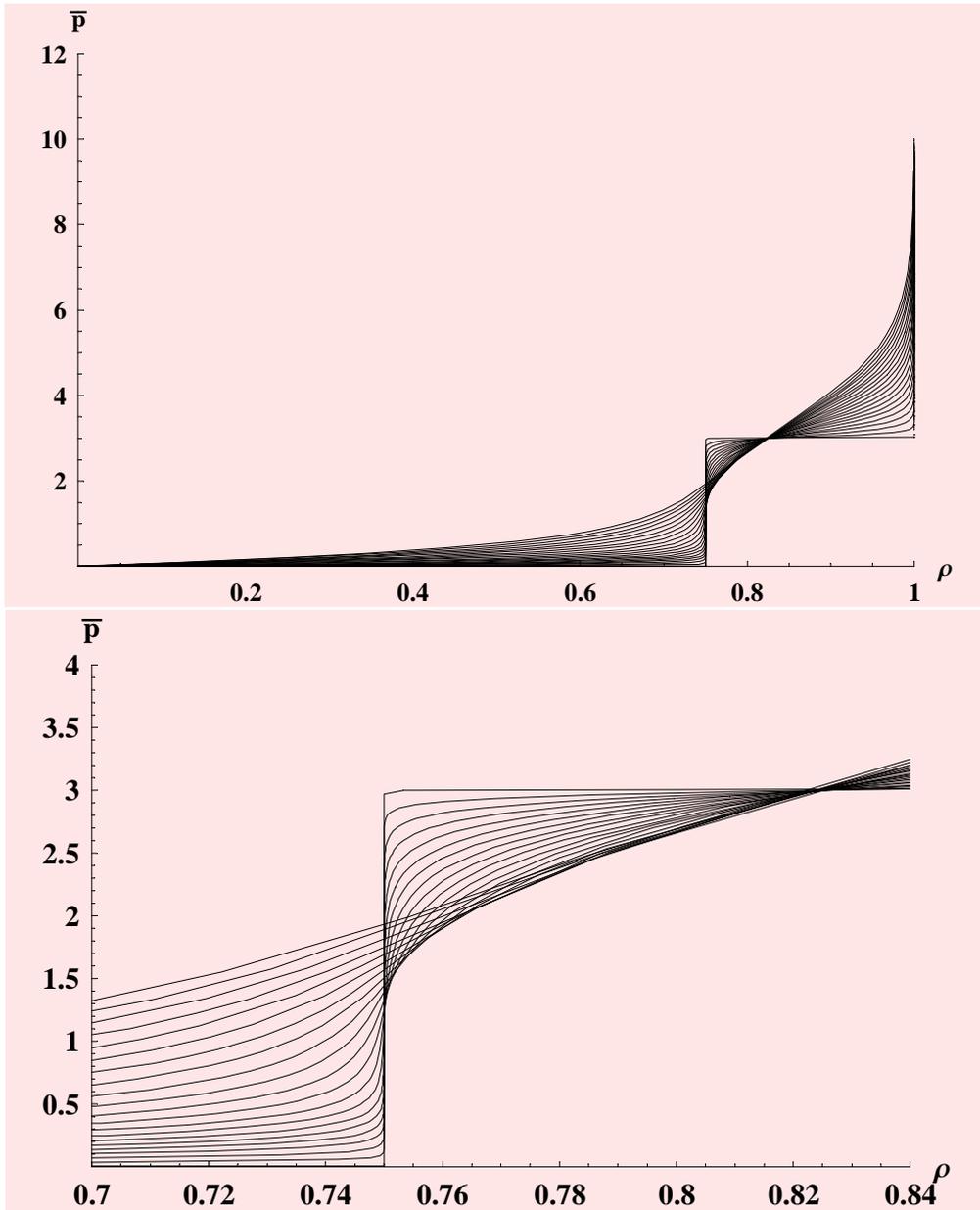


Figura 4.6: Isothermas de pressão obtidas por integração numérica da equação (4.16). a) Note o salto em pressão para $\rho = 0.75$. b) Zoom mostrando com mais detalhe as curvas na região da transição LBD-LAD. $u = 1, v = 1, 10^{-4} < \bar{T} < 1$.

$u/v = 1$, com as linhas de transição entre gás-LBD e LBD-LAD. Qualitativamente, a figura 4.8 apresenta um comportamento similar ao observado para $u/v = 1$ na figura 2.10, que é o resultado do modelo polar obtido via simulação de Monte Carlo.

Na figura 4.7, observamos curvas que representam a densidade ρ em função da temperatura \bar{T} , para diferentes valores de pressão. Observamos, também, uma região de máximos de densidade aproximadamente entre as temperaturas 0.7 e 0.9, para

valores na região mostrada com o TMD na figura 4.8. A figura 4.8 mostra o diagrama de fases \bar{p} versus \bar{T} para a solução do sistema apolar na rede finita e com um único tipo de variável. Este sistema, uma simplificação do modelo de gás de rede associativo, possui duas fases líquidas, fase gasosa e fluido, bem como uma região de anomalia na densidade. A figura 4.8 mostra que os resultados de $\bar{p} \times \bar{T}$ para esta simplificação estão de acordo com o diagrama de fases do modelo completo polar de 18 estados no capítulo 2.

Qualitativamente, a figura 4.7 apresenta um comportamento similar ao da figura 2.11, que é o resultado obtido via simulação de Monte Carlo para o modelo polar.

Observando-se a figura 4.7, que apresenta isóbaras para várias densidades para uma faixa de pressões variando entre $\bar{p} \approx 1.92$ até $\bar{p} \approx 3.0$, é nítida a presença de uma região de máximos desde $\bar{p} \approx 1.92$ até $\bar{p} \approx 2.3$, valor a partir do qual não é mais possível a detecção de um pico na densidade correspondendo à anomalia.

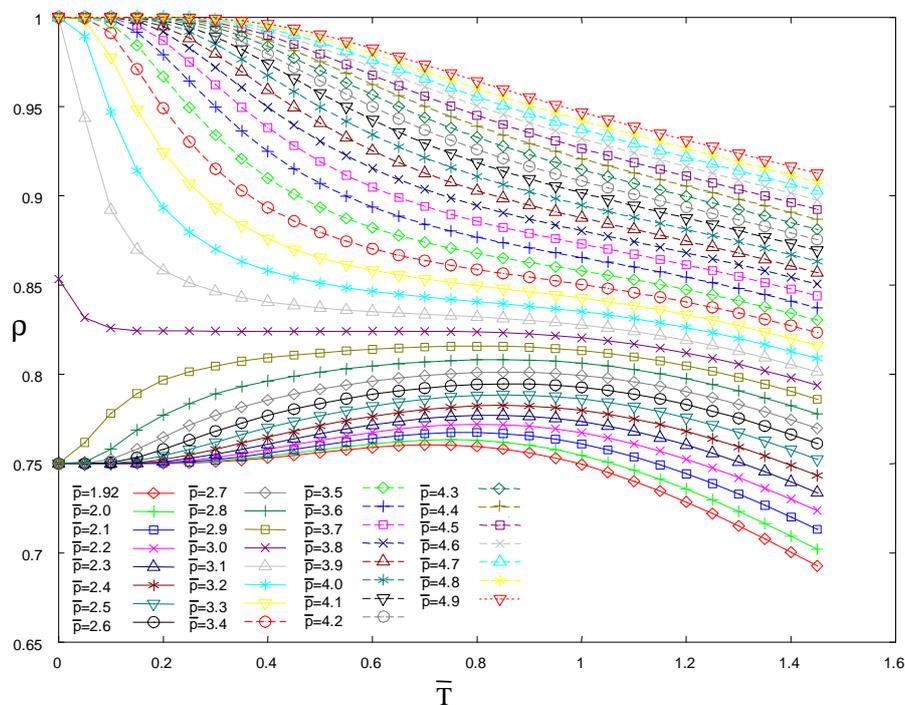


Figura 4.7: Curvas isóbaras, obtidas via integração exata, demonstrando a existência de máximos na densidade para o modelo de 3 estados. As isóbaras compreendem pressões que vão de $\bar{p} = 1.92$ (losangos vermelhos) até $\bar{p} = 4.9$ (triângulos vermelhos).

Tais resultados coincidem, qualitativamente, com aqueles obtidos nos capítulos anteriores, através do emprego do método de Monte Carlo no capítulo 2 e em [10]. De acordo com os resultados obtidos, somos levados a acreditar que o mecanismo responsável pela ocorrência do máximo de densidades e das demais transições está fortemente

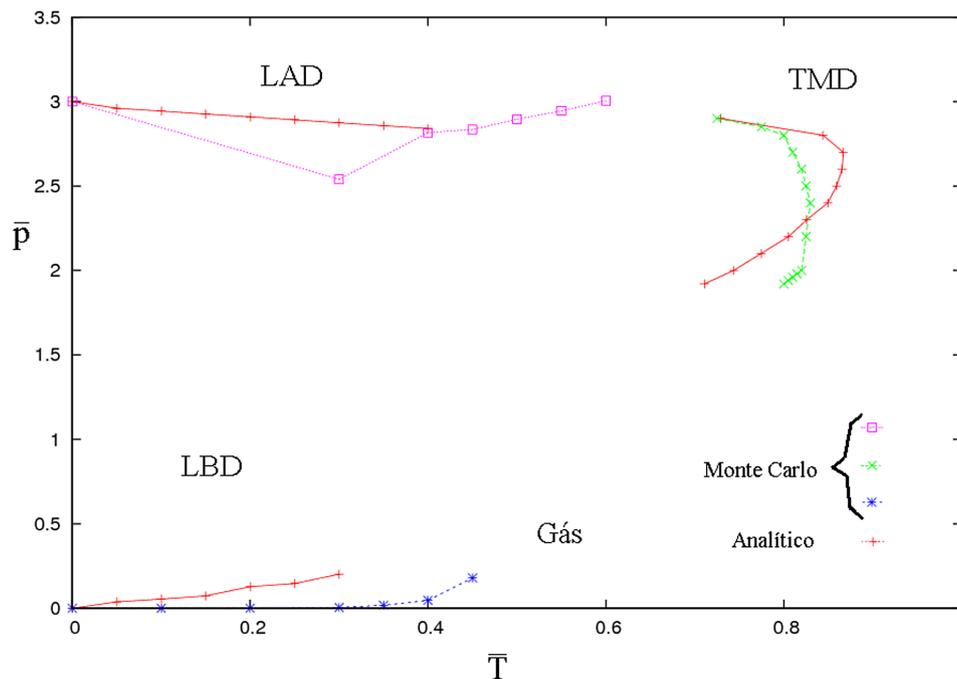


Figura 4.8: Comparação entre os diagramas de fases dos modelos polar e apolar, sem distorção. Curva vermelha, com cruzes: 3 estados, resolvido analiticamente. Curvas rosa, verde e azul : modelo de 18 estados, obtidas pelo método de Monte Carlo.

relacionado à existência de mais de uma fase líquida, ou à razão entre sítios ocupados e ligações de hidrogênio feitas, grandeza esta representada em nosso modelo como dois potenciais competitivos entre si.

4.5 O Modelo Simplificado com Distorções em uma Rede Finita

Com a finalidade de investigar o comportamento da formulação apolar no modelo com distorções, empregaremos as simplificações apresentadas nas seções 4.2 e 4.3 utilizadas para o modelo de ligações rígidas, obtendo expressões para a função de partição e densidade.

Analogamente ao procedimento utilizado para a geração, a partir dos dezoito estados rígidos originais, dos três estados apolares sem distorção, foram gerados inicialmente mais dois estados distorcidos, conforme ilustrado na figura 4.9a, totalizando cinco estados em um modelo distorcido preliminar e simplificado. Em seguida, mais quatro estados adicionais foram incluídos para que se pudesse contemplar, no somatório da função de partição, configurações correspondentes a um número maior de

estados distorcidos, mapeando assim todos os estados do modelo polar, possuidores de uma única ligação deformada, para uma nova representação, teoricamente mais simples. Esta inclusão gradual de estados (2, depois 6), sem punição para os estados distorcidos, foi feita com o intuito de preliminarmente testar alguns limites de robustez das fases do modelo, frente ao aumento da entropia do sistema. Após realizados estes experimentos, procedeu-se à inserção da punição para os estados distorcidos. A geometria deste novo conjunto de estados pode ser observada na figura 4.9b).

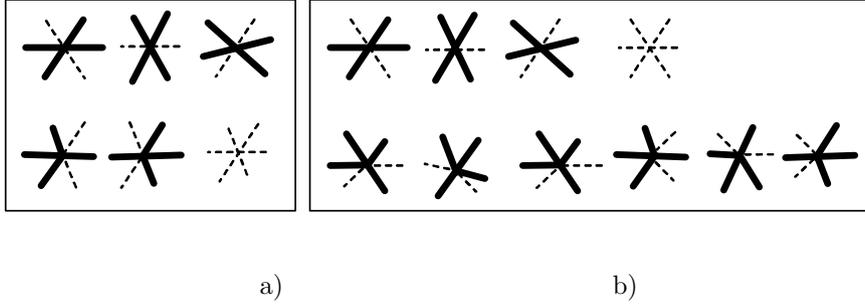


Figura 4.9: a) Versão simplificada consistindo nos 3 estados originais (linha superior e vazia) mais apenas dois estados distorcidos. b) Configurações sem distorção (linha superior) e configurações distorcidas (linha inferior) correspondentes a estados com uma única ligação distorcida (do modelo de 90 estados).

É importante observar que não foram mapeados todos os 90 estados para representações apolares, uma vez que, com 15 estados (3+6 distorcidos de um “braço”+6 distorcidos de dois “braços”), as somas exatas para a rede finita tornar-se-iam demasiadamente extensas. Além disso, devido à alta punição energética correspondente a dois braços distorcidos, a baixa probabilidade de ocorrência destes estados torná-los-ia de pouca relevância nas configurações do sistema para as temperaturas exploradas. Planeja-se, em trabalho futuro, investigar a influência da inclusão de tais estados no modelo.

As integrações sobre os novos espaços de estados foram realizadas através de um software de manipulação simbólica [52]. Obtivemos, dessa forma, a função de partição para o modelo com 5 estados (2 distorcidos) e $\bar{\kappa}_\theta = 0$, conforme pode ser visto na equação abaixo.

$$\begin{aligned}
\Xi_{5 \text{ estados}} = & 625 + 2500e^{\beta\mu} + 1100e^{2\beta(v+\mu)} + 1550e^{2\beta(-2u+v+\mu)} + 1100e^{2\beta(-u+v+\mu)} + 20e^{3\beta(2v+\mu)} \\
& + 40e^{3\beta(-4u+2v+\mu)} + 700e^{3\beta(-2u+2v+\mu)} + 122e^{4\beta(-4u+3v+\mu)} + 248e^{4\beta(-3u+3v+\mu)} \\
& + 3e^{4\beta(-2u+3v+\mu)} + 232e^{2\beta(-7u+6v+2\mu)} + 20e^{2\beta(-5u+6v+2\mu)} + 240e^{\beta(-10u+6v+3\mu)} \\
& + 980e^{\beta(-8u+6v+3\mu)} + 420e^{\beta(-4u+6v+3\mu)} + 100e^{\beta(-2u+6v+3\mu)}.
\end{aligned}
\tag{4.17}$$

De acordo com o que já foi mencionado desconsideraremos inicialmente a punição pelas distorções, com a finalidade de experimentar a robustez do sistema frente ao simples aumento do número de estados. Empregando procedimento similar ao utilizado na equação 4.12, obtivemos uma expressão para a densidade com estas novas configurações:

$$\begin{aligned} \rho_{5 \text{ estados}} = & \left[e^{\beta\mu} \left(625e^{\beta(16u)} + 775e^{\beta(12u+2v+\mu)} + 550e^{\beta(14u+2v+\mu)} + 550e^{\beta(16u+2v+\mu)} \right. \right. \\ & + 30e^{2\beta(2u+3v+\mu)} + 180e^{2\beta(3u+3v+\mu)} + 735e^{2\beta(4u+3v+\mu)} + 525e^{2\beta(5u+3v+\mu)} + 315e^{2\beta(6u+3v+\mu)} \\ & + 75e^{2\beta(7u+3v+\mu)} + 15e^{2\beta(8u+3v+\mu)} + 122e^{3\beta(4v+\mu)} + 20e^{3\beta(2u+4v+\mu)} + 232e^{\beta(2u+12v+3\mu)} \\ & \left. \left. + 248e^{\beta(4u+12v+3\mu)} + 3e^{\beta(8u+12v+3\mu)} \right) \right] \times \left[625e^{\beta(16u)} + 2500e^{\beta(16u+\mu)} + 1550e^{2\beta(6u+v+\mu)} \right. \\ & + 1100e^{2\beta(7u+v+\mu)} + 1100e^{2\beta(8u+v+\mu)} + 240e^{3\beta(2u+2v+\mu)} + 420e^{3\beta(4u+2v+\mu)} + 122e^{4\beta(3v+\mu)} \\ & + 248e^{4\beta(u+3v+\mu)} + 3e^{4\beta(2u+3v+\mu)} + 232e^{2\beta(u+6v+2\mu)} + 40e^{\beta(4u+6v+3\mu)} + 980e^{\beta(8u+6v+3\mu)} \\ & \left. + 700e^{\beta(10u+6v+3\mu)} + 100e^{\beta(14u+6v+3\mu)} + 20e^{\beta(16u+6v+3\mu)} + 20e^{\beta(6u+12v+4\mu)} \right]^{-1} \end{aligned} \quad (4.18)$$

A partir da equação (4.18) traçamos curvas $\rho \times \bar{\mu}$ para diferentes temperaturas. Na figura 4.10 podemos observar alguns comportamentos característicos, como o salto abrupto para temperatura próxima de $\bar{T} = 0$.

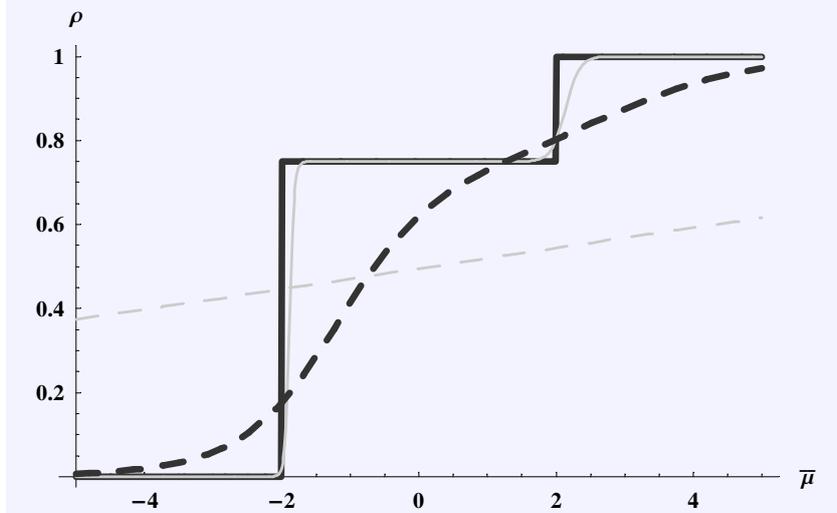


Figura 4.10: Curvas de densidade, obtidas a partir da expressão 4.18 do modelo de 5 estados sem punição para distorções, em função de potencial químico, em quatro temperaturas diferentes: $\bar{T} = 0.0001$ (sólida espessa), $\bar{T} = 0.01$ (sólida tênue), $\bar{T} = 1$ (tracejada espessa) e $\bar{T} = 10$ (tracejada tênue). Transições de fase de primeira ordem são visíveis para $\bar{T} \lesssim 0.1$.

De posse da expressão para a densidade, foi possível realizar a integração numérica da mesma em função do potencial químico $\bar{\mu}$, de forma a obter curvas para a pressão do modelo. Isotermas de pressão para $10^{-5} < \bar{T} < 10$ podem ser visualizadas na figura

4.11. A obtenção das curvas de pressão é crucial para que se possa esquematizar o diagrama de fases $\bar{p} \times \bar{T}$ do sistema.

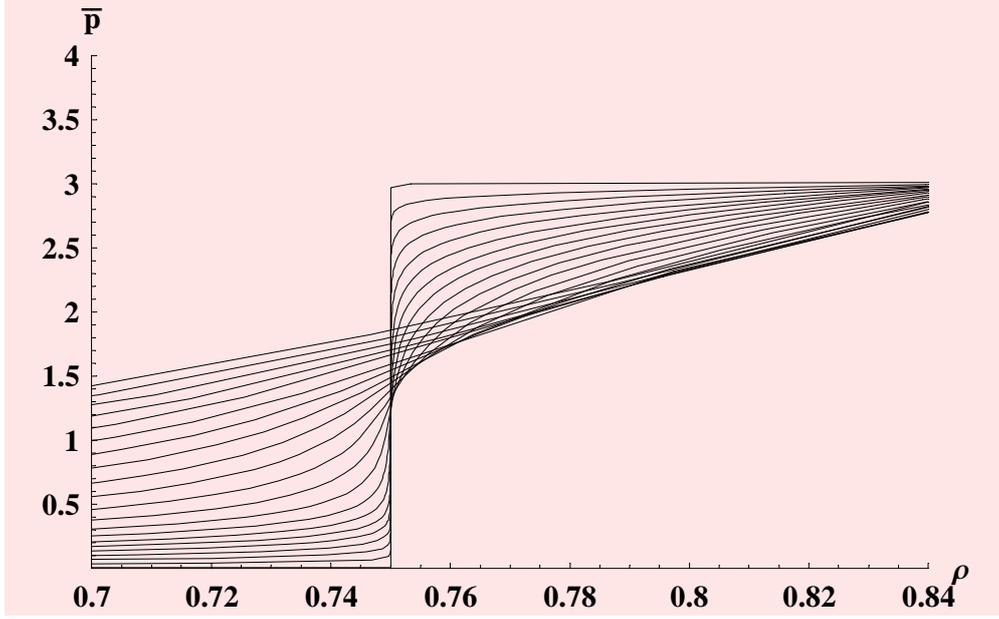


Figura 4.11: Isothermas de Pressão para o modelo de 5 estados, e punição $\bar{\kappa}_\theta = 0$. As temperaturas utilizadas cobriram a faixa $\{10^{-5}(\text{degrau}), 0,1, 0,2, \dots, 1(\text{curva mais suave})\}$.

A fim de investigarmos o efeito do aumento de complexidade do espaço de estados individuais por partícula, ainda sem a utilização de qualquer punição energética para as distorções, introduzimos mais quatro estados distorcidos no sistema, de forma que todas as possíveis distorções de um único “braço” puderam ser cobertas. Acrescido de mais quatro unidades, o número total de estados passa a ser de nove estados. Com essa configuração, foi realizada a integração sobre os estados do sistema, resultando na função de partição que se encontra na equação 4.19.

$$\begin{aligned}
\Xi_{9 \text{ estados}} = & 9 \left(729 + 2916e^{\beta\mu} + 864e^{2\beta(v+\mu)} + 1350e^{2\beta(-2u+v+\mu)} + 2160e^{2\beta(-u+v+\mu)} + 4e^{3\beta(2v+\mu)} \right. \\
& + 16e^{3\beta(-4u+2v+\mu)} + 1096e^{3\beta(-2u+2v+\mu)} + 100e^{4\beta(-4u+3v+\mu)} + 276e^{4\beta(-3u+3v+\mu)} \\
& + e^{4\beta(-2u+3v+\mu)} + 320e^{2\beta(-7u+6v+2\mu)} + 32e^{2\beta(-5u+6v+2\mu)} + 240e^{\beta(-10u+6v+3\mu)} \\
& \left. + 1044e^{\beta(-8u+6v+3\mu)} + 444e^{\beta(-4u+6v+3\mu)} + 72e^{\beta(-2u+6v+3\mu)} \right)
\end{aligned} \tag{4.19}$$

A densidade para o sistema com 9 estados, baseada na derivação da função de partição 4.19 em relação à μ , conforme descrito na equação 4.16, encontra-se apresentada na equação 4.20.

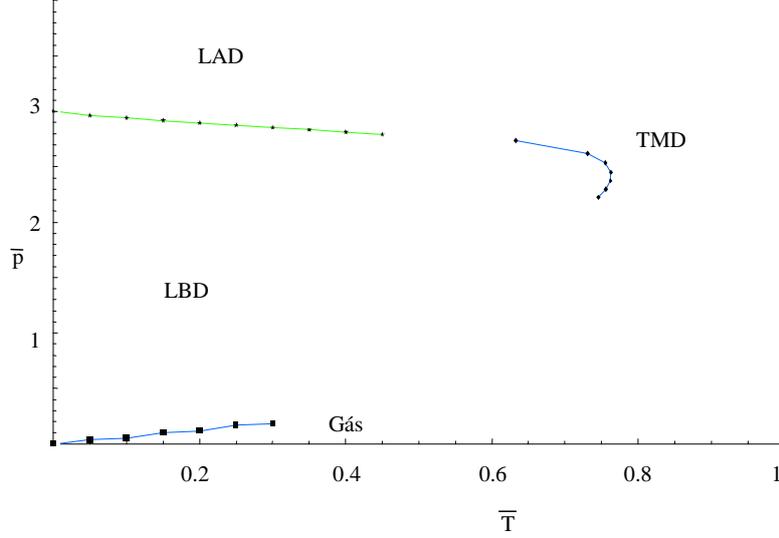


Figura 4.12: Diagrama de fases para o modelo com dois estados distorcidos sem punição ($\bar{\kappa}_\theta = 0$, 5 estados no total), contendo curvas de coexistência para as transições GAS-LBD (parte inferior) e LBD-LAD (parte superior). A curva pequena à direita corresponde ao máximo na densidade (TMD). Parâmetros $u/v = 1$.

$$\begin{aligned}
\rho_{9\text{estados}} = & \left[e^{\beta\mu} \left(729e^{\beta(16u)} + 675e^{\beta(12u+2v+\mu)} + 1080e^{\beta(14u+2v+\mu)} + 432e^{\beta(16u+2v+\mu)} \right. \right. \\
& + 12e^{2\beta(2u+3v+\mu)} + 180e^{2\beta(3u+3v+\mu)} + 783e^{2\beta(4u+3v+\mu)} + 822e^{2\beta(5u+3v+\mu)} + 333e^{2\beta(6u+3v+\mu)} \\
& + 54e^{2\beta(7u+3v+\mu)} + 3e^{2\beta(8u+3v+\mu)} + 100e^{3\beta(4v+\mu)} + 32e^{3\beta(2u+4v+\mu)} + 320e^{\beta(2u+12v+3\mu)} \\
& \left. \left. + 276e^{\beta(4u+12v+3\mu)} + e^{\beta(8u+12v+3\mu)} \right) \right] \times \left[729e^{\beta(16u)} + 2916e^{\beta(16u+\mu)} + 1350e^{2\beta(6u+v+\mu)} \right. \\
& + 2160e^{2\beta(7u+v+\mu)} + 864e^{2\beta(8u+v+\mu)} + 240e^{3\beta(2u+2v+\mu)} + 444e^{3\beta(4u+2v+\mu)} + 100e^{4\beta(3v+\mu)} \\
& + 276e^{4\beta(u+3v+\mu)} + e^{4\beta(2u+3v+\mu)} + 320e^{2\beta(u+6v+2\mu)} + 16e^{\beta(4u+6v+3\mu)} + 1044e^{\beta(8u+6v+3\mu)} \\
& \left. \left. + 1096e^{\beta(10u+6v+3\mu)} + 72e^{\beta(14u+6v+3\mu)} + 4e^{\beta(16u+6v+3\mu)} + 32e^{\beta(6u+12v+4\mu)} \right]^{-1}
\end{aligned} \tag{4.20}$$

É perceptível o considerável acréscimo do número de termos em ambas as expressões, tanto para Ξ quanto para ρ , por conta da inserção dos quatro estados adicionais no modelo, mesmo tendo-se excluído do hamiltoniano o termo de punição energética para as distorções.

No entanto, o comportamento do sistema continua qualitativamente similar ao do modelo sem distorções, o que pode ser verificado através das curvas obtidas a partir da expressão 4.20, mostradas na figura 4.13.

Para a obtenção das curvas de pressão do sistema, novamente integramos, numeri-

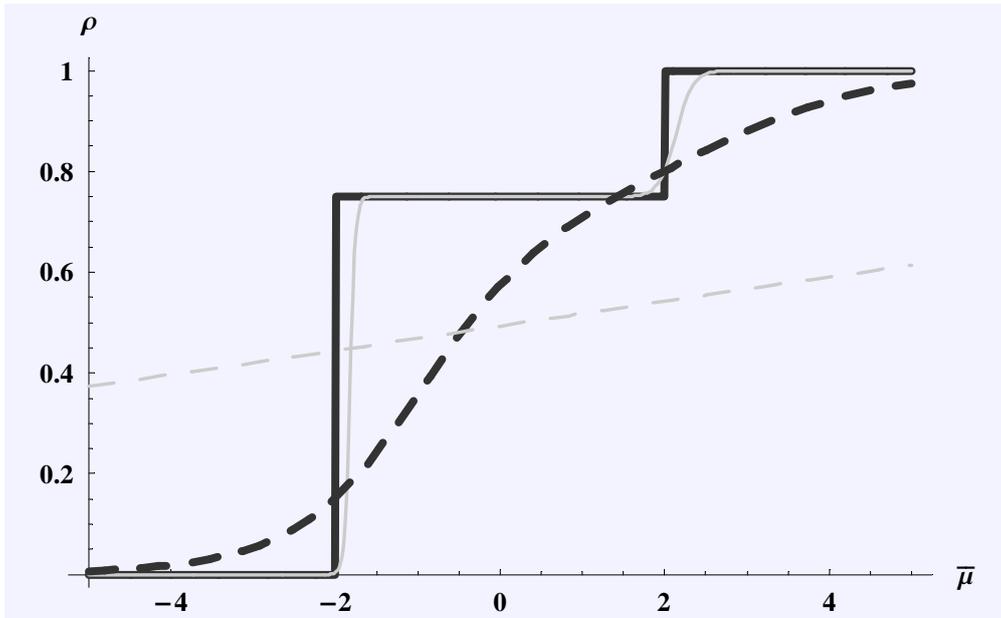


Figura 4.13: Isotermas de densidade do modelo de 9 estados, obtidas via integração exata, para $\bar{\kappa}_\theta = 0$ e quatro temperaturas diferentes: $\bar{T} = 0.0001$ (sólida espessa), $\bar{T} = 0.01$ (sólida tênue), $\bar{T} = 1$ (tracejada espessa) e $\bar{T} = 10$ (tracejada tênue). Note a curva com variações mais abruptas, que corresponde a $\bar{T} = 10^{-3}$, sugerindo transições de fase de primeira ordem.

camente, a densidade ρ em função de μ desde um potencial químico muito baixo até o valor de interesse. Uma representação gráfica do comportamento da pressão obtida pode ser vista na figura 4.14.

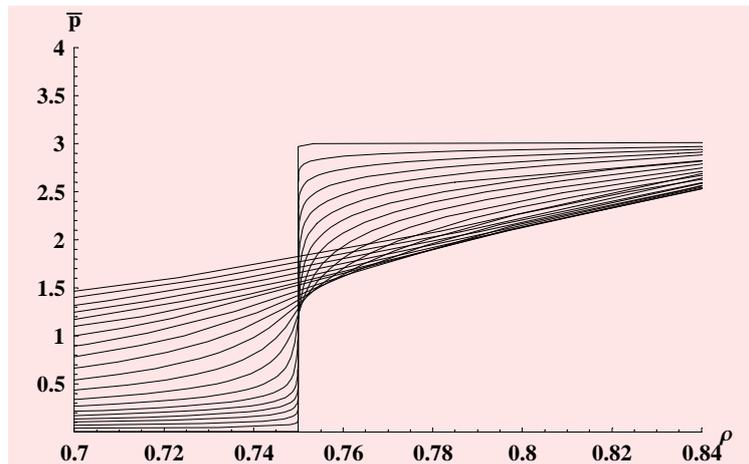


Figura 4.14: Isotermas de pressão para o modelo de 9 estados, ainda com $\bar{\kappa}_\theta = 0$, obtidas numericamente por integração da equação (4.15). A faixa de temperaturas utilizada é de $1 \geq \bar{T} \geq 0.0001$.

De forma similar ao realizado anteriormente para a obtenção das curvas separatrizes no espaço de fases $\bar{p} \times \bar{T}$ dos modelos estudados via simulação de Monte Carlo, as curvas de pressão obtidas por meio de integração numérica das expressões de densidades serviram à geração dos respectivos diagramas de fases para a solução analítica. Na figura 4.8, pode-se observar uma comparação entre o diagrama de fases obtido por simulações utilizando o método de Monte Carlo, e as curvas separatrizes obtidas a partir da solução analítica do sistema em uma rede de dimensão 2×2 . Em seguida, foram obtidas expressões de Ξ e ρ para o modelo distorcido de 9 estados(4.7) considerando um termo de punição $\bar{\kappa}_\theta$ similar ao da equação (3.3). Estas podem ser encontrados no apêndice C.

Algumas diferenças são perceptíveis entre os diagramas analítico e simulado. A “depressão” em \bar{p} próxima de $\bar{T} \approx 0.3$ para a separatriz LBD-LAD obtida em grande parte das simulações de Monte Carlo, não manifesta-se no resultado obtido analiticamente, por razões que podem estar relacionadas à diversidade de separatrizes encontradas em regiões semelhantes de outros diagramas presentes na literatura [2], mas que ainda não foram exploradas mais profundamente pelos autores deste trabalho. Também, a curva separatriz entre as fases LBD-GAS é aproximadamente isóbara quando obtida pelas simulações de Monte Carlo, no entanto, segundo o resultado obtido analiticamente, a mesma possui uma inclinação positiva, aparentemente constante, em \bar{p} . É possível que a causa desta última discordância esteja relacionada com a baixa dimensão escolhida para a rede na aproximação analítica realizada. As diferenças entre as curvas correspondentes aos máximos de densidades na figura 4.8, acredita-se estarem relacionadas aos diferentes métodos utilizados.

Salvo por pequenas alterações nas posições das curvas já obtidas, qualitativamente obtivemos um resultado muito semelhante àqueles apresentados no capítulo 2.

Em seguida, curvas isóbaras de densidade em função de \bar{T} foram geradas para diferentes valores de punição κ_θ para os estados distorcidos, no intuito de investigarmos a influência da intensidade da punição na temperatura do máximo de densidades dos resultados obtidos via integração na rede finita, como já foi feito para simulações no capítulo 3. As respectivas expressões para Ξ e ρ estão explicitadas no apêndice C.

Nas figuras 4.15-4.20, observamos o comportamento do máximo de densidades em função de diferentes valores para a intensidade de punição $\bar{\kappa}_\theta$, resultado que corrobora o que já foi obtido em simulações de Monte Carlo para o modelo de 90 estados (figura 3.8).

Conforme observado anteriormente, em resultados de simulações de Monte Carlo, percebeu-se que, à medida em que a punição das distorções é reduzida, e conseqüentemente os estados distorcidos ganham maior participação nas fases do sistema, a região de máximo de densidades sofre um deslocamento em temperatura. Nas figuras 4.15,

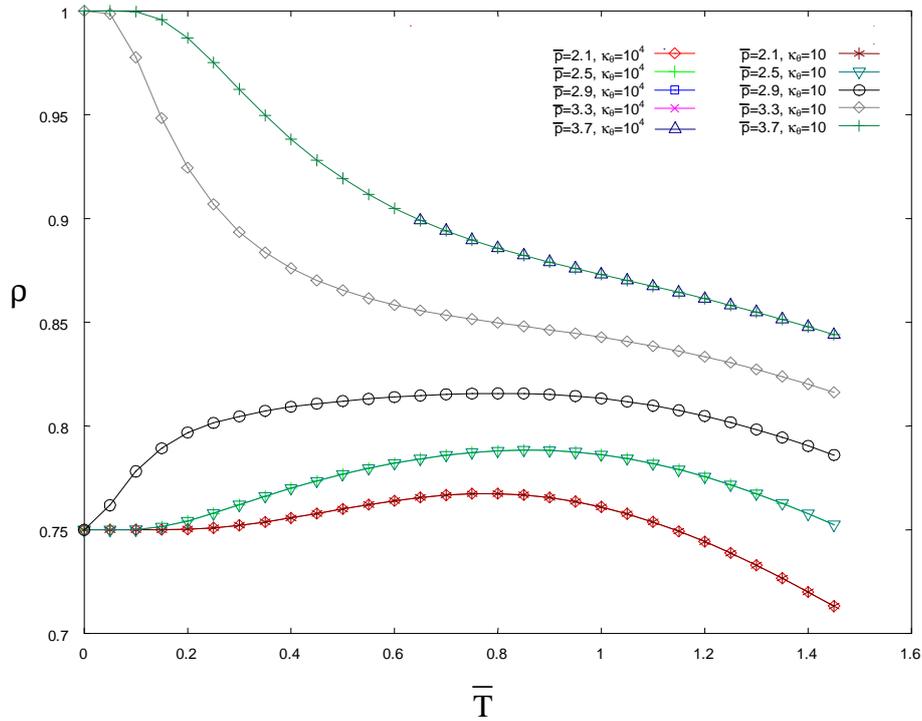


Figura 4.15: Comparação entre curvas de densidade isóbaras de punições $\bar{\kappa}_\theta = 10$ e $\bar{\kappa}_\theta = 10000$ (modelo original).

4.16, 4.17 e 4.18, podem-se observar isóbaras obtidas via integração exata, para valores de punição $\bar{\kappa}_\theta$ iguais a 0.1, 0.5, 1 e 10, respectivamente, sendo comparados com curvas onde $\bar{\kappa}_\theta = 10000$. Através de uma inspeção das figuras, pode-se concluir que o deslocamento do máximo de densidades com respeito à temperatura é verificado também na abordagem analítica. Esse comportamento fica melhor evidenciado na figura 4.21, que cobre uma maior quantidade de valores de punição e correspondentes curvas isóbaras (inclusive todas com a mesma pressão $\bar{p} = 2.6$).

No entanto, a relação observada no capítulo 3, onde a temperatura do máximo de densidades é reduzida com a redução da punição dos estados distorcidos, na solução analítica apresenta uma peculiaridade: para punições acima de $\bar{\kappa}_\theta \approx 0.8$, o máximo de densidade aparenta deslocar-se inicialmente para temperaturas mais altas, caindo para temperaturas mais baixas logo em seguida, quando a punição $\bar{\kappa}_\theta \approx 0.1$, correspondendo ao que se observa na simulação já com $\bar{\kappa}_\theta \approx 1$.

Em seguida, como pode ser visto na figura 4.22, foi esboçado o diagrama de fases $\bar{p} \times \bar{T}$ contendo as curvas separatrizes e a região de máximos de densidades para o modelo analítico simplificado, com os estados distorcidos incluídos (9 estados no total, e punição $\bar{\kappa}_\theta = 1$) sendo nítida a semelhança com os diagramas obtidos anteriormente.

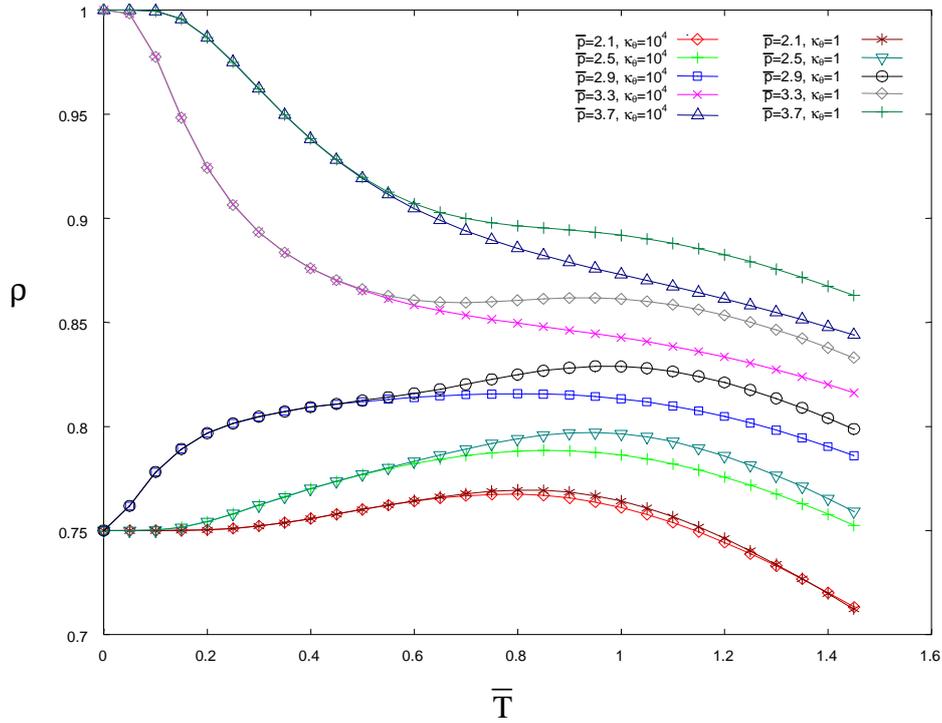


Figura 4.16: Comparação entre curvas de densidade isóbaras de punições $\bar{\kappa}_\theta = 1$ e $\bar{\kappa}_\theta = 10000$ (modelo original)

Neste diagrama de fases aparecem as fases gás, LBD, LAD e fluido presentes no gás de rede associativo polar completo com distorções. A região de anomalias na densidade, TMD, igualmente se faz presente. Na figura 4.23 faz-se uma comparação entre os diagramas de fase $\bar{p} \times \bar{T}$ para o sistema simplificado com distorção, sistema polar completo com distorção e em distorção. A única grande diferença está no sistema completo com punição pequena. Neste caso, a entropia é muito alta, diminuindo a temperatura da TMD e das transições.

Para o sistema simplificado, o tamanho finito do sistema praticamente elimina os efeitos entrópicos que já são diminuídos pelo número pequeno de estados.

Além da comparação de curvas de densidades para modelos simplificados com diferentes graus de punição na região de máximos, como se pode observar nas figuras 4.15-4.18, nas figuras 4.19 e 4.20 temos uma maior cobertura de pressões para punições $\bar{\kappa}_\theta$ fixas, evidenciando de maneira mais clara a formação do máximo na densidade. A influência da punição, apesar de manifestar-se de forma ligeiramente diferente em relação ao modelo de 90 estados (\bar{T} do máximo aumenta antes de diminuir para $\bar{\kappa}_\theta \approx 0.1$), ainda o faz de forma nítida.

Mesmo para o caso em que foi variada a rigidez das ligações de hidrogênio, através do

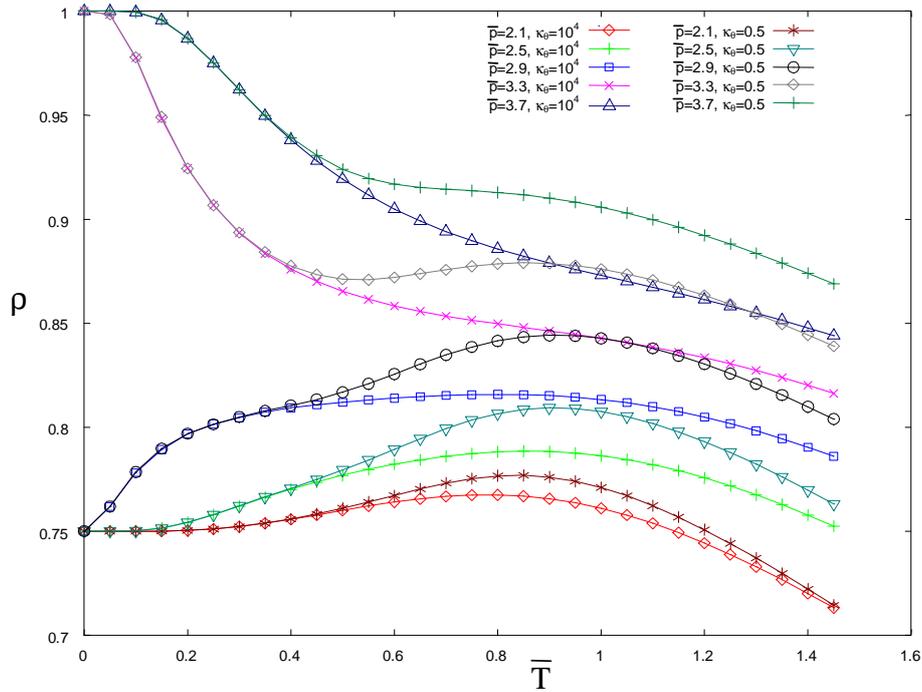


Figura 4.17: Comparação entre curvas de densidade isóbaras de punições $\bar{\kappa}_\theta = 0.5$ e $\bar{\kappa}_\theta = 10000$ (modelo original).

custo energético de cada deformação, a estrutura do diagrama de fases permaneceu similar. Na figura 4.23 pode ser observada uma comparação entre o diagrama de fases gerado pelo modelo analítico, com punição alta para os estados distorcidos, e as curvas separatrizes para o modelo de 18 estados. Note que, apesar da semelhança ser maior entre o resultado analítico simplificado e as curvas para o modelo sem distorções, as mesmas ainda não se sobrepõem perfeitamente.

Vale a pena ressaltar que, de acordo com o observado nas figuras 4.22 e 4.23, as simplificações feitas no modelo, bem como as reduzidas dimensões utilizadas para o cálculo exato da função de partição, não afetaram o conjunto das fases observadas nas simulações de Monte Carlo, nem a presença do máximo da densidade, o que nos leva a inferir que os resultados obtidos possam ser utilizados como sendo representativos do modelo físico, mesmo que de maneira ainda um tanto qualitativa.

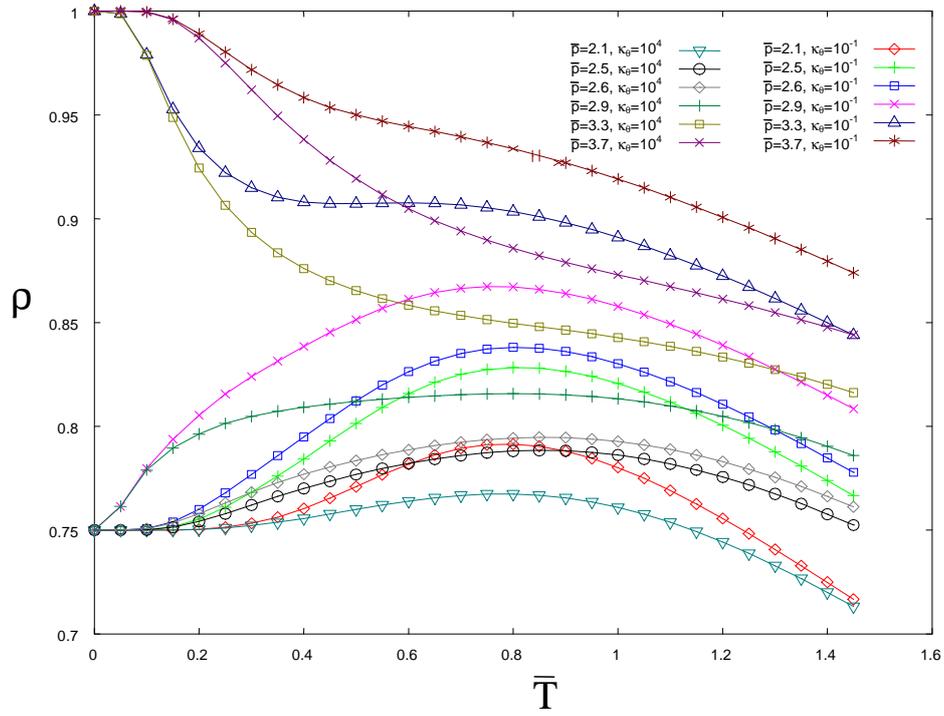


Figura 4.18: Comparação entre curvas de densidade isóbaras de punições $\bar{\kappa}_\theta = 10^{-1}$ e $\bar{\kappa}_\theta = 10000$ (modelo original).

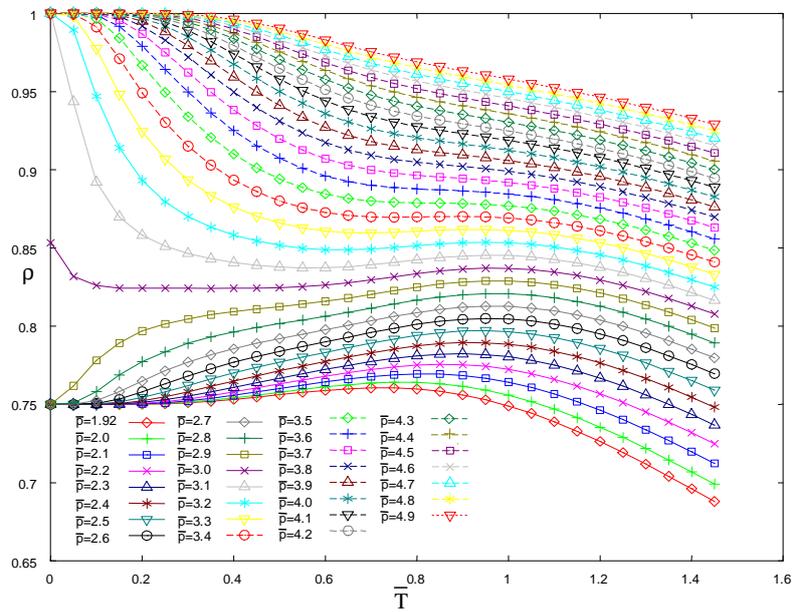


Figura 4.19: Curvas isóbaras de densidade em função da temperatura, para valores de pressão \bar{p} entre 1.92 e 3.0 e punição $\bar{\kappa}_\theta = 1$

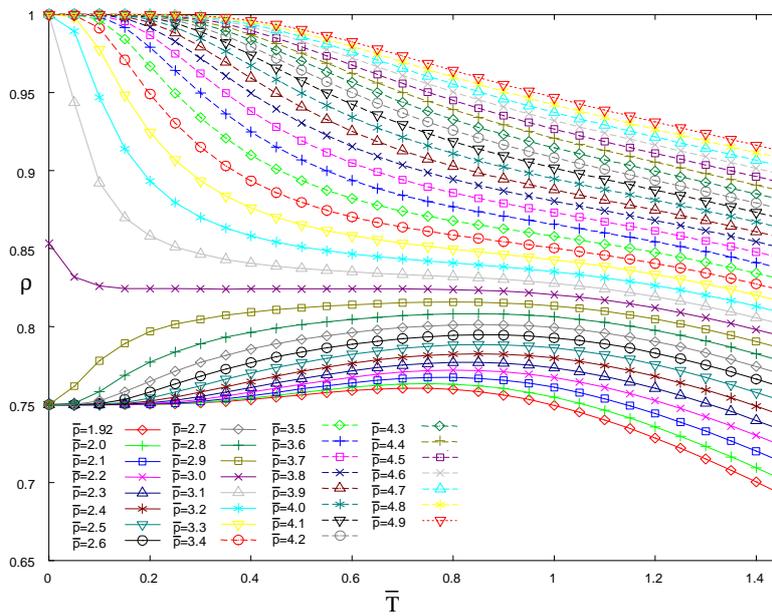


Figura 4.20: Curvas isóbaras de densidade em função da temperatura, para valores de pressão \bar{p} entre 1.92 e 3.0 e punição $\kappa_{\theta} = 10000$

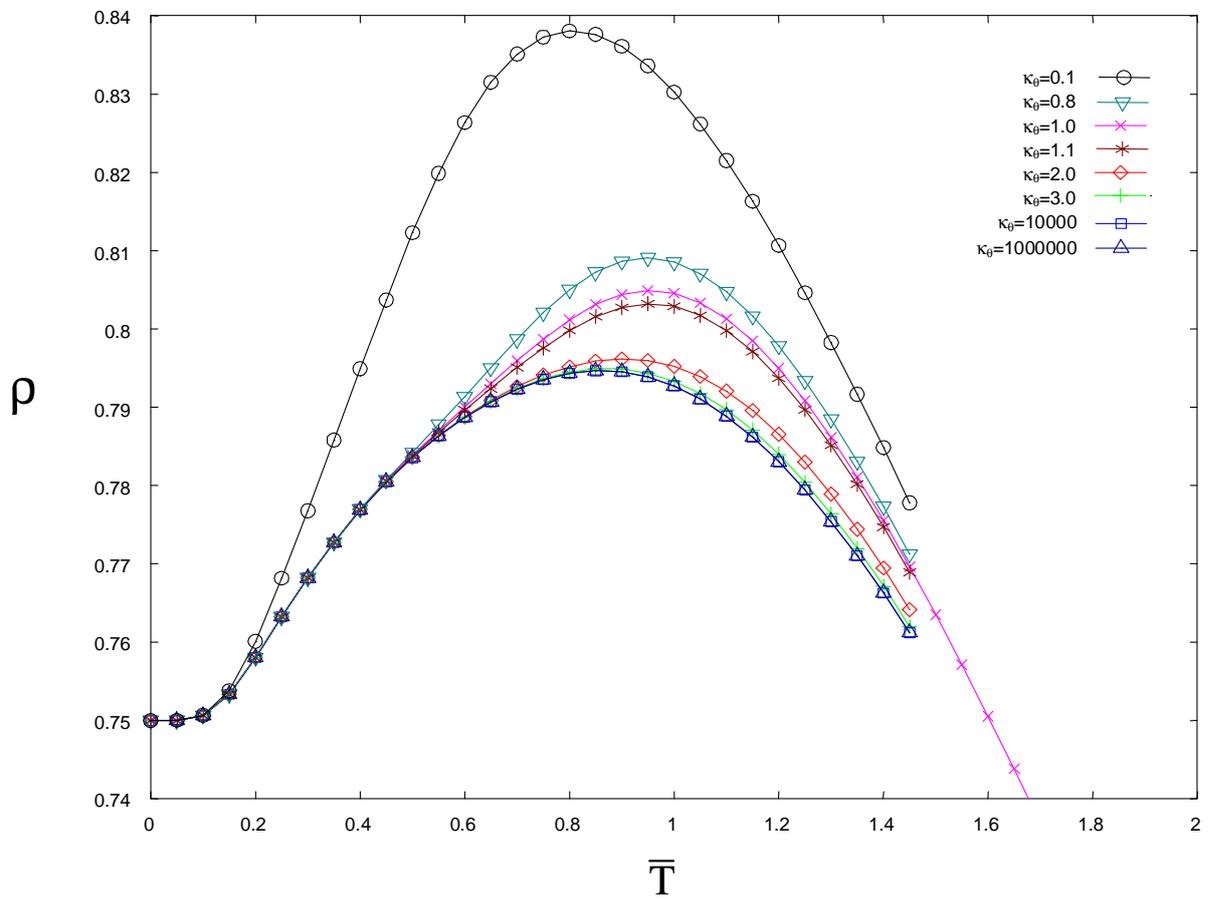


Figura 4.21: Curvas isóbaras de densidade, todas com a mesma pressão $\bar{p} = 2.6$) em função da temperatura, para valores de punição $\bar{\kappa}_\theta$ entre 0.1 e 10^6 . Note a migração do máximo para valores de \bar{T} maiores, e em seguida menores à medida em que a punição é reduzida, a partir de $\bar{\kappa}_\theta = 0.1$.

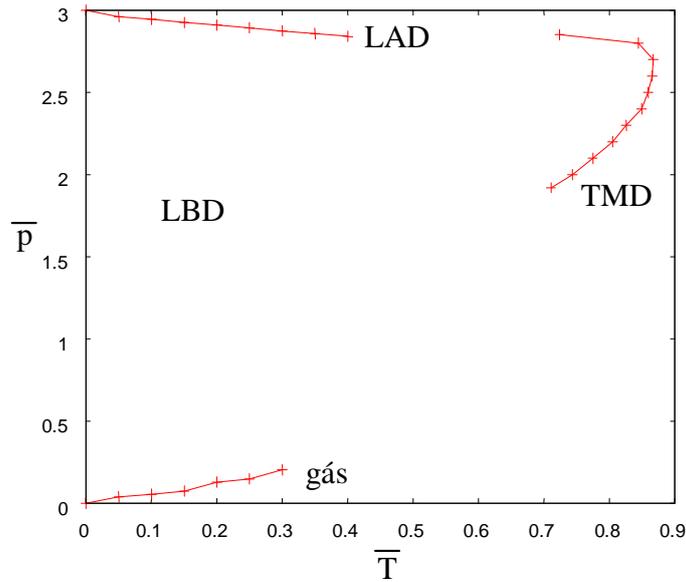


Figura 4.22: Diagrama de fases para o modelo de 9 estados com $\bar{\kappa}_\theta = 0.8$, obtido via solução analítica

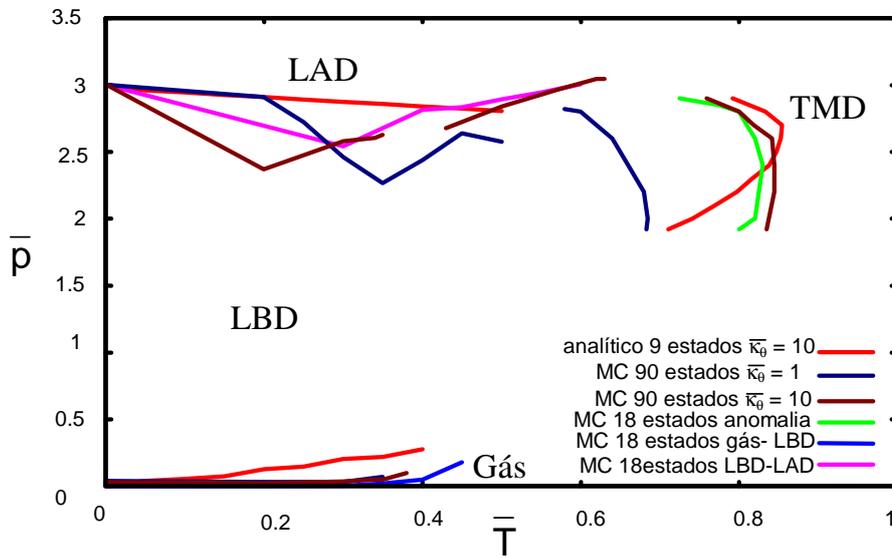


Figura 4.23: Comparação entre diagramas de fases dos sistemas de 90 estados, obtidos por simulações de Monte Carlo, com diferentes graus de rigidez dos “braços” do modelo simplificado, de 9 estados, resolvido analiticamente em uma rede finita com condições de contorno periódicas.

4.6 Teoria Logística das Isotermas de Densidade

Considerando a complexidade das expressões obtidas via cálculo exato para a densidade do sistema com interações (equação 4.13), inferiu-se da possibilidade de representar estas curvas com uma expressão mais simples, provavelmente não tão fisicamente completa, mas que nos permitisse explicar de maneira aproximada e qualitativa alguns dos fenômenos observados ao longo de tantos diferentes modelos - por exemplo, o máximo na densidade. Outra motivação importante para a busca de uma representação mais simples, é a dificuldade em realizar a integração analítica na expressão da densidade obtida, para obtenção da pressão por exemplo. Dispondo de uma representação simplificada e integrável, seria possível obter expressões para observáveis físicos que proovessem *insights* sobre o comportamento real do sistema em estudo. Após a realização de alguns cálculos relativamente simples, em seguida detalharemos a hipótese teórica que motiva esta seção.

Removendo os termos de interação do hamiltoniano original, aproximamos nosso modelo de um gás de rede onde cada partícula somente interage com o adsorbante, obtendo

$$\mathcal{H}_{\text{adsorb}} = -\mu \sum_i \sigma_i \quad (4.21)$$

$$\Xi_{\text{adsorb}} = \sum_{\langle \sigma_{mnop} \rangle} e^{\beta\mu(\sigma_m + \sigma_n + \sigma_o + \sigma_p)} = 81 \left(1 + e^{\beta\mu}\right)^4 \quad (\text{para 3 estados}) \quad (4.22)$$

$$\rho_{\text{adsorb}} = \left(1 - \frac{1}{1 + e^{\beta\mu}}\right) = \frac{1}{1 + e^{-\beta\mu}}. \quad (4.23)$$

A expressão obtida para a densidade lembra, em alguns aspectos, a equação das isotermas de adsorção de Langmuir para um gás ideal [47]. Uma vez que o gás de rede é um modelo conhecidamente representativo de fenômenos de adsorção, espera-se que ambos realmente possuam algumas semelhanças em seus comportamentos. O fator 81 multiplicando a função de grande partição surge devido a (número de estados)^{sítios} = $3^4 = 81$.

Foi levantada, então, a seguinte hipótese: Uma vez que o resultado exato obtido excluindo-se os termos de interação de ligações de hidrogênio e curto alcance apresenta semelhança com um modelo de adsorção cuja forma é também aproximadamente logística, inferimos caso seria possível representarmos cada fase líquida estável do sistema completo como um termo de uma expansão em uma sobreposição de funções logísticas, cujas formas são aparentemente compatíveis com as regiões estáveis da densidade ρ . Surgem então, duas questões adicionais: Nesta representação, quais características

fundamentais do sistema original seriam preservadas? E qual o número mínimo de termos a ser utilizado para fornecer um resultado “aceitável” do ponto de vista do diagrama de fases?

Assim, uma forma expandida inicial, bastante simples, consistindo em uma composição de densidades baseadas na equação 4.23, foi obtida de maneira semi-empírica, para a representação da função de densidade total do sistema foi assumida a particularização de que $u/v \approx 1$, simplificando bastante a modelagem e mantendo o sistema na região onde são observadas as duas fases líquidas, cujo papel na existência do máximo de densidades pretendemos estudar. Uma forma geral para a aproximação das distribuições de densidade do fluido anômalo obtidas previamente neste capítulo, utilizando a equação (4.23) para as diferentes fases adsorvidas, pode ser vista na equação (4.24) abaixo:

Postulando, então, que as distribuições de densidade previamente obtidas neste capítulo possam ser aproximadas como séries de funções similares à (4.23), geramos a equação 4.24 .

$$\rho(\bar{\mu}, \bar{T}) = \frac{1}{\sum_i \rho_i^s} \sum_i^{N_\rho} \left[\frac{\rho_i^s}{1 + e^{\frac{-\bar{\mu} + \mu_i}{k_B T}}} \right] \quad (4.24)$$

onde ρ_i^s são as variações das densidades estáveis parciais, e μ_i é o menor valor de potencial químico onde a contribuição i se manifesta, levando em conta a existência das densidades presentes em potenciais químicos menores.

Analisando os resultados das simulações e da solução analítica exata para o sistema na rede finita com 3 estados, particularizamos a equação (4.24) para a expressão observada em (4.25).

$$\rho(\bar{\mu}, \bar{T}) = \frac{1}{4} \left[\frac{3}{1 + e^{\frac{-\bar{\mu} + \mu_{gl}}{k_B T}}} + \frac{1}{1 + e^{\frac{-\bar{\mu} + \mu_{lh}}{k_B T}}} \right]. \quad (4.25)$$

onde $\bar{\mu}_{gl}$ e $\bar{\mu}_{lh}$ são os respectivos potenciais químicos das transições gás-LBD e LBD-LAD. Passamos então a trabalhar com tal expressão para a densidade de partículas por sítio do sistema, com a finalidade de validarmos seu comportamento no que diz respeito à significância da mesma para representar qualitativamente as fases estáveis e transições observadas no modelo original.

A equação 4.25 é nossa proposta para representação da densidade de um fluido bidimensional com duas fases líquidas de maneira simplificada, em uma expansão consistindo basicamente na combinação linear de duas funções logísticas. Os $\bar{\mu}_i$ são parâmetros que sempre dependerão do modelo de fluido adotado, e podem ser estimados via simulação. Note que, nesta representação, não estão explicitados os parâmetros

u , v , ou o papel de eventuais estados distorcidos (pois não está sendo considerado $\bar{\kappa}_\theta$ nesta representação).

Na figura 4.24 podemos observar o comportamento da densidade representada pela equação (4.25) em função do potencial químico, para diferentes faixas de temperaturas, em comparação com a solução exata em rede finita para o modelo de 4 sítios e 3 estados apresentado anteriormente, em condições de $\bar{\mu}$ e \bar{T} idênticos.

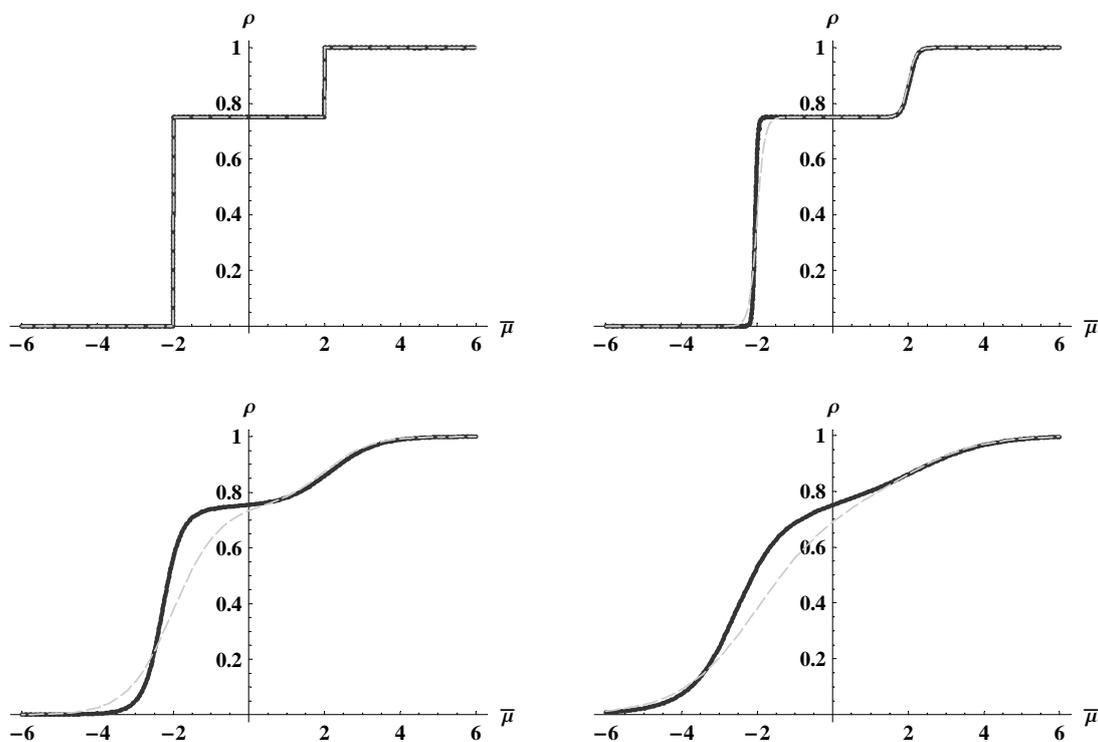


Figura 4.24: Comparação entre curvas de densidade obtidas a partir da avaliação da função da função de partição na aproximação de quatro sítios (linha sólida) e da curva por expansão em funções logísticas (pontilhada suave). Note a proximidade das soluções para $\bar{T} \approx 0.001$ (canto superior esquerdo) e a sucessiva divergência de resultados à medida em que a temperatura é aumentada. Canto superior esquerdo: $\bar{T} \approx 0.001$; canto superior direito: $\bar{T} \approx 0.1$; canto inferior esquerdo: $\bar{T} \approx 0.6$; canto inferior direito: $\bar{T} \approx 1.0$.

Segundo o que pode ser observado na figura 4.24, a forma proposta para a representação das curvas de densidade produz resultados com um grau razoável de similaridade com os resultados obtidos via integração direta da função de partição em rede finita. No caso da densidade específica que desejamos aproximar, oriunda de nosso modelo físico, os parâmetros μ_i foram determinados pelos valores aproximados do potencial químico onde acontecem as transições de fase, tomando como referência a faixa de baixas temperaturas.

Aplicando mais uma vez a relação de Gibbs-Duhem, pudemos desta vez obter uma

expressão analítica para a pressão. A mesma pode ser observada na equação (4.26). Isotermas geradas a partir da equação (4.26) podem ser observadas na figura 4.25.

$$\bar{p} = -\frac{\mu_1}{4} + \frac{1}{4}k_B T \left(\log \left[e^{\frac{\mu}{k_B T}} + e^{\frac{\mu_1}{k_B T}} \right] + 3 \log \left[1 + e^{\frac{\mu + \mu_2}{k_B T}} \right] \right). \quad (4.26)$$

A equação 4.26 é a expressão obtida para a pressão do modelo com densidades baseadas em funções logísticas, onde $-\frac{\mu_1}{4}$ é uma constante de integração obtida com a condição de que a pressão para densidade 0, também seja nula. μ_1 é o potencial químico onde ocorre a primeira transição de fases, gás→LBD, e μ_2 é o potencial químico onde ocorre a segunda transição de fases, LBD→LAD.

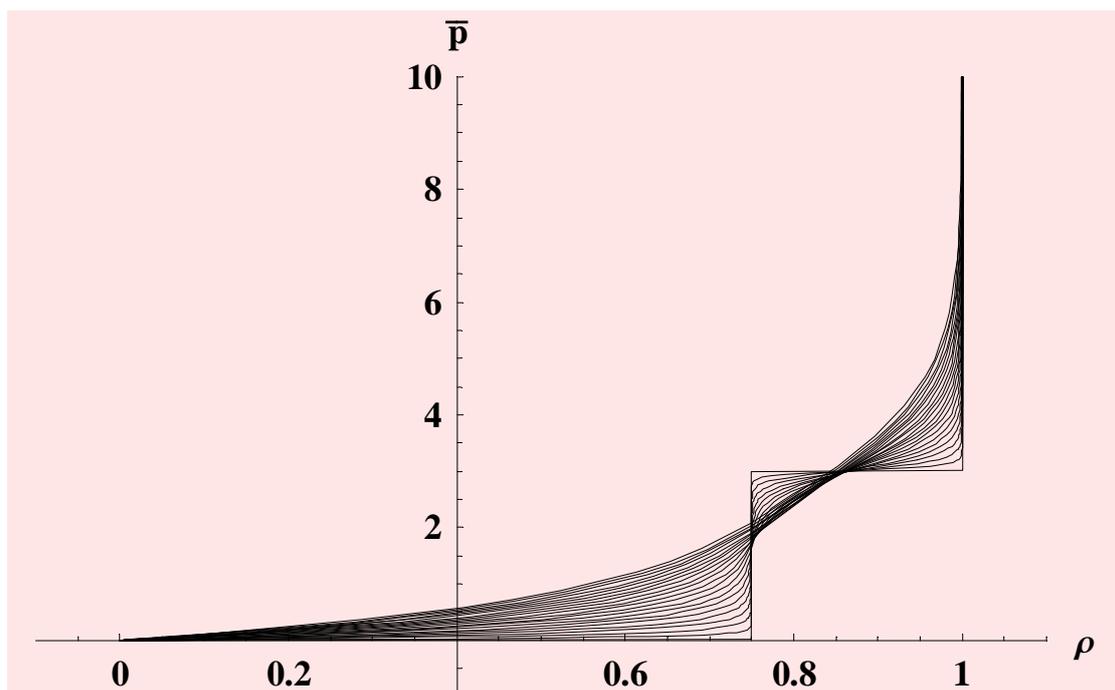


Figura 4.25: Isotermas de pressão obtidas através da expressão 4.26. Note a semelhança com as curvas mostradas nas figuras 3.5 e 4.16.

Além das diferenças entre as densidades nas abordagens exata e expansão proposta, como se observa na figura 4.24, em uma representação gráfica tridimensional das densidades em função de \bar{T} e $\bar{\mu}$ (figura 4.26), é possível perceber mais diferenças entre as mesmas. Uma das características mais nítidas, na abordagem por integração, que não é observada no resultado via funções logísticas, é a região de platô em $\rho = 1$, próxima a $\bar{\mu} \approx 3$ e $\bar{\mu} = -2$, que apresenta uma derivada aparentemente mais acentuada no sentido de menores valores de $\bar{\mu}$, à medida em que a temperatura cresce. Para $\bar{\mu} \approx -2$, a taxa de crescimento da densidade, à medida em que se aumenta a temperatura imediatamente após a região de platô, no modelo integrado, é menor do que no modelo

usando funções logísticas, mas logo em seguida as inclinações tornam-se semelhantes. No entanto, para potenciais químicos bastante altos ou baixos, a teoria baseada na expansão fornece densidades notadamente maiores para temperaturas mais elevadas, em comparação aos resultados do modelo integrado.

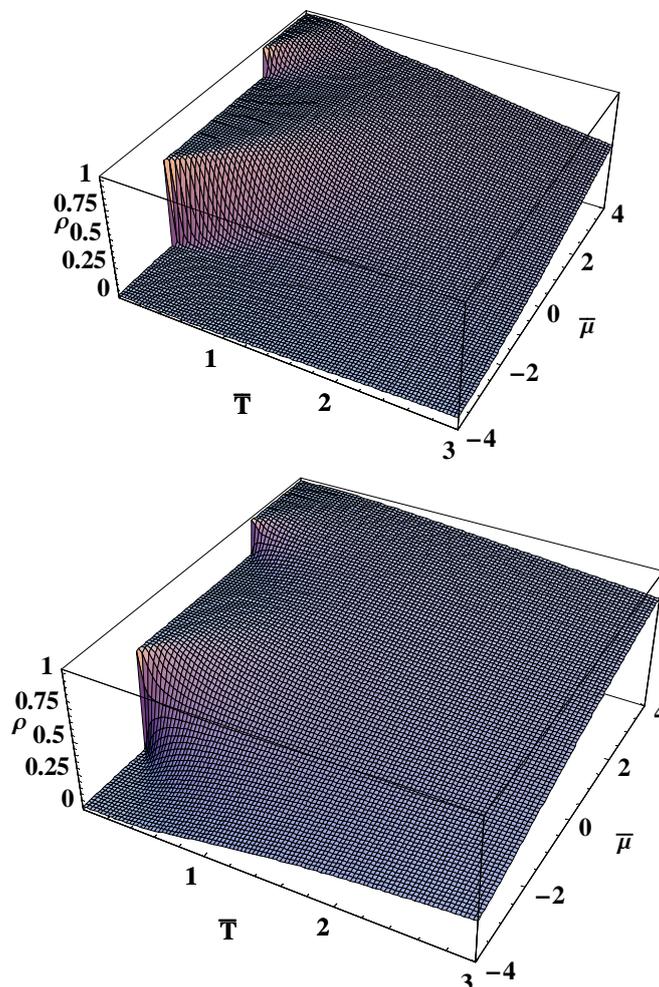


Figura 4.26: Diagramas de fase $\rho \times \bar{T} \times \bar{\mu}$ tridimensional, mostrando a diferença entre a) a aproximação logística e b) da solução em rede finita. Note como em a) as transições são ainda mais suaves do que em b).

A seguir, iremos fazer uma análise da aproximação proposta, para diferentes proporções entre ρ_1^s e ρ_2^s , a fim de investigarmos a ocorrência do máximo de densidade em casos diferentes de $\rho_1^s = 1$ e $\rho_2^s = 3$. As densidades em função de temperatura e potencial químico para esta teoria, bem como isóbaras de densidade na região de anomalias para os casos $(\rho_1^s = 1, \rho_2^s = 3)$, $(\rho_1^s = 3, \rho_2^s = 1)$, $(\rho_1^s = 1, \rho_2^s = 1)$, e $(\rho_1^s = 1, \rho_2^s = 3, \mu_1 = \mu_2)$ podem ser vistas nas figuras 4.27-4.30.

No apêndice D pode-se encontrar uma tentativa de explicar como a teoria proposta

ajuda a entender as fases interpenetrantes como um caso mais geral, além de obtermos quando a mesma é particularizada para aproximar os resultados obtidos em nossas simulações.

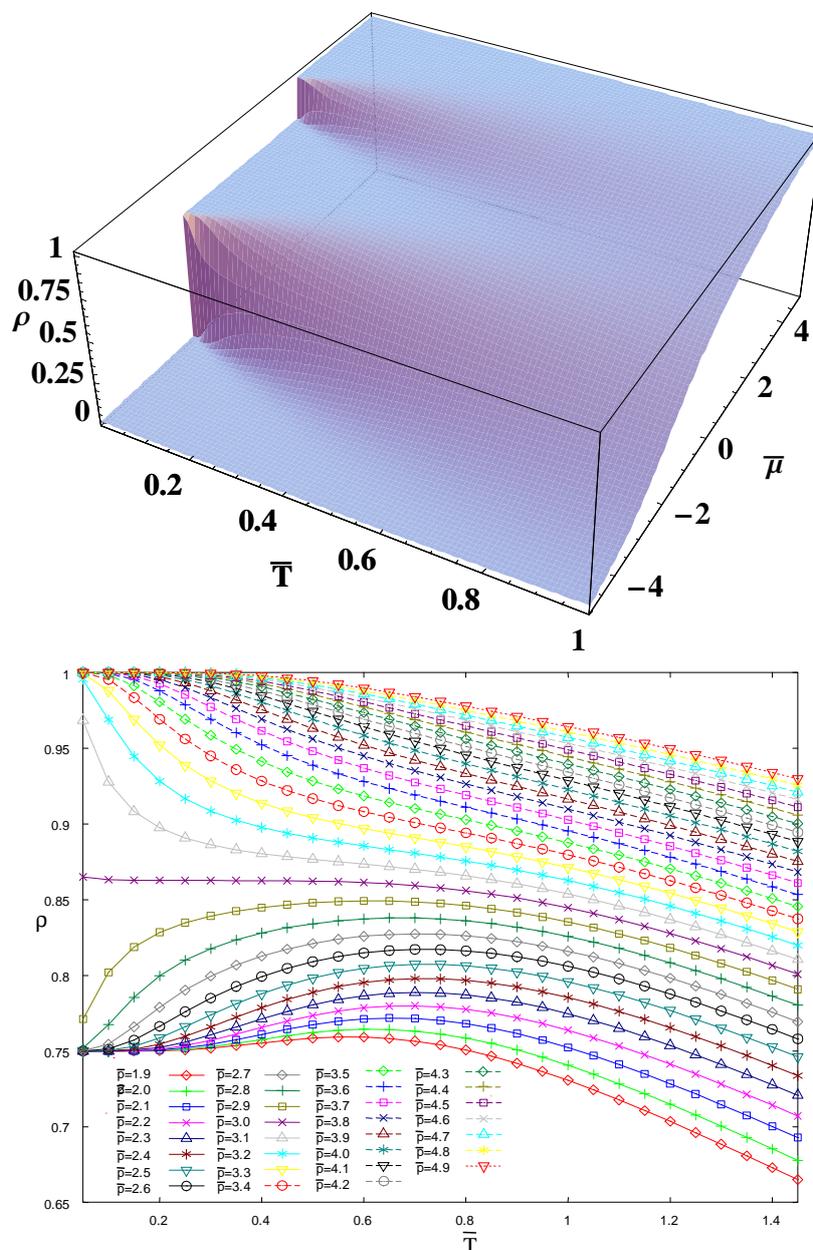


Figura 4.27: Topo: superfície de densidade em função de \bar{T} e $\bar{\mu}$, com os valores dos pesos ρ_1^s e ρ_2^s ajustados tendo como referência os resultados de Monte Carlo e analíticos para o fluido em estudo ($\rho_1^s = 1$ e $\rho_2^s = 3$). Abaixo: curvas isóbaras de densidade para o mesmo conjunto de parâmetros, evidenciando a existência de um máximo na densidade.

A partir da análise das curvas da figura 4.31, concluímos que a teoria formulada com a aproximação envolvendo funções logísticas auxilia no entendimento de alguns

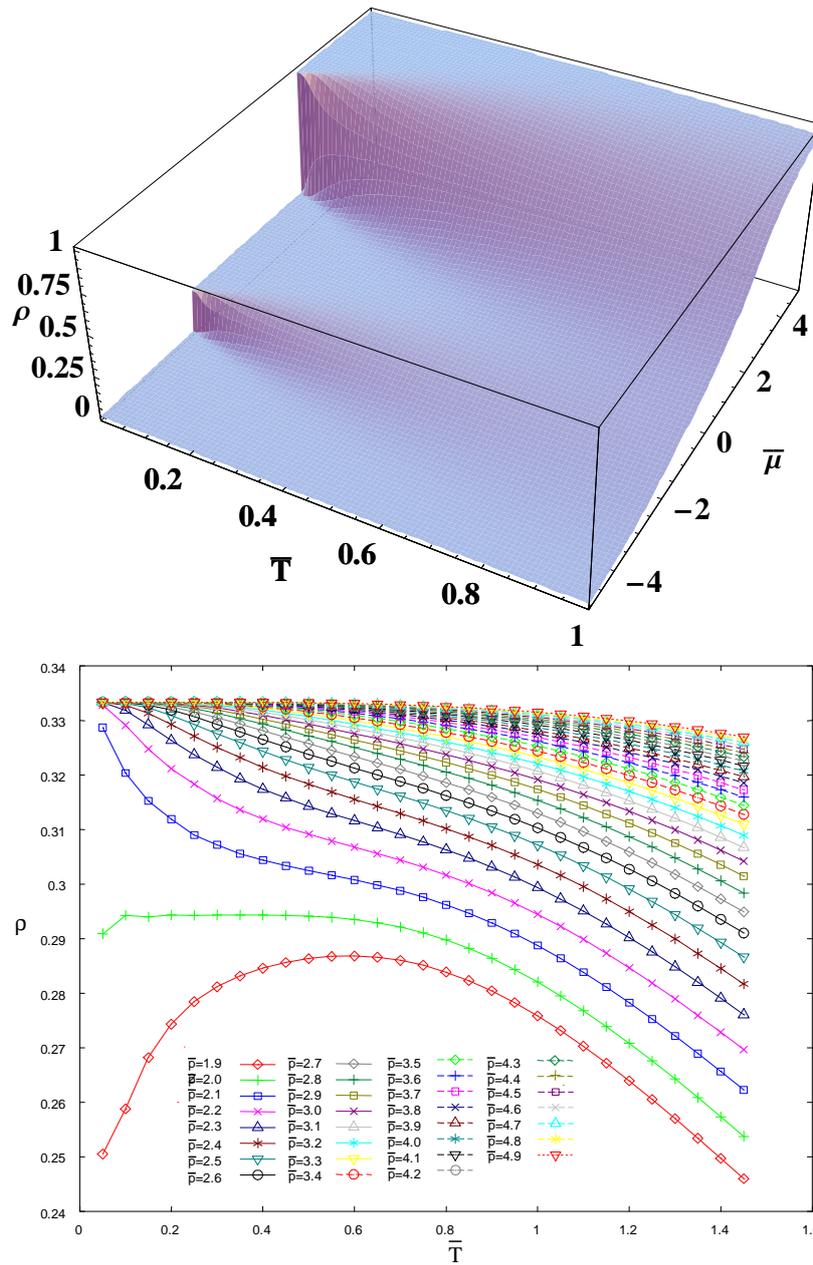


Figura 4.28: Topo: superfície de densidade em função de \bar{T} e $\bar{\mu}$, com os valores dos pesos ρ_1^s e ρ_2^s trocados com relação ao modelo utilizado para o fluido em estudo ($\rho_1^s = 3$ e $\rho_2^s = 1$). Embaixo: isóbaras de densidade. Note a presença do máximo apenas para valores de $\bar{p} < 2$.

casos em que houverem duas ou mais fases líquidas estáveis de densidades diferentes e não-nulas, no diagrama de fases. Assumindo que a forma proposta representará adequadamente alguns sistemas com duas fases diferentes, em potenciais químicos ligeiramente distintos e próximos a μ crítico (que separa $\rho = 1$ e $\rho = 0.75$), acreditamos que um máximo na densidade será observado muito provavelmente no sistema real correspondente, à medida em que a temperatura aumenta, pois dependendo de suas

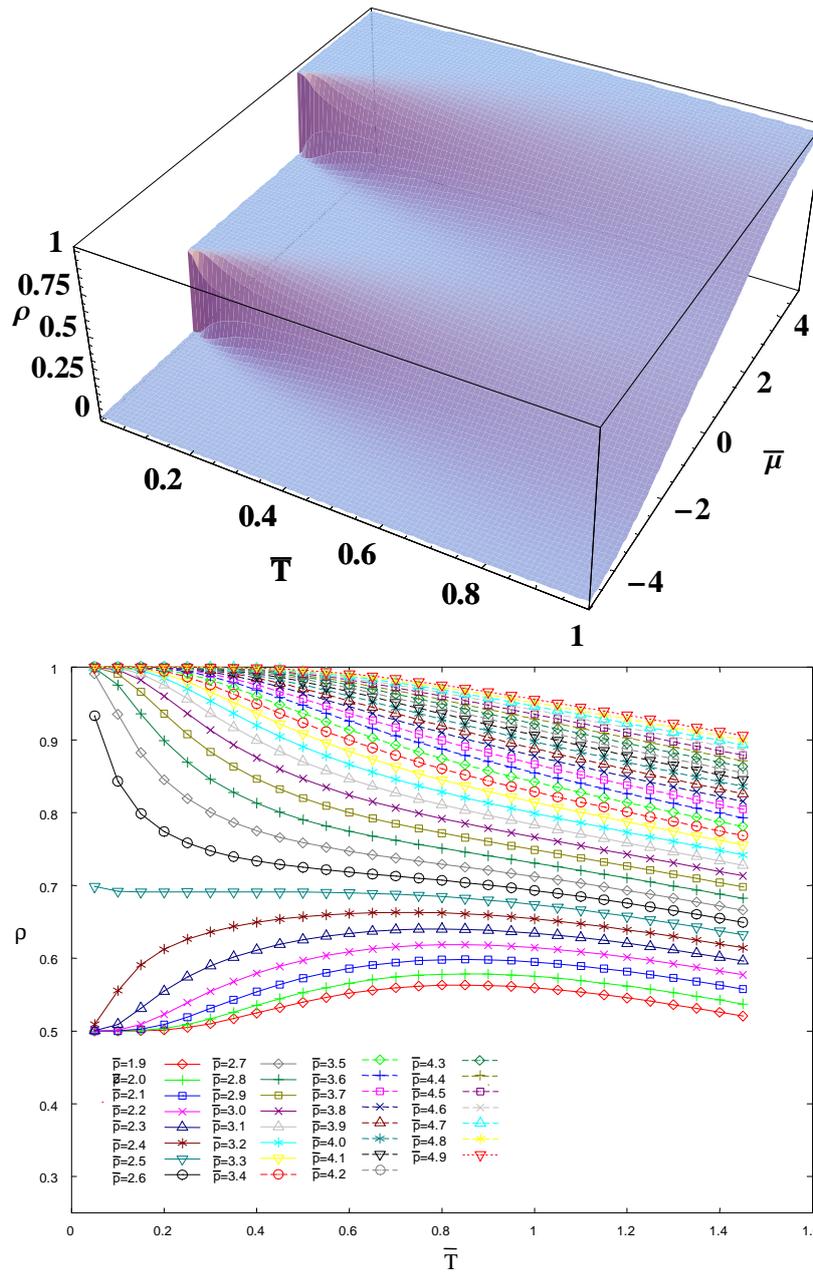


Figura 4.29: Topo: superfície de densidade em função de \bar{T} e $\bar{\mu}$, com os valores dos pesos ρ_1^s e ρ_2^s idênticos ($\rho_1^s = 1$ e $\rho_2^s = 1$). Embaixo: isóbaras de densidade correspondentes aos mesmos parâmetros, apresentado máximos para $\bar{p} < 2.5$.

configurações geométricas na rede, é possível que a fase líquida menos densa possua vacâncias que possam ser interpenetradas por partículas oriundas da fase mais densa, as quais irão contribuir para o aumento da densidade na região de potencial químico onde se situa a fase menos densa. Inferimos assim que, uma vez satisfeitas as exigências do modelo físico em estudo em termos do conjunto dos ρ_i^s necessários para a caracterização da densidade do mesmo, se as múltiplas fases líquidas do sistema pude-

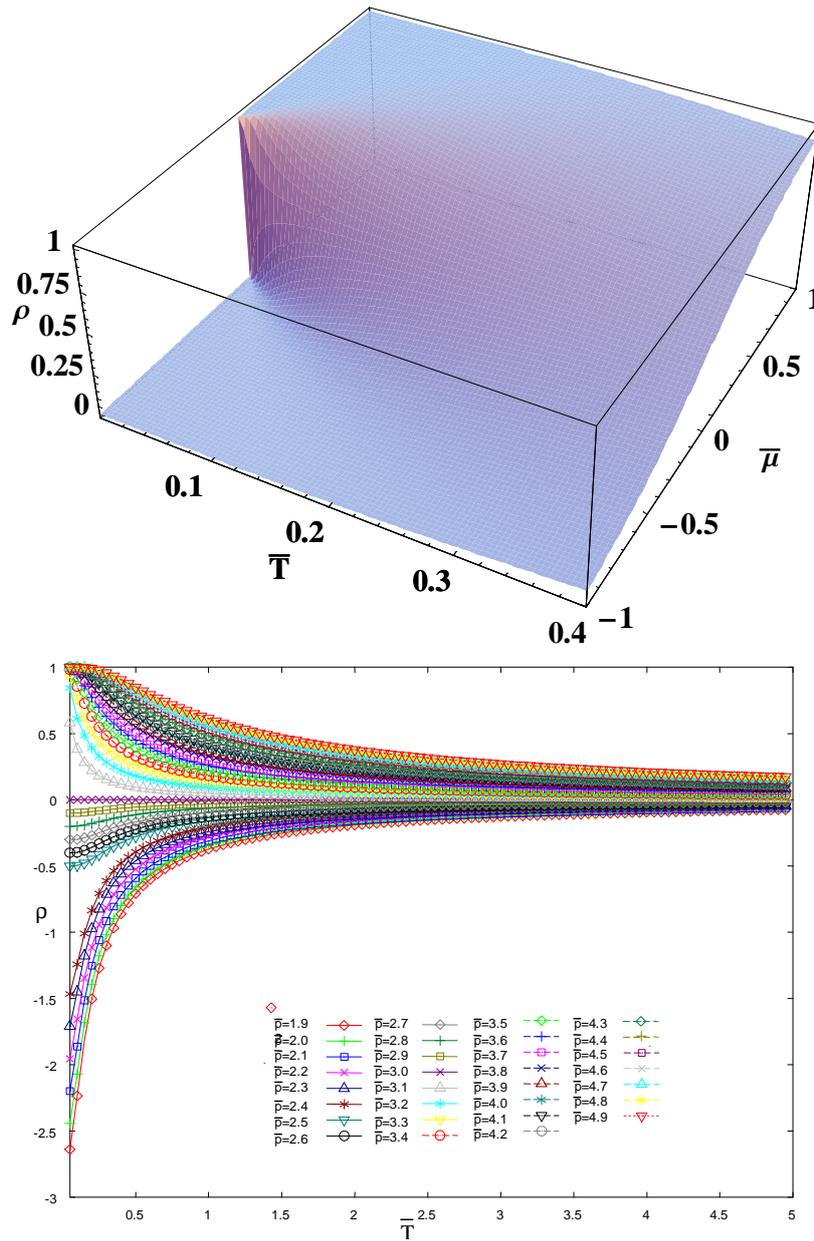


Figura 4.30: Topo: superfície de densidade em função de \bar{T} e $\bar{\mu}$, com os potenciais de transição μ_1 e μ_2 coincidentes. Os valores de ρ_1^s e ρ_2^s são indiferentes (neste caso $\rho_1^s = 1$ e $\rho_2^s = 1$), uma vez que não há mais duas fases líquidas disponíveis. Embaixo: isóbaras de densidade evidenciando a inexistência da anomalia para este conjunto de parâmetros.

rem ser decompostas aproximadamente como series de funções logísticas sobrepostas, de acordo com o apresentado neste capítulo, iremos observar um máximo em suas densidades. O caso estudado anteriormente neste trabalho aproxima-se do caso onde $\rho_1^s = 1$ e $\rho_2^s = 3$.

Uma vez que a aproximação proposta possui boa concordância com o modelo fí-

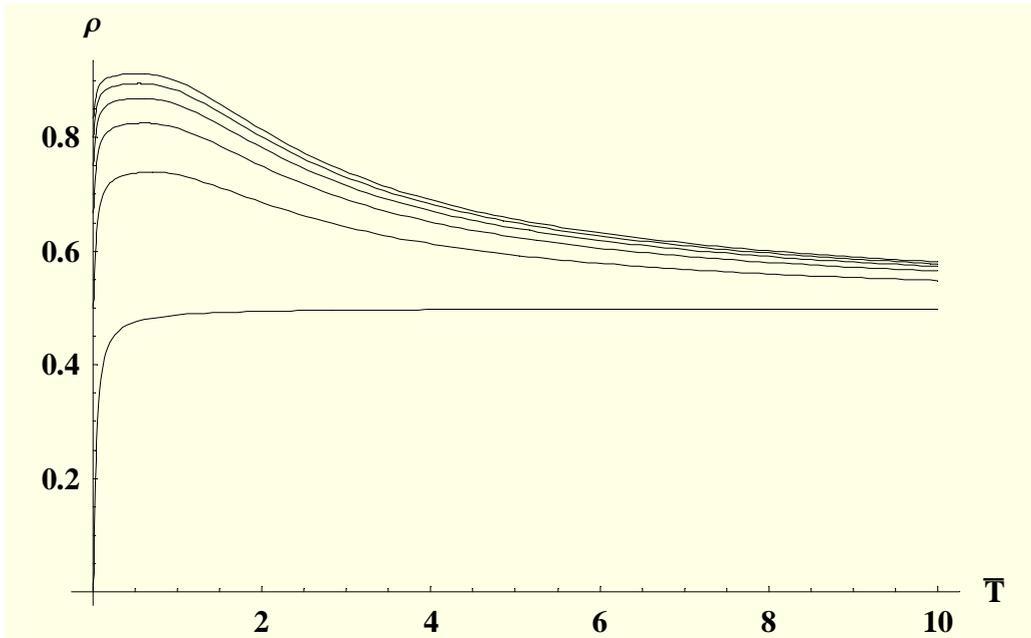


Figura 4.31: Curvas de máximos de densidade em \bar{T} para potencial químico fixo, e diferentes razões entre as densidades equivalentes a LBD e LAD. ρ_2^s está fixo em 1.0, enquanto ρ_1^s varia de 0 (curva inferior) até 5 (curva superior). A curva sem máximo corresponde a apenas um valor de ρ^s diferente de zero (ρ_1^s ou $\rho_2^s = 0$). Note que para todos os demais casos, é possível observar a presença do máximo.

sico original, e pode ser utilizada a valores de temperatura baixos, região de difícil acesso para simulações de Monte Carlo, podemos afirmar que consiste em uma ferramenta simples e de considerável utilidade no estudo de sistemas fluidos anômalos bidimensionais.

Finalmente, foi gerado um diagrama de fases, utilizando a expressão para a pressão da equação (4.26).

Observando a figura 4.33, concluímos que a representação proposta para a densidade do sistema, utilizando funções logísticas, permitindo a obtenção de uma expressão analítica para a pressão, mantém características semelhantes aos diagramas de fases gerados tanto na simulação quanto na solução analítica exata, incluindo o máximo na densidade. A aproximação mostrou-se uma ferramenta adequada para o estudo de características de certos sistemas com múltiplas fases líquidas, e principalmente, foi capaz de reproduzir a anomalia na densidade.

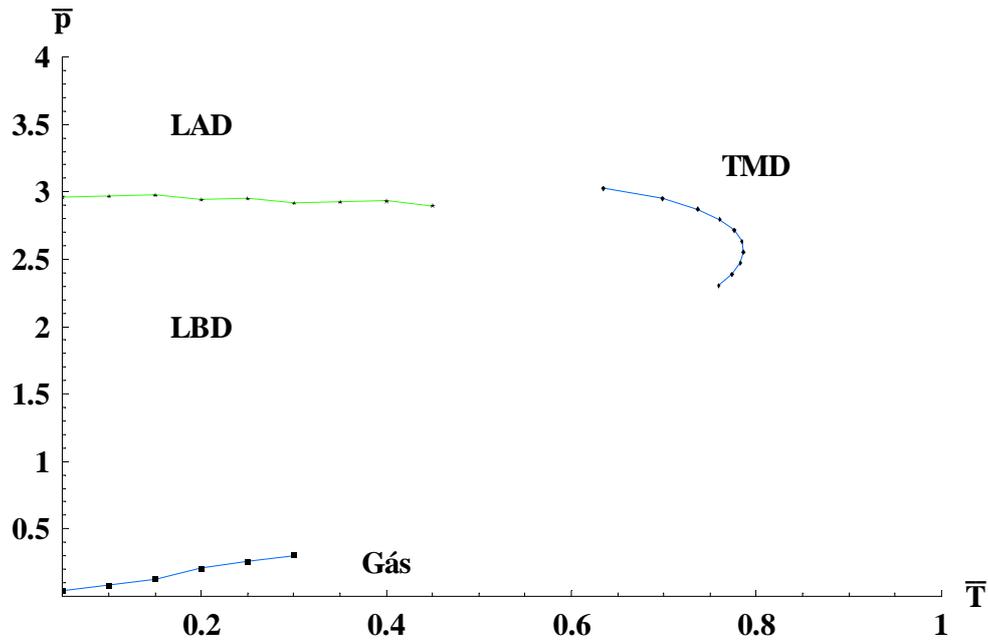


Figura 4.32: Diagrama de fases da aproximação por funções logísticas. Note a existência de um conjunto de separatrizes gás/LBD, LBD/LAD similares às obtidas pelas abordagens apresentadas anteriormente, bem como a presença nítida da curva de máximos de densidades.

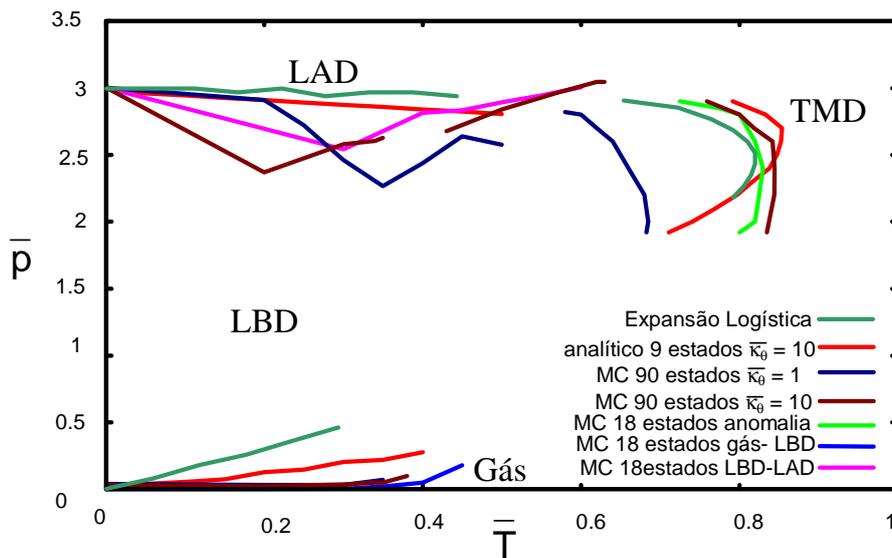


Figura 4.33: Comparação entre diagramas de fases dos sistemas de 90 estados, obtidos por simulações de Monte Carlo; do modelo simplificado, de 9 estados, resolvido analiticamente em uma rede finita com condições de contorno periódicas; e do diagrama obtido a partir da pressão da equação (4.26). A semelhança próxima entre as curvas de diferentes abordagens sugere que a expressão simplificada proposta para a densidade representa aproximadamente o modelo físico, permitindo que a mesma seja utilizada para estudo de propriedades do modelo original.

4.7 Conclusões

Neste capítulo propusemos um modelo simplificado para o estudo analítico de um gás de rede com associações, com a finalidade de obter expressões cuja interpretação permitisse um melhor entendimento de algumas de suas propriedades, como a anomalia na densidade. Após realizadas algumas simplificações no modelo, foi obtida a solução exata do mesmo em uma rede finita de dimensões 2×2 com condições de contorno periódicas para diferentes números de estados, gerando expressões para as diferentes funções de partição e densidades. No entanto, a integração destas expressões apresentou dificuldades devido à sua complexidade, apesar da simplificação realizada e do tamanho reduzido da rede.

Propusemos então, baseados na forma da expressão das isotermas de densidade para um gás sem interações inter-partícula, obtida pela solução exata proposta, uma representação para a densidade sob a forma de uma soma de tais funções. Dessa forma, foi possível realizar a integração analiticamente, obtendo uma expressão para a pressão, e gerar um diagrama de fases com características bastante similares às dos resultados obtidos nas simulações de Monte Carlo e integrações exatas.

Através da análise das curvas de densidade para temperaturas baixas, foi possível determinar que a existência de mais de uma fase líquida é fator essencial para o surgimento da anomalia, uma vez que é preciso que hajam duas fases em potenciais químicos ligeiramente distintos, sendo uma delas provavelmente pseudo cristalina e outra menos densa, de forma que possam sofrer interpenetração com a variação da temperatura.

Uma tentativa de interpretação simples e qualitativa, com base nos resultados obtidos neste e nos capítulos anteriores, para algumas das etapas físicas mais significativas na configuração estrutural da anomalia na densidade de um fluido, pode ser encontrada no apêndice D. Com isto espera-se ter contribuído na clarificação de alguns dos mecanismos responsáveis pela formação da anomalia em duas dimensões na densidade de algumas substâncias tetraédricas, como por exemplo a água. Os resultados apresentados neste capítulo constam em artigo atualmente em preparação.

Capítulo 5

Conclusões

Nesta tese, mostramos que um modelo muito simples que possui como ingrediente fundamental uma interação de duas escalas, apresenta a anomalia na densidade, presente na água e em outros materiais, além de duas fases líquidas, como é igualmente esperado quando se estuda o comportamento da água.

Para tanto propusemos e estudamos diferentes versões de um modelo de gás de rede associativo, com duas escalas de interação: uma mais próxima de curto alcance, do tipo carga atenuada, e uma mais distante atrativa representando as ligações de hidrogênio. No intuito de explorarmos algumas das propriedades de sistemas compostos por partículas de conectividade tetraédrica que apresentem comportamentos interessantes (e.g. anomalias) partiu-se, inicialmente, de um modelo polar, com 18 estados, o qual que foi estudado por aproximação de campo médio e Monte Carlo em redes triangulares bidimensionais. Obtivemos que, dependendo do balanço entre a interação de curto alcance e a de ligações de hidrogênio, o sistema apresenta duas fases líquidas, uma fase gasosa e anomalia na densidade.

Em seguida introduzimos, no hamiltoniano original, um termo considerando a possibilidade de que alguns dos braços das moléculas possam estar “distorcidos”, atribuindo a cada uma das novas configurações distorcidas uma determinada penalização energética. Estudamos o sistema através de simulações de Monte Carlo, para testarmos se o mesmo ainda apresentaria anomalias e fases líquidas, após introduzidas as distorções nas ligações das moléculas.

Mostramos que as distorções levam a um aumento no número de graus de liberdade e, conseqüentemente, as regiões de transição, das fases ordenadas e anomalia na densidade, deslocam-se para regiões de temperaturas mais baixas.

Apesar do deslocamento das transições no diagrama de fases, as distorções aparentemente não causaram nenhum outro efeito nas fases ou na anomalia do sistema.

Finalmente, uma abordagem analítica foi realizada, inicialmente gerando-se simplificações ao modelo original, consistindo em eliminar-se a polaridade de suas interações

e também a necessidade de uma variável exclusiva para denotar ocupação de sítio. Cálculos exatos em uma rede finita foram realizados para uma série de instâncias desse sistema, levando em consideração estados rígidos originais e também um conjunto maior de estados, compreendendo distorções.

Os cálculos analíticos corroboraram os resultados de Monte Carlo para os modelos polares, permitindo que exploremos regiões de temperaturas mais baixas, o que não é possível através do método de Monte Carlo. No entanto as expressões obtidas foram de complexidade relativamente alta, o que trouxe, de certa forma, limitações para sua utilidade prática (o que não impede que se faça uma análise gráfica dos resultados analíticos obtidos).

Propôs-se, então, com inspiração em resultados preliminares do próprio modelo, a representação das curvas de densidade por meio de uma forma simplificada, utilizando uma série de funções logísticas (degraus suaves), de forma que se pôde integrar a densidade para a obtenção da pressão do sistema. A partir das curvas de pressão, esboçou-se o diagrama de fases do modelo que, mesmo após tamanha simplificação, ainda apresentava as transições gas-LBD, LBD-LAD, bem como o máximo na densidade, observado na mesma região em que foi encontrado nas simulações de Monte Carlo e nos cálculos exatos. O modelo proposto, separado em contribuições de cada “fase” individualmente, serviu de ferramenta para estudarmos o comportamento do fluido na região de anomalia. No final do trabalho, uma interpretação qualitativa da densidade na região da anomalia permitiu que criássemos um diagrama esquemático da formação do máximo de densidades, que de certa forma possui valor didático no sentido de fornecer subsídios para que compreendamos a formação da anomalia em diferentes fluidos, tendo como exemplo principal a água, que é uma substância de vital importância para a manutenção da vida em nosso planeta. Algumas questões ainda podem ser exploradas futuramente, com base nos resultados obtidos neste trabalho. São estas:

1. Incrementação do tratamento analítico mapeando também estados com dois “ombros” distorcidos;
2. Incluir uma punição energética adicional para os ombros distorcidos que não estejam ligados em moléculas vizinhas(não possuem ponto de apoio);
3. Incluir os parâmetros u e v no modelo com funções logísticas;
4. Utilizar o método de campo médio molecular de cluster para obtenção de expressões para os valores esperados dos observáveis físicos, desenvolvendo uma representação supostamente mais adequada para a média de cada estado, em função de variável angular;

5. Verificar uma possível conexão dos termos da série de logísticas com os tipos de interações presentes no modelo (sem interação = 1, primeiros vizinhos =2, segundos vizinhos, etc).

Além de outras questões que venham, eventualmente, a se mostrar relevantes.

Apêndice A

O Algoritmo para Gerar os Estados de uma Molécula Tetraédrica Deformável em uma Rede Triangular

Neste apêndice mostramos como foram obtidos os 90 estados moleculares, consistindo de 18 estados sem distorção e 72 distorcidos, analisados no capítulo 3. Levando em conta as configurações neutras para uma molécula tetraédrica rígida em uma rede triangular, as posições das duas ligações vazias ficarão fixas independentes das variações rotacionais na rede. Desta forma, precisamos apenas multiplicar o número de possíveis configurações de todos os “ombros” moleculares pelo número de variações rotacionais para cada template estrutural (três variações de um template, neste caso). Aplicando as polaridades nas rotações do template estrutural obtemos um conjunto de todos os 18 possíveis estados.

Considerando agora o caso em que utilizamos templates com distorções, os quais possuirão simetria diferente dos originais, não distorcidos. Estes templates terão um eixo de simetria a menos, possuindo um número de variações rotacionais maiores do que do template original (seis cada). Assim, o novo número de estados para o sistema será $6 \times 6 + 6 \times 6 + 3 \times 6 = 90$. Gerar tal imensa matriz de valores à mão é uma tarefa árdua e arriscada, se levarmos em consideração a possibilidade de erros inseridos até mesmo na digitação dos valores correspondentes. Fazendo um ajuste inicial dos templates estruturais, fomos capazes de distribuir as polaridades, no sentido de produzir os estados que foram utilizados nas simulações de Monte Carlo do capítulo 3.

Foi desenvolvido um algoritmo para gerar estes estados. Note que, neste caso especial, seria possível gerarmos uma string como $(-1,-1,0,0,1,1)$ e utilizar um algoritmo combinatório para gerar todas as combinações destes elementos. Após isto, os elementos poderiam ser classificados usando a expressão para a energia, e assim ordenados pelo mesmo critério. No entanto, este método possui algumas limitações que não nos

permitem gerar qualquer conjunto de configurações facilmente, uma vez que os estados com distorções correspondem às permutações, mas os estados sem distorção não o fazem de maneira tão óbvia. Talvez o tratamento da saída destes possa ser ainda mais complexo, não compensando o método de geração. Nosso método consiste em gerar números binários para cada “polaridade” e então combiná-los para formar o estado final. O algoritmo é o que segue abaixo:

1. Gerar todos os números binários de seis dígitos que tenham apenas dois bits 1
2. Gerar todos os números binários de quatro dígitos que possuam apenas dois bits 1
3. Escolher o sinal para um dos conjuntos. O outro conjunto irá obviamente receber sinal oposto.
4. Para cada um dos números do primeiro conjunto, gerar todas as combinações com os elementos do segundo conjunto, simplesmente substituindo a máscara de zeros de cada número do primeiro conjunto pelo número (com o sinal já definido) do segundo conjunto
5. Avaliar energeticamente cada estado gerado
6. Ordenar a lista.

Como se pode perceber, este método nos possibilita a geração de qualquer estado de n-componentes com qualquer comprimento desejado ou restrição. Outra forma de fazer isto seria utilizando permutações, mas esta possui aplicabilidade limitada.

Apêndice B

Expressões para o Modelo Polar obtidas por Integração Exata

Neste apêndice, apresentamos as expressões obtidas preliminarmente, através do método da integração exata na rede finita com condições de contorno periódicas (figura 4.2), para a função de grande partição, densidade de partículas e energia média do modelo polar de 18 estados (sem ditorções). Estas podem ser encontradas nas equações (B.1),(B.2) e (B.3) abaixo.

$$\begin{aligned} \Xi_{18\text{polar}} = 6e^{\frac{12(v-2u)}{T}} & \left(17496e^{\frac{12(2u-v)}{T}} + 841e^{\frac{4\bar{\mu}}{T}} + 2144e^{\frac{4(\frac{u}{2}+\bar{\mu})}{T}} + 5796e^{\frac{4(u+\bar{\mu})}{T}} + 3584e^{\frac{4(\frac{3u}{2}+\bar{\mu})}{T}} \right. \\ & + 3982e^{\frac{4(2u+\bar{\mu})}{T}} + 672e^{\frac{4(\frac{5u}{2}+\bar{\mu})}{T}} + 468e^{\frac{4(3u+\bar{\mu})}{T}} + 9e^{\frac{4(4u+\bar{\mu})}{T}} + 69984e^{\frac{24u-12v+\bar{\mu}}{T}} + 71280e^{\frac{2(10u-5v+\bar{\mu})}{T}} \\ & + 20736e^{\frac{2(11u-5v+\bar{\mu})}{T}} + 12960e^{\frac{2(12u-5v+\bar{\mu})}{T}} + 18024e^{\frac{3(4u-2v+\bar{\mu})}{T}} + 5184e^{\frac{3(6u-2v+\bar{\mu})}{T}} \\ & \left. + 120e^{\frac{3(8u-2v+\bar{\mu})}{T}} + 22464e^{\frac{14u-6v+3\bar{\mu}}{T}} + 21096e^{\frac{16u-6v+3\bar{\mu}}{T}} + 3096e^{\frac{20u-6v+3\bar{\mu}}{T}} \right) \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

$$\begin{aligned} \rho_{18\text{polar}} = & \left[e^{\frac{\bar{\mu}}{T}} \left(17496e^{\frac{24u}{T}} + 35640e^{\frac{20u+2v+\bar{\mu}}{T}} + 10368e^{\frac{22u+2v+\bar{\mu}}{T}} + 6480e^{\frac{24u+2v+\bar{\mu}}{T}} \right. \right. \\ & + 16848e^{\frac{2(7u+3v+\bar{\mu})}{T}} + 15822e^{\frac{2(8u+3v+\bar{\mu})}{T}} + 3888e^{\frac{2(9u+3v+\bar{\mu})}{T}} + 2322e^{\frac{2(10u+3v+\bar{\mu})}{T}} + 90e^{\frac{2(12u+3v+\bar{\mu})}{T}} \\ & + 841e^{\frac{3(4v+\bar{\mu})}{T}} + 3584e^{\frac{3(2u+4v+\bar{\mu})}{T}} + 468e^{\frac{3(4u+4v+\bar{\mu})}{T}} + 13518e^{\frac{2(3(2u+v)+\bar{\mu})}{T}} \\ & \left. \left. + 2144e^{\frac{2u+12v+3\bar{\mu}}{T}} + 5796e^{\frac{4u+12v+3\bar{\mu}}{T}} + 3982e^{\frac{8u+12v+3\bar{\mu}}{T}} + 672e^{\frac{10u+12v+3\bar{\mu}}{T}} + 9e^{\frac{16u+12v+3\bar{\mu}}{T}} \right) \right] \times \\ & \left[17496e^{\frac{24u}{T}} + 69984e^{\frac{24u+\bar{\mu}}{T}} + 71280e^{\frac{2(10u+v+\bar{\mu})}{T}} + 20736e^{\frac{2(11u+v+\bar{\mu})}{T}} + 12960e^{\frac{2(12u+v+\bar{\mu})}{T}} \right. \\ & + 5184e^{\frac{3(6u+2v+\bar{\mu})}{T}} + 120e^{\frac{3(8u+2v+\bar{\mu})}{T}} + 841e^{\frac{4(3v+\bar{\mu})}{T}} + 2144e^{\frac{4(\frac{u}{2}+3v+\bar{\mu})}{T}} + 5796e^{\frac{4(u+3v+\bar{\mu})}{T}} \\ & + 3584e^{\frac{4(\frac{3u}{2}+3v+\bar{\mu})}{T}} + 3982e^{\frac{4(2u+3v+\bar{\mu})}{T}} + 672e^{\frac{4(\frac{5u}{2}+3v+\bar{\mu})}{T}} + 468e^{\frac{4(3u+3v+\bar{\mu})}{T}} + 9e^{\frac{4(4u+3v+\bar{\mu})}{T}} \\ & \left. \left. + 18024e^{\frac{3(2(2u+v)+\bar{\mu})}{T}} + 22464e^{\frac{14u+6v+3\bar{\mu}}{T}} + 21096e^{\frac{16u+6v+3\bar{\mu}}{T}} + 3096e^{\frac{20u+6v+3\bar{\mu}}{T}} \right]^{-1} \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

$$\begin{aligned}
E_{18\text{polar}} = & - \left[\frac{\bar{\mu}}{T} \left(3364e^{\frac{4\bar{\mu}}{T}} + 8576e^{\frac{4(\bar{\mu}+\frac{1}{2})}{T}} + 23184e^{\frac{4(\bar{\mu}+1)}{T}} + 14336e^{\frac{4(\bar{\mu}+\frac{3}{2})}{T}} + 54072e^{\frac{3(\bar{\mu}+2)}{T}} \right. \right. \\
& + 15928e^{\frac{4(\bar{\mu}+2)}{T}} + 2688e^{\frac{4(\bar{\mu}+\frac{5}{2})}{T}} + 1872e^{\frac{4(\bar{\mu}+3)}{T}} + 15552e^{\frac{3(\bar{\mu}+4)}{T}} + 36e^{\frac{4(\bar{\mu}+4)}{T}} + 142560e^{\frac{2(\bar{\mu}+5)}{T}} \\
& + 41472e^{\frac{2(\bar{\mu}+6)}{T}} + 360e^{\frac{3(\bar{\mu}+6)}{T}} + 25920e^{\frac{2(\bar{\mu}+7)}{T}} + 69984e^{\frac{\bar{\mu}+12}{T}} + 67392e^{\frac{3\bar{\mu}+8}{T}} + 63288e^{\frac{3\bar{\mu}+10}{T}} \\
& \left. \left. + 9288e^{\frac{3\bar{\mu}+14}{T}} \right) \right] \times \left[\frac{4}{T} \left(17496e^{12/T} + 841e^{\frac{4\bar{\mu}}{T}} + 2144e^{\frac{4(\bar{\mu}+\frac{1}{2})}{T}} + 5796e^{\frac{4(\bar{\mu}+1)}{T}} \right. \right. \\
& + 3584e^{\frac{4(\bar{\mu}+\frac{3}{2})}{T}} + 18024e^{\frac{3(\bar{\mu}+2)}{T}} + 3982e^{\frac{4(\bar{\mu}+2)}{T}} + 672e^{\frac{4(\bar{\mu}+\frac{5}{2})}{T}} + 468e^{\frac{4(\bar{\mu}+3)}{T}} + 5184e^{\frac{3(\bar{\mu}+4)}{T}} \\
& + 9e^{\frac{4(\bar{\mu}+4)}{T}} + 71280e^{\frac{2(\bar{\mu}+5)}{T}} + 20736e^{\frac{2(\bar{\mu}+6)}{T}} + 120e^{\frac{3(\bar{\mu}+6)}{T}} + 12960e^{\frac{2(\bar{\mu}+7)}{T}} + 69984e^{\frac{\bar{\mu}+12}{T}} \\
& \left. \left. + 22464e^{\frac{3\bar{\mu}+8}{T}} + 21096e^{\frac{3\bar{\mu}+10}{T}} + 3096e^{\frac{3\bar{\mu}+14}{T}} \right) \right]^{-1}
\end{aligned} \tag{B.3}$$

Note que os elevados valores dos coeficientes multiplicativos dos exponenciais indicam grande redundância nas contribuições dos braços dos estados considerados para o modelo. Uma vez que as expressões obtidas possuem complexidade bastante elevada, associada a um espaço de estados relativamente grande a percorrer para o cômputo de Ξ (ainda maior se passarmos a considerar as distorções), e as transições de fase não apresentarem inteira concordância com os valores de potenciais químicos obtidos por Método de Monte Carlo, faz-se necessário um tratamento mais cuidadoso do modelo proposto.

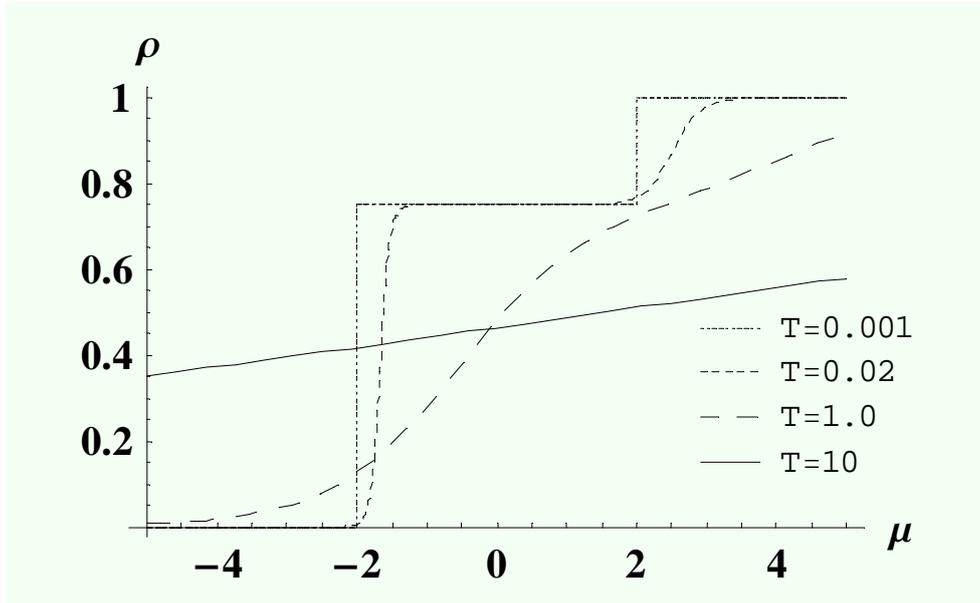


Figura B.1: Curvas de densidades geradas a partir da equação B.2, relacionada ao modelo polar, de 18 estados (2.3), resolvido exatamente para uma rede finita, com condições de contorno periódicas. Note que, similarmente ao comportamento observado nas figuras 2.8 e 3.2, as transições acontecem em valores de $\bar{\mu}$ aparentemente simétricos.

Apêndice C

Expressões para a Energia do Modelo Simplificado Sem Distorções, Ξ e ρ para o Modelo Simplificado com Distorções

Neste apêndice, apresentamos a energia obtida para o sistema apolar sem distorções, ou seja, com 3 estados de braço para uma rede finita, bem como a função de grande partição e a densidade para um sistema apolar com distorções onde, por simplicidade, consideramos distorções de um braço apenas, resultando em 9 estados de braço.

C.1 SISTEMA SEM DISTORÇÃO

A energia para um sistema sem distorção pode ser obtida usando a equação (4.14), fornecendo assim

$$\begin{aligned} E_3 = & - \left[108e^{\beta\mu}\mu + 144e^{2\beta(v+\mu)}(v+\mu) + 180e^{2\beta(-2u+v+\mu)}(-2u+v+\mu) \right. \\ & + 12e^{3\beta(2v+\mu)}(2v+\mu) + 24e^{3\beta(-4u+2v+\mu)}(-4u+2v+\mu) + 40e^{4\beta(-4u+3v+\mu)}(-4u+3v+\mu) \\ & + 64e^{4\beta(-3u+3v+\mu)}(-3u+3v+\mu) + 4e^{4\beta(-2u+3v+\mu)}(-2u+3v+\mu) \\ & \left. + 60e^{\beta(-8u+6v+3\mu)}(-8u+6v+3\mu) + 36e^{\beta(-4u+6v+3\mu)}(-4u+6v+3\mu) \right] \\ & \times \left[27 + 108e^{\beta\mu} + 72e^{2\beta(v+\mu)} + 90e^{2\beta(-2u+v+\mu)} + 4e^{3\beta(2v+\mu)} + 8e^{3\beta(-4u+2v+\mu)} \right. \\ & + 10e^{4\beta(-4u+3v+\mu)} + 16e^{4\beta(-3u+3v+\mu)} + e^{4\beta(-2u+3v+\mu)} \\ & \left. + 60e^{\beta(-8u+6v+3\mu)} + 36e^{\beta(-4u+6v+3\mu)} \right]^{-1}. \end{aligned} \tag{C.1}$$

C.2 SISTEMA COM DISTORÇÃO

Conforme é mencionado na seção 4.5, a expressão para a função de grande partição para o modelo apolar de 9 estados com distorções e punição explícita, apesar de bastante útil, possui um aspecto bastante extenso, o que dificulta um pouco sua manipulação. A expressão pode ser vista na equação abaixo:

$$\begin{aligned}
\Xi_9 = & 3 \left(2187 + 16e^{-\beta(10u-12v+\kappa_\theta-4\mu)} + 80e^{-\beta(12u-12v+\kappa_\theta-4\mu)} + 80e^{-\beta(14u-12v+\kappa_\theta-4\mu)} \right. \\
& + 40e^{-\beta(16u-12v+\kappa_\theta-4\mu)} + 144e^{-\beta(2u-6v+\kappa_\theta-3\mu)} + 216e^{-\beta(4u-6v+\kappa_\theta-3\mu)} \\
& + 720e^{-\beta(6u-6v+\kappa_\theta-3\mu)} + 576e^{-\beta(8u-6v+\kappa_\theta-3\mu)} + 288e^{-\beta(10u-6v+\kappa_\theta-3\mu)} \\
& + 24e^{-2\beta(5u-6v+\kappa_\theta-2\mu)} + 240e^{-2\beta(6u-6v+\kappa_\theta-2\mu)} + 312e^{-2\beta(7u-6v+\kappa_\theta-2\mu)} \\
& + 72e^{-2\beta(8u-6v+\kappa_\theta-2\mu)} + 2592e^{-\beta(2u-2v+\kappa_\theta-2\mu)} + 1944e^{-\beta(4u-2v+\kappa_\theta-2\mu)} \\
& + 24e^{-2\beta(5u-6v+2\kappa_\theta-2\mu)} + 152e^{-2\beta(7u-6v+2\kappa_\theta-2\mu)} + 2e^{-4\beta(2u-3v+\kappa_\theta-\mu)} \\
& + 172e^{-4\beta(3u-3v+\kappa_\theta-\mu)} + 82e^{-4\beta(4u-3v+\kappa_\theta-\mu)} + 1200e^{-3\beta(2u-2v+\kappa_\theta-\mu)} \\
& + 24e^{-3\beta(4u-2v+\kappa_\theta-\mu)} + 3888e^{-2\beta(u-v+\kappa_\theta-\mu)} + 1296e^{-2\beta(2u-v+\kappa_\theta-\mu)} \\
& + 2916e^{\beta\mu} + 648e^{2\beta(v+\mu)} + 810e^{2\beta(-2u+v+\mu)} \\
& + 12e^{3\beta(2v+\mu)} + 24e^{3\beta(-4u+2v+\mu)} + 10e^{4\beta(-4u+3v+\mu)} \\
& + 16e^{4\beta(-3u+3v+\mu)} + e^{4\beta(-2u+3v+\mu)} + 5832e^{\beta(\mu-\kappa_\theta)} \\
& + 648e^{2\beta(v-\kappa_\theta+\mu)} + 1296e^{\beta(2v-\kappa_\theta+2\mu)} + 180e^{\beta(-8u+6v+3\mu)} \\
& + 108e^{\beta(-4u+6v+3\mu)} + 144e^{\beta(-10u+6v-3\kappa_\theta+3\mu)} + 864e^{\beta(-8u+6v-3\kappa_\theta+3\mu)} \\
& + 360e^{\beta(-4u+6v-3\kappa_\theta+3\mu)} + 288e^{\beta(-10u+6v-2\kappa_\theta+3\mu)} + 1512e^{\beta(-8u+6v-2\kappa_\theta+3\mu)} \\
& + 1368e^{\beta(-6u+6v-2\kappa_\theta+3\mu)} + 648e^{\beta(-4u+6v-2\kappa_\theta+3\mu)} + 96e^{\beta(-16u+12v-3\kappa_\theta+4\mu)} \\
& + 416e^{\beta(-14u+12v-3\kappa_\theta+4\mu)} + 32e^{\beta(-10u+12v-3\kappa_\theta+4\mu)} + 72e^{3\beta\mu-2\beta(u-3v+\kappa_\theta)} \\
& \left. + 320e^{4\beta\mu-3\beta(4u-4v+\kappa_\theta)} \right)
\end{aligned} \tag{C.2}$$

A partir da expressão da função de grande partição do modelo apolar de 9 estados com distorções e punição explícita, pudemos obter a densidade para o modelo, cuja integração numérica nos permitiu estudar a dependência do máximo de densidades com o valor atribuído ao termo de punição $\bar{\kappa}_\theta$.

$$\begin{aligned}
\rho_9 = & \left[e^{\frac{\mu}{T}} \left(729e^{\frac{4(4u+\kappa_\theta)}{T}} + 1458e^{\frac{16u+3\kappa_\theta}{T}} + 82e^{\frac{3(4v+\mu)}{T}} + 24e^{\frac{3(2u+4v+\mu)}{T}} + 216e^{\frac{2(3u+3v+\kappa_\theta+\mu)}{T}} \right. \right. \\
& + 1134e^{\frac{2(4u+3v+\kappa_\theta+\mu)}{T}} + 1026e^{\frac{2(5u+3v+\kappa_\theta+\mu)}{T}} + 486e^{\frac{2(6u+3v+\kappa_\theta+\mu)}{T}} + 54e^{\frac{2(7u+3v+\kappa_\theta+\mu)}{T}} + 40e^{\frac{3(4v+\kappa_\theta+\mu)}{T}} \\
& + 16e^{\frac{3(2u+4v+\kappa_\theta+\mu)}{T}} + 648e^{\frac{12u+2v+2\kappa_\theta+\mu}{T}} + 1944e^{\frac{14u+2v+2\kappa_\theta+\mu}{T}} + 324e^{\frac{16u+2v+2\kappa_\theta+\mu}{T}} + 18e^{\frac{2(2u+3v+2\kappa_\theta+\mu)}{T}} \\
& + 135e^{\frac{2(4u+3v+2\kappa_\theta+\mu)}{T}} + 81e^{\frac{2(6u+3v+2\kappa_\theta+\mu)}{T}} + 9e^{\frac{2(8u+3v+2\kappa_\theta+\mu)}{T}} + 972e^{\frac{12u+2v+3\kappa_\theta+\mu}{T}} + 1296e^{\frac{14u+2v+3\kappa_\theta+\mu}{T}} \\
& + 648e^{\frac{16u+2v+3\kappa_\theta+\mu}{T}} + 405e^{\frac{12u+2v+4\kappa_\theta+\mu}{T}} + 324e^{\frac{16u+2v+4\kappa_\theta+\mu}{T}} + 18e^{\frac{4u+6v+\kappa_\theta+2\mu}{T}} + 108e^{\frac{6u+6v+\kappa_\theta+2\mu}{T}} \\
& + 648e^{\frac{8u+6v+\kappa_\theta+2\mu}{T}} + 900e^{\frac{10u+6v+\kappa_\theta+2\mu}{T}} + 270e^{\frac{12u+6v+\kappa_\theta+2\mu}{T}} + 216e^{\frac{6u+6v+3\kappa_\theta+2\mu}{T}} + 432e^{\frac{8u+6v+3\kappa_\theta+2\mu}{T}} \\
& + 540e^{\frac{10u+6v+3\kappa_\theta+2\mu}{T}} + 162e^{\frac{12u+6v+3\kappa_\theta+2\mu}{T}} + 108e^{\frac{14u+6v+3\kappa_\theta+2\mu}{T}} + 152e^{\frac{2u+12v+3\mu}{T}} + 172e^{\frac{4u+12v+3\mu}{T}} \\
& + 2e^{\frac{8u+12v+3\mu}{T}} + 96e^{\frac{12v+\kappa_\theta+3\mu}{T}} + 416e^{\frac{2u+12v+\kappa_\theta+3\mu}{T}} + 320e^{\frac{4u+12v+\kappa_\theta+3\mu}{T}} + 32e^{\frac{6u+12v+\kappa_\theta+3\mu}{T}} \\
& + 72e^{\frac{12v+2\kappa_\theta+3\mu}{T}} + 312e^{\frac{2u+12v+2\kappa_\theta+3\mu}{T}} + 240e^{\frac{4u+12v+2\kappa_\theta+3\mu}{T}} + 24e^{\frac{6u+12v+2\kappa_\theta+3\mu}{T}} + 10e^{\frac{12v+4\kappa_\theta+3\mu}{T}} \\
& + 16e^{\frac{4u+12v+4\kappa_\theta+3\mu}{T}} + e^{\frac{8u+12v+4\kappa_\theta+3\mu}{T}} + 80e^{\frac{2u+3(4v+\kappa_\theta+\mu)}{T}} + 80e^{\frac{4u+3(4v+\kappa_\theta+\mu)}{T}} \left. \right) \Big] \\
& \times \left[2187e^{\frac{4(4u+\kappa_\theta)}{T}} + 82e^{\frac{4(3v+\mu)}{T}} + 172e^{\frac{4(u+3v+\mu)}{T}} + 2e^{\frac{4(2u+3v+\mu)}{T}} + 1296e^{\frac{2(6u+v+\kappa_\theta+\mu)}{T}} \right. \\
& + 3888e^{\frac{2(7u+v+\kappa_\theta+\mu)}{T}} + 648e^{\frac{2(8u+v+\kappa_\theta+\mu)}{T}} + 288e^{\frac{3(2u+2v+\kappa_\theta+\mu)}{T}} + 216e^{\frac{3(4u+2v+\kappa_\theta+\mu)}{T}} + 10e^{\frac{4(3v+\kappa_\theta+\mu)}{T}} \\
& + 16e^{\frac{4(u+3v+\kappa_\theta+\mu)}{T}} + e^{\frac{4(2u+3v+\kappa_\theta+\mu)}{T}} + 810e^{\frac{2(6u+v+2\kappa_\theta+\mu)}{T}} + 648e^{\frac{2(8u+v+2\kappa_\theta+\mu)}{T}} + 5832e^{\frac{16u+3\kappa_\theta+\mu}{T}} \\
& + 2916e^{\frac{16u+4\kappa_\theta+\mu}{T}} + 152e^{\frac{2(u+6v+2\mu)}{T}} + 72e^{\frac{2(6v+\kappa_\theta+2\mu)}{T}} + 312e^{\frac{2(u+6v+\kappa_\theta+2\mu)}{T}} + 240e^{\frac{2(2u+6v+\kappa_\theta+2\mu)}{T}} \\
& + 24e^{\frac{2(3u+6v+\kappa_\theta+2\mu)}{T}} + 1944e^{\frac{12u+2v+3\kappa_\theta+2\mu}{T}} + 2592e^{\frac{14u+2v+3\kappa_\theta+2\mu}{T}} + 1296e^{\frac{16u+2v+3\kappa_\theta+2\mu}{T}} + 24e^{\frac{4u+6v+\kappa_\theta+3\mu}{T}} \\
& + 144e^{\frac{6u+6v+\kappa_\theta+3\mu}{T}} + 864e^{\frac{8u+6v+\kappa_\theta+3\mu}{T}} + 1200e^{\frac{10u+6v+\kappa_\theta+3\mu}{T}} + 360e^{\frac{12u+6v+\kappa_\theta+3\mu}{T}} + 288e^{\frac{6u+6v+2\kappa_\theta+3\mu}{T}} \\
& + 1512e^{\frac{8u+6v+2\kappa_\theta+3\mu}{T}} + 1368e^{\frac{10u+6v+2\kappa_\theta+3\mu}{T}} + 648e^{\frac{12u+6v+2\kappa_\theta+3\mu}{T}} + 72e^{\frac{14u+6v+2\kappa_\theta+3\mu}{T}} + 24e^{\frac{4u+6v+4\kappa_\theta+3\mu}{T}} \\
& + 180e^{\frac{8u+6v+4\kappa_\theta+3\mu}{T}} + 108e^{\frac{12u+6v+4\kappa_\theta+3\mu}{T}} + 12e^{\frac{16u+6v+4\kappa_\theta+3\mu}{T}} + 24e^{\frac{6u+12v+4\mu}{T}} + 96e^{\frac{12v+\kappa_\theta+4\mu}{T}} \\
& + 416e^{\frac{2u+12v+\kappa_\theta+4\mu}{T}} + 320e^{\frac{4u+12v+\kappa_\theta+4\mu}{T}} + 32e^{\frac{6u+12v+\kappa_\theta+4\mu}{T}} + 40e^{\frac{12v+3\kappa_\theta+4\mu}{T}} + 80e^{\frac{2u+12v+3\kappa_\theta+4\mu}{T}} \\
& + 80e^{\frac{4u+12v+3\kappa_\theta+4\mu}{T}} + 16e^{\frac{6u+12v+3\kappa_\theta+4\mu}{T}} + 576e^{\frac{8u+3(2v+\kappa_\theta+\mu)}{T}} + 720e^{\frac{10u+3(2v+\kappa_\theta+\mu)}{T}} \\
& \left. + 144e^{\frac{14u+3(2v+\kappa_\theta+\mu)}{T}} \right]^{-1}
\end{aligned}$$

(C.3)

Apêndice D

Interpretação Qualitativa do Comportamento da Densidade na Região de Anomalia

Inspecionando o comportamento da densidade ρ em função de T e μ , observa-se que, para um valor fixo de μ ligeiramente abaixo de $+\mu_0$, a mesma sofre um acréscimo até um ponto de máximo, a partir do qual, à medida em T continua aumentando, passa a sofrer uma queda aparentemente monotônica. Este tipo de fenômeno, devido ao seu caráter contra-intuitivo, é usualmente chamado de anomalia (neste caso, anomalia da densidade). Analisando as configurações da rede quando o sistema encontra-se em torno de $\mu = +\mu_0$ e $T \approx 0$, podemos destacar basicamente duas fases estáveis como sendo predominantes, para regiões de potencial $\mu < +\mu_0$ e $\mu > +\mu_0$, cujas respectivas densidades são $\rho(-\mu_0 < \mu < +\mu_0) = 3/4$ e $\rho(\mu > +\mu_0) = 1$. Observando as configurações microscópicas da rede nestes dois estados (figuras D.1 e D.2), analisamos suas disposições geométricas.

Dessa forma, analisando os gráficos da figura 4.27 na região de baixas temperaturas, passando pela anomalia, podemos inferir que um pequeno aumento da temperatura para a fase $\rho = 3/4$ próxima a $+\mu_0$, ao mesmo tempo em que não se apresenta como condição suficiente para quebrar, de forma significativa, as configurações de ligações de hidrogênio e destruir a fase com estrutura de rede “Kagomé”, serve para fazer com que haja um acréscimo (devido ao ensemble grande canônico) na quantidade de moléculas fracamente conectadas ao longo da rede “quasi-cristalina” de Kagomé, situando-se nas vacâncias internas desta configuração (interior de cada anel hexagonal), como se ambas as fases (LBD Kagomé + gás) se “interpenetrassem”, permitindo assim um aumento na densidade do fluido, caracterizando o comportamento anômalo do mesmo. À medida em que se aumenta T , é finalmente quebrada a estrutura Kagomé de ligações de Hidrogênio, “libertando” todas as partículas no sentido de um fluido com um menor

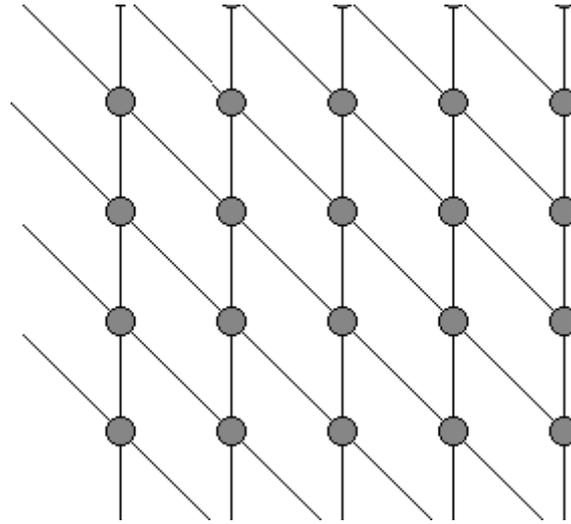


Figura D.1: A conectividade dos sítios da rede triangular na fase com 100% de ocupação.

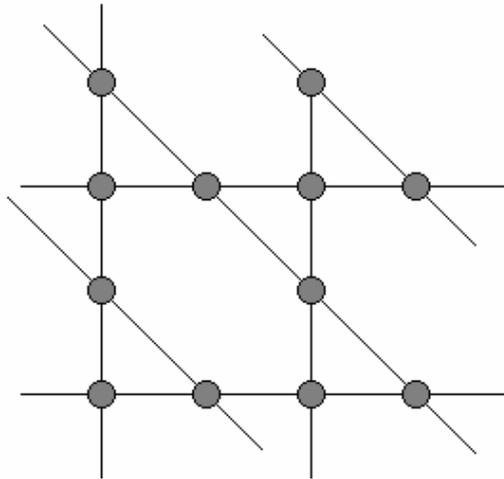


Figura D.2: A conectividade dos sítios na fase com 75% de ocupação.

número de ligações e conseqüentemente menos denso, como observado recentemente em experimento[53], em simulações e cálculos analíticos desenvolvidos neste trabalho e na literatura existente [40, 41, 44]. Um diagrama esquemático do processo pode ser observado na figura D.3. Acreditamos que esta descrição resume qualitativamente o processo de evolução das interações de pontes de hidrogênio e van der Waals ao longo da ocorrência do máximo de densidades.

Note que mesmo a fase gasosa interpenetrante preenche apenas algumas das vacâncias da rede pseudo-cristalina, uma vez que não se observa densidade de rede cheia no máximo de densidades. c) À medida em que a temperatura aumenta mais, o gás

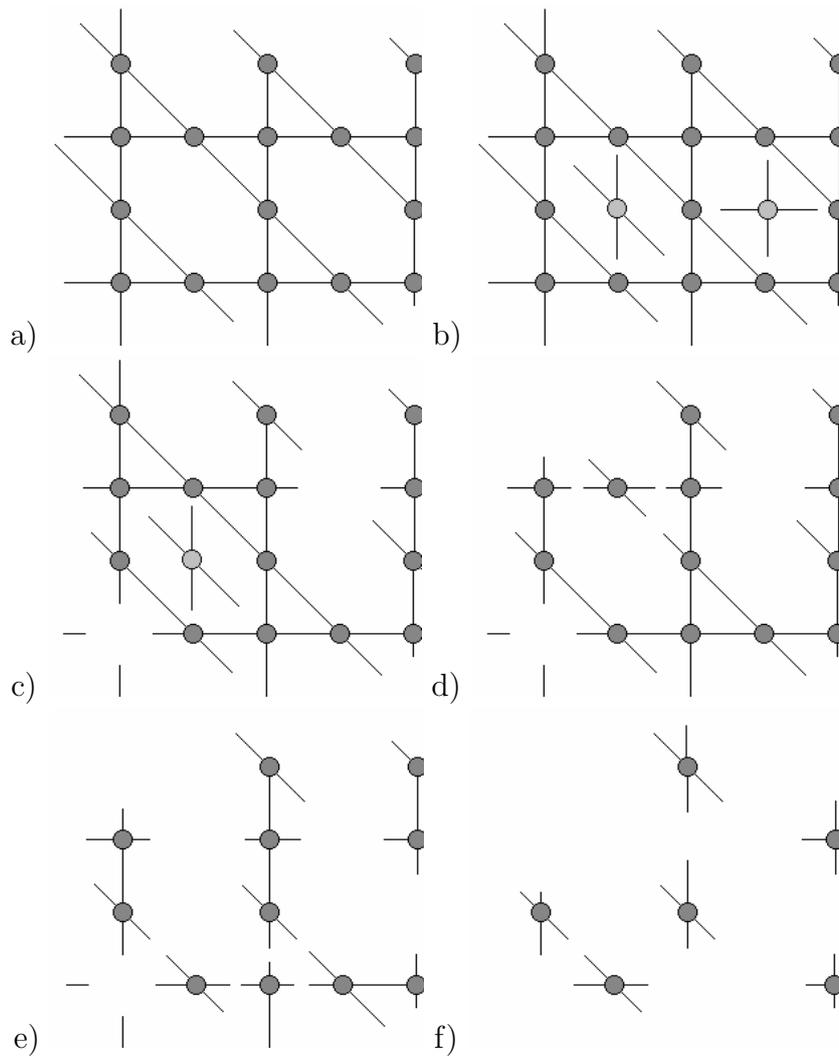


Figura D.3: Esquema de possíveis configurações de ocupação do sistema, na região de máximo de densidades ligeiramente abaixo do potencial químico da transição LBD-LAD, para diferentes temperaturas (crescentes). a) Densidade de 75%, temperatura baixa (próxima de zero) b) Aumento na densidade com o aumento de temperatura relativo ao estado anterior, devido à “migração” de partículas do estado cheio para as vacâncias da rede de Kagomé. c) Após ultrapassada a temperatura de máximo na densidade, as partículas começam a abandonar a rede de Kagomé e suas vacâncias d) As vacâncias já se encontram praticamente desocupadas, e a rede evolui em seu processo de desintegração e) Apenas restam fragmentos da rede original f) No estado gasoso, praticamente não há mais ligações entre as partículas.

começa a tornar-se mais rarefeito, e algumas ligações de Hidrogênio começam a ser desfeitas. d) a fase gasosa encontra-se quase completamente expulsa da rede, e mais ligações de Hidrogênio são quebradas. e) Poucas ligações de Hidrogênio da rede pseudocristalina restam. Pode-se considerar a fase gasosa ausente do sistema. f) por fim, todas as ligações de Hidrogênio são quebradas, restando apenas algumas

poucas partículas, bem espaçadas, das fases originais.

Referências

- [1] SCIORTINO,F.; POOLE,P.; STANLEY,H. E.; HAVLIN,S. Lifetime of the Hydrogen Bond Network and Gel-Like Anomalies in Supercooled Water. *Phys. Rev. Lett.* 64,p. 1686-1689 (1990)
- [2] <http://www1.lsbu.ac.uk/water/index2.html> (acessado em jan/2010)
- [3] <http://www.wikipedia.org> (acessado em jan/2010)
- [4] BARRAZ Jr.,N.M.; SALCEDO,E.; BARBOSA,M.C.B. Thermodynamic,Dynamic and Structural Anomalies for Shoulder-like potentials. *The Journal of Chemical Physics* 131 094504 (2009).
- [5] FIORE, C.E; SZORTYKA, M.; BARBOSA, M.C.B. Liquid polymorphism, order-disorder transitions and anomalous behavior: a Monte Carlo study of the Bell-Lavis model for water. (submetido)
- [6] ANGELL, C. A. ; FINCH, E. D. ; BACH, P. J. *Chem. Phys.* 65, 3063 (1976).
- [7] SPEEDY, R. J. Thermodynamic properties of supercooled water at 1 atm. *J. Phys. Chem.* v. 91, p. 3354, (1987).
- [8] SPEEDY, R. J. Relationship between structural order and the anomalies of liquid water. *J. Chem. Phys.* v. 86, p. 982, (1982).
- [9] MISHIMA, O. Reversible First-order transition between two H_2O amorphs at 0.2GPa and 135K. *J. Chem. Phys., Melville*, v. 100, p. 5910-5912, Apr. (1994)
- [10] HENRIQUES, V. B. ; GUISONI, N. ; BARBOSA, M. A. ; THIELO, M. R. ; BARBOSA, M. C. . Liquid Polymorphism and Double Criticality in a Lattice Gas Model. *Molecular Physics*, v. 103, p. 3001, (2005).
- [11] POOLE, P.H.; SCIORTINO, F.; ESSMANN, U.; STANLEY, H. E. *Nature* 360, 324 (1992)

- [12] ROBERTS, C. J.; PANAGIOTOPOULOS, A. Z.; DEBENEDETTI, P. G. Liquid-liquid immiscibility in pure fluids: polymorphism in simulations of a network-forming fluid. *Phys. Rev. Lett.*, Melville, v. 77, p. 4386-4389, Nov. (1996).
- [13] BELLISENT-FUNEL, M. -C. Hydration Processes in Biology: Theoretical and Experimental Approaches, NATO ASI Series A, Vol 305, IOS Press, Amsterdam, (1998).
- [14] MISHIMA, O.; STANLEY, H.E. Decompression in ice IV and the liquid-liquid transition in water. *Nature*, London, v. 392, p. 164-168, Mar. (1998).
- [15] TANAKA, H. Phase behaviors of super cooled water: reconciling a critical point of amorphous ices with spinodal instability. *J. Chem. Phys.*, Melville, v. 105, p.5099-5111, Sept. (1996).
- [16] SCALA, A.; STARR, F. W.; LA NAVE, E.; STANLEY, H. E.; Sciortino, F. Free energy surface of supercooled water. *Phys. Rev. E.*, New York, v. 62, p. 8016-8020, Dec. (2000).
- [17] SASTRY, S.; DEBENEDETTI, P. G.; SCIORTINO, F.; STANLEY, H. E. Singularity-free interpretation of the thermodynamics of supercooled water. *Phys. Rev. E*, v. 53, p. 6177-6154, Jun. (1996).
- [18] REBELO, L. P. N.; DEBENEDETTI, P. G.; SASTRY, S. Singularity-free interpretation of the thermodynamics of supercooled water II. Thermal and volumetric behavior. *J. Chem. Phys.*, v. 109, p. 626-633, Jul. (1998).
- [19] STANLEY, H. E.; TEIXEIRA, J. Interpretation of the unusual behavior of H₂O and D₂O at low temperature: tests of a percolation model. *J. Chem. Phys.*, v. 73, p. 3404-3422, Oct. (1980).
- [20] ROBINSON, G. W.; ZHY, S. B.; SINGH, S.; EVANS, M. W. Water in biology, chemistry and physics experimental overviews and computational methodologies. World Scientific, Singapore, (1996).
- [21] KUSALIK, P. G.; SVISHCHEV, I. M. The spatial structure in liquid water. *Science*, v. 265, p. 1219-1221, (1994).
- [22] BERENDSEN, H. J. C.; GRIGERA, J. R.; STRAATSMA, T. P. The missing term in effective pair potentials. *J. Phys. Chem.*, v. 91, p. 6269-6271, (1987).
- [23] MAHONEY, M. W.; JORGENSEN, W. L. A five site model for liquid water and the reproduction of the density anomaly by rigid, nonpolarizable potential function. *J. Chem. Phys.*, v. 112, p. 8910-8922, May (2000).

- [24] NETZ, P. A.; STARR, F. W.; STANLEY, H. E.; BARBOSA, M. C. Static and dynamic properties of stretched water. *J. Chem. Phys.*, Melville, v. 115, n. 1, p. 344-348, July (2001)
- [25] ERRINGTON, J. R. ; DEBENEDETTI, Relationship between structural order and the anomalies of liquid water P. G. *Nature (London)*, v409 p318-321 Jan (2001)
- [26] NETZ, P. A. and STARR, F. W. and STANLEY, H. E.; Barbosa, M. C. ; *J. Chem. Phys.*, vol 115p 344 (2001)
- [27] NETZ, P. A. and STARR, F. W. STANLEY, H. E. ; BARBOSA, M. C. ; Translational and Rotational Diffusion in Stretched Water. *Journal of Molecular Liquids* 101, 159-168 (2002).
- [28] STELL, G.; HEMMER, P. C. Phase transitions due to softness of the potential core. *J. Chem. Phys.*, New York, v. 56, n. 9, p. 4274-4286, May (1974).
- [29] JAGLA, E. A. Core-softened potentials and the anomalous properties of water. *J. Chem. Phys.*, Melville, v. 111, n. 19, p. 8980-8986, Nov. (1999).
- [30] FRANZESE, G.; MALESCIO, G.; SKIBINSKY, A.; BULDYREV, S. V.; STANLEY, H. E. Generic mechanism for generating a liquid-liquid phase transition. *Nature*, London, v. 409, p. 692-695, Feb. (2001).
- [31] FRANZESE, G.; MALESCIO, G.; SKIBINSKY, A.; BULDYREV, S. V.; STANLEY, H. E. Metastable liquid-liquid phase transition in a single-component system with only one crystal phase and no density anomaly. *Phys. Rev. E*, New York, v. 66, n. 5, p. 1206-1220, Nov. (2002).
- [32] CHO, C. H.; SINGH, S.; ROBINSON, G. W. *PRL* 76 p. 1651, (1956).
- [33] WILDING, N.B.; MAGEE, J.E. *Phys Rev E* 66, 031509 (2002)
- [34] CAMP, P.J. *Phys Rev E* 68 061506 (2003)
- [35] de OLIVEIRA, A. B.; NETZ, P. A; COLLA, T; BARBOSA, M. C. *J Chem Phys* 124, 084505 (2006)
- [36] FRANZESE, G. *J. Phys.: Condens. Matter* 19 (2007) 205126 (16pp)
- [37] FRANZESE, G.; MARQUES, M.I.; STANLEY, H.E. *Phys Rev E* 67, 011103 (2003)

- [38] BUZANO, C.; De STEFANIS, E. ; PRETTI, M., Journal of Chemical Physics, vol 129, p024506, (2008)
- [39] NADLER, W. ; KRAUSCHE, T. Phys. Rev. A 44, R7888 (1991)
- [40] GUISONI, N. ; HENRIQUES, V.B. Braz. J. Phys. 30, 736 (2000).
- [41] LIEB, E.H. Phys. Rev. Lett. 18, 692 (1967).
- [42] IZMAILIAN, N. Sh.; Hu, C.-K. ; WU, F.Y. , J. Phys. A: Math. Gen. 33, 2185 (2000).
- [43] GUISONI, N. ; HENRIQUES, V. B. , Square water as a simplified solvent model, in preparation.
- [44] HENRIQUES, V. B.; BARBOSA, M. C. Liquid Polymorphism and Density Anomaly in a Lattice Gas Model Phys. Rev. E 71 031504 (2005).
- [45] http://web.archive.org/web/20070603135109/http://cmm.cit.nih.gov/modeling/guide_documents/molecular_mechanics_document.html (acessado em jan/2010)
- [46] PRESS, W.H.; TEUKOLSKY, S.A.; VETTERLING W.T.; FLANNERY B.P. Numerical recipes in C (CUP, 1997)(T)(ISBN 0521431085)(1018s)
- [47] HILL, T.L. An Introduction to Statistical Thermodynamics. Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, U.S.A. (1960), 508
- [48] VOLLMAYR, K.; KOB, W.; BINDER, K. Cooling rate effects in amorphous Silica: A Computer Simulation Study.Phys. Rev. B 54, 15808 (1996)
- [49] YAN-NING, W. et al. Molecular Dynamics Simulations of Liquid Phosphorus at High Temperature and Pressure. Commun. Theor. Phys. 49 1323-1332 (2008) doi: 10.1088/0253-6102/49/5/52
- [50] deLYRA, J. L. ; FOONG, S. K. ; GALLIVAN, T. E. Finite lattice systems with true critical behavior. Phys. Rev. D 46, Ed. 4, 1643-1657; (1992)
- [51] HORWITZ, G.; Statistical Mechanics of Finite Systems: Asymptotic Expansions. I. Two Petit Canonical Ensembles—(N, V, T) and (N, p, T) Systems , J. Math. Phys. 7, 2261 (1966), DOI:10.1063/1.1704914
- [52] Wolfram Mathematica 5.0 <http://www.wolfram.com>. (Acessado em Janeiro 2010)

- [53] HUANG, C.; WIKFELDT, K. T.; TOKUSHIMA, T.; NORDLUND, D.; HARADA, Y.; BERGMANN, U.; NIEBUH, M.; WEISS, T. M.; HORIKAWA, Y.; LEETMAA, M.; LJUNGBERG, M. P.; TAKAHASHI, O.; LENZ, A.; OJAMÄE, L.; LYUBARTSEV, A. P.; SHIN, S.; PETTERSSON, L. G. M.; NILSSON, A.; The inhomogeneous structure of water at ambient conditions. Proceedings of the National Academy of Sciences; August 13, (2009) Vol.: Publicado online antes de impresso; DOI: 10.1073/pnas.0904743106
- [54] THURN, H.; RUSKA, J. J. Non-Cryst. Solids 22, 331 (1976).
- [55] Tabela Periódica dos Elementos. <http://periodic.lanl.gov/default.htm> (Acessado em Dez 2009)
- [56] KENNEDY, S. J.; WHEELER, J. C. J.Chem.Phys. 78, 1523 (1983).
- [57] SAUER, G.E.; BORST, L.B. , Siene 158, 1567 (1967).
- [58] TSUHIYA, Y. J. Phys. Soc. Jpn. 60, 227 (1991).
- [59] ANGELL, C.A.; BRESSEL, R. D.; HEMMATTI; M.; SARE; E. J.; TUCKER, J.C. , Phys.Chem. Chem. Phys. 2, 1559 (2000).
- [60] SHARMA, R., CHAKRABORTY; S. N.; CHAKRAVARTY, C. J.Chem. Phys. 125, 204501 (2006).
- [61] SHELL, M. S. ; DEBENEDETTI, P G. ; PANAGIOTOPOULOS, A.Z. Phys. Rev. E66, 011202(2002).
- [62] POOLE, P. H. ; HEMMATI, M.; ANGELL, C.A. Phys. Rev. Lett. 79, 2281 (1997).
- [63] WATANABE, W. et al., Faraday Disuss. 136, 279 (2006).
- [64] STANLEY, H. E. Liquid water: a very complex fluid. Pramãna, Bangalore, v. 53, n. 1, p. 53-83, July (1999).
- [65] KAWABATA, C.; TAKEUCHI,M.; KARAKI, Y. Statistical Mechanics of Finite Ising Model. J. Phys. Soc. Jpn. 42 . 1053 (1977)
- [66] NANDHINI, G.; M. V. SANGARANARAYANAN. Partition function of nearest neighbour Ising models: Some new insights. Journal of Chemical Sciences. v 121,issue 5. p 595-599 (2009)
- [67] THIELO, M.R.; BARBOSA, M.C.B. Monte Carlo Simulations of an Anomalous Fluid with Distorted Bonds. Artigo Submetido.