

PROGRAMA DE PÓS - GRADUAÇÃO EM FÍSICA - UFRGS  
Tese de Doutorado

# Estudo das Propriedades Dinâmicas e Termodinâmicas em Sistemas Tipo Água\*

Marcia Martins Szortyka

Tese realizada sob orientação da Professora Dra. Marcia C. Barbosa (IF-UFRGS) e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Porto Alegre  
Fevereiro de 2010.

---

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

*À todos que me apoiaram nessa jornada.  
Um mar tranquilo não produz bons marinheiros.*

# Agradecimentos

- ★ A minha orientadora Profa. Marcia Barbosa;
- ★ Ao Evy Salcedo, meu amado esposo, por me mostrar que uma goteira também enche um copo;
- ★ A minha família por me apoiar de maneira incondicional nos meus estudos, e, principalmente, por me aturar nos momentos em que nem eu me aturava (amo vocês);
- ★ Aos queridos amigos da sala M204;
- ★ Aos professores e funcionários do IF-UFRGS, pela contribuição de uma ou outra forma para este trabalho;
- ★ A indústria farmacêutica por descobrirem o Prozac.

# Resumo

Apesar da água ser o líquido mais comum na natureza, suas características ainda não estão totalmente explicadas. A relação entre a forma do potencial intermolecular efetivo que representa as interações presentes na água, as várias anomalias presentes e a possível existência de dupla criticalidade ainda é uma questão em aberto. Para tentar entender esses comportamentos muitos modelos físicos foram propostos. Alguns levam em conta todas as interações na molécula enquanto outros tratam as mesmas como esferas que interagem através de um potencial efetivo.

Recentemente descobriu-se que a água apresenta, além de anomalias termodinâmicas, anomalia na difusão translacional e rotacional. Mostrou-se que, para o modelo computacional SPC/E para água, as anomalias dinâmicas estão conectadas com a temperatura de máxima densidade (TMD) e que as anomalias dinâmicas ocupam uma região maior que a TMD no diagrama de fases pressão *vs.* temperatura. Além disso, o coeficiente de difusão apresenta uma mudança de comportamento na região super fria do diagrama de fases. Nessa região a difusão segue uma Lei Arrhenius em baixas temperaturas e quando cruza a Linha de Widom passa a se comportar de maneira não-Arrhenius. Essa transição no coeficiente de difusão (chamada *transição dinâmica*) estaria associada a presença de um segundo ponto crítico na região super resfriada do diagrama de fases da água.

Neste trabalho são investigados três modelos simples tipo água: O primeiro é o Gás de Rede Associativo (GRA) em duas dimensões. Neste modelo se estudou a relação entre polimorfismo (presença de diferentes fases com estruturas diferentes) e transição dinâmica. O segundo modelo estudado é uma generalização em três dimensões do GRA, onde foi investigado a relação entre as anomalias na densidade e difusão translacional e qual a relação entre polimorfismo e transição dinâmica. Finalmente o terceiro modelo estudado é o gás de rede bidimensional Bell-Lavis. Este estudo consiste em analisar as propriedades do diagrama de fases do modelo, estudar a relação entre a anomalia na densidade e difusão translacional e a relação entre polimorfismo e transição dinâmica.

Os resultados mostram que é possível estudar propriedades de sistemas complexos, como a água e outros líquidos estruturados, com modelos simplificados e obter mecanismos genéricos para determinados comportamentos globais.

# Abstract

Although water is ubiquitous in nature, its characteristics are not well understood. The relation between the shape of the effective intermolecular potential that represents the interactions present in water, the various anomalies and a possible existence of double criticality is still an open question. In order to understand these behaviors different physical models have been proposed. Some take account all interactions between molecules while others treat molecules as spheres that interact through an effective potential.

Recently it was discovered that, besides the thermodynamics anomalies, water also exhibits rotational and translational diffusion anomalous behavior. It was shown that for the computational model SPC/E for water the dynamic anomalies are connected with the temperature of maximum density (TMD) and that the dynamic anomalies appear at the pressure *vs.* temperature phase diagram in a region outside the TMD. Besides, diffusion coefficient display a change in its behavior in the super cooled region of the phase diagram. In this region diffusivity exhibits an Arrhenius behavior in low temperatures and, crossing the Widom line, it exhibits a non-Arrhenius behavior. This transition is called *dynamic transition* and would be related to a critical point in the super cooled region of the phase diagram.

In this work we investigate three simple water-like models: the first one is the Associating Lattice Gas (ALG) in two dimensions. In this model was studied the relation between polymorphism (the presence of different phases with different structures) and dynamic transitions. The second model is a three dimension generalization of the ALG model, where was studied the relation between density and translational diffusion anomalies and the relation between polymorphism and dynamic transitions. Finally, the third model is the two dimensional lattice gas Bell-Lavis. This work consists in analyze the phase diagram properties of the model, study what is the relation between density and translational diffusion anomaly and the relation between polymorphism and dynamic transitions.

The results show that is possible to study some properties of complex systems, like water and other structured liquids, with very simple models and obtain generic mechanisms to some global behaviors.

# Conteúdo

<b>1. Introdução</b>	2
1.1 Algumas Propriedades Anômalas	4
1.2 Classificação dos Líquidos Quanto ao Comportamento da Viscosidade	11
1.3 Outros Líquidos Estruturados que Apresentam Anomalia	14
1.4 Modelos Computacionais	15
<b>2. Gás de Rede Associativo em Duas Dimensões</b>	20
2.1 O Modelo	20
2.2 Diagrama de Fases	22
2.2.1 Estado Fundamental	22
2.2.2 Simulações para $T > 0$	24
2.3 Propriedades Dinâmicas	29
2.3.1 Anomalia na Difusão	30
2.3.2 Transições Dinâmicas	31
2.4 Conclusões	33
<b>3. Gás de Rede Associativo em Três Dimensões</b>	35
3.1 O Modelo	35
3.2 Diagrama de Fases	37
3.2.1 Estado Fundamental	37
3.2.2 Simulações para $T > 0$	38
3.3 Propriedades Dinâmicas	44
3.3.1 Anomalia na Difusão	45
3.3.2 Transições Dinâmicas	46
3.4 Conclusões	48
<b>4. Bell-Lavis em Duas Dimensões</b>	50
4.1 O Modelo	50
4.2 Diagrama de Fases	51
4.2.1 Estado Fundamental	51

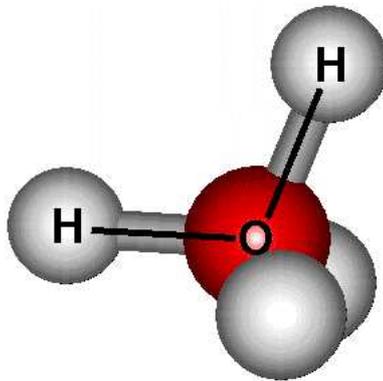
<b>Conteúdo</b>	<b>1</b>
4.2.2 Simulações para $T > 0$ . . . . .	53
4.3 Propriedades Dinâmicas . . . . .	57
4.3.1 Anomalia na Difusão . . . . .	58
4.3.2 Transições Dinâmicas . . . . .	59
4.4 Conclusões . . . . .	62
<b>5. Conclusões</b> . . . . .	<b>65</b>
<b>Referências bibliográficas</b> . . . . .	<b>67</b>

## Capítulo 1

# Introdução

Água é a substância mais abundante no planeta Terra. Ela é responsável pela formação da vida, serve como solvente nos processos biológicos e na indústria, é usado como refrigerador, entre outras utilidades.

A molécula de água, ilustrada na Fig.(1.1), é formada por um átomo de oxigênio ligado a dois hidrogênios através de uma ligação covalente. A energia de ligação entre os átomos de oxigênio e hidrogênio é  $E = 492 \text{ kJ/mol}$ . O ângulo HOH é  $104.5^\circ$  e a distância intermolecular OH é de  $0.957 \text{ \AA}$ .



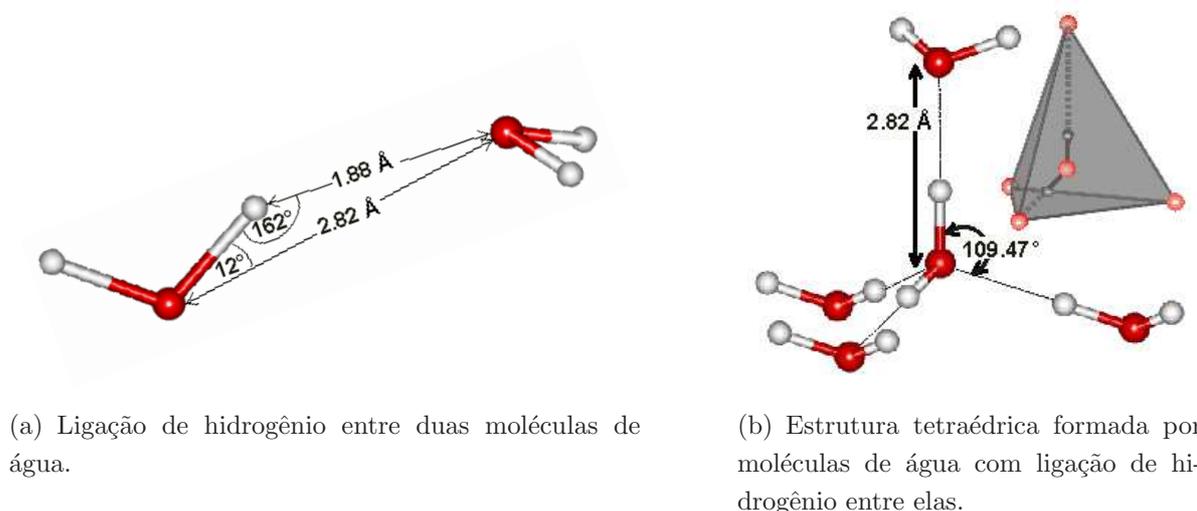
**Fig. 1.1:** Molécula de água. [1].

Duas moléculas de água podem se atrair e formar uma ligação de hidrogênio quando se estiverem devidamente orientadas e a uma determinada distância. A ligação de hidrogênio ocorre quando um átomo de hidrogênio se encontra entre dois átomos de oxigênio, conforme ilustrado na Fig.(1.2(a)). A distância entre átomos HO de moléculas vizinhas é de  $1.88 \text{ \AA}$  e o ângulo HO  $162^\circ$ . A energia de uma ligação de hidrogênio é em torno de  $E = 23 \text{ kJ/mol}$ , ou seja, quase cinco vezes a energia térmica devido à colisões em temperatura ambiente, razão pela qual a água é líquida em pressão e temperatura normais.

Cada molécula de água pode formar até quatro ligações de hidrogênio. Com isso, as moléculas de água podem formar uma estrutura tetraédrica com uma molécula de água no

centro do tetraedro. Essa estrutura está ilustrada na Fig.(1.2(b)).

Além da estrutura tetraédrica, as moléculas de água podem também formar estruturas mais elaboradas, como por exemplo, os octâmeros bicíclicos. Os octâmeros são formados a partir da união de dois tetrâmeros, conforme ilustrado na Fig.(1.3(a)). O octâmero que se encontra na configuração A apresenta tetrâmeros que interagem apenas através de van der Waals, o que resulta em uma estrutura com maior densidade e maior entropia configuracional, não formando nenhuma ligação de hidrogênio. O octâmero que se encontra na configuração B apresenta tetrâmeros que formam ligações de hidrogênio entre si, o que resulta em uma estrutura mais ordenada e de mais baixa densidade.

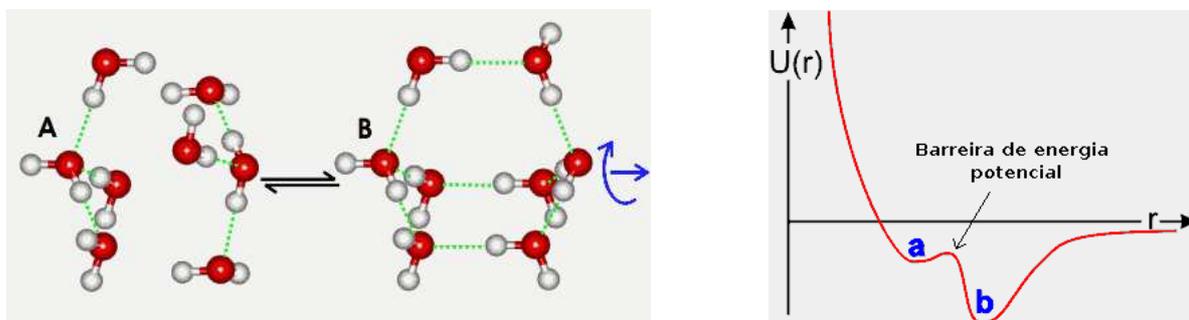


**Fig. 1.2:** A ligação de hidrogênio entre moléculas de água ocorre apenas se elas estiverem a uma determinada distância e com uma orientação específica [1].

A competição entre essas duas estruturas pode ser modelada através de um potencial de interação de duas escalas, ilustrado na Fig.(1.3(b)). A barreira de energia entre as duas configurações assegura que as moléculas prefiram assumir as configurações A ou B e passem pouco tempo em configurações intermediárias. Além das estruturas ilustradas nas figuras (1.2(b)) e (1.3(a)), as moléculas de água podem formar inúmeras outras estruturas. Esse comportamento faz com que a água tenha uma diagrama de fases muito rico, ilustrado na Fig.(1.4).

A água apresenta uma fase gasosa em baixas pressões e temperatura  $T > 200\text{K}$ , uma fase líquida em pressão e temperatura intermediárias e uma fase sólida em baixas temperaturas e pressões que variam de  $0 < P < 10^{12}$  Pa. A linha de coexistência entre o líquido e o gás termina em um ponto crítico (ponto vermelho) localizado em  $T_c \approx 647$  K e  $P_c \approx 22$  MPa.

Ponto crítico é um ponto no qual as propriedades de duas fases se tornam indistinguíveis,



(a) Octâmeros bicíclicos formados a partir da junção de dois tetrâmeros. Na configuração A os tetrâmeros não formam ligação de hidrogênio entre si enquanto que na configuração B os tetrâmeros estão ligados por ligações de hidrogênio.

(b) Energia potencial em função da distância. A estrutura A apresenta uma energia maior em relação a estrutura B por não formar ligação de hidrogênio entre os tetrâmeros.

**Fig. 1.3:** *Octâmeros bicíclicos e energia potencial entre tetrâmeros [1].*

havendo uma transição contínua entre elas se houver uma pequena variação na pressão ou temperatura. Para temperaturas mais altas que  $T_c$ , a água existe em pequenos aglomerados (ou clusters) dispersos em uma fase gasosa.

As fases líquida, gasosa e sólida coexistem em um ponto triplo localizado em  $T_{tp} = 273.16\text{K}$  e  $P_{tp} = 0.611657\text{kPa}$ . As fases marcadas em romanos de I a XI referem-se às diferentes estruturas que a fase sólida pode assumir, além das fases gelo hexagonal (Ih) e cúbico (Ic). A existência de diferentes estruturas na fase sólida reforça a ideia de competição entre estruturas que formam ou não ligações de hidrogênio.

## 1.1 Algumas Propriedades Anômalas

Apesar da estrutura molecular da água ser simples, ela apresenta cerca de 67 anomalias [1] quando comparada com outros líquidos sem ligações direcionais.

A Fig.(1.5) ilustra o comportamento de quatro quantidades anômalas da água: a densidade  $\rho$ , a compressibilidade isotérmica  $\kappa_T$ , o calor específico a pressão constante  $c_p$  e o coeficiente de expansão térmico  $\alpha$ . Os pontos azuis são para a água e a linha vermelha para líquidos sem anomalia.

Em líquidos normais a densidade aumenta a medida que a temperatura diminui, motivo pelo qual a fase sólida afunda na fase líquida. Na água, em pressão atmosférica, isso ocorre até uma temperatura  $T=4^\circ\text{C}$ , onde a densidade atinge um máximo e começa a diminuir com a diminuição da temperatura. Isso faz com que a fase sólida não afunde na fase líquida e garante a vida aquática em regiões muito frias do Planeta (os lagos iniciam o congelamento

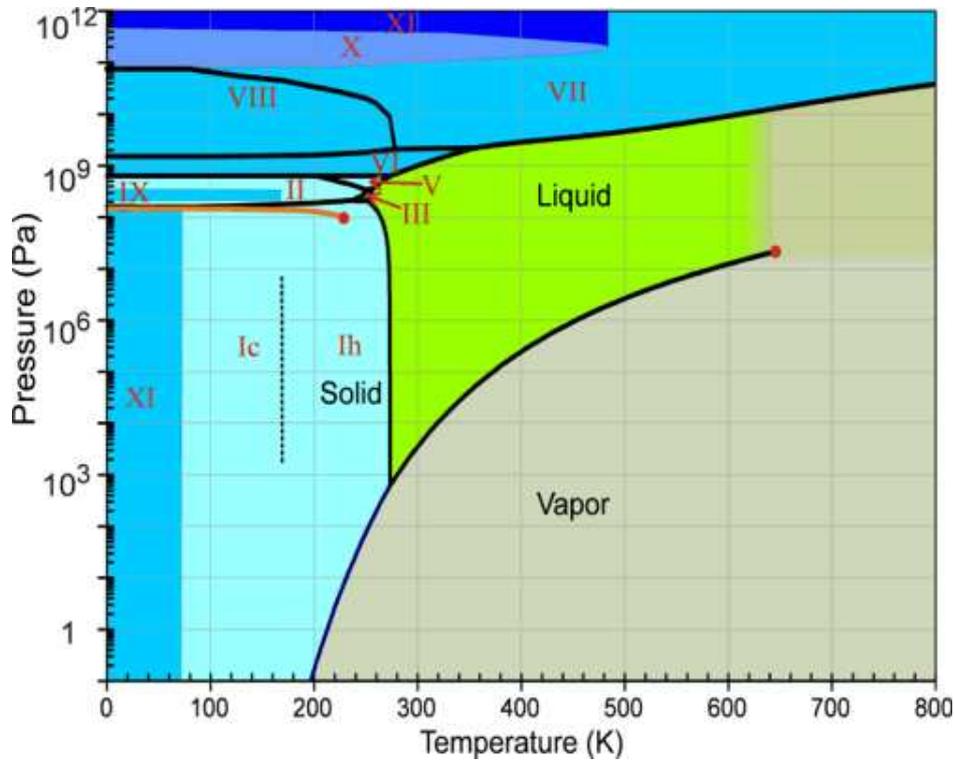


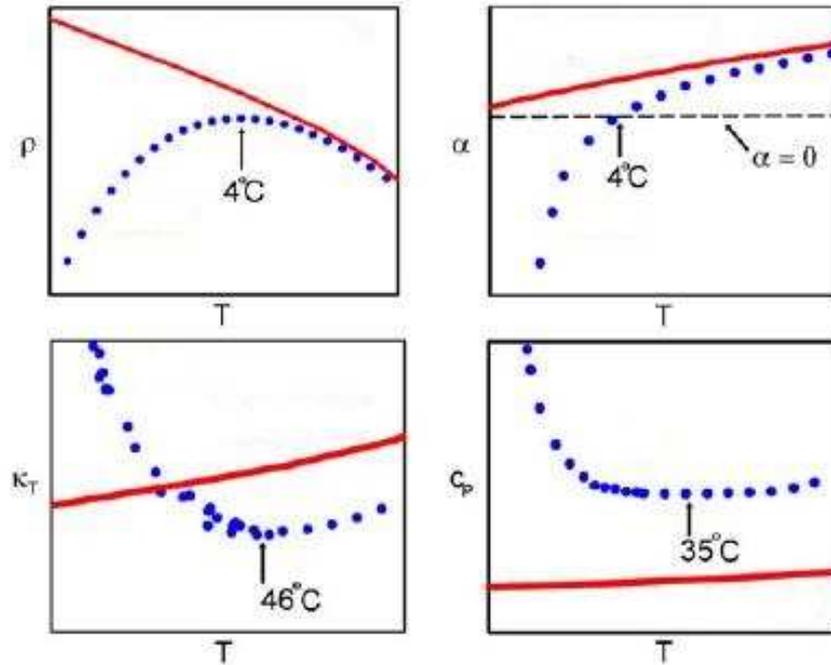
Fig. 1.4: Diagrama de fases da água no plano pressão vs. temperatura [1].

pela superfície, formando uma camada isolante que permite que a água continue líquida em pontos mais profundos). A temperatura na qual a densidade é máxima muda com a pressão, gerando uma linha no diagrama pressão vs. temperatura. Essa linha, chamada TMD, delimita a região de anomalia na densidade. A anomalia na densidade é devido à formação de pequenos aglomerados de moléculas à medida que a temperatura diminui. A competição entre diferentes estruturas, tais como as ilustradas na Fig.(1.3(a)), faz com que a densidade apresente uma maior flutuação no volume resultando em um comportamento anômalo.

A compressibilidade isotérmica é a função resposta do volume por partícula,  $\delta V = V - \langle V \rangle$  quando há uma variação na pressão do sistema,  $\delta P$ . Ela está relacionada à correlação nas flutuações em  $V$  através da relação

$$\langle (\delta V)^2 \rangle = V k_B T \kappa_T. \tag{1.1}$$

Em um líquido normal, a medida que a temperatura diminui, a compressibilidade isotérmica diminui. Isso porque para baixas temperaturas as flutuações no volume por partícula do fluido devem diminuir. A compressibilidade isotérmica da água apresenta um comportamento anômalo pois possui um valor duas vezes menor que o normal e a partir



**Fig. 1.5:** *Comportamento com a temperatura da densidade  $\rho$ , do coeficiente de expansão térmica  $\alpha$ , da compressibilidade isotérmica  $\kappa_T$  e do calor específico a pressão constante  $c_p$ , para água (pontos azuis) e líquidos sem anomalias (linha vermelha). Figura extraída de [2].*

de 46°C aumenta consideravelmente seu valor a medida que a temperatura diminui. Esse comportamento pode ser explicado pela formação de pequenos aglomerados de moléculas que se formam quando a temperatura diminui. Cada molécula desse aglomerado se arranja de maneira a formar quatro ligações de hidrogênio com as moléculas vizinhas, resultando em uma estrutura mais organizada e aberta, com um volume local maior que a média da rede, ou seja,  $\delta V > 0$ . Quanto menor a temperatura maior o tamanho e o número de aglomerados presentes na água. Por causa dessas estruturas a flutuação no volume por partícula  $\langle(\delta V)^2\rangle$  aumenta, resultando em um comportamento anômalo da compressibilidade isotérmica [3].

O calor específico é a função resposta da entropia por partícula,  $\delta S = S - \langle S \rangle$ , para uma variação de temperatura,  $\delta T$ . Ele está relacionado às flutuações da entropia  $S$  através da relação

$$\langle(\delta S)^2\rangle = Nk_Bc_p. \tag{1.2}$$

Em um líquido normal o calor específico diminui a medida que a temperatura diminui. Na água, além do calor específico assumir um valor maior que em os outros fluidos, a partir de 35°C aumenta com a diminuição da temperatura. Este comportamento anômalo

também pode ser explicado a partir da formação dos aglomerados de moléculas. Havendo a formação desses blocos de moléculas em estruturas mais abertas e organizadas, há uma mistura de aglomerados mais densos e outros menos densos, gerando uma entropia adicional de mistura. Neste sentido,  $\delta S$  é uma quantidade negativa que cresce em módulo a medida que a temperatura diminui e, conseqüentemente,  $\langle(\delta S)^2\rangle$  cresce para  $T < 35^\circ\text{C}$ . Como o sistema passa de uma forma à outra, isso acarreta mais flutuações na energia e um aumento no calor específico [3].

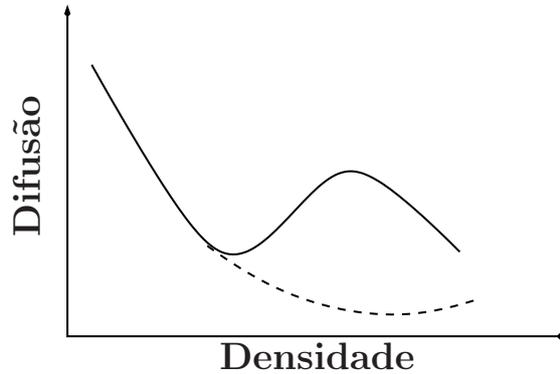
O coeficiente de expansão térmica mede a resposta  $\delta V$  do volume por partícula frente a uma variação de temperatura  $\delta T$ . Ele está relacionado à correlação das flutuações do volume  $V$  e da entropia  $S$ , através da relação

$$\langle(\delta V \delta S)\rangle = V k_B T \alpha. \quad (1.3)$$

O coeficiente de expansão térmica da água apresenta um valor cerca de três vezes menor quando comparado com outros líquidos e quando passa por  $4^\circ\text{C}$ , vindo de altas temperaturas, torna-se negativo. A explicação para este comportamento novamente está na formação dos aglomerados de moléculas a medida que a temperatura da água diminui. Os aglomerados de moléculas têm a propriedade de ter uma entropia local menor que média, ou seja,  $\delta S = S - \langle S \rangle < 0$ , e um volume local maior que o médio do sistema,  $\delta V = V - \langle V \rangle > 0$ . Quando juntamos a contribuição dessas duas propriedades  $\langle \delta V \delta S \rangle$ , o resultado macroscópico é uma função resposta menor quando comparada com outros líquidos, inclusive assumindo valores negativos ao passar os  $4^\circ\text{C}$  [3].

Além das anomalias termodinâmicas, a água também apresenta anomalia no coeficiente de difusão translacional confirmado tanto experimentalmente [4] quanto por simulações computacionais [5]. Em um fluido considerado normal, o coeficiente de difusão  $D$  aumenta a medida que a densidade do sistema diminui, o que é esperado visto que é mais fácil mover-se em um sistema pouco denso. No caso da água, o coeficiente de difusão translacional apresenta um máximo em um certo valor de densidade  $\rho_{D_{max}}(T)$  e, diminuindo a densidade do sistema, o coeficiente de difusão diminui até atingir um valor mínimo em  $\rho_{D_{min}}(T)$  para depois começar a subir novamente. Esses comportamentos estão ilustrados esquematicamente na Fig.(1.6) e o gráfico experimental na Fig.(1.7). Os pontos de máximo e mínimo na difusão, para diferentes pressões, definem uma região no diagrama de fases na qual a difusão é anômala.

O que leva a este comportamento anômalo entre  $\rho_{D_{max}}(T)$  e  $\rho_{D_{min}}(T)$ ? A medida que a densidade aumenta a partir de  $\rho_{D_{min}}$ , o número médio de vizinhos de cada molécula passa de 4 para 5 ou 6. A presença destas moléculas intersticiais que compartilham as ligações de hidrogênio, enfraquece as ligações por ponte de hidrogênio, tornando mais fácil o movimento difusivo das moléculas de água [6–9]. Às densidades de máximo e mínimo na difusão



**Fig. 1.6:** O coeficiente de difusão de líquidos normais (linha tracejada) aumenta monotonicamente com a diminuição da densidade enquanto que a difusão da água (linha sólida) apresenta um máximo em altas densidades e um mínimo em baixas densidades.

correspondem pressões de máximo e mínimo na difusividade  $P_{D_{max}}(T)$  e  $P_{D_{min}}(T)$  respectivamente. Na água a região de anomalia na difusão está na mesma porção do diagrama de fases de pressão *vs.* temperatura que a anomalia na densidade [4,7,9–15], conforme ilustrado na Fig.(1.8).

A competição de diferentes estruturas na água e de inúmeras anomalias em baixas temperaturas indica que algo interessante pode estar acontecendo na região metaestável super resfriada do diagrama de fases, ilustrada na Fig.(1.9). A região super resfriada do diagrama de fases é a região na qual a água encontra-se abaixo da sua temperatura de congelamento  $T_M$  porém continua em sua fase líquida, resultado de um processo de resfriamento muito rápido. No entanto, investigar essa região experimentalmente não é trivial. Em pressões ambientes, para temperaturas  $T < T_H = -38^\circ\text{C}$ , onde  $T_H$  é a temperatura de nucleação homogênea, a água metaestável entra na região de nucleação homogênea, conhecida como *terra de ninguém* e cristaliza. Para  $T_X = -123.15^\circ\text{C}$  uma fase super viscosa da água é observada. Esta água apresenta, para  $T < T_X$ , duas fases amorfas, uma de baixa densidade (LDA) e outra de alta densidade (HDA), com uma transição de primeira ordem entre elas [16]. A presença das duas fases amorfas e das inúmeras anomalias que a água apresenta levou à investigação sobre singularidades nas funções termodinâmicas na região da *terra de ninguém*.

Primeiramente, Angell [18] observou que analisando a compressibilidade em uma escala logarítmica, com  $\ln |T - 228|$  um comportamento tipo lei de potência surge. Uma série de experimentos foram realizados na fronteira de  $T_H$  na tentativa de compreender a natureza do comportamento tipo lei de potência [19–21] e sua conexão com as fases amorfas LDA e HDA [22]. Inspirados nos resultados experimentais, surgiram três hipóteses para tentar

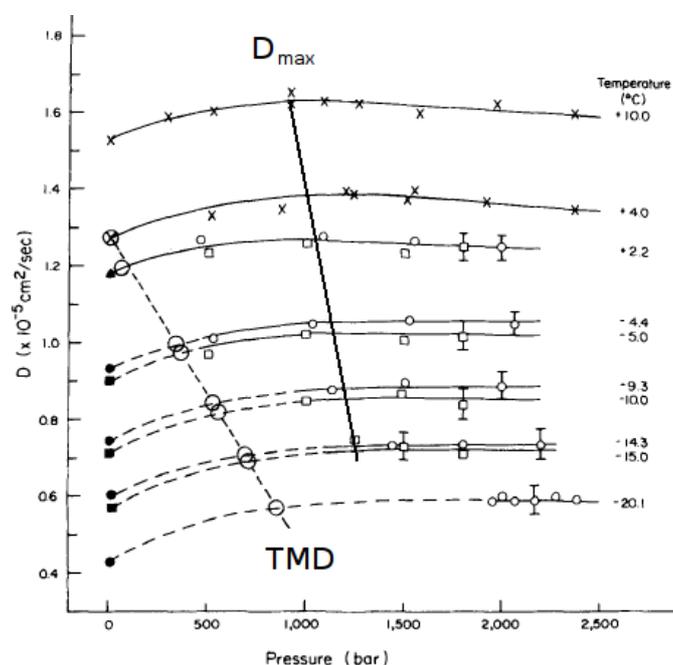


Fig. 1.7: O coeficiente de difusão da água medido experimentalmente apresenta um máximo em altas pressões próximo à região de máximo na densidade [4]. O gráfico mostra dados apenas para pressões positivas.

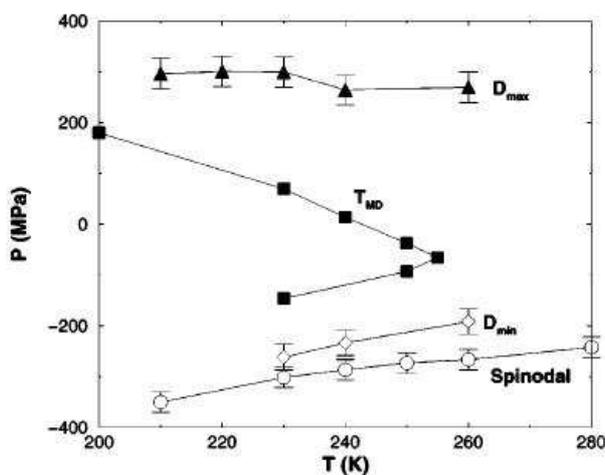
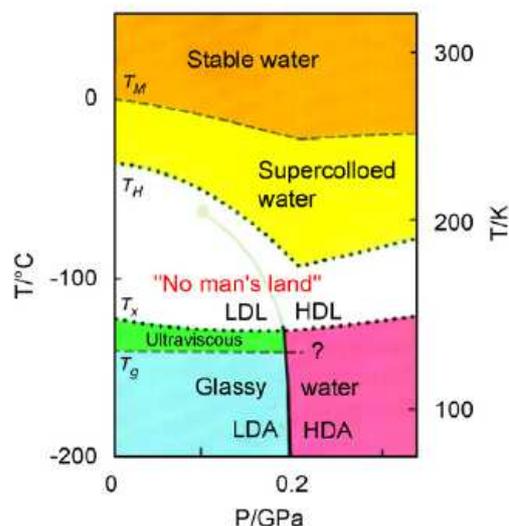


Fig. 1.8: As regiões de anomalia na densidade e difusão estão na mesma porção do diagrama de fases pressão vs. temperatura, conforme obtido através de simulações computacionais para o modelo SPC/E. A figura foi extraída de [5].

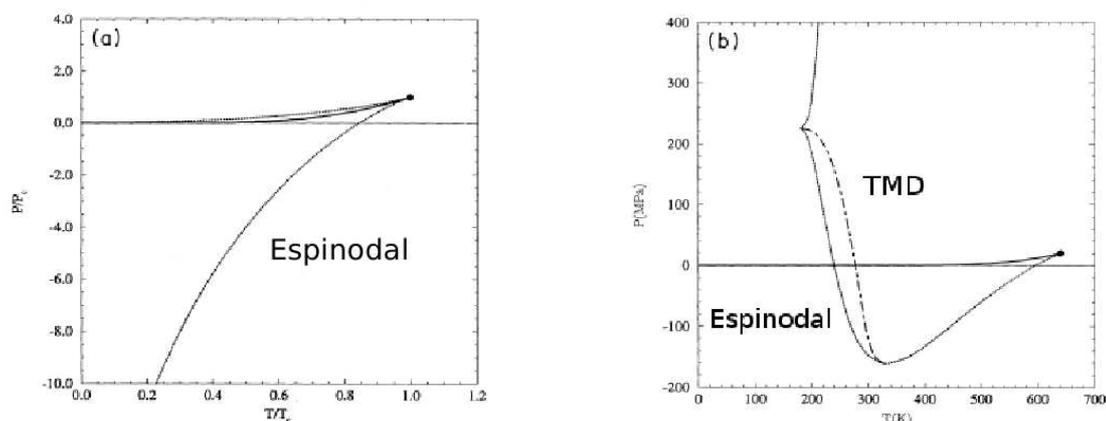


**Fig. 1.9:** Ampliação da região super resfriada do diagrama de fases da água [17].

explicar as anomalias e o comportamento tipo lei de potência das funções termodinâmicas:

- I Hipótese da espinodal reentrante: a pressão da linha espinodal diminui ao resfriar o fluido, torna-se negativa e, após passar por um mínimo, aumenta seu valor entrando na região de pressões positivas em temperaturas muito baixas na região do diagrama de fases. Esse comportamento levaria a uma linha de singularidades na região de pressão positiva e, conseqüentemente, o comportamento anômalo das funções termodinâmicas ao se resfriar o fluido na região anômala é devido à proximidade da espinodal reentrante [19, 21, 23]. O comportamento esquemático da espinodal está ilustrado na Fig.(1.10).
- II Hipótese do segundo ponto crítico: propõe um novo ponto crítico no final da linha de transição de primeira ordem que separa duas fases líquidas de diferentes densidades. O aumento anômalo do calor específico e da compressibilidade térmica são interpretadas em termos desse novo ponto crítico [16, 24–29]. A Fig.(1.11) mostra o diagrama de fases do modelo computacional ST2 no qual o ponto crítico no final da linha de coexistência entre duas fases líquidas se faz presente.
- III Cenário livre de singularidades: propõe que não há divergência nas funções termodinâmicas próximo da região anômala, as funções termodinâmicas crescem ao baixar a temperatura mas continuam finitas, atingindo um valor máximo [30–32]. A Fig.(1.12) mostra os resultados da compressibilidade isotérmica obtidos através de simulação computacional para um modelo tipo água no qual não há divergência em baixas tempera-

turas.



(a) Espinodal de líquidos sem anomalia.

(b) Espinodal da água segundo a Hipótese I.

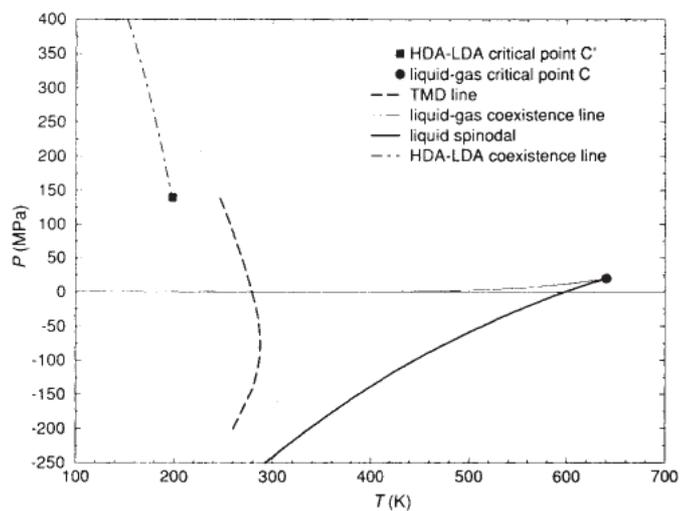
**Fig. 1.10:** Representação do comportamento da espinodal em líquidos sem anomalia e como seria na água segundo a Hipótese I [33].

Resultados de simulação mostraram que a espinodal não é reentrante [5], logo a primeira hipótese está descartada. A existência de um segundo ponto crítico entre essas duas fases, é consistente com os experimentos de Angell [18, 19, 21, 23] e Bellissent-Funel [22, 34] e com simulações computacionais [11, 24, 35]. O possível ponto crítico está ilustrado na Fig(1.9) por um ponto cinza dentro da *terra de ninguém* no final da linha de coexistência das duas fases líquidas de baixa densidade (LDL) e alta densidade (HDL).

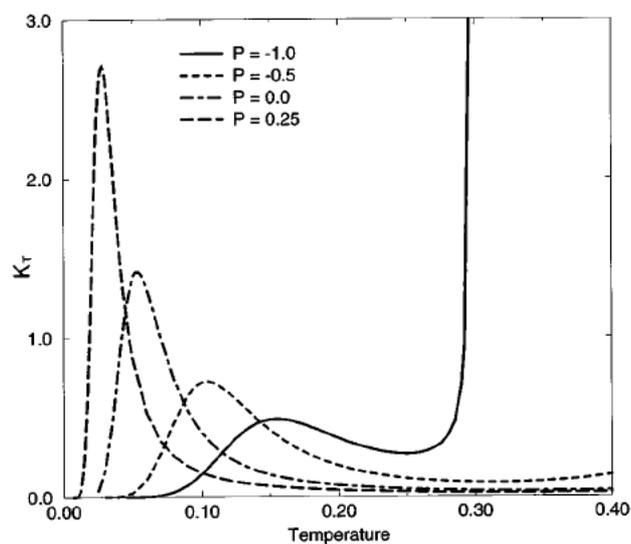
## 1.2 Classificação dos Líquidos Quanto ao Comportamento da Viscosidade

Uma grandeza muito calculada experimentalmente é a viscosidade. A viscosidade corresponde ao atrito interno do fluido devido, basicamente, as interações intermoleculares. Em geral, a viscosidade de um fluido é função da temperatura.

Na tentativa de encontrar um comportamento universal Angell [36] percebeu que analisando a dependência da viscosidade com a temperatura em uma escala  $\log(\eta)$  vs.  $T_g/T$  (conhecida como *escala Arrhenius*), onde  $T_g$  é a temperatura de transição vítrea, os líquidos apresentavam um certo padrão de comportamento, conforme ilustrado na Fig.(1.13) para diferentes líquidos. Os líquidos que se encontram sobre as curvas inferiores têm uma visco-



**Fig. 1.11:** Simulações para um modelo computacional de água mostram a existência de um ponto crítico no final da linha de coexistência entre duas fases líquidas [24].



**Fig. 1.12:** A compressibilidade isotérmica obtida através de simulações para um modelo computacional de água mostram não haver divergências em baixas temperaturas nas funções termodinâmicas [30].

vidade que varia mais rapidamente com a temperatura quando comparados com os líquidos que se encontram sobre as retas superiores.

As linhas retas são descritas pela equação Arrhenius

$$\eta = \eta_0 \exp \left[ \frac{E_a}{k_B T} \right] , \quad (1.4)$$

onde  $\eta_0$  é uma constante,  $E_a$  é a energia de ativação e  $k_B$  a constante de Boltzmann. Líquidos cuja viscosidade obedece a equação de Arrhenius são chamados *líquidos fortes* (do inglês “strong”). Exemplos de líquidos fortes são sílica ( $SiO_2$ ) e dióxido de germânio ( $GeO_2$ ).

As linhas curvas inferiores são descritas pela equação Vogel-Tammann-Fulcher (VFT)

$$\eta = \eta_0 \exp \left[ \frac{B}{(T - T_0)} \right] , \quad (1.5)$$

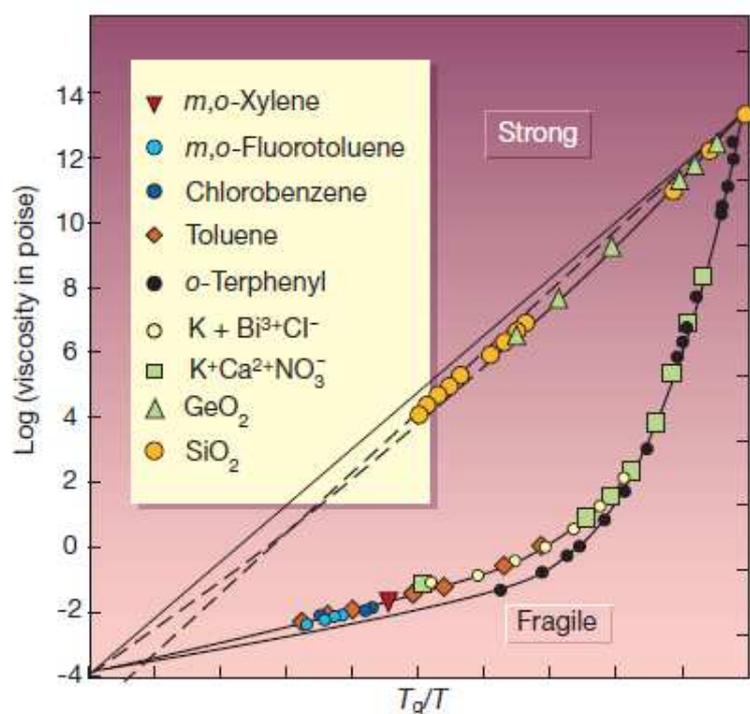
onde  $\eta_0$  e  $B$  são constantes que independem da temperatura e  $T_0$  é uma constante que varia de acordo com a temperatura de transição vítrea. Líquidos cuja viscosidade obedece a equação VFT são classificados como *frágeis* (do inglês “fragile”). Exemplos de líquidos frágeis são O-therphenyl ( $OTP$ ) e tolueno. Os termos forte e frágil são devido à estrutura remanescente a medida que a temperatura aumenta.

Líquidos fortes apresentam ligações direcionais e uma estrutura tetraédrica que persiste em temperaturas um pouco mais altas enquanto que líquidos frágeis não apresentam ligações direcionais e a estrutura se perde rapidamente com um pequeno aumento na temperatura.

A análise feita para a viscosidade é válida tanto para o coeficiente de difusão quanto para o tempo de relaxação dos líquidos.

Recentemente se descobriu, através de resultados experimentais [38] e de simulação [39], que o coeficiente de difusão translacional da água sofre uma transição dinâmica na região super resfriada do diagrama de fases. Essa região é inacessível experimentalmente por encontrar-se dentro da região cristalina, porém torna-se acessível quando a água é confinada em nanoporos [38, 40]. Neste caso a região instável torna-se metaestável. Essa transição dinâmica é caracterizada pela mudança entre o comportamento não-Arrhenius em altas temperaturas para um comportamento Arrhenius em baixas temperaturas, conforme ilustrado esquematicamente na Fig.(1.14) e conforme mostra os resultados experimentais na Fig.(1.15(a)). Resultados experimentais [38] em água confinada mostram um pico no calor específico em uma região de pressão e temperatura onde nenhuma transição dinâmica é esperada. Variando a pressão esse pico se repete para diferentes temperaturas definindo uma linha  $P_W(T)$  de máximos no calor específico, conforme ilustrado na Fig.(1.15(b)) por pontos azuis.

Devido à suposição da existência de um segundo ponto crítico para a água [24] os autores [38] sugerem que este máximo no calor específico é um prenúncio da divergência do segundo



**Fig. 1.13:** Dependência da viscosidade com a temperatura reduzida em uma escala Arrhenius para diferentes líquidos [37].

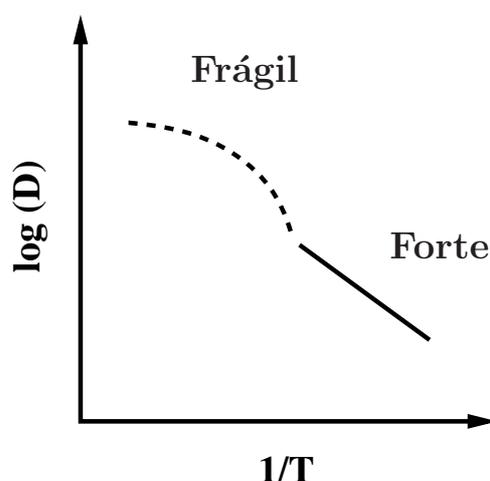
ponto crítico e denominam a linha  $P_W(T)$  como a linha de Widom. É razoável supor que perto de um ponto crítico o calor específico tenha um pico finito antes de divergir.

Em resumo, a hipótese do grupo de Stanley [35, 38, 39, 41] é que o fato de haver uma transição do tipo frágil-forte no coeficiente de difusão ao cruzar a linha  $T_L(p)$  a pressão constante em uma região onde existem anomalias termodinâmicas (ver TMD na Fig.(1.15(b))) implica em criticalidade.

### 1.3 Outros Líquidos Estruturados que Apresentam Anomalia

Comportamentos anômalos e transições dinâmicas não são exclusividade da água. Líquidos como o telúrio [42], enxofre [43, 44], sílica [45–48], silício [49] e fluoreto de berílio [50, 51] apresentam anomalia na densidade.

Em se tratando da anomalia na difusão resultados de simulação indicam que a sílica [47, 49] apresenta um máximo no coeficiente de difusão em altas pressões e diminui a medida que a pressão diminui. Resultados similares foram encontrados em simulações para o silício



**Fig. 1.14:** O coeficiente de difusão de líquidos normais (linha tracejada) aumenta monotonicamente com a diminuição da densidade enquanto que a difusão da água (linha sólida) apresenta um máximo em altas densidades e um mínimo em baixas densidades.

[52].

No silício, resultados de simulação mostram que o coeficiente de difusão sofre uma transição dinâmica quando o sistema cruza a linha de coexistência entre duas fases líquidas de diferentes densidades em  $T \approx 1060$  K [53]. A fase líquida de alta densidade se comporta como um líquido forte enquanto que a fase líquida de baixa densidade se comporta como um líquido frágil.

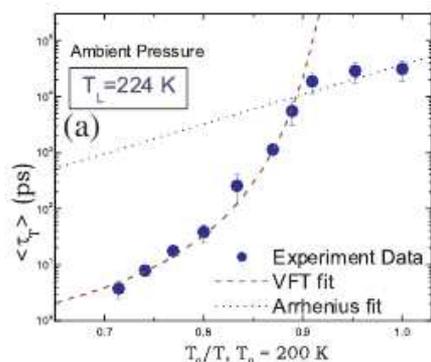
Na sílica o coeficiente de difusão, obtido através de simulação computacional, apresenta uma transição dinâmica na mesma região em que polimorfismo se faz presente [54, 55].

No fluoreto de berílio a análise do comportamento do coeficiente de difusão em função da temperatura obtido através de simulação computacional e dados experimentais mostra que sistema sofre uma transição do tipo frágil-forte [46, 50].

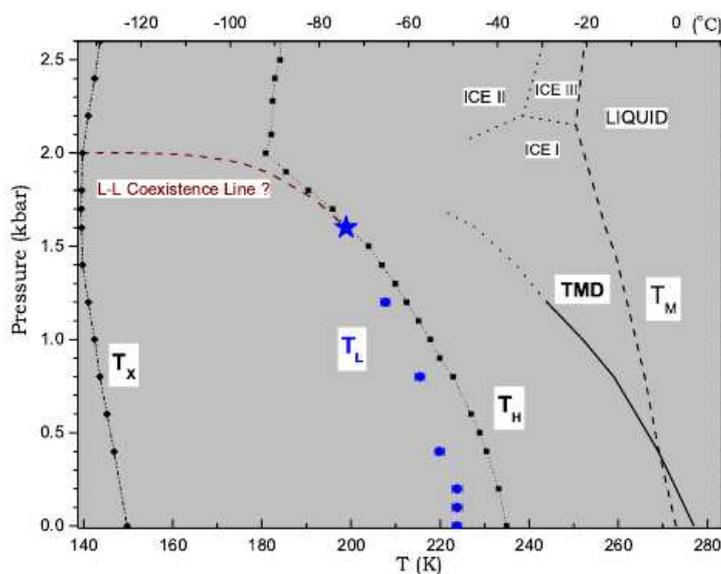
## 1.4 Modelos Computacionais

Para ajudar a entender a estrutura formada pelas moléculas de água, foram criados inúmeros modelos computacionais, tais como o SPC (simple point charge) [56], SPC/E (simple point charge / extended) [57, 58], o TIP5P (transferable intermolecular potential with 5 points) [59] e o ST2 (Stillinger model 2) [60], por exemplo. Todos esses modelos são fenomenológicos e representam a molécula de água através de uma estrutura rígida.

No modelo SPC a molécula de água possui três pontos onde a carga está concentrada:



(a) Tempo de relaxação em função da temperatura, obtido experimentalmente, apresenta uma transição em  $T=224\text{K}$ .



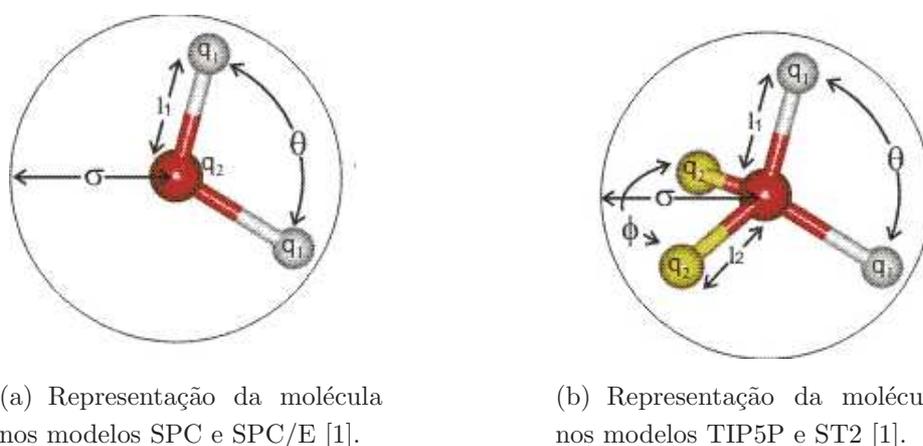
(b) Porção super resfriada do diagrama de fases da água obtido através de dados experimentais.  $T_M$  é a temperatura de solidificação,  $T_H$  a temperatura de nucleação homogênea,  $T_L$  a temperatura de transição dinâmica,  $T_X$  a temperatura de cristalização espontânea e TMD a linha de anomalia na densidade.

**Fig. 1.15:** Para diferentes pressões a água confinada apresenta uma temperatura onde a transição dinâmica ocorre, formando uma linha no diagrama  $P \times T$ . A linha onde ocorre a transição dinâmica seria a continuação da linha de coexistência entre duas fases líquidas e uma medida indireta do ponto crítico [38].

dois pontos com carga positiva representam os hidrogênios e um ponto com carga negativa representa o oxigênio. O modelo SPC/E é uma reparametrização do modelo SPC, onde o

valor da carga do oxigênio foi modificada. Nos modelos TIP5P e ST2 a molécula de água é representada por cinco pontos em uma geometria tetraédrica. Tais representação estão ilustradas na Fig.(1.16). Para uma melhor revisão consultar [1, 61].

Os modelos acima citados são úteis visto que, caso consigam prever as propriedades físicas da água, então a estrutura (ainda pouco conhecida) da água pode ser determinada. O SPC/E é capaz de reproduzir a maioria das propriedades da água, no entanto subestima as temperaturas nas quais elas ocorrem. Já o SPC superestima as temperaturas. Estes modelos são ainda muito complexos e não são úteis para determinar qual o mecanismo que leva a presença de anomalias. Para contornar esse problema modelos mais simples foram propostos.

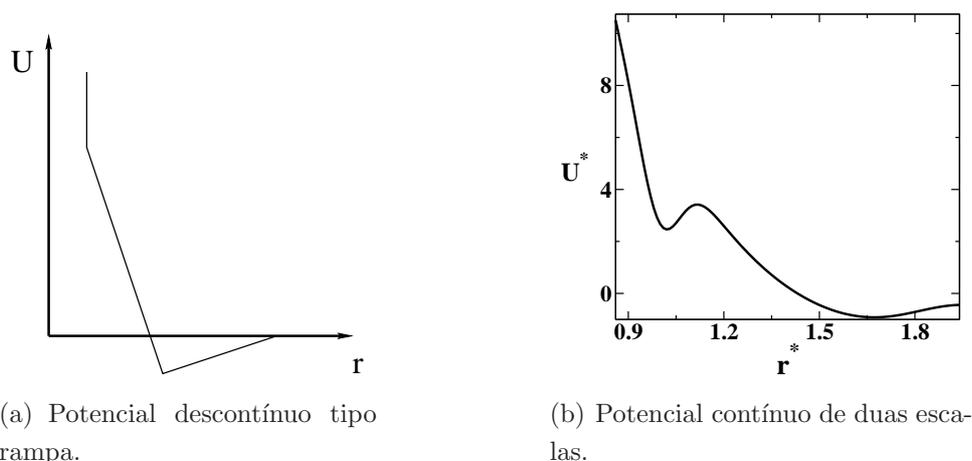


**Fig. 1.16:** Nos modelos SPC e SPC/E a molécula de água é representada por três pontos enquanto que nos modelos TIP5P e ST2 as moléculas de água são representadas através de cinco pontos.

Uma segunda família destes modelos físicos representa as moléculas como esferas que interagem através de um potencial efetivo, que pode ser contínuo ou descontínuo. Um dos primeiros modelos foi proposto por Hemmer e Stell [62–66] onde as partículas interagem através de um potencial tipo rampa repulsiva, conforme ilustrado na Fig.(1.17(a)). A simplificação dos modelos físicos possibilitou o entendimento de muitas propriedades da água visto que o custo computacional é menor nesses casos. A presença de duas distâncias repulsivas, ou seja, duas escalas de interação conforme ilustrado na Fig.(1.17(b)), foi amplamente explorada em modelos contínuos [14, 15, 67–79] e descontínuos [9, 12, 13, 30, 80–90]. Alguns desses modelos apresentam anomalia na densidade, um ponto crítico entre duas fases líquidas (quando o potencial apresenta uma parte atrativa), anomalia na difusão e anomalia estrutural e transições dinâmicas.

O que não fica ainda claro nestes modelos é qual o ingrediente mínimo para que um

sistema apresente anomalias na densidade, difusão e estrutural, visto que alguns deles apresentam tais anomalias e outros não. Recentemente o Grupo de Fluidos Complexos propôs que o ingrediente mínimo é que o potencial de interação entre partículas seja de duas escalas, onde a escala mais próxima tem maior energia. Esta hipótese foi testada em modelos contínuos [6, 7, 14, 15, 79, 88, 91–93] e na rede [9, 12, 81, 82, 87] e os resultados mostram que a competição entre duas escalas leva à anomalias. Nesta tese essa hipótese será testada através do estudo de três modelos simplificados.



**Fig. 1.17:** *Dois exemplos de potencial efetivo de interação entre partículas..*

Além disso, será analisada outra questão: estaria a região crítica, presente em sistemas com potencial de interação de duas escalas com parte atrativa, associada à transição dinâmica? Para responder a essa pergunta serão estudados três modelos de gás de rede com um potencial de interação de duas escalas.

O texto está organizado da seguinte forma: O Capítulo 2 trata do modelo de Gás de Rede Associativo (**GRA**) em duas dimensões. Neste capítulo é obtido o diagrama de fases do modelo e suas propriedades dinâmicas. A dinâmica do sistema é investigada sob a ótica das transições dinâmicas, e o coeficiente de difusão translacional é calculado em função da temperatura para diferentes potenciais químicos. O Capítulo 3 trata do modelo GRA em três dimensões. Neste capítulo é obtido o diagrama de fases do modelo e suas propriedades dinâmicas. A dinâmica é investigada sob as óticas da anomalia na difusão e das transições dinâmicas. Para investigar a anomalia na difusão se calculou o coeficiente de difusão em função da densidade para diferentes temperaturas enquanto que para investigar as transições dinâmicas o coeficiente de difusão foi calculado em função da temperatura para diferentes potenciais químicos. O Capítulo 4 trata do modelo Bell-Lavis em duas dimensões. Neste capítulo se obtém o diagrama de fases do modelo para dois parâmetros de interação e as propriedades dinâmicas de cada sistema. A dinâmica é investigada sob a ótica da anomalia

na difusão, onde seu coeficiente de difusão foi calculado em função da densidade, e sob a ótica das transições dinâmicas, onde o coeficiente de difusão foi calculado em função da temperatura. As conclusões são apresentadas no Capítulo 5.

## Capítulo 2

# Gás de Rede Associativo em Duas Dimensões

O Capítulo 2 apresenta o modelo Gás de Rede Associativo em duas dimensões e discute suas propriedades termodinâmicas e dinâmicas. O diagrama de fases no plano potencial químico vs. temperatura, obtido através de simulação Monte Carlo, mostra que o sistema apresenta duas fases líquidas, duas linhas críticas e anomalia na densidade. O comportamento dinâmico do sistema é obtido em regiões do diagrama de fases de potencial químico vs. temperatura onde as linhas críticas estão presentes para verificar se o sistema sofre uma transição frágil-forte no coeficiente de difusão translacional.

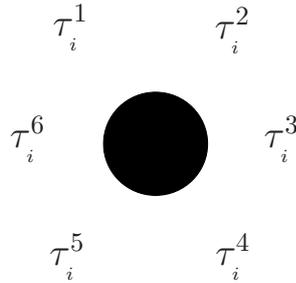
## 2.1 O Modelo

O modelo Gás de Rede Associativo em duas dimensões (**GRA 2D**) [83] consiste em uma rede triangular onde as partículas interagem através de um potencial efetivo de duas escalas. O primeiro termo do potencial representa a energia de interação de curto alcance e o segundo termo as interações entre partículas que estão ligadas. As partículas dispostas na rede são representadas por uma variável de ocupação que assume os valores  $\sigma_i = 0$  quando o sítio está vazio e  $\sigma_i = 1$  quando ocupado. Além disso, cada partícula tem seis braços,  $\tau_i^A$ , com  $A = 1, \dots, 6$ , que representam as interações de ligação entre partículas vizinhas. A partícula como descrita pode ser visualizada na Fig.(2.1). As variáveis de braço existem aos pares e assumem os valores  $\tau_i = -1$  quando os braços são receptores (representam os pares solitários de elétrons no oxigênio),  $\tau_i = 0$  quando os braços são inertes (não formam ligações de hidrogênio) e  $\tau_i = 1$  quando os braços são doadores (representam os dois átomos de hidrogênio). Os braços inertes são sempre diagonalmente opostos e como não há restrições na posição dos braços doadores e receptores, existem 18 estados configuracionais que uma partícula pode assumir. Os diferentes estados estão ilustrados na Fig.(2.2).

O Hamiltoniano que descreve o sistema é dado pela equação

$$\tilde{\mathcal{H}} = (-v + 2u) \sum_{\langle i,k \rangle} \sigma_i \sigma_k + u \sum_{\langle i,k \rangle} \sigma_i \sigma_k \sum_{A=1}^6 \sum_{B^*=1}^6 [(1 - \tau_i^A \tau_k^B) \tau_i^A \tau_k^B] , \quad (2.1)$$

onde  $-v$  é a energia de curto alcance,  $2u$  é a energia de ligação de hidrogênio entre duas partículas vizinhas, a soma  $\langle i, k \rangle$  é sobre um sítio central e seus seis primeiros vizinhos e a soma sobre  $B^*$  denota o braço  $\tau_k^B$  da partícula vizinha que aponta para o braço  $\tau_i^A$  da partícula central. Duas partículas vizinhas formam uma ligação de hidrogênio se um braço doador apontar para um braço receptor ou seja,  $\tau_i^A \tau_k^B = -1$ . Analisando a Eq.(2.1) vê-se que duas partículas vizinhas ligantes contribuem com uma energia por partícula  $e = E/\mathcal{N} = -v$ , onde  $\mathcal{N}$  é o número de partículas, diminuindo a energia global do sistema, enquanto que duas partículas vizinhas não ligantes aumentam a energia do sistema em  $e = -v + 2u$  (com  $u$  e  $v$  positivos). Como o número máximo de ligações que uma partícula pode fazer é 4, não é possível formar ligações com todos os seus vizinhos. Neste caso, se uma partícula tem os seis sítios vizinhos ocupados, o sistema tem sua energia aumentada. Conseqüentemente o sistema sofre com o dilema entre encher os sítios, ser penalizado energeticamente e diminuir a distância média entre as partículas (Ver Fig.(2.3(a))) e ter todas as partículas formando diferentes ligações de hidrogênio, ter uma energia média mais baixa e ter uma maior distância média entre partículas (Ver Fig.(2.3(b))). O potencial efetivo para o sistema está ilustrado na Fig.(2.4).



**Fig. 2.1:** Representação da partícula com seis braços  $\tau_i^A$ , com  $A = 1, \dots, 6$ .

Obviamente este modelo não representa todas as características da água mas introduz dois ingredientes que estão presentes na água e que se acredita ser fundamental para a presença das anomalias: uma interação entre partículas com duas escalas e uma energia que favorece a escala mais distante.

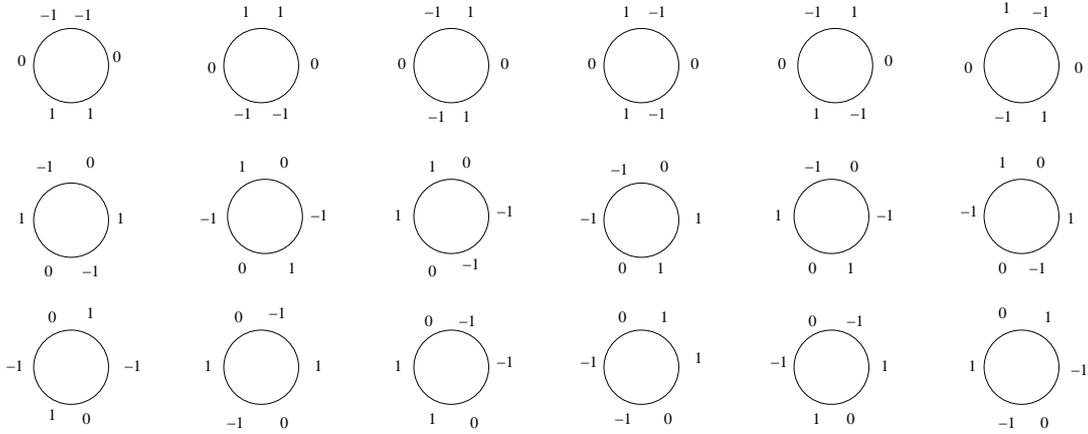


Fig. 2.2: Dezoito estados de braço acessíveis a cada molécula.

## 2.2 Diagrama de Fases

### 2.2.1 Estado Fundamental

O diagrama de fases do modelos será obtido no ensemble Grande Canônico. Neste ensemble o grande potencial é definido como

$$\Phi(T) = E - TS - \mu\mathcal{N} \quad , \quad (2.2)$$

onde  $E$  é a energia do sistema,  $T$  a temperatura,  $S$  a entropia,  $\mu$  o potencial químico e  $N$  o número de partículas. Para temperatura zero o grande potencial assume a forma

$$\Phi(T = 0) = \langle \tilde{\mathcal{H}} \rangle - \mu\mathcal{N} \quad . \quad (2.3)$$

Para diferentes potenciais químicos o sistema se ordena procurando minimizar o valor do grande potencial  $\Phi$ . Para que isso ocorra, as partículas procuram formar as quatro ligações que lhe são permitidas. A competição entre as forças atrativas e o potencial tipo caroço duro atenuado permite a formação de duas estruturas na rede: uma mais compacta (mais densa) e outra mais aberta (menos densa). Além disso, para baixos potenciais químicos o sistema apresenta uma fase gasosa. As fases do sistema são:

- **Líquido de alta densidade (LAD)** : ocorre em altos potenciais químicos. Nesta fase toda a rede está cheia e cada sítio forma quatro ligações de hidrogênio. A energia por sítio dessa fase é  $e_{LAD} = \frac{E_{LAD}}{\mathcal{V}} = -3v + 2u$  e o grande potencial por sítio  $\phi_{LAD} = \frac{\Phi_{LAD}}{\mathcal{V}} = -3v + 2u - \mu$ , onde  $\mathcal{V} = L^2$  é o volume do sistema. A fase **LAD** pode ser visualizada na Fig.(2.3(a)).

- **Líquido de baixa densidade (LBD)** : ocorre em potenciais químicos intermediários. Nesta fase  $\frac{3}{4}$  da rede está ocupada e cada partícula forma quatro ligações de hidrogênio. O sistema se arranja de maneira que os braços inertes apontem para os sítios vazios. A energia por partícula dessa fase é  $e_{LBD} = -\frac{3}{2}v$  e o grande potencial por sítio  $\phi_{LBD} = -\frac{3}{2}v - \frac{3}{4}\mu$ . A fase **LBD** pode ser visualizada na Fig.(2.3(b)).
- **Gás (GAS)**: Ocorre em baixos potenciais químicos. A rede encontra-se vazia com energia por sítio  $e_{GAS} = 0$  e grande potencial por partícula  $\phi_{GAS} = 0$ .

O potencial químico de coexistência de fases é obtido através da análise do grande potencial Eq.(2.3). Para que o sistema vá da fase **LAD** para a fase **LBD** a relação  $\phi_{LAD} < \phi_{LBD}$  deve ser satisfeita, ou seja

$$\mu < -6v + 8u . \quad (2.4)$$

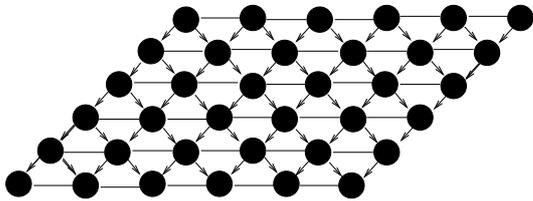
O potencial químico de transição é  $\mu_c = -6v + 8u$ . Para que o sistema vá da fase **LBD** para a fase gasosa, a relação  $\phi_{LBD} < \phi_{GAS}$  deve ser satisfeita, ou seja

$$\mu < -2v . \quad (2.5)$$

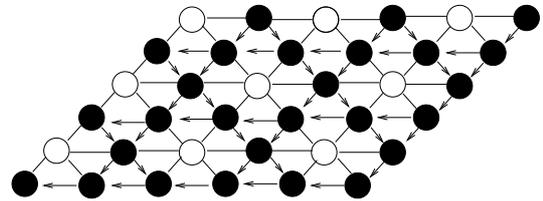
A transição de fases ocorre em  $\mu_c = -2v$ . A Tab.(4.1) ilustra o limite de estabilidade de cada fase no estado fundamental.

	<b>GAS</b>	<b>LBD</b>	<b>LAD</b>
$\mu$	$-\infty < \mu < -2v$	$-2v < \mu < -6v + 8u$	$-6v + 8u < \mu < +\infty$

**Tab. 2.1:** Intervalo de estabilidade de cada fase no estado fundamental.

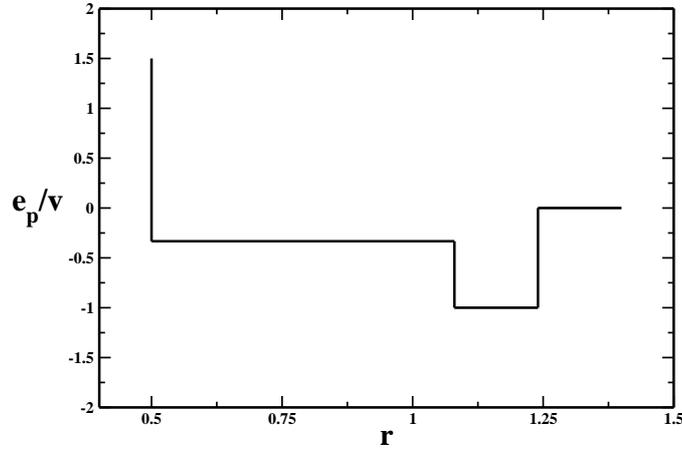


(a) Fase líquida de alta densidade. Todos os sítios estão ocupados e formam as quatro ligações de hidrogênio, porém são punidos energeticamente terem dois vizinhos sem ligação.



(b) Fase líquida de baixa densidade. Todas as partículas formam as quatro ligações e os braços inertes apontam para sítios vazios, sem punição energética.

**Fig. 2.3:** As duas fases ordenadas do estado fundamental.



**Fig. 2.4:** Representação esquemática da energia potencial por partícula em função da distância entre partículas para  $u/v = 1$ . A energia por partícula da fase **LBD** é  $e = -\frac{3}{2}v$  e da fase **LAD**  $e = -3v + 2u$ .

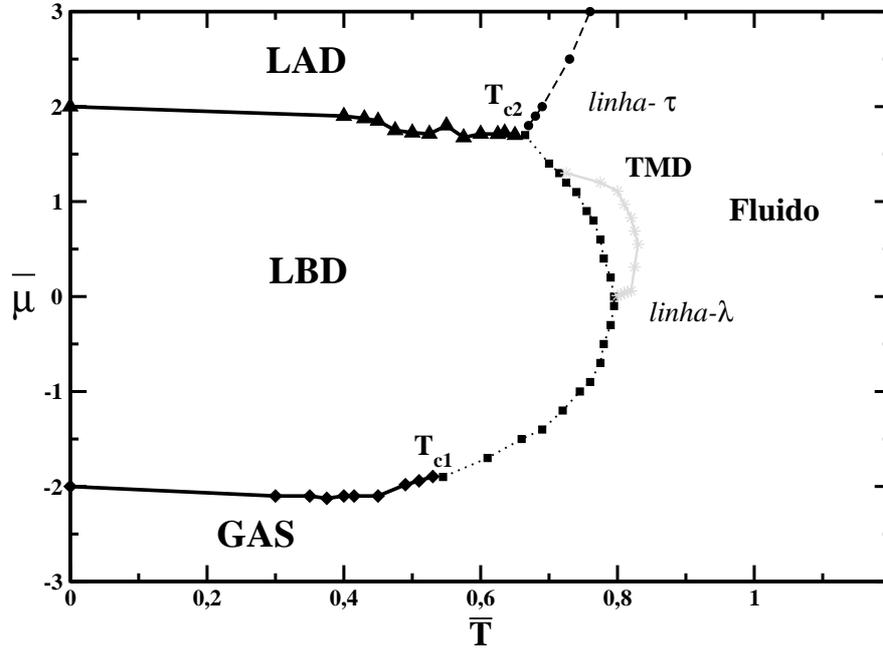
### 2.2.2 Simulações para $T > 0$

O diagrama de fases para temperatura finita foi obtido através de simulação Monte Carlo, para um sistema com  $\mathcal{V} = L^2 = 900$  sítios e parâmetros  $\frac{u}{v} = 1$ , utilizando o Algoritmo de Metrópolis. As variáveis utilizadas, pressão ( $\bar{p}$ ), temperatura ( $\bar{T}$ ) e potencial químico ( $\bar{\mu}$ ) são adimensionais, dadas por

$$\begin{aligned}\bar{p} &= \frac{p}{v} \\ \bar{\mu} &= \frac{\mu}{v} \\ \bar{T} &= \frac{k_B T}{v}.\end{aligned}\tag{2.6}$$

O diagrama de fases potencial químico *vs.* temperatura pode ser visualizado na Fig.(2.5). Em baixos potenciais químicos e baixas temperaturas o sistema encontra-se na fase gasosa. A medida que o potencial químico aumenta a temperatura fixa, o sistema sofre uma transição para a fase **LBD**. As fases **GAS** e **LBD** coexistem através de uma linha de primeira ordem em  $\bar{\mu} = \bar{\mu}_{\text{GAS-LBD}}(\bar{T})$ . Aumentando o potencial químico ainda mais, mantendo a temperatura fixa, o sistema sofre uma nova transição para a fase **LAD**, que coexiste com a fase **LBD** através de uma linha de primeira ordem em  $\bar{\mu} = \bar{\mu}_{\text{LBD-LAD}}(\bar{T})$ . A região de anomalia na densidade está ilustrada por uma linha sólida cinza e por estrelas.

Para investigar outras propriedades do diagrama de fases do sistema foi calculado o calor



**Fig. 2.5:** Diagrama de fases  $\bar{\mu}$  vs.  $\bar{T}$ . As linhas de coexistência entre as fases **GAS-LBD** (diamantes) e **LBD-LAD** (triângulos) terminam em pontos tricríticos ( $T_{c1}$  e  $T_{c2}$ , respectivamente) e são unidas pela linha- $\lambda$  (quadrados) que separa a fase fluida de alta temperatura da fase ordenada. Do ponto tricrítico **LBD-LAD** emerge a linha- $\tau$  (círculos). A linha sólida cinza e estrelas ilustram a região de anomalia na densidade.

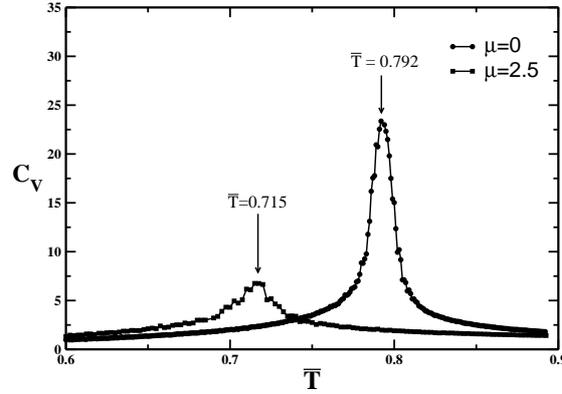
específico a volume e potencial químico constantes, através da equação

$$\frac{c_V}{\mathcal{V}} = c_V = \frac{1}{\mathcal{V}\bar{T}^2} \left( \langle \delta \mathcal{H}^2 \rangle_{\bar{\mu}\bar{V}\bar{T}} - \frac{\langle \delta \mathcal{H} \delta \mathcal{N} \rangle_{\bar{\mu}\bar{V}\bar{T}}^2}{\langle \delta \mathcal{N}^2 \rangle_{\bar{\mu}\bar{V}\bar{T}}} \right), \quad (2.7)$$

onde  $\mathcal{N}$  é o número de partículas,  $\mathcal{H}$  é o Hamiltoniano do sistema e  $\mathcal{V}$  o volume.

A Fig.(2.6) mostra  $c_V$  em função de  $\bar{T}$ , para os potenciais químicos  $\bar{\mu} = 0$  e  $\bar{\mu} = 2.5$ . Em  $\bar{\mu} = 0$  o calor específico apresenta um pico em  $\bar{T}_\lambda \simeq 0.79$ , sugerindo a presença de criticalidade. Esse comportamento se repete para outros potenciais químicos entre as duas linhas de coexistência, e pode indicar a presença de uma linha crítica, a qual recebeu o nome de linha- $\lambda$ , ilustrada no diagrama de fases por uma linha pontilhada e com diamantes. Em  $\bar{\mu} = 2.5$  o calor específico apresenta um pico em  $\bar{T}_\tau \simeq 0.71$ . Esse comportamento se repete para potenciais químicos acima da linha de coexistência **LBD-LAD**, e a linha de máximos em  $c_V$  foi chamada de linha- $\tau$ . Esta linha está ilustrada no diagrama de fases por uma linha tracejada e por círculos.

Para investigar a natureza de cada uma das linhas  $c_V$  foi calculado para diferentes



**Fig. 2.6:** Calor específico a volume constante em função da temperatura reduzida para os potenciais químicos  $\bar{\mu} = 0$  e  $\bar{\mu} = 2.5$ .

tamanhos de rede. Na região da linha- $\lambda$  os tamanhos de rede utilizados foram  $L = 20, 30, 40, 50, 80$ , conforme ilustrado na Fig.(2.7(a)). A figura mostra que a medida que o tamanho da rede aumenta o pulo do calor específico também aumenta. Na região da linha- $\tau$  o calor específico foi calculado para os tamanhos de rede  $L = 10, 20, 30, 40, 50, 100$ . O resultado, mostrado na Fig.(2.7(b)), mostra um aumento na altura do pico de  $c_v$ , porém este aumento é menos significativo do que o caso da linha- $\lambda$ . O aumento da altura do pico do calor específico com o aumento do tamanho da rede é um indício de criticalidade. A criticalidade só é confirmada se o mesmo escalar com  $L^{\alpha/\nu}$ , onde o expoente corresponde a classe de universalidade da linha analisada. Como não há informações sobre qual o tipo de criticalidade das linhas  $\lambda$  e  $\tau$  (se elas forem críticas) o critério do calor específico serve apenas como indicativo mas não confirma a criticalidade das linhas  $\lambda$  e  $\tau$ .

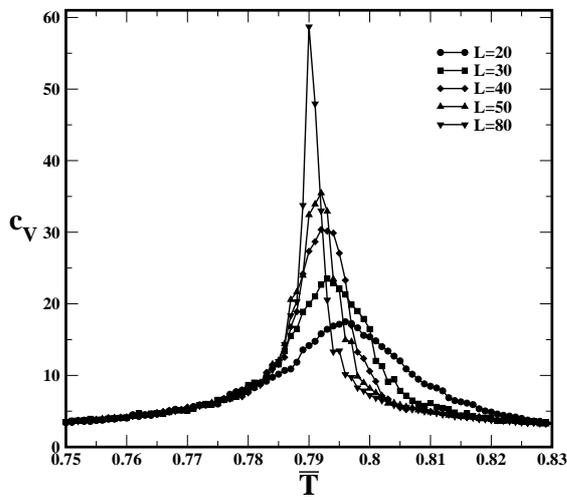
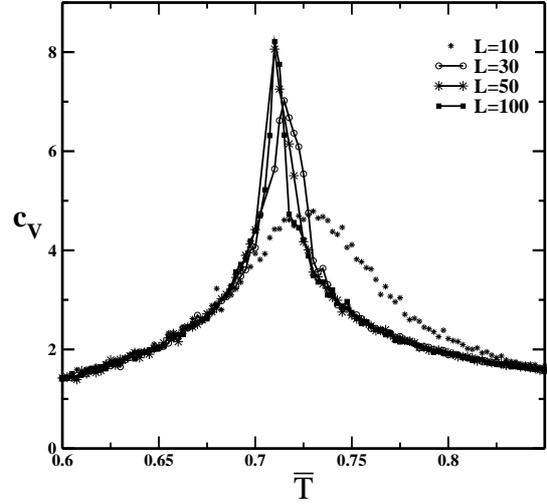
Como a análise da divergência do pico no calor específico para diferentes tamanhos de rede não foi conclusiva, a criticalidade das linhas  $\lambda$  e  $\tau$  foi também investigada através do cálculo do cumulante de energia dado por

$$V_L = 1 - \frac{\langle (\mathcal{H} - \langle \mathcal{H} \rangle)^4 \rangle}{3 \langle (\mathcal{H} - \langle \mathcal{H} \rangle)^2 \rangle^2}, \quad (2.8)$$

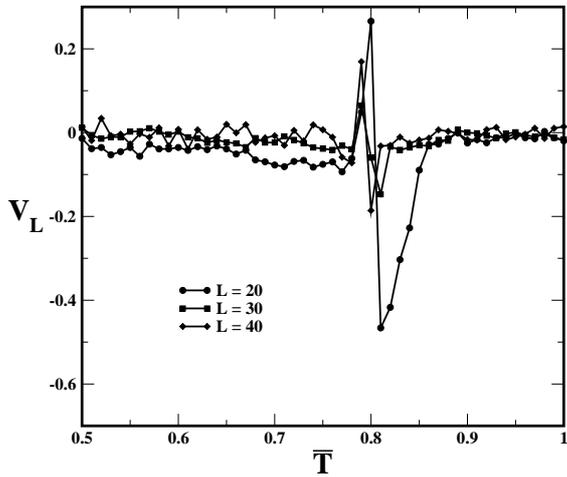
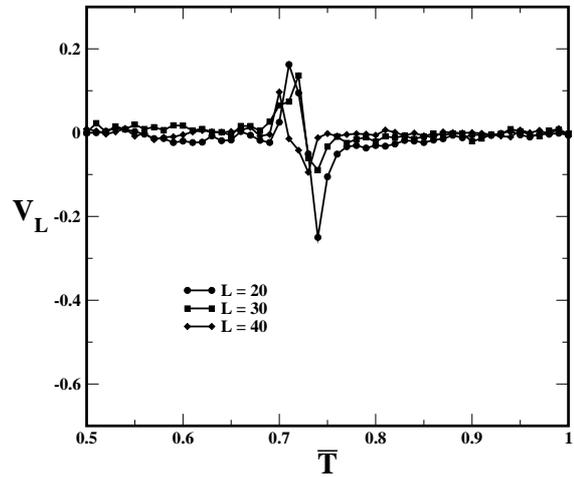
conforme definido em [94].

A Fig.(2.8) mostra o cumulante de energia em função da temperatura reduzida para  $L=20,30,40$  e  $\bar{\mu} = 0$  e  $\bar{\mu} = 2.5$ . A análise do cumulante mostra que ao cruzar as linhas  $\lambda$  e  $\tau$  o mesmo apresenta uma flutuação que diminui com o aumento do tamanho da rede. Esse comportamento é uma assinatura de criticalidade das linhas.

O uso do cumulante de energia e da análise do calor específico para diferentes tamanhos de rede deixa claro que as duas linhas encontradas são críticas porém, qual a natureza dessa criticalidade? Para responder essa pergunta a rede foi dividida em quatro subredes


 (a)  $c_V$  vs.  $\bar{T}$  para  $\bar{\mu} = 0$ .

 (b)  $c_V$  vs.  $\bar{T}$  para  $\bar{\mu} = 2.5$ .

**Fig. 2.7:** Calor específico a volume constante em função da temperatura reduzida para diferentes tamanhos de rede e potenciais químicos  $\bar{\mu} = 0$  e  $\bar{\mu} = 2.5$ . Na região da linha- $\lambda$  o aumento no tamanho da rede faz com que o pico em  $c_V$  aumente significativamente, enquanto que na região da linha- $\tau$  o aumento do tamanho da rede não influencia o pico em  $c_V$ .

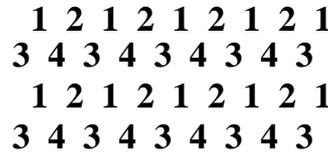

 (a)  $V_L$  vs.  $\bar{T}$  para  $\bar{\mu} = 0$ , na região da linha- $\lambda$ .

 (b)  $V_L$  vs.  $\bar{T}$  para  $\bar{\mu} = 2.5$ , na região da linha- $\tau$ .

**Fig. 2.8:** O comportamento do cumulante de energia em função da temperatura reduzida para diferentes tamanhos de rede mostra que o mínimo diminui com o aumento do tamanho da rede. Esse comportamento caracteriza ambas linhas como críticas.

(Fig.(2.9)) e a densidade de partículas,  $\rho = \mathcal{N}/\mathcal{V}$ , e o número de ligações de hidrogênio

por partícula,  $\rho_{HB} = \sum \tau_i \tau_k / \mathcal{N}$ , foram calculadas em função da temperatura reduzida. A Fig.(2.10) mostra esses resultados para a região da linha- $\lambda$ , em  $\bar{\mu} = 0$  e para a região da linha- $\tau$ , em  $\bar{\mu} = 2.5$ .

Para a linha- $\lambda$  tanto a densidade de partículas quanto a densidade de ligações de hidrogênio sofrem uma transição ao cruzar a linha- $\lambda$ , onde uma subrede se esvazia enquanto que as outras três se ocupam e se organizam aumentando o número de ligações de hidrogênio. Para a linha- $\tau$  tanto a densidade de partículas quanto a densidade de ligações de hidrogênio evoluem de maneira suave ao cruzar a linha- $\tau$ . Isto ocorre pois ao encher o sistema o faz usando diversos estados que satisfaçam o número máximo de pontes. Nenhuma subrede se ordena mais rapidamente que outra.



**Fig. 2.9:** Esquema mostrando a divisão da rede triangular em quatro subredes.

A partir desses resultados, foram pensados dois parâmetros de ordem para caracterizar melhor o caráter de cada linha crítica. Para a linha- $\lambda$  o parâmetro de ordem é dado por

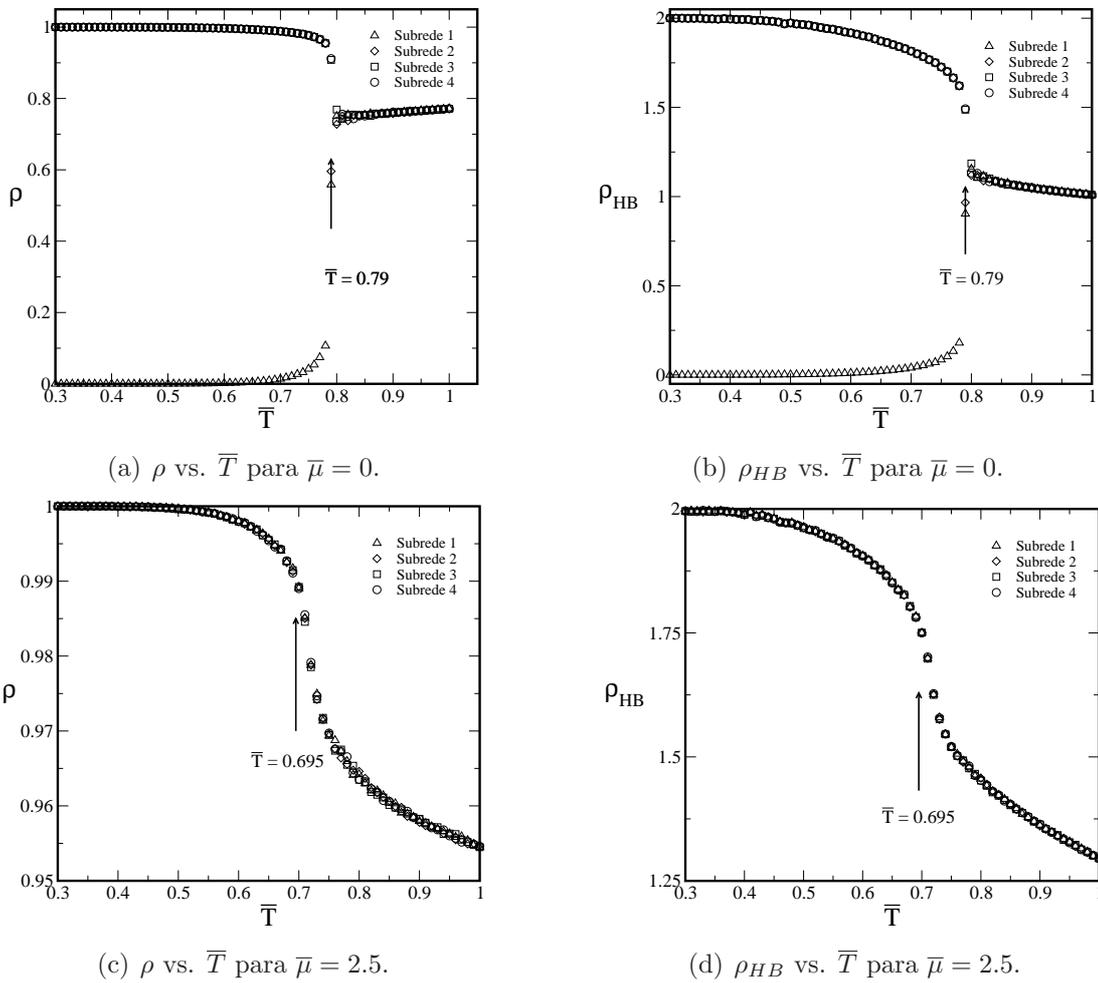
$$\theta_\lambda = 1 - \frac{\rho_1}{\rho}, \quad (2.9)$$

onde  $\rho_1$  é a densidade da subrede que se esvazia ao cruzar a linha- $\lambda$  e  $\rho$  é a densidade global do sistema. Para a linha- $\tau$  o parâmetro de ordem é dado por

$$\theta_\tau = \frac{3}{2} \left( \frac{n_0}{\rho} - \frac{1}{3} \right), \quad (2.10)$$

onde  $n_0$  é o número de sítios com braços inertes na direção  $\hat{k}_i$ , com  $i = 1, 2, 3$ , conforme ilustrado na Fig.(2.11), e  $\rho$  é a densidade global do sistema.

O resultado está ilustrado na Fig.(2.12) para os dois parâmetros de ordem. O comportamento de  $\theta_\lambda$ , ilustrado na Fig.(2.12(a)) para  $\bar{\mu} = 0$ , confirma o caráter de ordenamento por subrede da fase **LDL**, já explorado na Fig.(2.10(a)). Nesse sentido a transição que o sistema sofre ao cruzar a linha- $\lambda$  lembra uma transição ordem-desordem, onde as partículas se ordenam espacialmente (esvaziando uma determinada subrede) e orientacionalmente (maximizando o número de ligações de hidrogênio). O comportamento de  $\theta_\tau$ , ilustrado na Fig.(2.12(b)) para  $\bar{\mu} = 2.5$ , mostra que ao cruzar a linha- $\tau$  as partículas tendem a se alinhar na mesma direção de braços inertes, caracterizando a transição que ocorre quando o sistema cruza a referida linha como uma transição ordem-desordem com respeito a orientação dos braços inertes das partículas.



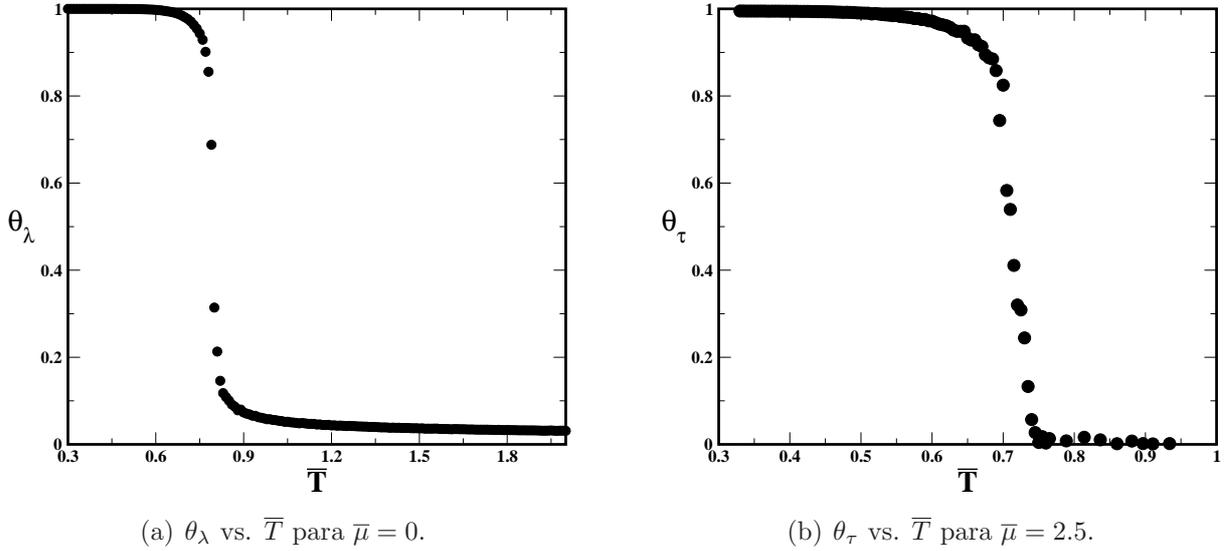
**Fig. 2.10:** A densidade de partículas e de ligações de hidrogênio das quatro subredes sofre um aumento abrupto ao cruzar a linha- $\lambda$ , enquanto que ao cruzar a linha- $\tau$  as mesmas grandezas evoluem de maneira suave.



**Fig. 2.11:** Esquema mostrando as três direções que os braços inertes podem assumir.

### 2.3 Propriedades Dinâmicas

As propriedades dinâmicas do modelo foram obtidas através da análise do comporta-



**Fig. 2.12:** *Parâmetros de ordem para as linhas críticas  $\lambda$  e  $\tau$ .*

mento do coeficiente de difusão translacional, calculado através da inclinação da curva do deslocamento quadrático médio em função do tempo em passos de Monte Carlo. O método para obter o coeficiente de difusão é como segue. Com o sistema em equilíbrio (com  $\mathcal{N}$ ,  $\bar{\mu}$  e  $\bar{T}$  fixos) uma partícula é escolhida ao acaso e pode mover-se para um sítio vizinho caso o mesmo esteja vazio. Estando o sítio vizinho vazio, é calculada a diferença de energia entre o estado original e o estado final modificado. Se a diferença de energia  $\Delta E < 0$ , o movimento é aceito. Caso contrário o movimento é aceito com uma probabilidade proporcional ao peso de Boltzmann  $e^{-\Delta E/\bar{T}}$ . Se a direção de movimento apontar para um sítio ocupado uma nova partícula é escolhida e o procedimento anterior é repetido. A cada passo Monte Carlo (que é definido como o tempo no qual todos os sítios ocupados tentam um movimento para um sítio vizinho) o deslocamento das partículas é guardado e com isso se obtém uma curva do deslocamento quadrático médio em função do tempo em passos de Monte Carlo (MC). Finalmente, o coeficiente de difusão é obtido a partir da relação

$$\bar{D} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle \Delta \bar{r}^2(\bar{t}) \rangle}{4\bar{t}} \quad (2.11)$$

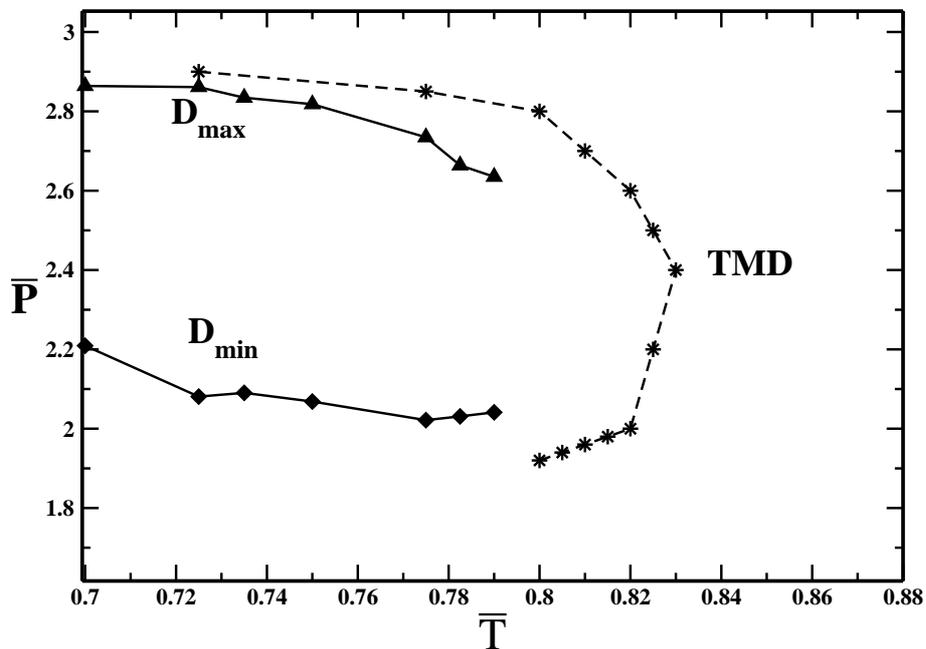
onde  $\bar{r} = r/a$  é a distância entre dois sítios vizinhos.

### 2.3.1 Anomalia na Difusão

Líquidos normais apresentam uma difusão que aumenta monotonicamente com a diminuição da densidade, visto que é mais fácil mover-se em um sistema menos denso. No entanto, líquidos estruturados, tais como a água [2, 95], a sílica [47, 49], o silício [49] e o

$BeF_2$  [50, 51], apresentam uma difusão que aumenta com a diminuição da densidade até atingir um máximo em  $\rho_{D_{max}}$  e então começa a diminuir com a diminuição da densidade, até atingir um mínimo em  $\rho_{D_{min}}$ . Para densidade menores de  $\rho_{D_{min}}$  a difusão volta a se comportar como o esperado, aumentando monotonicamente com a diminuição da densidade.

O estudo do comportamento do coeficiente de difusão com a densidade realizado anteriormente [9] mostrou que o sistema apresenta uma difusão anômala em uma região do diagrama de fases. Assim como na água [6] a anomalia na difusão está relacionada com a anomalia na densidade, conforme pode ser visualizado na Fig.(2.13).



**Fig. 2.13:** Porção do diagrama de fases pressão vs. temperatura que mostra a região de anomalia na densidade englobando a região de anomalia na difusão [9].

### 2.3.2 Transições Dinâmicas

No intuito de investigar as transições dinâmicas que o sistema possa vir a apresentar, foi calculado o coeficiente de difusão adimensional através da técnica descrita acima para valores fixos de potencial químico. Dessa maneira o coeficiente de difusão foi calculado antes e depois das linhas  $\lambda$  e  $\tau$ . A Fig.(2.14) mostra o coeficiente de difusão  $\bar{D}$  em função da temperatura reduzida para potenciais químicos  $\bar{\mu} = 0, 0.5$ , onde o sistema cruza a linha- $\lambda$ . Os gráficos estão na escala  $\log y$  por  $1/x$ , chamada escala Arrhenius e as curvas foram ajustadas através das seguintes equações:

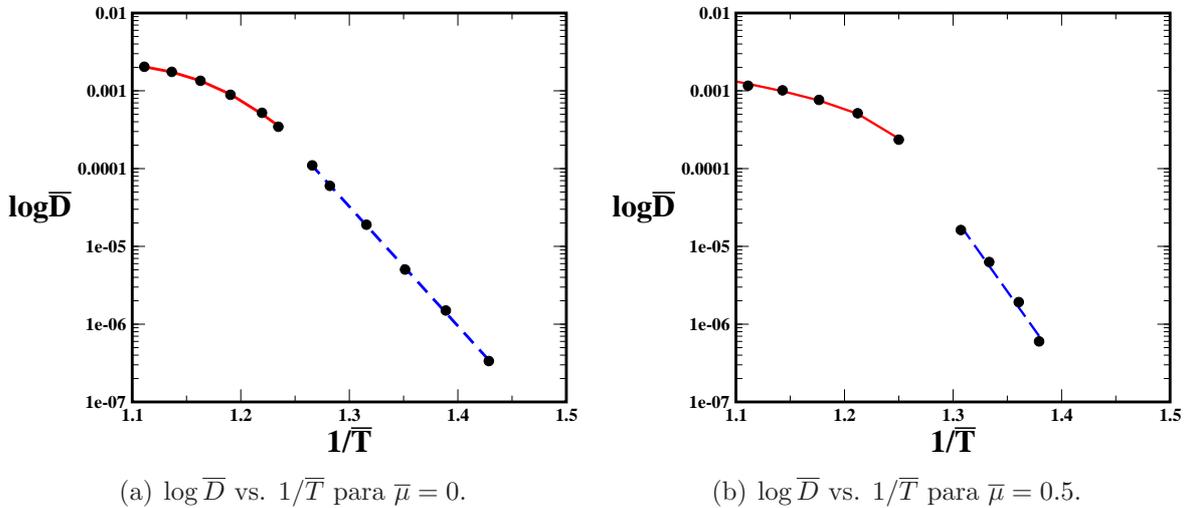
$$y = a + bx + cx^2 + dx^3, \quad (2.12)$$

linha cheia nos dois gráficos da Fig.(2.14), e

$$y = ae^{b/x}, \quad (2.13)$$

linha tracejada nos dois gráficos da Fig.(2.14).

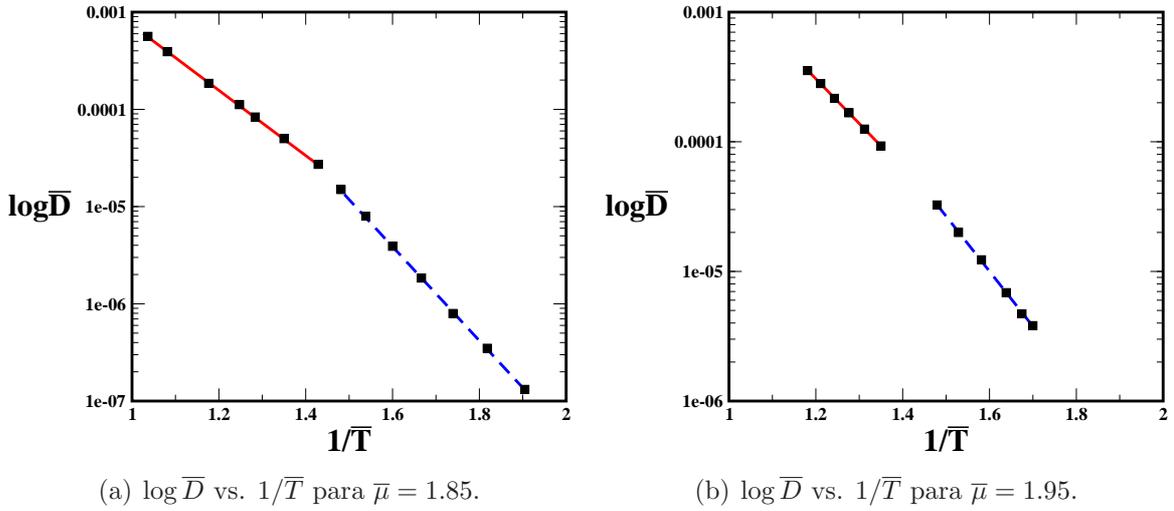
Nas Figs.(2.14(a)) e (2.14(b)) é possível ver que o coeficiente de difusão apresenta dois regimes: em baixas temperaturas a difusão segue uma Lei Arrhenius dada pela Eq.(2.13), enquanto que em altas temperaturas a difusão é ajustada pela equação cúbica Eq.(2.12). Essa mudança no coeficiente de difusão, de Arrhenius para não-Arrhenius, é transição dinâmica. De acordo com a classificação de Angell para sistemas vítreos, nessa região do diagrama de fases o sistema se comporta como um líquido forte em baixas temperaturas sofrendo uma transição dinâmica ao cruzar a linha- $\lambda$  onde passa a se comportar como um líquido frágil. A fig.(2.15) mostra o coeficiente de difusão em função da temperatura (ambos em unidades reduzidas) em uma escala Arrhenius para potenciais químicos  $\bar{\mu} = 1.85, 1.95$ , na região da linha- $\tau$ . Nessa região o coeficiente de difusão sofre uma transição dinâmica entre dois comportamentos Arrhenius com inclinações diferentes, ou seja, o sistema se comporta como um líquido forte em ambos os lados da linha- $\tau$ , com diferentes energias de ativação.



**Fig. 2.14:** Logaritmo do coeficiente de difusão em função do inverso da temperatura (ambos em unidades reduzidas) para diferentes potenciais químicos. O resultado mostra que o coeficiente de difusão passa por uma transição do tipo frágil-forte ao cruzar a linha- $\lambda$ .

Para investigar a causa das diferentes transições dinâmicas que ocorrem em diferentes regiões do diagrama de fases, é necessário entender como muda a estrutura do sistema a medida que a temperatura reduzida diminui. Para responder essa questão se calculou o número de ligações de hidrogênio em função da temperatura reduzida, ilustrado na Fig.(2.16)

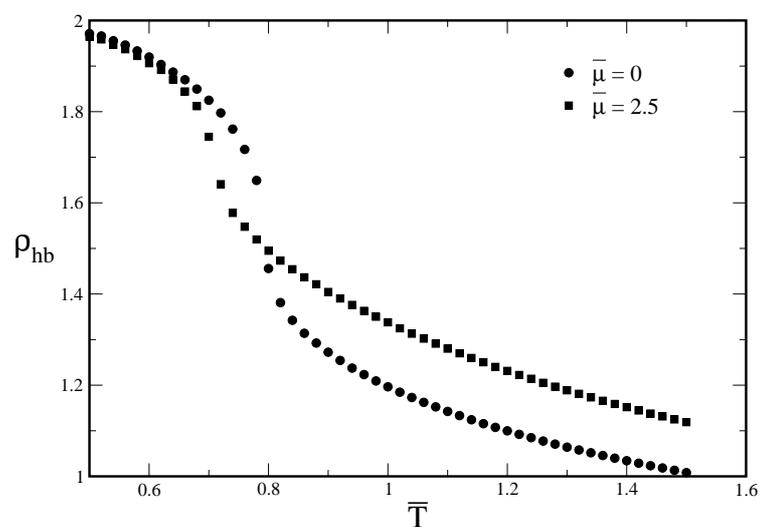
para os potenciais químicos  $\bar{\mu} = 0$  e  $\bar{\mu} = 2.5$ . Os resultados para  $\bar{\mu} = 0$  mostram que na região da linha- $\lambda$  o sistema é muito estruturado em baixas temperaturas, onde a rede de ligações de hidrogênio restringe o movimento das partículas. À medida que a temperatura aumenta partículas intersticiais enfraquecem a rede de ligações de hidrogênio tornando a difusão mais fácil. Isso explica a transição dinâmica frágil-forte que ocorre quando o sistema cruza a linha- $\lambda$ . Para  $\bar{\mu} = 2.5$  os resultados mostram que o sistema apresenta uma maior estrutura em ambos os lados da linha- $\tau$ , explicando a transição dinâmica forte-forte.



**Fig. 2.15:** Logaritmo do coeficiente de difusão em função do inverso da temperatura (ambos em unidades reduzidas) para diferentes potenciais químicos. O resultado mostra que o coeficiente de difusão passa por uma transição do tipo forte-forte ao cruzar a linha- $\tau$ .

## 2.4 Conclusões

Neste capítulo foram analisadas as propriedades dinâmicas e termodinâmicas do modelo ALG, um gás de rede onde as partículas interagem através de um termo de curto alcance e outro de ligações de hidrogênio, representadas através das variáveis do gelo. A competição entre o potencial tipo caroço duro atenuado e forças direcionais atrativas resulta em duas fases líquidas, uma fase gasosa, anomalias na densidade e na difusão. Através do cálculo do calor específico a volume constante, se mostrou que as linhas de coexistência **GAS-LBD** e **LBD-LAD** estão unidas por uma linha crítica chamada linha- $\lambda$ . Também através do calor específico, se mostrou a existência de uma linha de segunda ordem acima da linha de coexistência **LBD-LAD**, chamada linha- $\tau$ .



**Fig. 2.16:** Número de ligações de hidrogênio em função da temperatura para  $\bar{\mu} = 0, 2.5$  medindo o quanto estruturado o sistema está na região das linhas críticas.

Analisou-se então como a dinâmica é afetada pela presença de uma linha crítica. Haveria um comportamento universal ao se cruzar linhas críticas? Para responder essa pergunta o coeficiente de difusão foi calculado em diferentes regiões do diagrama de fases para investigar a influência da estrutura do sistema no processo de difusão. O resultado encontrado mostra que o coeficiente de difusão sofre uma transição do tipo frágil-forte quando cruza a linha- $\lambda$  e uma transição do tipo forte-forte com diferentes energias de ativação quando cruza a linha- $\tau$ . O mecanismo responsável por essas duas transições dinâmicas é a mudança estrutural que o sistema sofre a medida que parâmetros como temperatura e potencial químico variam. Em resumo, conclui-se deste trabalho que não existe um comportamento universal na dinâmica quando o sistema cruza linhas críticas. A dinâmica em sistemas vítreos é dominada pela estrutura de cada fase da substância.

Os resultados apresentados neste Capítulo estão publicados nas referências [9] e [89].

## Capítulo 3

# Gás de Rede Associativo em Três Dimensões

O Capítulo 3 apresenta o modelo Gás de Rede Associativo em três dimensões e discute suas propriedades termodinâmicas e dinâmicas. O diagrama de fases no plano potencial químico vs. temperatura obtido através de simulação Monte Carlo mostra que o sistema apresenta duas fases líquidas, duas linhas críticas e anomalia na densidade. O comportamento dinâmico do sistema é analisado sob a ótica da anomalia na difusão e sob a ótica das transições dinâmicas. Para isso o coeficiente de difusão foi calculado em função da densidade e da temperatura. Os resultados mostram que o modelo apresenta tanto anomalia na difusão quanto transições dinâmicas no coeficiente de difusão. Este modelo é uma extensão para três dimensões do modelo apresentado no Capítulo 2. Com este modelo é testado se as anomalias e as transições dinâmicas observadas na versão bidimensional são observadas em três dimensões.

### 3.1 O Modelo

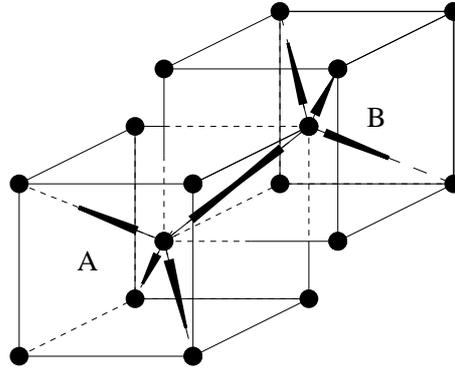
O modelo de gás de rede associativo em três dimensões, introduzido por Girardi *et al.* [87], consiste em uma rede cúbica de corpo centrado onde as partículas interagem através de um potencial tipo caroço duro atenuado e forças direcionais atrativas. As partículas são representadas por uma variável de ocupação,  $\sigma_i$  que assume o valor  $\sigma_i = 0$  se o sítio está vazio e  $\sigma_i = 1$  se o sítio está ocupado. Além da variável de ocupação, a partícula tem oito variáveis de braço  $\tau_i^k$ , onde os quatro braços ligantes assumem o valor  $\tau_i^k = 1$ , com  $k = 1, \dots, 8$ , e os quatro braços inertes o valor  $\tau_i^k = 0$ . Os braços adotam uma geometria tetraédrica, o que resulta em duas configurações  $A$  e  $B$  são possíveis. As configurações podem ser visualizadas na Fig.(3.1). O Hamiltoniano que representa o sistema é dado pela equação

$$\tilde{\mathcal{H}} = \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{k,k'} \sigma_i \sigma_j \left( \epsilon + \gamma \tau_i^k \tau_j^{k'} \right) ; \quad (3.1)$$

onde  $\sigma_i = 0, 1$  é a variável de ocupação,  $\epsilon$  é a energia de curto alcance,  $\gamma$  é a energia de uma ligação,  $\tau_i^k = 0, 1$  é a variável de braço que representa a possibilidade de uma ligação entre duas partículas vizinhas,  $i$  e  $j$ . Uma ligação entre duas partículas se forma quando dois braços ligantes estão apontando na mesma direção, ou seja, quando  $\tau_i^k \tau_j^{k'} = 1$ .

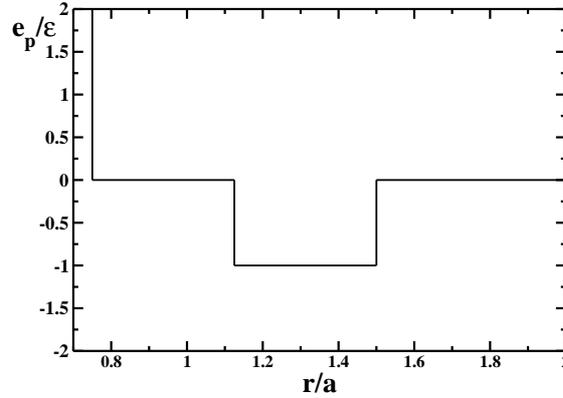
A energia por partícula de dois sítios vizinhos ocupados que formam uma ligação, segundo a Eq.(3.1), vale  $e = \epsilon + \gamma$ . Se dois sítios vizinhos estiverem ocupados e não formarem uma ligação a energia por partícula é dada por  $e = \epsilon$ , maior que no caso anterior, visto que os parâmetros usados são  $\gamma/\epsilon = -2$ , com  $\epsilon > 0$  e  $\gamma < 0$ .

A energia potencial efetiva deste sistema, ilustrada de maneira esquemática na Fig.(3.2), apresenta duas escalas energéticas: uma quando as partículas fazem uma ligação e outra quando não fazem. Cada partícula apesar de possuir oito vizinhos, pode formar apenas 4 ligações. Com isso o sistema encontra-se em um dilema energético: com a rede completamente ocupada o sistema é penalizado com um aumento na energia e uma diminuição da distância média entre os sítios ou a rede fica metade ocupada com todas as partículas formando 4 ligações e com uma maior distância média entre partículas (Ver Fig.(3.3)).



**Fig. 3.1:** Representação das partículas na rede cúbica de corpo centrado. As configurações A e B são ilustradas. Cada partícula está em um estado de braço que corresponde à variável  $\tau_i$ .

O modelo de GRA em três dimensões foi criado a partir do modelo GRA em duas dimensões com o intuito de verificar quais os efeitos do aumento da dimensionalidade no diagrama de fases e nas anomalias. Além disso, se desejou verificar se a distinção entre braços doadores e receptores usada no modelo bidimensional é um ingrediente importante para a presença de anomalias. Parte dessas perguntas foram respondidas em [87] onde se analisou uma parte do diagrama de fases e se verificou que o modelo preserva propriedades gerais, como duas fases líquidas, e que a distinção entre braços doadores e receptores não é um ingrediente necessário para a presença de anomalia na densidade.



**Fig. 3.2:** Energia potencial em função da distância entre partículas para  $\gamma/\epsilon = -2$ . As energias por partícula da fase LBD é  $e = \epsilon + \gamma$  e da fase LAD é  $e = \epsilon + \gamma/2$ .

## 3.2 Diagrama de Fases

### 3.2.1 Estado Fundamental

O diagrama de fases do modelo foi construído no ensemble Grande Canônico. Assim como no modelo GRA em duas dimensões, as propriedades do estado fundamental foram obtidas através da análise do Grande potencial em  $T=0$

$$\Phi(T = 0) = E - \mu\mathcal{N} \quad , \quad (3.2)$$

onde  $E$  é a energia do sistema,  $\mu$  o potencial químico e  $\mathcal{N}$  o número de partículas.

Para diferentes potenciais químicos o sistema se ordena de maneira a minimizar sua energia, ou seja, as partículas tentam formar as quatro ligações que lhe são permitidas. As fases ordenadas que minimizam a energia em temperatura zero são:

- **Líquido de alta densidade (LAD)** : Ocorre em altos potenciais químicos. Nesta fase a rede está completamente ocupada e cada partícula forma quatro ligações. A energia por sítio é  $e_{LAD} = 4\epsilon + 2\gamma$  e o grande potencial por sítio  $\phi_{LAD} = 4\epsilon + 2\gamma - \mu$ . A fase **LAD** pode ser visualizada na Fig.(3.3(a)).
- **Líquido de baixa densidade (LBD)**: Ocorre em potenciais químicos intermediários. Nesta fase a rede tem metade dos sítios vazios e as partículas formam quatro ligações. A energia por sítio é  $e_{LBD} = \epsilon + \gamma$  e o grande potencial por sítio  $\phi_{LBD} = \epsilon + \gamma - \frac{1}{2}\mu$ . A fase **LBD** pode ser visualizada na Fig.(3.3(b)).
- **Gás (GAS)**: Ocorre em baixos potenciais químicos. Nesta fase a rede encontra-se vazia. A energia por sítio é  $e_{GAS} = 0$  e o grande potencial por sítio  $\phi_{GAS} = 0$ .

A coexistência de fases é obtida através da análise do Grande potencial Eq.(3.2). Para que haja uma transição entre as fases gasosa e líquida de baixa densidade é necessário que  $\phi_{LBD} < \phi_{Gas}$ . Com isso se obtém que

$$\mu > 2(\epsilon + \gamma) . \quad (3.3)$$

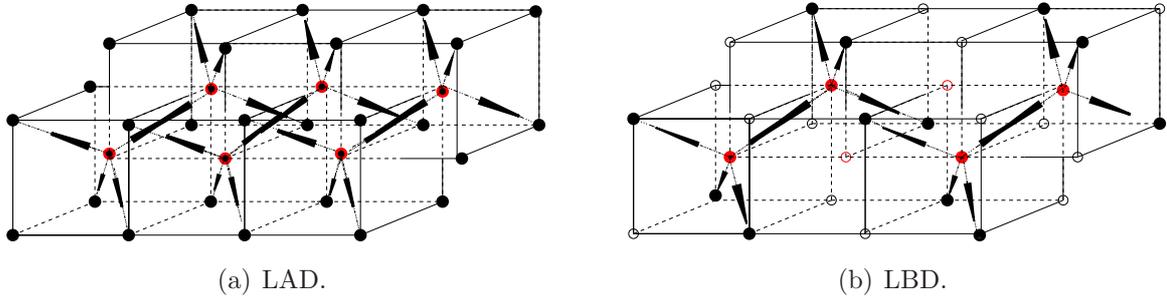
A transição entre as fases ocorre em  $\mu_c = 2(\epsilon + \gamma)$ . Para que haja uma transição entre as fases líquido de baixa densidade e líquido de alta densidade  $\phi_{LAD} < \phi_{LBD}$  deve ser satisfeita. Com essa relação obtemos

$$\mu > 6\epsilon + 2\gamma . \quad (3.4)$$

A transição de fase ocorre em  $\mu_c = 6\epsilon + 2\gamma$ . Os intervalos de estabilidade de cada fase no estado fundamental está ilustrado na Tab.(3.1).

	GAS	LBD	LAD
$\mu$	$-\infty < \mu < 2(\epsilon + \gamma)$	$2(\epsilon + \gamma) < \mu < 6\epsilon + 2\gamma$	$6\epsilon + 2\gamma < \mu < +\infty$

**Tab. 3.1:** Intervalo de estabilidade de cada fase no estado fundamental.



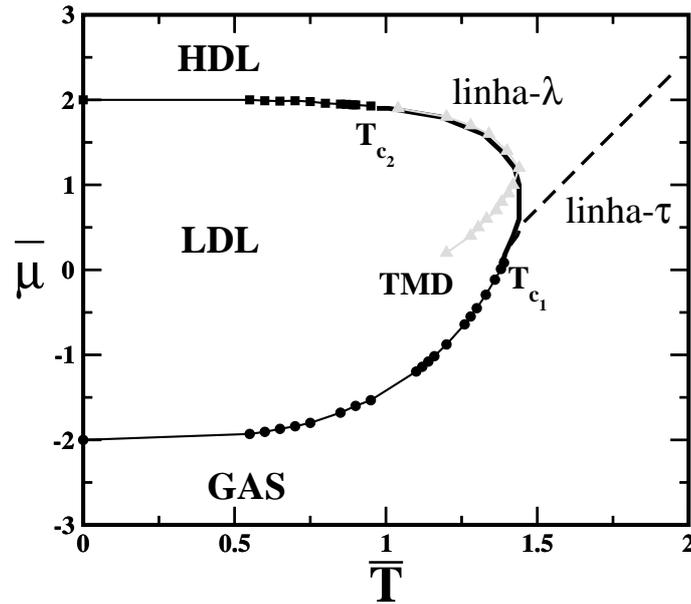
**Fig. 3.3:** Duas fases ordenadas no estado fundamental. Na fase LBD os braços inertes apontam para sítios vazios.

### 3.2.2 Simulações para $T > 0$

O diagrama de fases para temperatura finita foi obtido através de simulações Monte Carlo para um sistema com  $\mathcal{V} = L^3 = 27000$  sítios e parâmetros  $\frac{\gamma}{\epsilon} = -2$ , utilizando o Algoritmo de Metrópolis. As variáveis utilizadas são adimensionais dadas por:

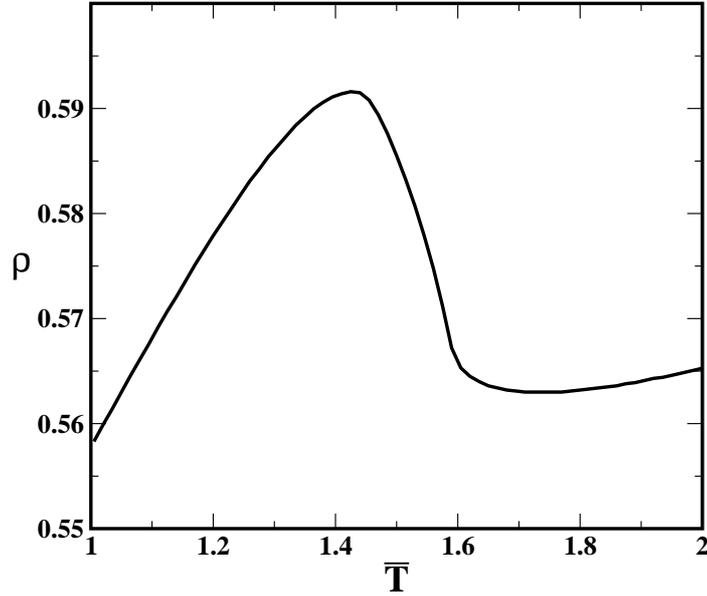
$$\begin{aligned} \bar{T} &= \frac{k_B T}{\epsilon} \\ \bar{\mu} &= \frac{\mu}{\epsilon} \\ \bar{p} &= \frac{p}{\epsilon}. \end{aligned}$$

O diagrama de fases potencial químico *vs.* temperatura está ilustrado na Fig.(3.4). Em baixos potenciais químicos e temperaturas o sistema encontra-se na fase **GAS** com densidade  $\rho = \mathcal{N}/\mathcal{V} \approx 0$ . A medida que o potencial químico aumenta, mantendo a temperatura fixa, o sistema sofre uma transição de primeira ordem para a fase **LBD** onde a densidade vale  $\rho \approx 0.5$ . As fases **GAS** e **LBD** coexistem através de uma linha de transição de primeira ordem  $\bar{\mu} = \bar{\mu}_{\text{Gas-LBD}}(\bar{T})$  ilustrada no diagrama por uma linha sólida e círculos. Essa linha termina no ponto  $T_{c_1}$ . Aumentando o potencial químico ainda mais o sistema sofre uma transição de primeira ordem para a fase **LAD** onde a densidade vale  $\rho \approx 1$ . As fases **LBD** e **LAD** coexistem através de uma linha de transição de primeira ordem  $\bar{\mu} = \bar{\mu}_{\text{LBD-LAD}}(\bar{T})$ , ilustrada no diagrama por uma linha sólida e quadrados. A linha termina no ponto  $T_{c_2}$ . Além disso o sistema ainda apresenta uma região de anomalia na densidade, caracterizada por um máximo na densidade em função da temperatura calculada a  $\bar{\mu}$  constante, conforme ilustrado na Fig.(3.5). A TMD está ilustrada na Fig.(3.4) por uma linha sólida cinza e por triângulos.



**Fig. 3.4:** Diagrama de fases potencial químico *vs.* temperatura. Nele aparecem as linhas de coexistência **GAS-LBD** (linha cheia e círculos) e **LBD-LAD** (linha cheia e quadrados), a linha de anomalia na densidade TMD (linha cheia cinza e triângulos), a linha- $\lambda$  (linha cheia) que une as linhas de coexistência e a linha- $\tau$  (linha tracejada) que emerge da linha de coexistência entre as fases **GAS-LBD**.

Outras propriedades do sistema foram obtidas através do cálculo do calor específico a



**Fig. 3.5:** A densidade em função da temperatura para potencial químico  $\bar{\mu} = 1.00$  apresenta um máximo.

volume e potencial químico constantes,  $C_V$ , dado pela equação

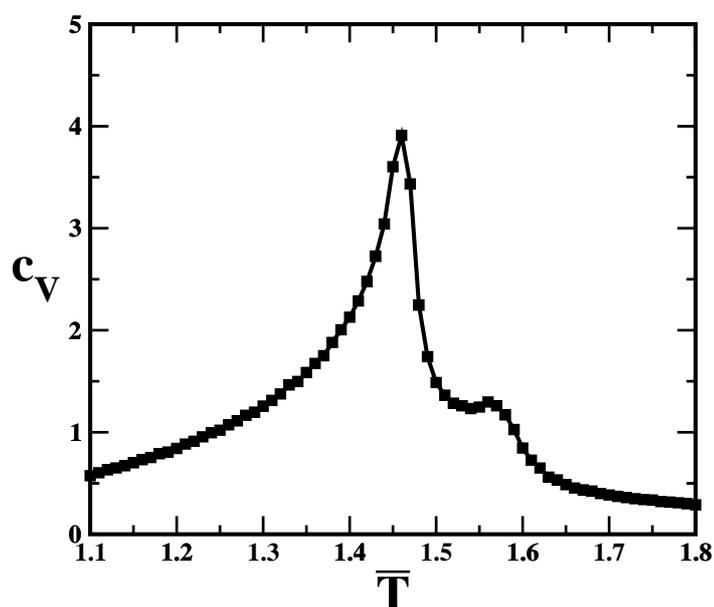
$$\frac{C_V}{\mathcal{V}} = c_V = \frac{1}{\mathcal{V}\bar{T}^2} \left( \langle \delta\mathcal{H}^2 \rangle_{\bar{\mu}\bar{V}\bar{T}} - \frac{\langle \delta\mathcal{H}\delta\mathcal{N} \rangle_{\bar{\mu}\bar{V}\bar{T}}^2}{\langle \delta\mathcal{N}^2 \rangle_{\bar{\mu}\bar{V}\bar{T}}} \right), \quad (3.5)$$

onde  $\mathcal{N}$  é o número de partículas,  $\mathcal{H}$  é o Hamiltoniano do sistema e  $\mathcal{V}$  o volume.

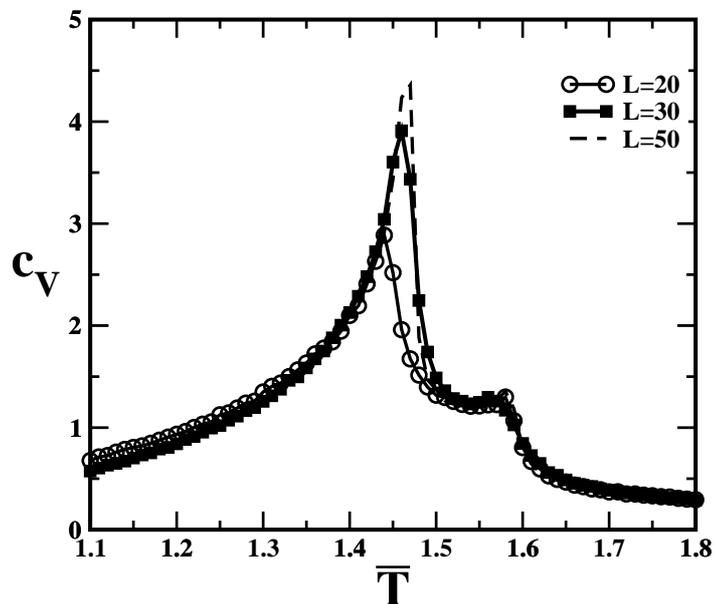
O resultado está ilustrado na Fig.(3.6) para  $\bar{\mu} = 1.00$ . A figura mostra que  $c_V$  apresenta dois picos situados em  $\bar{T}_\lambda \approx 1.46$  e  $\bar{T}_\tau \approx 1.57$  indicando a presença de criticalidade no sistema. Os picos no calor específico aparecem para diferentes potenciais químicos, desenhando duas linhas no diagrama de fases as quais foram chamadas linha- $\lambda$  e linha- $\tau$ . Essas linhas podem ou não ser críticas. A linha- $\lambda$  está ilustrada na Fig.(3.4) por uma linha contínua entre as linhas de coexistência **GAS-LBD** e **LBD-LAD**, enquanto que a linha- $\tau$  está ilustrada por uma linha tracejada que parte do ponto  $T_{c1}$  e se estende até a região de altos potencial químico e temperatura.

Diferente do modelo GRA em duas dimensões, a linha- $\tau$  começa no final da linha de coexistência entre as fases gasosa e líquido de baixa densidade.

A natureza das linhas  $\lambda$  e  $\tau$  foi investigada através do cálculo do calor específico para diferentes tamanhos de rede. A Fig.(3.7) ilustra o comportamento do calor específico em função da temperatura para tamanhos de rede  $L=20, 30$  e  $50$ . Como pode ser visto, ambos os picos não apresentam um crescimento significativo com o aumento do tamanho da rede, impossibilitando uma confirmação da criticalidade das linhas  $\lambda$  e  $\tau$ .



**Fig. 3.6:** Calor específico a volume constante em função da temperatura para potencial químico  $\bar{\mu} = 1$ .



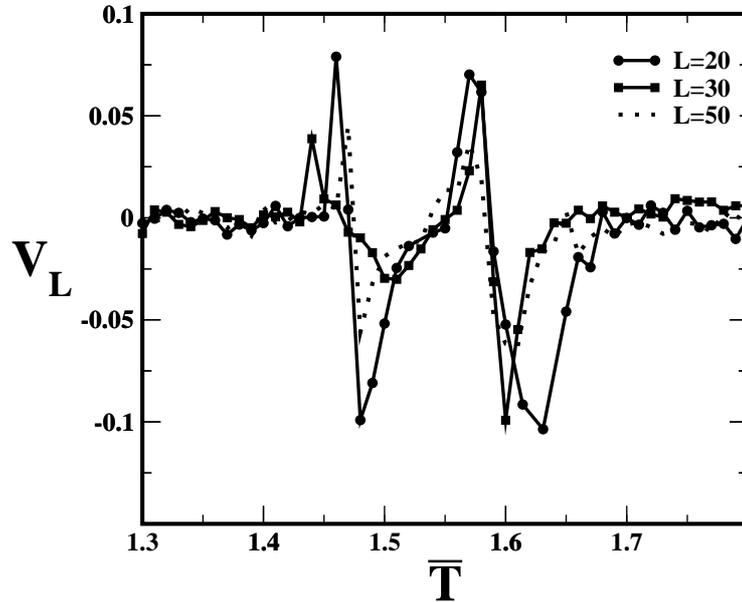
**Fig. 3.7:** Calor específico a volume constante em função da temperatura para potencial químico  $\bar{\mu} = 1$  e diferentes tamanhos de rede.

Para investigar o caráter crítico das linhas  $\lambda$  e  $\tau$  foi calculado o cumulante de energia

em função da temperatura [94] dado pela equação

$$V_L = 1 - \frac{\langle (\mathcal{H} - \langle \mathcal{H} \rangle)^4 \rangle}{3 \langle (\mathcal{H} - \langle \mathcal{H} \rangle)^2 \rangle^2} . \quad (3.6)$$

O resultado está ilustrado na Fig.(3.8) para  $\bar{\mu} = 1$  e redes  $L=20, 30$  e  $50$ . Neste potencial químico o sistema cruza a linha- $\lambda$  em  $\bar{T} \approx 1.46$  e a linha- $\tau$  em  $\bar{T} \approx 1.57$ , confirmando o resultado obtido anteriormente com o calor específico Fig.(3.6). Como pode ser visto, o cumulante de energia apresenta flutuações nas proximidades de  $\bar{T}_\lambda$  e  $\bar{T}_\tau$  que diminuem a medida que o tamanho da rede aumenta, caracterizando as linhas  $\lambda$  e  $\tau$  como linhas críticas.



**Fig. 3.8:** *Cumulante de energia em função da temperatura para  $\bar{\mu} = 1$ . A medida que a rede aumenta de tamanho a flutuação em  $V_L$  diminui, assinalando a presença de criticalidade.*

Para identificar a natureza da criticalidade das linhas  $\lambda$  e  $\tau$  a rede foi dividida em oito subredes, conforme está ilustrado na Fig.(3.9), e a densidade de partículas,  $\rho = \mathcal{N}/\mathcal{V}$ , e o número de ligações por partícula,  $\rho_{HB} = \sum \tau_i \tau_k / \mathcal{N}$ , foram calculados em função da temperatura reduzida. A decisão de dividir a rede em oito subredes foi tomada baseada na análise da fase ordenada **LBD** ilustrada na Fig.(3.3(b)). Nesta figura é possível ver que a rede se ordena de maneira que os braços inertes apontem para sítios vazios, e que uma estrutura bem peculiar é formada.

Os resultados estão ilustrados na Fig.(3.10) para o potencial químico  $\bar{\mu} = 1$ . Para maior clareza do gráfico apenas duas subredes estão ilustradas, visto que cada uma delas representa o comportamento das outras três subredes. O comportamento da densidade com

a temperatura, Fig.(3.10(a)), mostra que quando o sistema cruza a linha- $\lambda$  quatro subredes se esvaziam e quatro subredes se ocupam, e o número de ligações tende ao seu valor máximo  $\rho_{HB} = 2$  nas subredes ocupadas. Isso significa que o sistema se ordena para formar o maior número de ligações possíveis.

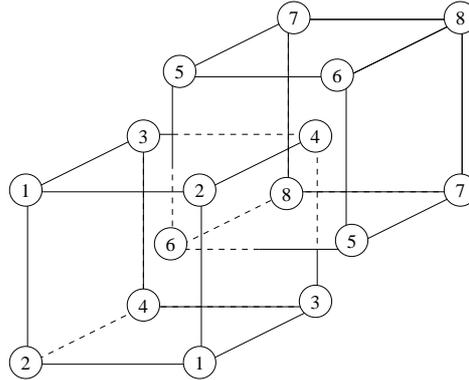
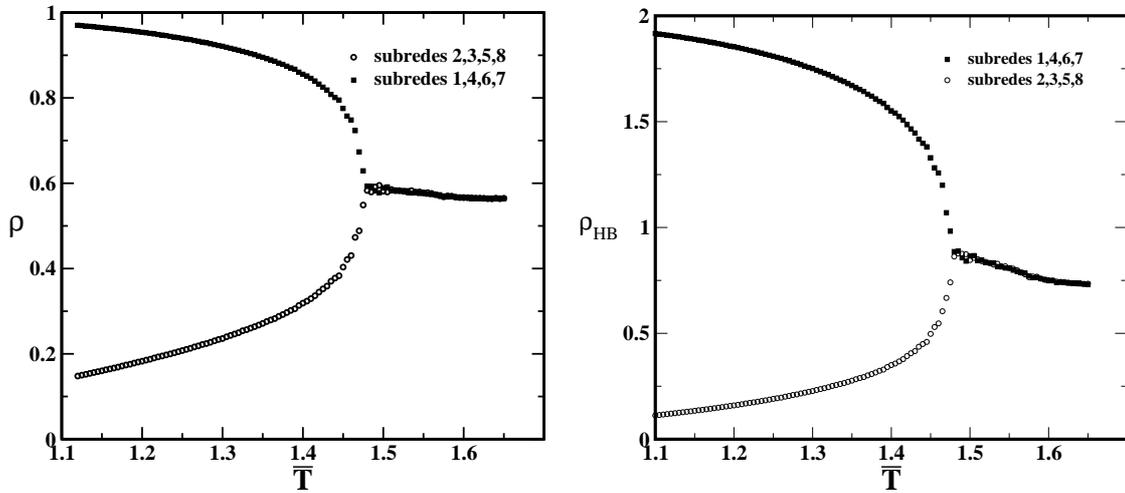


Fig. 3.9: Ilustração da divisão da rede em oito subredes.



(a) Densidade em função da temperatura de duas subredes para  $\bar{\mu} = 1$ .  
 (b) Número de ligações em função da temperatura de duas subredes para  $\bar{\mu} = 1$ .

Fig. 3.10: O comportamento da densidade de partículas e do número de ligações por partícula de cada subrede mostra que quando o sistema cruza a linha- $\tau$  ocorre um aumento suave nas quantidades calculadas, enquanto que ao cruzar a linha- $\lambda$  o sistema se ordena em subredes, esvaziando quatro subredes e ocupando quatro.

Para a linha- $\tau$  a análise em oito subredes não é a mais adequada. Para isso, retornamos a Fig.(3.3(b)) e analisamos a simetria da fase **LBD** mais uma vez. Analisando a orientação

das partículas nesta fase, é possível ver que, dividindo a rede cúbica de corpo centrado em duas redes cúbicas, deslocadas entre si, conforme ilustrado na Fig.(3.11), cada subrede terá partículas em uma dada orientação de braço. Com isso é possível definir um parâmetro de ordem

$$\theta_{bond_X} = \frac{|\langle S_i \rangle|_X}{\mathcal{N}_X}, \quad (3.7)$$

onde  $X = 1, 2$  representa o índice da subrede a qual está sendo feito o cálculo,  $\mathcal{N}_X$  é o número de partículas na subrede X e  $S_i = 1$  se a partícula está no estado de braço A e  $S_i = -1$  se a partícula está no estado de braço B (ver Fig.(3.1)). O resultado do parâmetro de ordem em função da temperatura está ilustrado na Fig.(3.12) para  $\bar{\mu} = 1$ . Como pode ser visto, quando o sistema cruza a linha- $\tau$  em  $\bar{T} \approx 1.57$ , cada subrede começa a se ordenar em um determinada estado de braço, ou seja, o sistema se organiza orientacionalmente. Quando o sistema cruza a linha- $\lambda$  em  $\bar{T} \approx 1.46$ , termina de se ordenar liberando as partículas que não formam ligações e a grande maioria das partículas na subrede 1 têm orientação  $S_i = 1$  e na subrede 2 têm orientação  $S_i = -1$ .

Com essa análise foi possível caracterizar a linha- $\lambda$  como uma transição ordem-desordem em posição das partículas e a linha- $\tau$  como uma transição ordem-desordem em orientação das partículas.

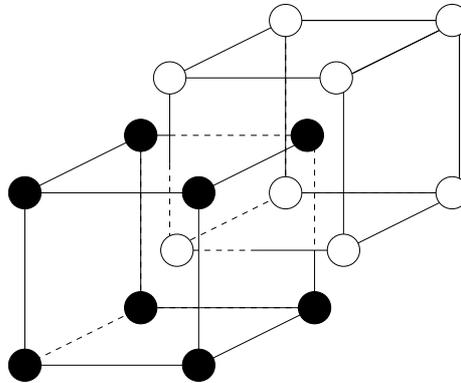


Fig. 3.11: Ilustração da divisão da rede em duas subredes.

### 3.3 Propriedades Dinâmicas

As propriedades dinâmicas do modelo foram obtidas através da análise do comportamento do coeficiente de difusão translacional, obtido através do deslocamento quadrático médio conforme descrito na secção (2.3). No caso tridimensional a relação de Einstein para

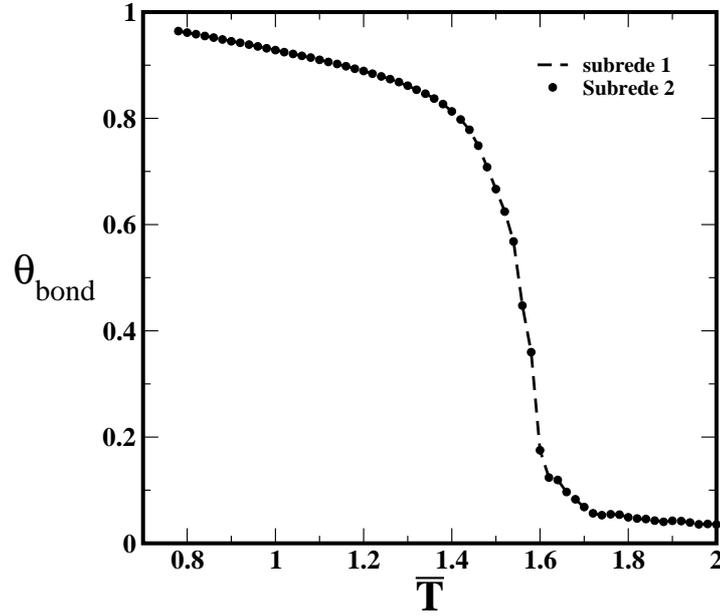


Fig. 3.12: Parâmetro de ordem  $\theta_{bond}$  calculado em  $\bar{\mu} = 1$ .

o coeficiente de difusão assume a forma

$$\bar{D} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle \Delta \bar{r}^2(\bar{t}) \rangle}{6\bar{t}} \quad (3.8)$$

onde  $\bar{r} = r/a$  é a distância entre dois sítios vizinhos e o tempo é medido em passos de Monte Carlo.

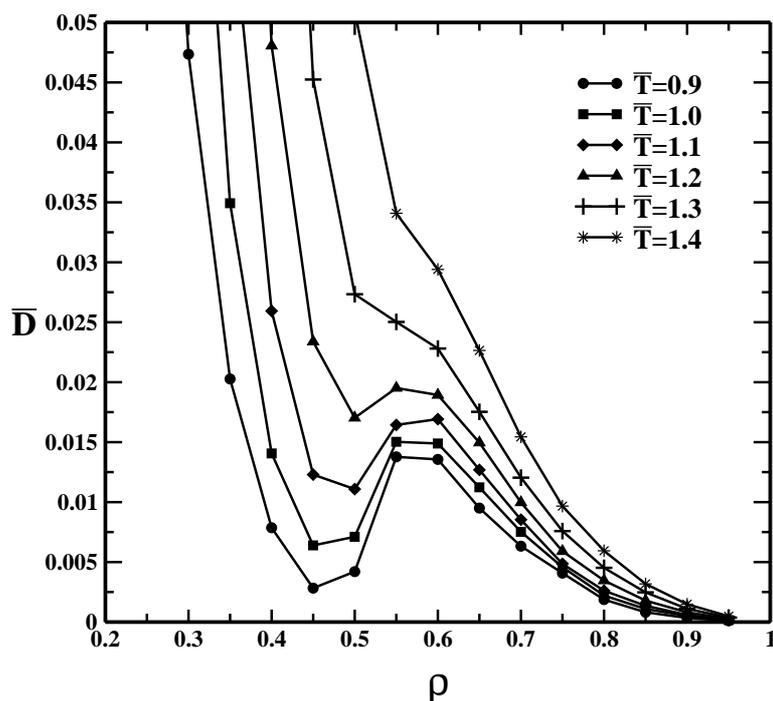
Primeiramente o coeficiente de difusão foi calculado em função da densidade, mantendo a temperatura do sistema fixa, com a finalidade de investigar se o modelo apresenta anomalia na difusão. A segunda análise foi feita através do cálculo do coeficiente de difusão em função da temperatura, mantendo o potencial químico fixo, o que permite determinar se o líquido apresenta um comportamento Arrhenius ou não-Arrhenius e se o mesmo muda quando o sistema sofre uma mudança na sua estrutura.

### 3.3.1 Anomalia na Difusão

Para investigar se o modelo apresenta anomalia na difusão, se calculou o coeficiente de difusão translacional em função da densidade para diferentes temperaturas. O resultado está ilustrado na Fig.(3.13) para  $\bar{T} = 0.9, 1.0, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4$ . O resultado mostra que a difusão apresenta um comportamento anômalo, onde  $\bar{D}$  exhibe um máximo em  $\rho_{D_{max}} \approx 0.6$  e um mínimo em  $\rho_{D_{min}} \approx 0.47$ . Para densidade menores que  $\rho_{D_{min}}$  o sistema se comporta como um fluido normal, onde a difusão aumenta com a diminuição da densidade.

Para verificar se as regiões de anomalia na difusão e na densidade estão situadas na mesma porção do diagrama de fases  $\bar{P} \times \bar{T}$  se calculou a pressão dos pontos de máximo e mínimo na difusão para as diferentes temperaturas investigadas.

O resultado, ilustrado na Fig.(3.14), mostra que, assim como na água, as anomalias na difusão e na densidade encontram-se na mesma região do diagrama de fases, corroborando a relação que existe entre essas anomalias em sistemas reais [10].

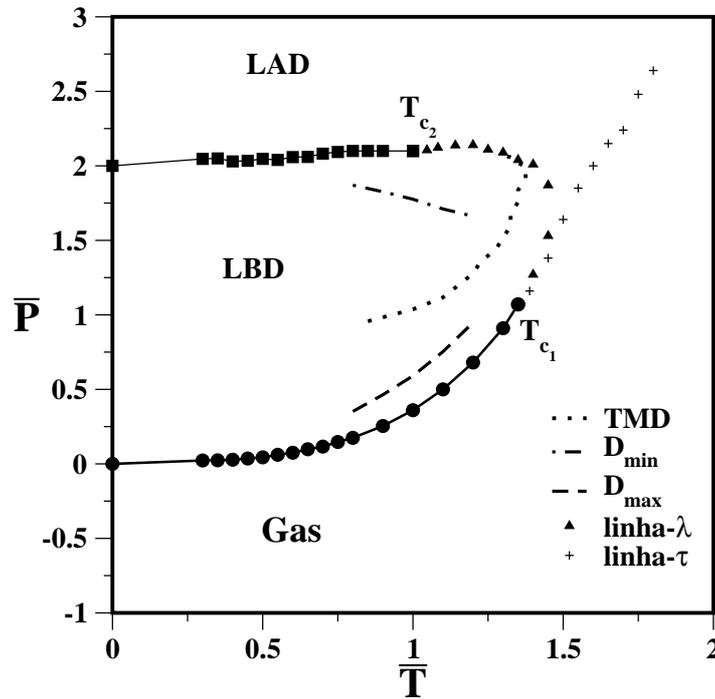


**Fig. 3.13:** Coeficiente de difusão translacional em função da densidade para temperaturas  $\bar{T} = 0.9, 1.0, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4$ . A anomalia na difusão é caracterizada pelo máximo em altas densidades e pelo mínimo em baixas densidades.

### 3.3.2 Transições Dinâmicas

Para investigar se o modelo apresenta uma mudança no comportamento do coeficiente de difusão o mesmo foi calculado em função da temperatura para  $\bar{\mu} = 0$ , onde o sistema cruza a linha de coexistência **GAS-LBD**, e  $\bar{\mu} = 1$  onde o sistema cruza as linhas críticas  $\lambda$  e  $\tau$ .

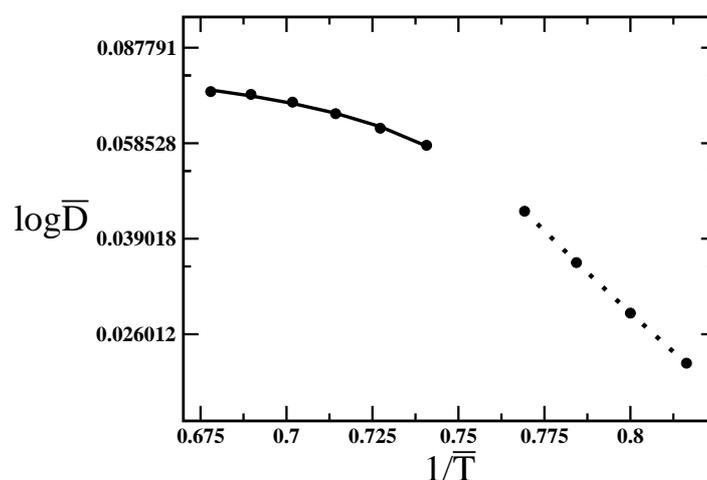
O resultado para o potencial químico  $\bar{\mu} = 0$  está ilustrado na Fig.(3.15). Vindo de altas temperaturas ( $1/\bar{T}$  pequeno) a difusão apresenta um comportamento não-Arrhenius, ou seja, a fase fluida de alta temperatura é um líquido frágil. Diminuindo a temperatura, quando o sistema cruza a linha de coexistência **GAS-LBD**, sua difusão sofre uma mudança



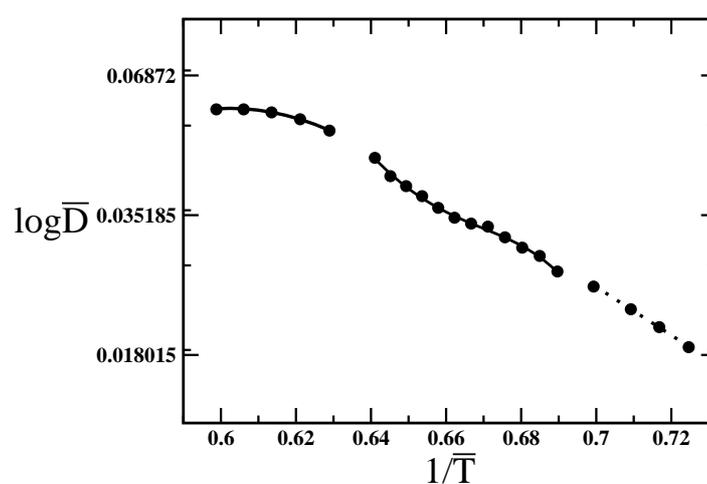
**Fig. 3.14:** O diagrama de fases pressão vs. temperatura (em unidades reduzidas) ilustra as linhas de coexistência entre as fases Gás-LBD (linha cheia e círculos) e LBD-LAD (linha cheia e quadrados), a linha de máxima na densidade (linha pontilhada), as linhas de máximo (linha tracejada) e mínimo (linha ponto-tracejada) na difusão e as duas linhas críticas linha- $\lambda$  (triângulos) e linha- $\tau$  (mais). O ponto  $T_{c1}$  é um ponto bicrítico e o ponto  $T_{c2}$  um ponto tricrítico.

e começa a ser descrita por uma equação de Arrhenius. Dessa maneira o líquido de baixa densidade é um líquido forte. Resumindo, o sistema sofre uma transição frágil-forte quando cruza a linha de coexistência **GAS-LBD**.

Para o potencial químico  $\bar{\mu} = 1.00$ , o resultado está ilustrado na Fig.(3.16). Em altas temperaturas ( $1/\bar{T}$  pequeno) o sistema apresenta uma difusão tipicamente não-Arrhenius, sendo caracterizado como um líquido frágil. Quando o sistema cruza a linha- $\tau$  sua difusão segue sendo descrita por uma lei não-Arrhenius, porém os coeficientes de ajuste que a descrevem são outros. Em temperaturas mais baixas o sistema cruza a linha- $\lambda$  e seu coeficiente de difusão passa a se comportar de maneira Arrhenius, como já observado na figura anterior. Resumindo, o sistema sofre uma transição frágil-frágil quando cruza a linha- $\tau$  e uma transição frágil-forte quando cruza a linha- $\lambda$ .



**Fig. 3.15:** Coeficiente de difusão vs. temperatura reduzida em uma escala Arrhenius para o potencial químico  $\bar{\mu} = 0$ . O coeficiente de difusão sofre uma transição dinâmica, mudando de Arrhenius para não-Arrhenius a medida que a temperatura aumenta.



**Fig. 3.16:** Coeficiente de difusão vs. temperatura reduzida em uma escala Arrhenius para o potencial químico  $\bar{\mu} = 1$ . O coeficiente de difusão sofre duas transições dinâmicas, uma de Arrhenius para não-Arrhenius e outra de não-Arrhenius para não-Arrhenius a medida que a temperatura aumenta.

### 3.4 Conclusões

Este capítulo tratou do modelo de gás de rede associativo em três dimensões no qual as partículas estão dispostas nos vértices de uma rede cúbica de corpo centrado e intera-

gem através de um potencial tipo caroço duro atenuado e graus de liberdade orientacional que representam as ligações direcionais presentes em líquidos estruturados. Através do estudo das propriedades termodinâmicas o diagrama de fases no plano potencial químico *vs.* temperatura mostrou que o sistema apresenta uma fase gasosa, uma fase líquida de baixa densidade (LBD) e uma fase líquida de alta densidade (LAD), anomalias na densidade e difusão e duas linhas críticas, que foram chamadas de linha- $\lambda$  e linha- $\tau$ . As fases Gás e LBD coexistem através de uma linha de primeira ordem que termina no ponto  $T_{c_1}$ . As fases LBD e LAD coexistem através de uma linha de transição de primeira ordem que termina no ponto  $T_{c_2}$ . O ponto  $T_{c_1}$  é um ponto bicrítico do qual emergem as linhas críticas  $\lambda$  e  $\tau$  e  $T_{c_2}$  é um ponto tricrítico de onde emerge a linha crítica  $\lambda$ . Além do estudo da termodinâmica do sistema foi realizada uma análise do comportamento do coeficiente de difusão com a densidade para diferentes temperaturas. Observou-se que o coeficiente de difusão apresenta um comportamento anômalo em uma certa região de temperatura. A mobilidade das partículas apresenta um mínimo em baixas densidades e um máximo em densidades mais altas.

Através do cálculo da pressão de máximo e mínimo na difusão mostramos que a região de anomalia na difusão está próxima a região de anomalia na densidade, corroborando assim, a ligação entre elas. O diagrama de fases do modelo GRA tridimensional é particularmente interessante pois reforça a ideia de que a presença de duas escalas de competição leva a presença de anomalias dinâmicas e termodinâmicas [79, 81, 82].

O que ocorre com a dinâmica do sistema ao cruzar as diferentes linhas termodinâmicas? Esta pergunta é particularmente relevante tendo em vista hipóteses recentes de que transições frágil-forte estão associadas à presença de um ponto crítico no final da linha de coexistência entre duas fases líquidas de diferentes densidades. Para responder a essa questão o comportamento do coeficiente de difusão a potencial químico fixo foi analisado em função da temperatura. Ao cruzar a linha de coexistência Gás-LBD, vindo de baixas temperaturas, a difusão muda seu comportamento de Arrhenius para não-Arrhenius. Ao cruzar a linha- $\lambda$ , vindo de baixas temperaturas, o mesmo tipo de mudança é observado, enquanto que ao cruzar a linha- $\tau$  a difusão passa de não-Arrhenius para outro comportamento não-Arrhenius. Concluimos que o mecanismo responsável por esse tipo de transição dinâmica é a mudança estrutural que o sistema sofre ao cruzar as diferentes linhas termodinâmicas do diagrama de fases.

O trabalho sobre anomalia na difusão foi publicado na referência [13].

O trabalho sobre as propriedades termodinâmicas e as transições dinâmicas está na referência [96].

## Capítulo 4

# Bell-Lavis em Duas Dimensões

Neste capítulo é apresentado o modelo de gás de rede em duas dimensões Bell-Lavis e se explora suas propriedades termodinâmicas. O diagrama de fases nos planos potencial químico vs. temperatura e pressão vs. temperatura foram obtidos através de simulações Monte Carlo para dois parâmetros de interação  $\zeta = \epsilon_{vdW}/\epsilon_{hb} = 1/10$  e  $\zeta = 1/4$ . Talvez este seja o modelo mais simples para se obter as anomalias na densidade e difusão. Diferentemente dos modelos apresentados nos Capítulos 2 e 3 a interação de curto alcance é atrativa, servindo esse modelo para testar se um sistema cujo potencial de interação apresente duas escalas atrativas apresenta anomalias.

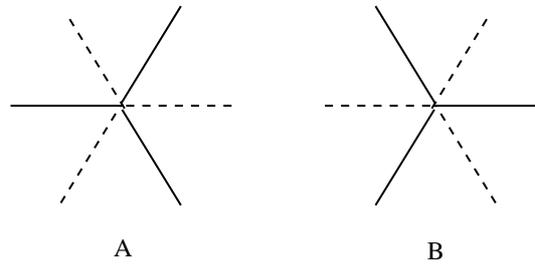
### 4.1 O Modelo

O modelo de Bell-Lavis [97] consiste em um gás de rede bidimensional onde as partículas estão dispostas em uma rede triangular e interagem entre si através de um potencial efetivo de duas escalas, onde a primeira escala do potencial representa a interação de curto alcance e a segunda escala a interação direcional. As partículas são representadas por uma variável de ocupação  $\sigma_i$ , que assume o valor  $\sigma_i = 1$  se o sítio estiver ocupado por uma partícula e  $\sigma_i = 0$  se o sítio estiver vazio, e por seis variáveis de braço  $\tau_i$ . Três braços são inertes, assumindo o valor  $\tau_i = 0$  e separadas por  $120^\circ$ , e três braços são ligantes, assumindo o valor  $\tau_i = 1$  e separados por  $120^\circ$ . As duas configurações que a molécula pode assumir estão ilustradas na Fig.(4.1). O Hamiltoniano que descreve o sistema é dado por

$$\tilde{\mathcal{H}} = - \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j (\epsilon_{hb} \tau_i \tau_j + \epsilon_{vdW}), \quad (4.1)$$

onde  $\epsilon_{vdW}$  é a energia tipo curto alcance,  $\epsilon_{hb}$  é a energia de uma ligação entre duas partículas vizinhas e a soma  $\langle i,j \rangle$  é sobre primeiros vizinhos. Duas partículas vizinhas formam uma ligação se dois braços ligantes apontam na mesma direção, ou seja, se  $\tau_i \tau_j = 1$ . Através da Eq.(4.1) vê-se que a energia de duas partículas ligantes é  $E = -(\epsilon_{hb} + \epsilon_{vdW})$ . Duas partículas que não formam uma ligação contribuem com uma energia  $E = -\epsilon_{vdW}$ . Visto que  $\epsilon_{hb} > 0$

e  $\epsilon_{vdW} > 0$ , o sistema é penalizado energeticamente quando duas partículas vizinhas não formam uma ligação. Como o número máximo de ligações que uma partícula pode fazer é 3, não é possível formar ligações com todos os seus vizinhos. Neste caso, se uma partícula tem os seis sítios vizinhos ocupados, o sistema tem sua energia aumentada. Consequentemente o sistema sofre com o dilema entre encher os sítios, ser penalizado energeticamente e diminuir a distância média entre as partículas (Ver Fig.(4.2)) e ter todas as partículas formando diferentes ligações de hidrogênio, ter uma energia média mais baixa e ter uma maior distância média entre partículas (Ver Fig.(4.2)).



**Fig. 4.1:** Representação das duas configurações possíveis no modelo. As linhas sólidas representam os braços ligantes com  $\tau_i = 1$  e as linhas pontilhadas representam os braços inertes com  $\tau_i = 0$ .

## 4.2 Diagrama de Fases

### 4.2.1 Estado Fundamental

Para construir o diagrama de fases do modelo no ensemble Grande Canônico se incorpora à Eq.(4.1) um termo de potencial químico que é somado sobre todas as partículas da rede, resultando na equação

$$\mathcal{H} = \tilde{\mathcal{H}} - \mu \sum_i \sigma_i$$

ou seja,

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j (\epsilon_{hb} \tau_i \tau_j + \epsilon_{vdW}) - \mu \sum_i \sigma_i . \quad (4.2)$$

O grande potencial é definido como

$$\Phi(T) = E - TS , \quad (4.3)$$

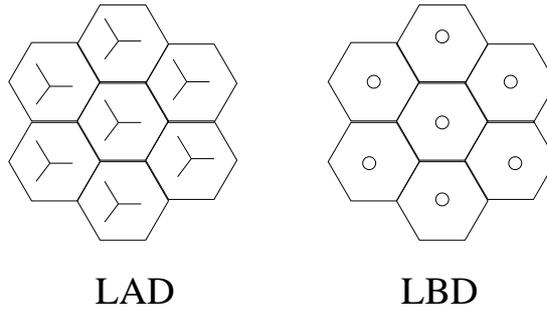
onde  $E$  é a energia do sistema,  $T$  a temperatura e  $S$  a entropia. Para temperatura zero o grande potencial assume a forma

$$\Phi(T = 0) = E = \langle \tilde{\mathcal{H}} \rangle - \mu \mathcal{N} . \quad (4.4)$$

onde  $\mathcal{N}$  é o número de partículas do sistema.

Para diferentes potenciais químicos o sistema se ordena procurando maximizar o valor do grande potencial  $\Phi$ . Para que isso ocorra, as partículas procuram formar as três ligações que lhe são permitidas. A competição entre maximizar o número de pontes e maximizar a interação de curto alcance permite a formação de duas estruturas na rede: uma mais compacta (mais densa) e outra mais aberta (menos densa). Além disso, para baixos potenciais químicos o sistema apresenta uma fase gasosa. As fases do sistema são:

- **Líquido de alta densidade (LAD)** : ocorre em altos potenciais químicos. Nesta fase toda a rede está cheia e uma das possíveis estruturas formadas está ilustrada na Fig.(4.2). A energia por sítio dessa fase é  $e_{LAD} = \frac{E_{LAD}}{\mathcal{V}} = -(\epsilon_{hb} + 3\epsilon_{vdW})$  e o grande potencial por sítio  $\phi_{LAD} = \frac{\Phi_{LAD}}{\mathcal{V}} = -(\epsilon_{hb} + 3\epsilon_{vdW} + \mu)$ .
- **Líquido de baixa densidade (LBD)** : ocorre em potenciais químicos intermediários. Nesta fase  $\frac{2}{3}$  da rede está ocupada e cada partícula forma três ligações. O sistema se arranja de maneira que os braços inertes apontem para os sítios vazios, conforme ilustrado na Fig.(4.2). A energia por sítio dessa fase é  $e_{LBD} = -(\epsilon_{hb} + \epsilon_{vdW})$  e o grande potencial por sítio  $\phi_{LBD} = -(\epsilon_{hb} + \epsilon_{vdW}) - \frac{2}{3}\mu$ .
- **Gás (GAS)**: Ocorre em baixos potenciais químicos. A rede encontra-se vazia com energia por sítio  $e_{GAS} = 0$  e grande potencial por partícula  $\phi_{GAS} = 0$ .



**Fig. 4.2:** Na fase líquida de alta densidade os sítios centrais são ocupados por partículas enquanto que na fase líquida de baixa densidade o sítio central fica vazio e todas as ligações são satisfeitas, de maneira que braços inertes apontem para sítios vazios.

O potencial químico de coexistência de fases é obtido através da análise do grande potencial Eq.(4.4). Para que o sistema vá da fase **LAD** para a fase **LBD** a relação  $\phi_{LAD} < \phi_{LBD}$  deve ser satisfeita, ou seja

$$\mu < -6\epsilon_{vdW} \quad . \quad (4.5)$$

O potencial químico de transição é  $\mu_c = -6\epsilon_{hb}$ . Para que o sistema vá da fase **LBD** para a fase gasosa, a relação  $\phi_{LBD} < \phi_{GAS}$  deve ser satisfeita, ou seja

$$\mu < -\frac{3}{2}(\epsilon_{hb} + \epsilon_{vdW}) . \quad (4.6)$$

A transição de fases ocorre em  $\mu_c = -\frac{3}{2}(\epsilon_{hb} + \epsilon_{vdW})$ . A Tab.(4.1) resume o limite de estabilidade de cada fase no estado fundamental.

	<b>GAS</b>	<b>LBD</b>	<b>LAD</b>
$\mu$	$-\infty < \mu < -\frac{3}{2}(\epsilon_{hb} + \epsilon_{vdW})$	$-\frac{3}{2}(\epsilon_{hb} + \epsilon_{vdW}) < \mu < -6\epsilon_{hb}$	$-6\epsilon_{hb} < \mu < +\infty$

**Tab. 4.1:** Limite de estabilidade de cada fase no estado fundamental.

## 4.2.2 Simulações para $T > 0$

O diagrama de fases para temperatura finita foi obtido através de simulações Monte Carlo para um sistema com  $\mathcal{V} = 42^2 = 1764$  sítios e parâmetros  $\zeta = 1/10$  e  $\zeta = 1/4$ , utilizando o Algoritmo de Metrópolis. As variáveis utilizadas são adimensionais dadas por:

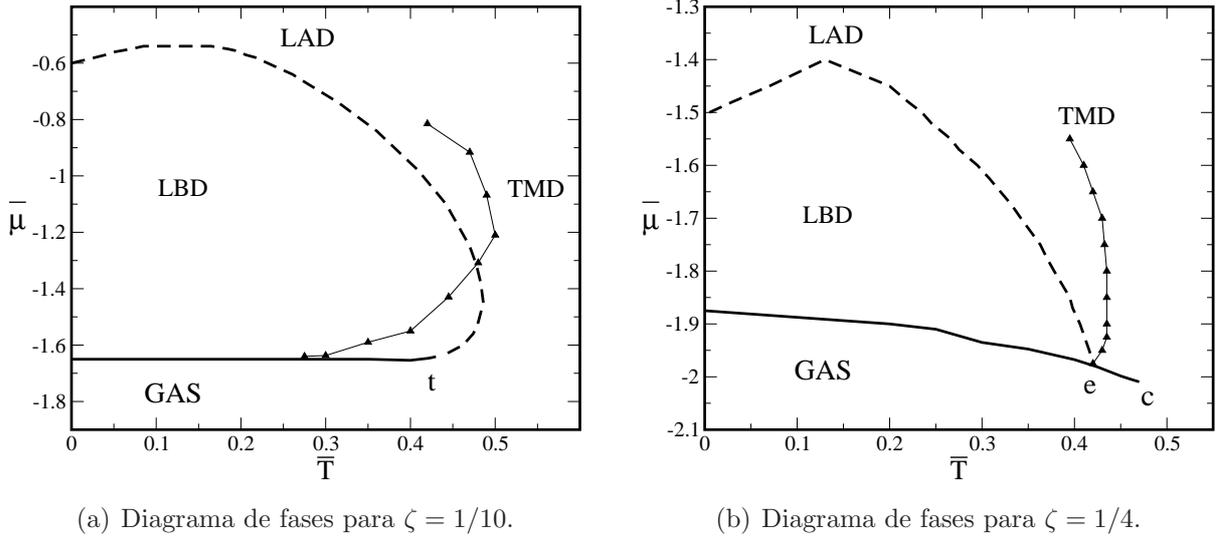
$$\begin{aligned} \bar{T} &= \frac{k_B T}{\epsilon_{hb}} \\ \bar{\mu} &= \frac{\mu}{\epsilon_{hb}} . \end{aligned}$$

Além das variáveis termodinâmicas definidas acima também será usado o parâmetro  $\zeta$  definido como a razão entre as energias de curto alcance e de ligação de hidrogênio, dado por

$$\zeta = \frac{\epsilon_{vdW}}{\epsilon_{hb}} .$$

O diagrama de fases potencial químico *vs.* temperatura está ilustrado na Fig.(4.3) para os parâmetros  $\zeta = 1/10$  (Fig.(4.3(a))) e  $\zeta = 1/4$  (Fig.(4.3(b))). Para os dois parâmetros estudados, em baixos potenciais químicos e baixas temperaturas o sistema encontra-se na fase **GAS** com densidade  $\rho = \mathcal{N}/\mathcal{V} \approx 0$ . A medida que o potencial químico aumenta, mantendo a temperatura fixa, o sistema sofre uma transição de primeira ordem para a fase **LBD** onde a densidade vale  $\rho \approx 0.67$ . As fases **GAS** e **LBD** coexistem através de uma linha de transição de primeira ordem  $\bar{\mu} = \bar{\mu}_{GAS-LBD}(\bar{T})$  ilustrada nos diagramas Fig.(4.3(a)) e Fig.(4.3(b)) por uma linha sólida. Aumentando o potencial químico ainda mais o sistema sofre uma transição para a fase **LAD** onde a densidade vale  $\rho \approx 1$ . Essa transição ocorre de maneira suave, sem descontinuidade na densidade, caracterizando a mesma como uma transição de segunda ordem, ilustrada nos diagramas Fig.(4.3(a)) e Fig.(4.3(b)) por uma

linha tracejada. Além de duas fases líquidas, o sistema apresenta anomalia na densidade, ilustrada nos diagramas Fig.(4.3(a)) e Fig.(4.3(b)) por uma linha sólida e triângulos. Nos dois casos estudados, a linha de anomalia na densidade está situada nas proximidades da linha de transição segunda ordem entre as fases **LBD** e **LAD**.



**Fig. 4.3:** Diagrama de fases no plano potencial químico vs. temperatura para os dois parâmetros estudados,  $\zeta = 1/10$  e  $\zeta = 1/4$ , respectivamente. As linhas sólidas são linhas de transição de primeira ordem entre as fases **GAS-LBD**, as linhas tracejadas são linhas de transição de segunda ordem entre as fases **LBD-LAD** e as linhas sólidas e triângulos são as linhas de anomalia na densidade.

Para o parâmetro  $\zeta = 1/10$ , Fig.(4.3(a)), a linha de primeira ordem **GAS-LBD** termina em um ponto tricrítico, **t**, situado em  $\bar{T} = 0.435$  e  $\bar{\mu} = -1.6375$ . A linha de segunda ordem **LBD-LAD** apresenta um comportamento reentrante e encontra a linha de primeira ordem **GAS-LBD** no ponto tricrítico **t**. Para  $\zeta = 1/4$ , Fig.(4.3(b)), a linha de primeira ordem **GAS-LBD** termina em um ponto crítico, **c**, situado em  $\bar{T} = 0.47$  e  $\bar{\mu} = -2.0095$ . A linha de segunda ordem **LBD-LAD** encontra a linha de primeira ordem **GAS-LBD** em um ponto crítico terminal **e**, situado em  $\bar{T} = 0.42$  e  $\bar{\mu} = -1.9766$ .

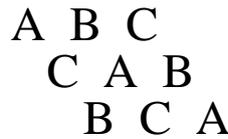
A diferença entre os dois diagramas de fase Fig.(4.3(a)) e Fig.(4.3(b)) pode ser resumida da seguinte forma: No caso  $\zeta = 1/10$ , onde a energia de ligação é mais forte que a energia de van der Waals, a fase **LBD** ocupa uma grande região do diagrama de fases em comparação com o caso  $\zeta = 1/4$ . No caso da energia de ligação ser comparável com a de curto alcance,  $\zeta = 1/4$ , a linha de coexistência **GAS-LBD** se estabiliza em maiores temperaturas e transforma o ponto tricrítico em um ponto crítico.

Para caracterizar a transição de fases entre as duas fases líquidas, o sistema foi estudado

em termos de subredes, conforme ilustrado na Fig.(4.4). Na tentativa de determinar um parâmetro de ordem para essa transição se calculou o comportamento da densidade de partículas por subrede  $\rho_i$  em função da temperatura e o comportamento da orientação das partículas em cada subrede com a temperatura, definida como

$$m_i = \sum_{i=1}^3 \frac{M}{N_i} , \quad (4.7)$$

onde a soma em  $i$  é feita nas subredes,  $M$  assume o valor  $M = 1$  se a partícula estiver na configuração A e o valor  $M = -1$  se a partícula estiver na configuração B, onde as configuração estão ilustradas na Fig.(4.1), e  $N_i$  é o número de partículas na subrede  $i$ . O resultado para  $\zeta = 1/10$  e potencial químico  $\bar{\mu} = -1.4$  está ilustrado na Fig.(4.5). Quando o sistema cruza a linha de transição de segunda ordem **LBD-LAD** duas subredes se ocupam e uma subrede se esvazia, conforme pode ser visto em Fig.(4.5(a)). Em relação à orientação das partículas, Fig.(4.5(b)), as duas subredes que se ocupam ao cruzar a linha de segunda ordem **LBD-LAD** apresentam orientação oposta, ou seja, as partículas na subrede A apresentam orientação  $S=1$  enquanto que as partículas da subrede B apresentam orientação  $S=-1$ . As partículas que se encontram na subrede C não assumem nenhuma orientação preferencial, resultando em uma orientação média nula. O mesmo comportamento foi encontrado para o caso  $\zeta = 1/4$ , cujos resultados estão ilustrados na Fig.(4.6) para o potencial químico  $\bar{\mu} = -1.9$ . Esses resultados permitem caracterizar a transição que ocorre quando o sistema cruza a linha de segunda ordem como uma transição tipo ordem-desordem tanto posicional quanto orientacional.



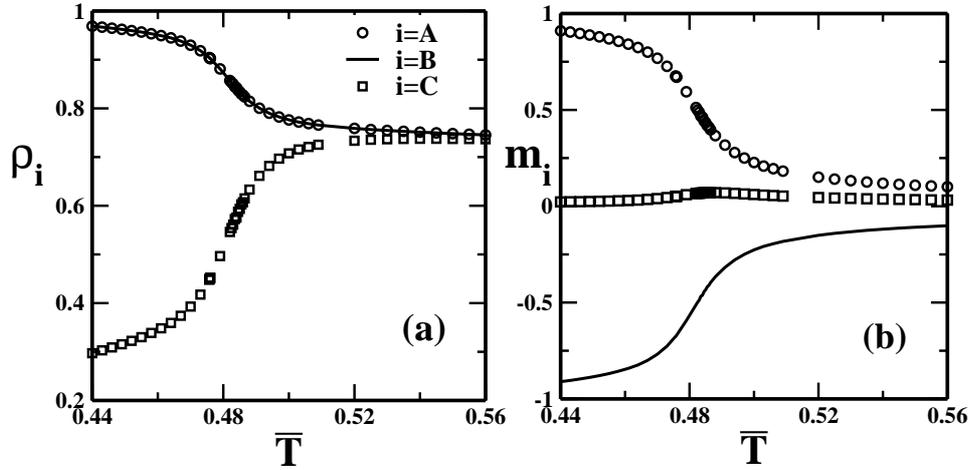
**Fig. 4.4:** A rede triangular foi dividida em três subredes, ditas A, B e C.

Os resultados ilustrados nas Figs. (4.5(a)) e (4.6(a)) sugere um parâmetro de ordem para a transição dado por

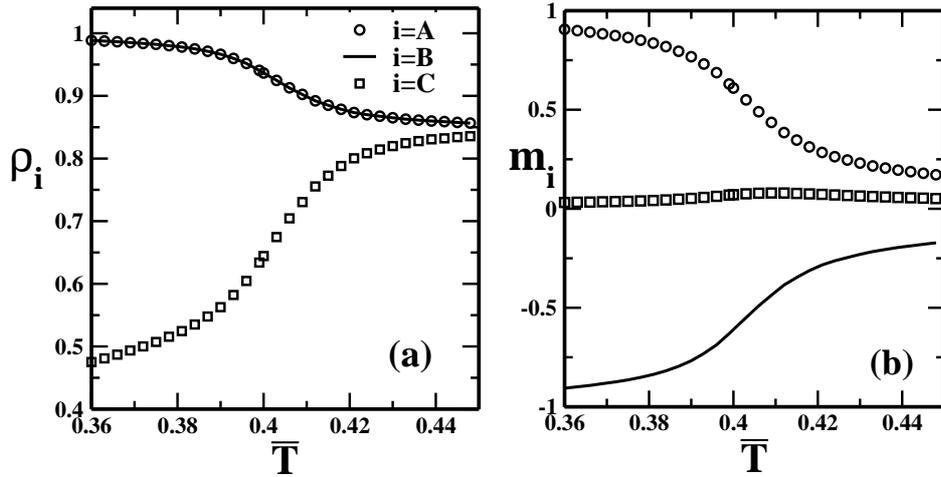
$$\psi = \rho_i - \rho_j , \quad (4.8)$$

onde os índices  $i$  e  $j$  se referem às subredes A, B ou C. Em temperatura zero,  $|\psi| = 1$  ou  $|\psi| = 0$ , dependendo do par de subredes escolhido, enquanto que em altas temperaturas  $|\psi| = 0$  para qualquer par de subredes escolhido.

Uma análise mais detalhada da natureza da transição ordem-desordem que ocorre na linha de segunda ordem, foi calculado a compressibilidade isotérmica do parâmetro de ordem



**Fig. 4.5:** Densidade (a) e magnetização (b) em função da temperatura das três subredes para  $\zeta = 1/10$  e potencial químico  $\bar{\mu} = -1.4$ .



**Fig. 4.6:** Densidade (a) e magnetização (b) em função da temperatura das três subredes para  $\zeta = 1/4$  e potencial químico  $\bar{\mu} = -1.9$ .

$\psi$ , dada por

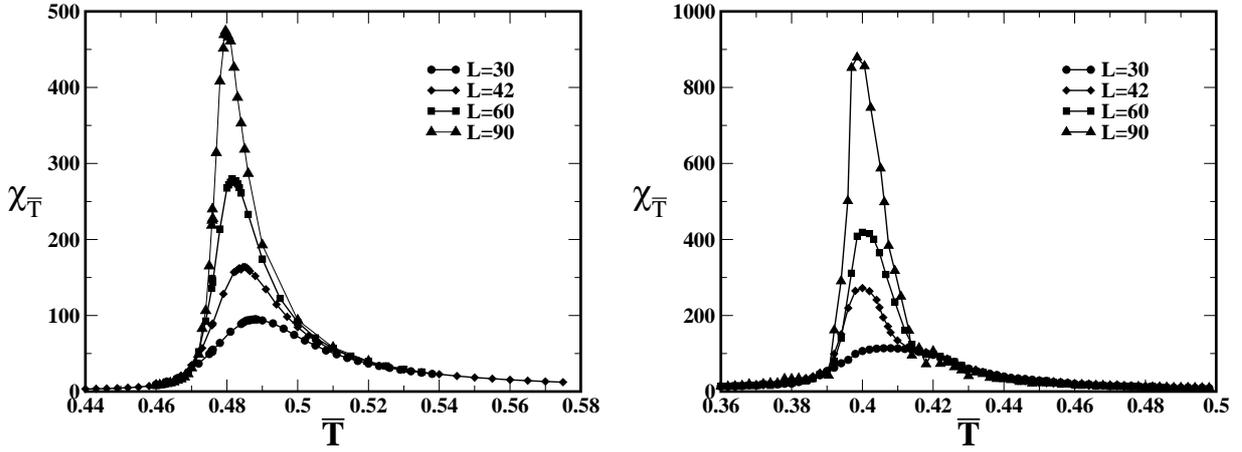
$$\chi_T = \frac{V}{T} (\langle \psi^2 \rangle - \langle \psi \rangle^2) . \quad (4.9)$$

O resultado está ilustrado na Fig.(4.7(a)) para  $\bar{\mu} = -1.40$  e  $\zeta = 1/10$  e na Fig.(4.7(b)) para  $\bar{\mu} = -1.90$  e  $\zeta = 1/4$  para os tamanhos de rede  $L = 30, 42, 60, 90$ . Em ambos os casos a susceptibilidade aumenta com o tamanho da rede, indicando que o sistema realmente sofre uma transição quando cruza a linha de segunda ordem **LBD-LAD**.

Para localizar a temperatura exata da linha crítica **LBD-LAD** foi calculado o cumulante

de quarta ordem  $U_4$  do parâmetro de ordem  $\psi$ , dado por

$$U_4 = 1 - \frac{\langle \psi^4 \rangle}{3\langle \psi^2 \rangle^2} . \quad (4.10)$$



(a) Susceptibilidade para  $\bar{\mu} = -1.40$  e  $\zeta = 1/10$ .

(b) Susceptibilidade para  $\bar{\mu} = -1.90$  e  $\zeta = 1/4$ .

**Fig. 4.7:** Susceptibilidade em função da temperatura para diferentes tamanhos de rede e para os parâmetros  $\bar{\mu} = -1.40$ ,  $\zeta = 1/10$  e  $\bar{\mu} = -1.90$ ,  $\zeta = 1/4$ . O aumento do tamanho do pico da susceptibilidade indica criticalidade.

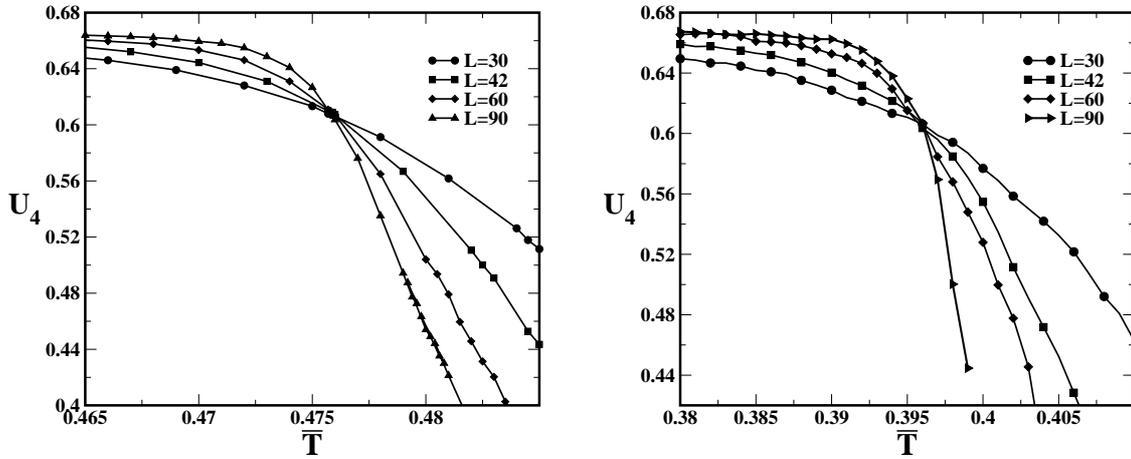
O resultado está ilustrado na Fig.(4.8(a)) para  $\zeta = 1/10$  e  $\bar{\mu} = -1.40$  e na Fig.(4.8(b)) para  $\zeta = 1/4$  e  $\bar{\mu} = -1.90$  para os tamanhos de rede  $L=30, 42, 60, 90$ . O cruzamento das linhas determina a temperatura na qual a linha crítica ocorre, já que ela independe do tamanho da rede, e ainda confirma a natureza crítica da linha.

Através da análise do cumulante de quarta ordem também é possível descobrir a classe de universalidade a qual a linha crítica pertence.

O cumulante de quarta ordem do parâmetro de ordem  $\psi$   $U_4$  apresenta regimes diferentes dependendo da temperatura. Em baixas temperaturas ele se aproxima do valor  $2/3$ , enquanto que em altas temperaturas ele tende a 0. Para  $\zeta = 1/10$  a temperatura crítica é  $\bar{T}_c = 0.4760$  e o cumulante assume o valor  $U_4=0.6105$ . Para  $\zeta = 1/4$  a temperatura crítica é  $\bar{T}_c = 0.3958$  e o cumulante assume o valor  $U_4=0.6083$ . Esses valores são muito próximos de  $U_4=0.61$ , o que qualifica o linha crítica como pertencendo à classe de universalidade de Ising.

### 4.3 Propriedades Dinâmicas

As propriedades dinâmicas do modelo foram obtidas através do cálculo do coeficiente de difusão translacional, obtido através do deslocamento quadrático médio conforme descrito



(a) Cumulante de quarta ordem para  $\bar{\mu} = -1.40$  e  $\zeta = 1/10$  para diferentes tamanhos de rede.

(b) Cumulante de quarta ordem para  $\bar{\mu} = -1.90$  e  $\zeta = 1/4$  para diferentes tamanhos de rede.

**Fig. 4.8:** *Cumulante de quarta ordem em função da temperatura para diferentes tamanhos de rede e para os parâmetros  $\bar{\mu} = -1.40$ ,  $\zeta = 1/10$  e  $\bar{\mu} = -1.90$ ,  $\zeta = 1/4$ . O cruzamento das linhas em um único ponto confirma a criticalidade da linha LBD-LAD.*

anteriormente na secção (2.3). Em duas dimensões a relação de Einstein para o coeficiente de difusão assume a forma

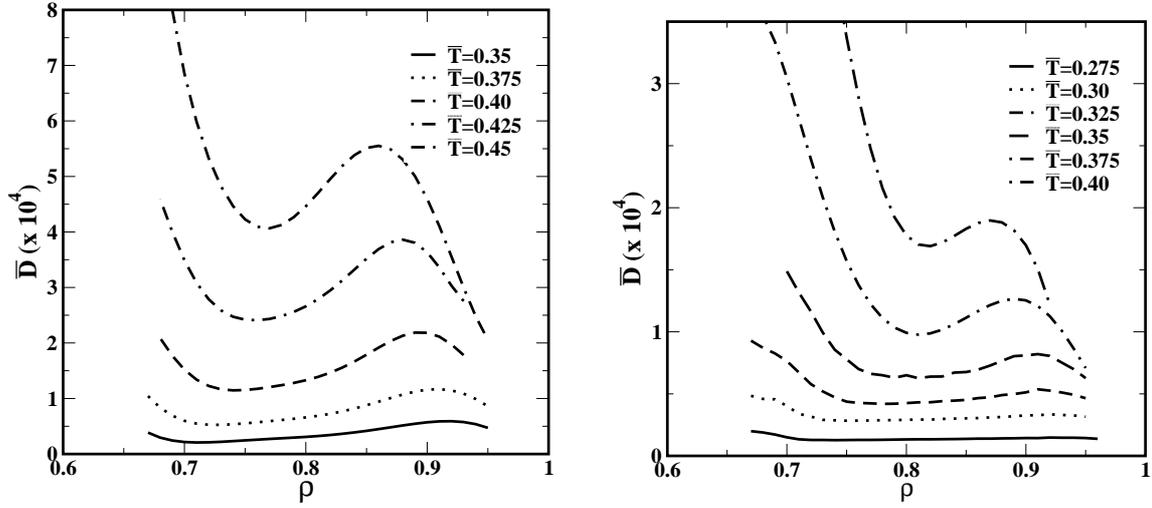
$$\bar{D} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle \Delta \bar{r}^2(\bar{t}) \rangle}{4\bar{t}} \quad (4.11)$$

onde  $\bar{r} = r/a$  é a distância entre dois sítios vizinhos e o tempo é medido em passos de Monte Carlo.

### 4.3.1 Anomalia na Difusão

Para investigar o comportamento da difusão do sistema, foi calculado o coeficiente de difusão em função da densidade para diferentes temperaturas.

O coeficiente de difusão em função da densidade para os parâmetros  $\zeta = 1/10$  e  $\zeta = 1/4$  está ilustrado na Fig.(4.9). Para  $\zeta = 1/10$ , Fig.(4.9(a)), as temperaturas investigadas foram  $\bar{T} = 0.35, 0.375, 0.40, 0.425, 0.45$ . Como pode ser visto, a difusão diminui com a diminuição da densidade até atingir um máximo em  $0.86 < \rho_{D_{max}} < 0.92$ , onde começa a diminuir até atingir um mínimo em  $0.70 < \rho_{D_{min}} < 0.76$ . Para densidades menores que  $\rho_{D_{min}}$  a difusão se comporta como o esperado, aumentando seu valor com a diminuição da densidade. Para  $\zeta = 1/4$ , Fig.(4.9(b)), as temperaturas investigadas foram  $\bar{T} = 0.275, 0.30, 0.325, 0.35, 0.375, 0.40$  e o mesmo comportamento foi encontrado. a difusão diminui com a diminuição da densidade até atingir um máximo em  $0.87 < \rho_{D_{max}} < 0.91$ , onde começa a diminuir até atingir um



(a) Difusão vs. densidade para diferentes temperaturas e  $\zeta = 1/10$ .

(b) Difusão vs. densidade para diferentes temperaturas e  $\zeta = 1/4$ .

**Fig. 4.9:** Difusão em função da densidade para diferentes temperaturas mostra um comportamento anômalo, com um máximo em altas densidades e um mínimo em baixas densidades.

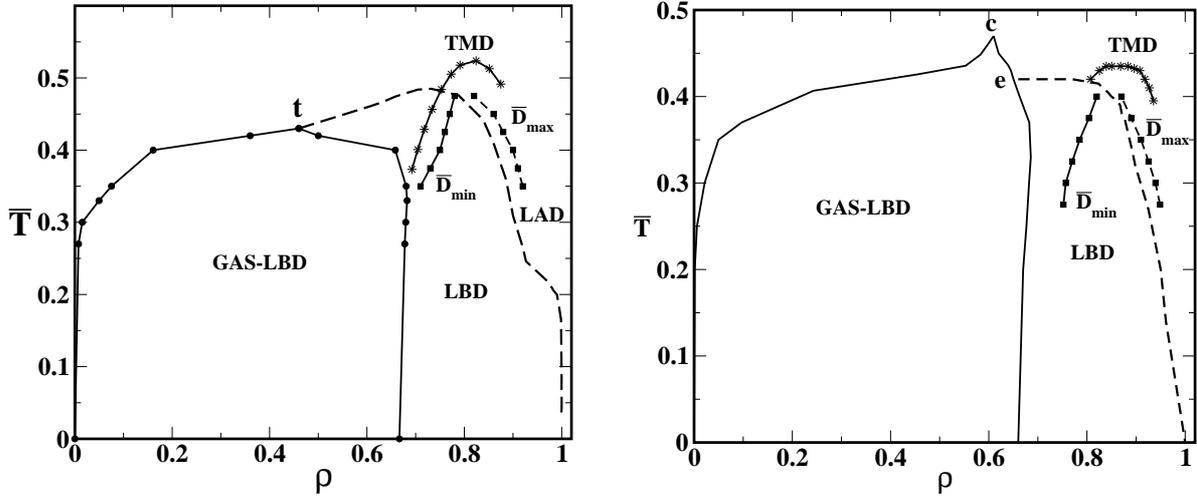
mínimo em  $0.74 < \rho_{D_{min}} < 0.81$ . Para densidades menores que  $\rho_{D_{min}}$  a difusão se comporta como o esperado, aumentando seu valor com a diminuição da densidade.

A anomalia na difusão pode ser entendida em termos das ligação entre as partículas. Em baixas densidades as partículas estão formando uma rede de ligações parecida com a da fase **LBD**, o que causa o mínimo na difusão, visto que as partículas não querem desfazer as ligações. A medida que a densidade aumenta, partículas intersticiais rompem com a rede de conexões tornando a difusão mais fácil e, conseqüentemente, causando um aumento no valor do coeficiente de difusão.

Para verificar a relação entre a anomalia na difusão e a anomalia na densidade, se localizou os pontos de máximo e mínimo em um diagrama de temperatura vs. densidade, ilustrado na Fig.(4.10). Em ambos os casos estudados a região de anomalia na densidade engloba a região de anomalia na difusão, ilustrada nas Figs. (4.10(a)) e (4.10(b)) pelas linhas  $\bar{D}_{min}$  (linha sólida e quadrados) e  $\bar{D}_{max}$  (linha tracejada e quadrados).

### 4.3.2 Transições Dinâmicas

Para investigar se o sistema apresenta algum tipo de transição dinâmica o coeficiente de difusão foi calculado em função da temperatura a potencial químico constante para os dois parâmetros estudados  $\zeta = 1/10$  e  $\zeta = 1/4$ . Os valores de potencial químico escolhidos



(a) Diagrama de fases temperatura vs. densidade para  $\zeta = 1/10$ .

(b) Diagrama de fases temperatura vs. densidade para  $\zeta = 1/4$ .

**Fig. 4.10:** Diagramas de temperatura vs. densidade mostram que a anomalia na difusão está na mesma região da anomalia da densidade.

foram tais que cruzassem a linha de transição de segunda ordem **LBD-LAD**.

Para o parâmetro  $\zeta = 1/10$  o coeficiente de difusão foi calculado para os potenciais químicos  $\bar{\mu} = -1.40$ ,  $\bar{\mu} = -1.00$ ,  $\bar{\mu} = -0.85$  e  $\bar{\mu} = -0.74$ . O resultado está ilustrado na Fig.(4.11) para os quatro potenciais químicos estudados. Para  $\bar{\mu} = -1.40$ , Fig.(4.11(a)), o coeficiente de difusão apresenta um comportamento não-Arrhenius em altas temperaturas, onde a curva foi ajustada pela equação

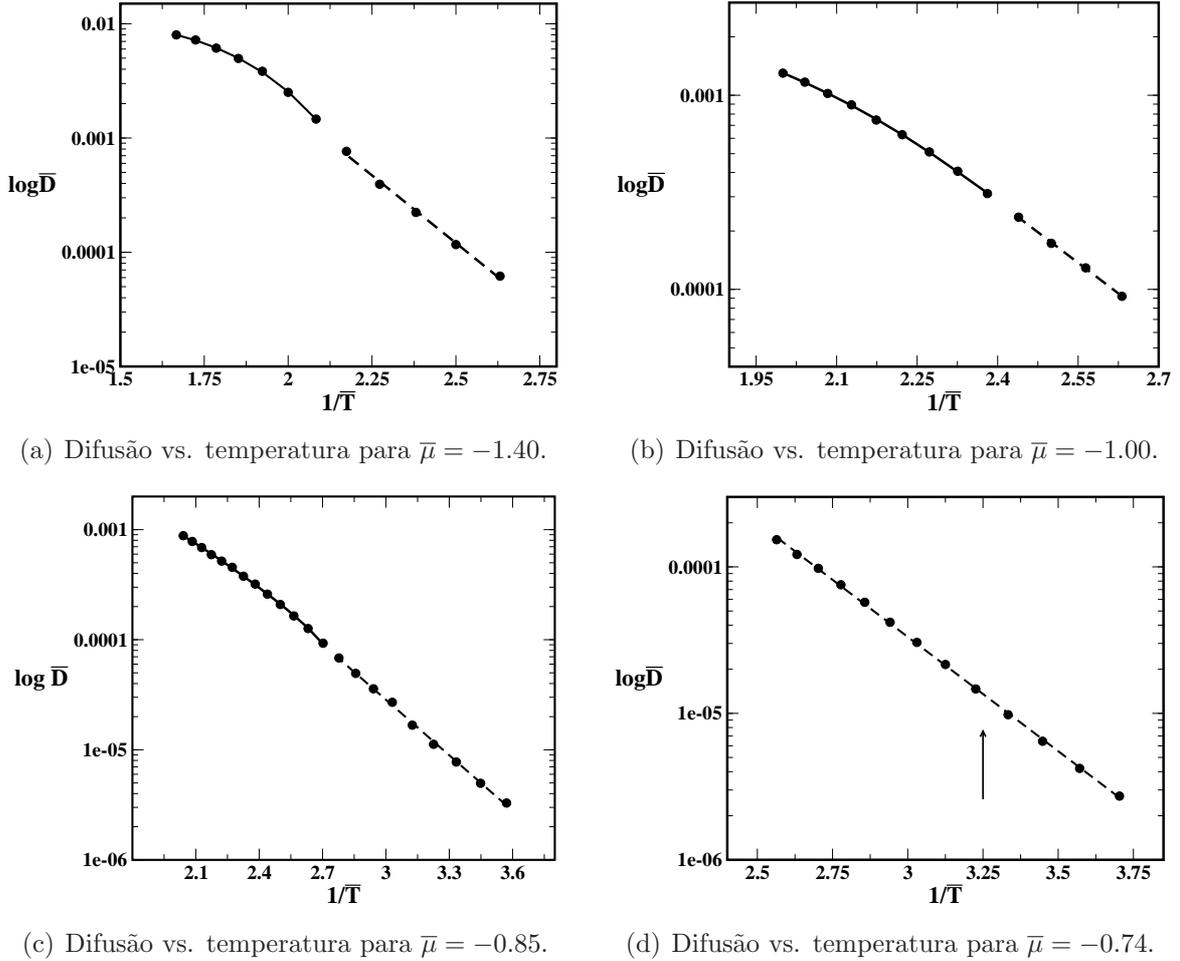
$$y = a + bx + cx^2 + dx^3 \quad , \quad (4.12)$$

caracterizando o líquido como frágil. Ao cruzar a linha de segunda ordem **LBD-LAD** o coeficiente de difusão apresenta uma mudança para um comportamento Arrhenius, onde a curva foi ajustada pela equação

$$y = a e^{b/x} \quad , \quad (4.13)$$

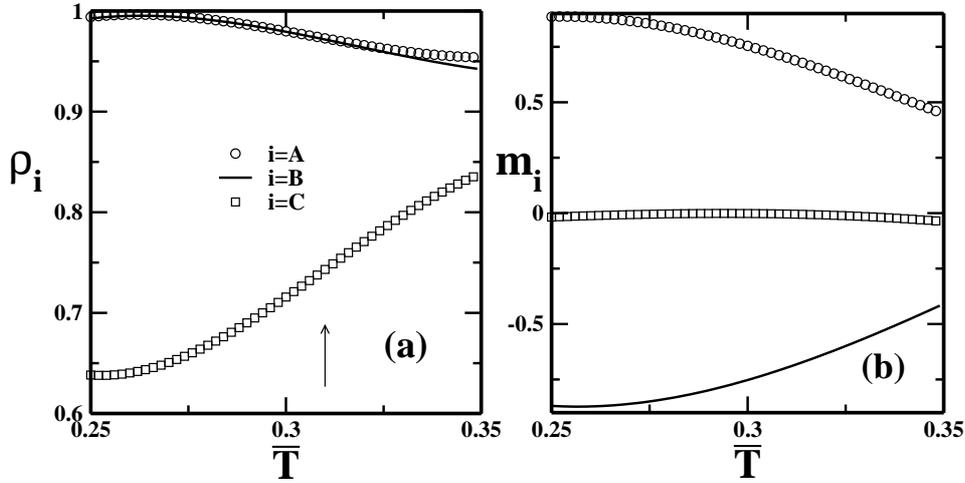
caracterizando o líquido como forte. Para  $\bar{\mu} = -1.00$ , Fig.(4.11(b)), e  $\bar{\mu} = -0.85$ , Fig.(4.11(c)), o coeficiente se comporta de maneira similar ao descrito para  $\bar{\mu} = -1.40$ , porém note que em altas temperaturas a curva de difusão começa a ficar mais plana, indicando que a estrutura do líquido está aumentando. Todavia, essa estruturação não é suficiente para o líquido apresentar um comportamento Arrhenius. Para  $\bar{\mu} = -0.74$  a difusão do sistema não mais apresenta uma mudança no comportamento quando cruza a linha crítica. Como pode ser visto na Fig.(4.11(d)) o comportamento da difusão quando cruza a linha crítica (identificada na figura por uma seta) não é afetado. Analisando a Fig.(4.12), onde está

ilustrado a densidade e magnetização de cada subrede para o potencial químico  $\bar{\mu} = -0.74$ , é possível ver que ao cruzar a linha crítica as subredes ocupadas A e B mudam muito pouco sua densidade enquanto que a subrede C se esvazia significativamente. Isso significa que o sistema já possui a estrutura tipo colmeia e apenas esvazia os sítios centrais quando cruza a linha crítica, não afetando a difusão do sistema.



**Fig. 4.11:** *Difusão vs. temperatura para diferentes potenciais químicos e  $\zeta = 1/10$ .*

Para o parâmetro  $\zeta = 1/4$  o coeficiente de difusão foi calculado para os potenciais químicos  $\bar{\mu} = -1.90$ ,  $\bar{\mu} = -1.83$ ,  $\bar{\mu} = -1.80$  e  $\bar{\mu} = -1.75$ . O resultado está ilustrado na Fig.(4.13) para os quatro potenciais químicos estudados. Para  $\bar{\mu} = -1.90$ , Fig.(4.13(a)), o sistema apresenta uma difusão não-Arrhenius em altas temperaturas, ajustado pela Eq.(4.12), mudando para uma difusão Arrhenius em baixas temperaturas, ajustada pela Eq.(4.13), quando cruza a linha crítica. O mesmo comportamento foi observado para os potenciais químicos  $\bar{\mu} = -1.83$  e  $\bar{\mu} = -1.80$ , conforme ilustrado nas Figs. (4.13(b)) e (4.13(c)). Note que, assim como no caso  $\zeta = 1/10$ , o líquido vai se estruturando a medida que o poten-



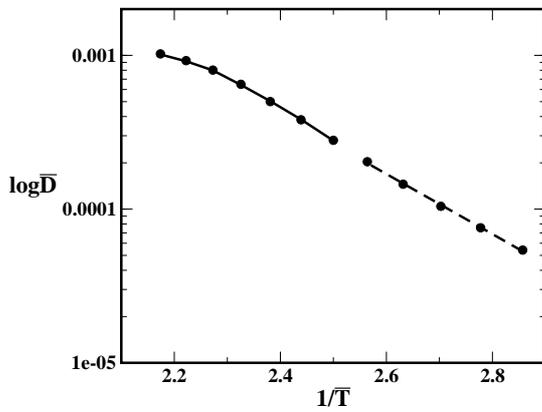
**Fig. 4.12:** Densidade (a) e magnetização (b) em função da temperatura das três subredes para  $\zeta = 1/10$  e potencial químico  $\bar{\mu} = -0.74$ .

cial químico aumenta, e isso se reflete no comportamento da difusão em altas temperaturas. Para  $\bar{\mu} = -1.75$  o sistema não sente a presença da linha crítica e o coeficiente de difusão não sofre qualquer mudança quando cruza a mesma, conforme pode ser visto na Fig.(4.13(d)). A seta indica a temperatura na qual a linha crítica se encontra.

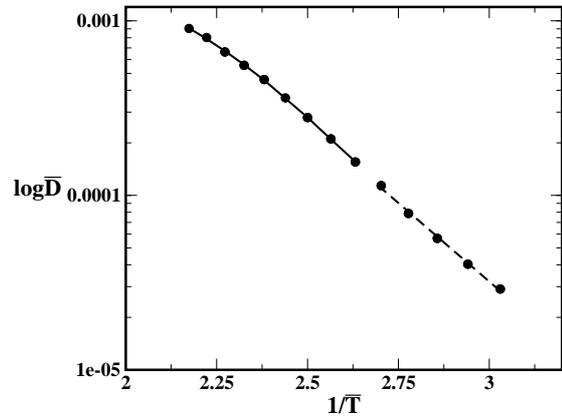
Analisando a Fig.(4.14), onde está ilustrado a densidade e magnetização de cada subrede para o potencial químico  $\bar{\mu} = -1.75$ , observa-se o mesmo comportamento anterior. Quando o sistema cruza a linha crítica as subredes ocupadas A e B mudam muito pouco sua densidade enquanto que a subrede C se esvazia significativamente. Isso significa que o sistema já possui a estrutura tipo colmeia e apenas esvazia os sítios centrais quando cruza a linha crítica, não afetando a difusão do sistema.

## 4.4 Conclusões

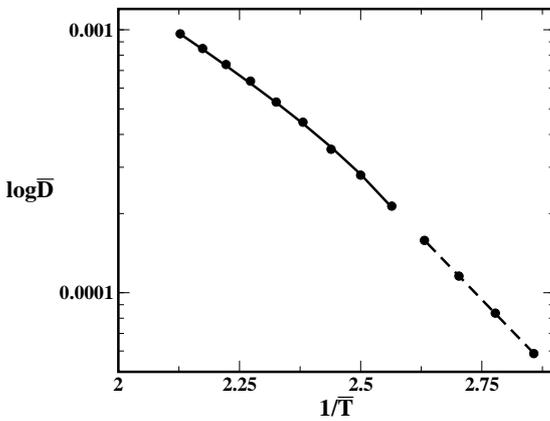
Este capítulo tratou do modelo bidimensional Bell-Lavis no qual as partículas estão dispostas em uma rede triangular e interagem através de um potencial efetivo de duas escalas. A primeira escala é uma interação de curto alcance e a segunda escala representa as ligações direcionais. Foram estudados dois conjuntos de parâmetros de interação  $\zeta = 1/10$  e  $\zeta = 1/4$ . Em ambos os casos o diagrama de fases apresenta uma fase gasosa, duas fases líquidas de diferentes densidades, anomalia na densidade e na difusão. A fase líquida de baixa densidade coexiste com a fase gasosa através de uma linha de primeira ordem, enquanto que a linha entre as fases líquidas é de segunda ordem. No caso  $\zeta = 1/10$  a linha de segunda ordem encontra a linha de primeira ordem em um ponto tricrítico enquanto



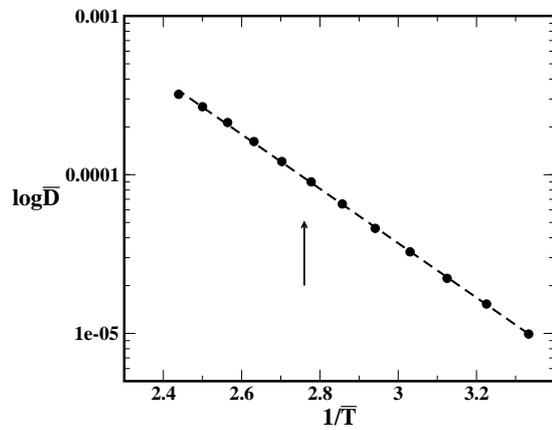
(a) Difusão vs. temperatura para  $\bar{\mu} = -1.90$ .



(b) Difusão vs. temperatura para  $\bar{\mu} = -1.83$ .



(c) Difusão vs. temperatura para  $\bar{\mu} = -1.80$ .



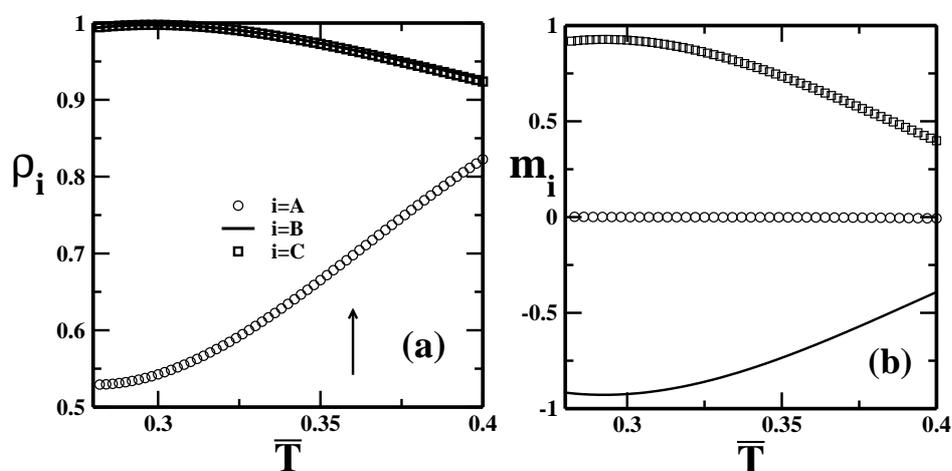
(d) Difusão vs. temperatura para  $\bar{\mu} = -1.75$ .

**Fig. 4.13:** *Difusão vs. temperatura para diferentes potenciais químicos e  $\zeta = 1/4$ .*

que no caso  $\zeta = 1/4$  a linha de segunda ordem encontra a linha de primeira ordem em um ponto crítico terminal. Em ambos os casos a região de anomalia na densidade se encontra próximo à linha de segunda ordem e a região de anomalia na difusão é englobada pela região de anomalia na densidade.

A análise do coeficiente de difusão em função da temperatura mostrou que ambos os sistemas sofrem uma transição dinâmica ao cruzar a linha crítica em baixos potenciais químicos. Para  $\zeta = 1/10$ , em  $\bar{\mu} = -1.40$  o coeficiente de difusão sofre uma transição do tipo frágil-forte ao cruzar a linha crítica. Para potenciais químicos mais altos,  $\bar{\mu} = -1.00$  e  $\bar{\mu} = -0.85$ , o líquido começa a se estruturar e o caráter frágil do líquido vai desaparecendo. Em  $\bar{\mu} = -0.74$  o sistema não sofre mais mudanças no coeficiente de difusão quando cruza a linha crítica.

Para  $\zeta = 1/4$ , em  $\bar{\mu} = -1.90$ , o coeficiente de difusão sofre uma transição do tipo forte-frágil ao cruzar a linha crítica. Em potenciais químicos mais altos, em  $\bar{\mu} = -1.83$  e



**Fig. 4.14:** Densidade (a) e magnetização (b) em função da temperatura das três subredes para  $\zeta = 1/4$  e potencial químico  $\bar{\mu} = -1.75$ .

$\bar{\mu} = -1.80$ , o líquido começa a se estruturar, porém ainda se observa uma transição do tipo frágil-forte no coeficiente de difusão quando o sistema cruza a linha crítica. Em  $\bar{\mu} = -1.75$  o sistema não mais sofre transições quando cruza a linha crítica.

O trabalho sobre as propriedades termodinâmicas está publicado em [90].

O trabalho sobre as propriedades dinâmicas do sistema está em fase de redação.

## Capítulo 5

# Conclusões

Nesta Tese foram estudados três modelos simplificados de gás de rede onde as partículas interagem através de um potencial efetivo de duas escalas com a finalidade de responder à duas questões: É possível que um modelo tão simples consiga reproduzir propriedades termodinâmicas e dinâmicas de sistemas estruturados como a água? Qual o mecanismo responsável pelas transições dinâmicas?

Para responder à essas questões o primeiro modelo investigado foi o Gás de Rede Associativo (GRA) em duas dimensões, onde as partículas estão dispostas em uma rede triangular e interagem através de uma interação de curto alcance e ligações direcionais. Esse sistema apresenta um diagrama de fases com duas fases líquidas, uma de alta (LAD) e outra de baixa (LBD) densidade, e uma fase gasosa. As fases Gás-LBD são separadas por uma linha de transição de primeira ordem que termina em um ponto tricrítico, enquanto que as fases LBD-LAD são separadas por uma linha de transição de primeira ordem que termina em um ponto bicrítico. Do ponto tricrítico sai uma linha crítica  $\lambda$  que termina no ponto bicrítico de onde emerge uma segunda linha crítica  $\tau$ .

A região de anomalia na densidade encontra-se nas proximidades da linha- $\lambda$  em altos potenciais químicos. A região de anomalia na difusão está presente na mesma região da anomalia na densidade, e diferentemente da água, a TMD engloba a região de anomalia na difusão.

Foi mostrado que quando o sistema cruza a linha- $\lambda$ , mantendo o potencial químico fixo e variando a temperatura, o coeficiente de difusão sofre uma transição dinâmica do tipo frágil-forte. Esta transição é similar à observada em água no cruzamento da linha de Widom, próximo à criticalidade. Quando o sistema cruza a linha- $\tau$  o coeficiente de difusão sofre uma transição do tipo forte-forte.

O segundo modelo estudado foi o Gás de Rede Associativo em três dimensões onde as partículas estão dispostas em uma rede cúbica de corpo centrado e interagem através de um potencial de duas escalas, tal como o modelo bidimensional. O diagrama de fases do modelo apresenta duas fases líquidas que coexistem através de uma linha de transição de primeira ordem. Essa linha de coexistência termina em um ponto tricrítico de onde emana

uma linha crítica chamada linha- $\lambda$ . Em baixas temperaturas a linha- $\lambda$  encontra outra linha crítica em um ponto bicrítico no final da linha de coexistência entre as fases líquido de baixa densidade e gás.

A região de anomalia na densidade está presente nas proximidades da linha- $\lambda$ , similar ao caso bidimensional. O comportamento da difusão translacional também apresenta um comportamento anômalo, e a linha de máximos e mínimos na difusão que define a região de anomalia, mais uma vez, encontra-se na mesma região do diagrama de fases onde a anomalia na densidade se faz presente.

Os resultados de simulação mostram que o sistema sofre uma transição dinâmica do tipo frágil-forte ao cruzar a linha  $\lambda$  e a linha de coexistência LBD-Gás e uma transição frágil-frágil quando cruza a linha- $\tau$ .

O terceiro modelo estudado foi o modelo bidimensional Bell-Lavis onde as partículas estão dispostas em uma rede triangular e interagem através de um potencial de duas escalas. Foram estudados dois parâmetros de interação  $\zeta = \epsilon_{vdW}/\epsilon_{hb} = 1/10$  e  $\zeta = 1/4$  e em ambos os casos o diagrama de fases apresenta duas fases líquidas separadas por uma linha crítica de segunda ordem. No caso  $\zeta = 1/10$  a linha de segunda ordem se une a linha de transição de primeira ordem LBD-GAS em um ponto tricrítico. No caso  $\zeta = 1/4$  a linha de segunda ordem encontra a linha de primeira ordem LBD-GAS em um ponto crítico terminal. Em ambos os casos o sistema apresenta uma região de anomalia na densidade que engloba a região de anomalia na difusão, tal como ocorre no modelo GRA em duas dimensões.

A análise do coeficiente de difusão em função da temperatura mostrou que ambos os sistemas estudados apresentam transição dinâmica ao cruzar a linha crítica.

Para  $\zeta = 1/10$ , em  $\bar{\mu} = -1.40$  o coeficiente de difusão sofre uma transição do tipo frágil-forte ao cruzar a linha crítica. Para potenciais químicos mais altos,  $\bar{\mu} = -1.00$  e  $\bar{\mu} = -0.85$ , o líquido começa a se estruturar e o caráter frágil do líquido vai desaparecendo. Em  $\bar{\mu} = -0.74$  o sistema não sofre mais mudanças no coeficiente de difusão quando cruza a linha crítica.

Para  $\zeta = 1/4$ , em  $\bar{\mu} = -1.90$ , o coeficiente de difusão sofre uma transição do tipo forte-frágil ao cruzar a linha crítica. Em potenciais químicos mais altos, em  $\bar{\mu} = -1.83$  e  $\bar{\mu} = -1.80$ , o líquido começa a se estruturar, porém ainda se observa uma transição do tipo frágil-forte no coeficiente de difusão quando o sistema cruza a linha crítica. Em  $\bar{\mu} = -1.75$  o sistema não mais sofre transições quando cruza a linha crítica.

Em resumo, os resultados mostram que modelos simplificados são úteis para entender o comportamento qualitativo de alguns sistemas. Em particular, no caso de líquidos estruturados como a água, o silício e a sílica, os potenciais efetivos de duas escalas conseguem modelar as interações de curto alcance (como as de van der Waals) e as interações direcionais. Os resultados ainda mostram que a transição dinâmica no coeficiente de difusão não

---

está univocamente ligada à criticalidade mas relacionada ao polimorfismo e que o mecanismo responsável pelas mudanças no coeficiente de difusão é a mudança estrutural que o líquido sofre nas proximidades das transições entre as diferentes fases líquidas do sistema.

# Bibliografia

- [1] M. Chaplin. Anomalous properties of water. <http://www.lsbu.ac.uk/water/anmlies.html>, Jan. 2010.
- [2] P. G. Debenedetti. Supercooled and glassy water. *J. Phys.: Cond. Matter*, 15:R1669, 2003.
- [3] H. E. Stanley. Liquid water: A very complex fluid. *Pramāna*, 53:53, 1993.
- [4] C. A. Angell, E. D. Finch, and P. Bach. Spin-echo diffusion coefficients of water to 2380 bar and -20° celsius. *J. Chem. Phys.*, 65:3063, 1976.
- [5] P. A. Netz, F. W. Starr, H. E. Stanley, and M. C. Barbosa. Static and dynamic properties of stretched water. *J. Chem. Phys.*, 115:344, 2001.
- [6] H. E. Stanley, M. C. Barbosa, S. Mossa, P. A. Netz, F. Sciortino, F. W. Starr, and M. Yamada. Statistical physics and liquid water at negative pressures. *Physica A*, 315:281, 2002.
- [7] P. A. Netz, F. W. Starr, M. C. Barbosa, and H. E. Stanley. Relation between structural and dynamical anomalies in supercooled water. *Physica A*, 314:470, 2002.
- [8] N. Giovanbattista, M. G. Mazza, S. V. Buldyrev, F. W. Starr, and H. E. Stanley. Dynamic heterogeneities in supercooled water. *J. Phys. Chem. B*, 108:6655, 2004.
- [9] M. M. Szortyka and M. C. Barbosa. Diffusion anomaly in an associating lattice gas model. *Physica A*, 380:27, 2007.
- [10] J. R. Errington and P. G. Debenedetti. Relationship between structural order and the anomalies of liquid water. *Nature (London)*, 409:318, Jan. 2001.
- [11] Z. Yan, S. V. Buldyrev, P. Kumar, N. Giovambattista, and H. E. Stanley. Correspondence between phase diagrams of the tip5p water model and a spherically symmetric repulsive ramp potential with two characteristic length scales. *Phys. Rev. E*, 77:042201, 2007.

- [12] A. L. Balladares, M. Girardi, V. Henriques, and M. C. Barbosa. Liquid polymorphism, density anomaly and h-bond disruption in an associating lattice gas. *J. of Phys.: Condens. Matter*, 19:116105, 2007.
- [13] M. Girardi, M. Szortyka, and M. C. Barbosa. Diffusion anomaly in a three dimensional lattice gas. *Physica A*, 386:692, 2007.
- [14] A. B. de Oliveira, G. Franzese, P. A. Netz, and M. C. Barbosa. Water-like hierarchy of anomalies in a continuous spherical shouldered potential. *J. Chem. Phys.*, 128:064901, 2008.
- [15] N. M. Barraz Jr., E. Salcedo, and M. C. Barbosa. Thermodynamic, dynamic and structural anomalies for shoulder-like potentials. *J. Chem. Phys.*, 131:094504, 2009.
- [16] O. Mishima. Reversible first-order transition between two  $h_2o$  amorphs at 0.2 gpa and 135k. *J. Chem. Phys.*, 100:5910, 1994.
- [17] H. E. Stanley, P. Kumar, L. Xu, Z. Yan, M. G. Mazza, S. V. Buldyrev, S.-H. Chen, and F. Mallamace. The puzzling unsolved mysteries of liquid water: Some recent progress. *Physica A*, 386:729, 2007.
- [18] C. A. Angell. in *Water a Comprehensive Treatise*, volume 7. Plenum Press, New York, 1980.
- [19] R. J. Speedy. Thermodynamic properties of supercooled water at 1 atm. *J. Phys. Chem.*, 91:3354, 1987.
- [20] R. J. Speedy. Limiting forms of the thermodynamic divergences at the conjectured stability limits in superheated and supercooled water. *J. Phys. Chem.*, 86:3002, 1982.
- [21] C. A. Angell. in *Water a Comprehensive Treatise*. Plenum Press, New York, 1982.
- [22] M. C. Bellissent-Funel and L. Bosio. A neutron scattering study of liquid  $d_2o$  under pressure and at various temperatures. *J. Chem. Phys.*, 102, 1995.
- [23] R. J. Speedy. Stability-limit conjecture. an interpretation of the properties of water. *J. Phys. Chem.*, 86:982, 1982.
- [24] P. H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann, and H. E. Stanley. Phase behavior of metastable water. *Nature (London)*, 360:324, 1992.
- [25] C. J. Roberts, A. Z. Panagiotopoulos, and P. G. Debenedetti. Liquid-liquid immiscibility in pure fluids: Polyamorphism in simulations of a network-forming fluid. *Phys. Rev. Lett.*, 77:4386, 1996.

- [26] M. C. Bellissent-Funel. Is there a liquid-liquid phase transition in supercooled water? *Europhys. Lett.*, 42, 1998.
- [27] O. Mishima and H. E. Stanley. Decompression in ice iv and the liquid-liquid transition in water. *Nature (London)*, 396:329, 1998.
- [28] H. Tanaka. Phase behavior of supercooled water: reconciling a critical point of amorphous ices with spinodal instability. *J. Chem. Phys.*, 105:5099, 1996.
- [29] A. Scala, Starrm F. W., E. La Nave, H. E. Stanley, and F. Sciortino. Free energy surface of supercooled water. *Phys. Rev. E*, 53:6144, 2000.
- [30] S. Sastry, P. G. Debenedetti, F. Sciortino, and H. E. Stanley. Singularity-free interpretation of the thermodynamics of supercooled water. *Phys. Rev. E*, 53:6177, 1996.
- [31] L. P. N. Rebelo, P. G. Debenedetti, and S. Sastry. Singularity-free interpretation of the thermodynamics of supercooled water ii. thermal and volumetric. *J. Chem. Phys.*, 109:626, 1998.
- [32] H. E. Stanley and J. Teixeira. Interpretation of the unusual behavior of  $h_2o$  and  $d_2o$  at low temperature: tests of a percolation model. *J. Chem. Phys.*, 73:3404, 1980.
- [33] P. H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann, and H. E. Stanley. Spinodal of liquid water. *Phys. Rev. E*, 48:3799, 1993.
- [34] F. W. Starr, M. C. Bellissent-Funel, and H. E. Stanley. Structure of supercooled and glassy water under pressure. *Phys. Rev. E*, 60:1084, 1999.
- [35] L. Xu, S. Buldyrev, C. A. Angell, and H. E. Stanley. Thermodynamics and dynamics of the two-scale spherically symmetric jagla ramp model of anomalous liquids. *Phys. Rev. E*, 74:031108, 2006.
- [36] C. A. Angell. Entropy and fragility in supercooling liquids. *J. Res. Natl. Stand. Technol.*, 102:171, 1997.
- [37] P. G. Debenedetti and F. H. Stillinger. Supercooled liquids and the glass transition. *Nature*, 410:259, 2001.
- [38] L. Liu, S.-H. Chen, A. Faraone, S.-W. Yen, and C.-Y. Mou. Pressure dependence of fragile-to-strong transition and a possible second critical point in supercooled confined water. *Phys. Rev. Lett.*, 95:117802, 2005.

- [39] L. Xu, P. Kumar, S. V. Buldyrev, S.-H. Chen, P. Poole, F. Sciortino, and H. E. Stanley. Relation between the widom line and the dynamic crossover in systems with a liquid - liquid phase transition. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 102:16558, 2005.
- [40] F. Mallamace, M. Broccio, C. Corsaro, A. Faraone, U. Wanderlingh, L. Liu, C. Y. Mou, and S. H. Chen. The fragile-to-strong dynamic crossover transition in coned water: nuclear magnetic resonance results. *J. Chem. Phys.*, 124:161102, 2006.
- [41] P. Kumar, Z. Yan, L. Xu, M. G. Mazza, S. V. Buldyrev, S.-H. Chen, S. Sastry, and H. E. Stanley. Glass transition in biomolecules and the liquid-liquid critical point of water. *Phys. Rev. Lett.*, 97:177802, 2006.
- [42] H. Thurn and J. Ruska. Change of bonding system in liquid  $se_xte_{1-x}$  alloys as shown by density measurements. *J. Non-Cryst. Solids*, 22:331, 1976.
- [43] S. J. Kennedy and J. C. Wheeler. On the density anomaly in sulfur at the polymerization transition. *J. Chem. Phys.*, 78:1523, 1983.
- [44] G. E. Sauer and L. B. Borst. Lambda transition in liquid sulfur. *Science*, 158:1567, 1967.
- [45] P. H. Poole, M. Hemmati, and C. A. Angell. Comparison of thermodynamic properties of simulated liquid silica and water. *Phys. Rev. Lett.*, 79:2281, 1997.
- [46] C. A. Angell, R. D. Bressel, M. Hemmatti, E. J. Sare, and J. C. Tucker. Water and its anomalies in perspective : tetrahedral liquids with and without liquid - liquid phase transitions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2:1559, 2000.
- [47] M. S. Shell, P. G. Debenedetti, and A. Z. Panagiotopoulos. Molecular structural order and anomalies in liquid silica. *Phys. Rev. E*, 66:011202, 2002.
- [48] R. Sharma, A. Mudi, and C. Chakravarty. Diffusional anomaly and network dynamics in liquid silica. *J. Chem. Phys.*, 125:044705, 2006.
- [49] C. A. Angell, S. Borick, and M. Grabow. Glass transitions and first order liquid-metal-to-semiconductor transitions in 4-5-6 covalent systems. *J. Non-Cryst. Solids*, 207:463, 1996.
- [50] M. Hemmati, C. T. Moynihan, and C. A. Angell. Interpretation of the molten be<sub>2</sub> viscosity anomaly in terms of a high temperature density maximum, and other waterlike features. *Journal of Chemical Physics*, 115:6663, 2001.

- [51] A. Manish, R. Sharma, and C. Charusita. Ionic melts with waterlike anomalies: Thermodynamic properties of liquid bcf2. *Journal of Chemical Physics*, 127:164502, 2007.
- [52] T. Morishita. Anomalous diffusivity in supercooled liquid silicon under pressure. *Phys. Rev. E*, 72:021201, 2005.
- [53] S. Sastry and C. A. Angell. Liquid-liquid phase transition in supercooled silicon. *Nature Mater.*, 2:739, 2003.
- [54] J. Horbach and Kob. w. Static and dynamic properties of a viscous silica melt. *Phys. Rev. B*, 60:3169, 1999.
- [55] I. Saika-Voivod, P. H.i Poole, and F. Sciortino. Fragile-to-strong transition and polymorphism in the energy landscape of liquid silica. *Nature (London)*, 412:514, 2001.
- [56] G. W. Robinson, S. B. Zhy, S. Singh, and M. W. Evans. *Water in biology, chemistry and physics experimental overviews and computational methodologies*. World Scientific, Singapore, 1996.
- [57] P. G. Kusalik and I. M. Svishchev. The spatial structure in liquid water. *Science*, 265:1219, 1994.
- [58] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, and T. P. Straatsma. The missing term in effective pair potentials. *J. Phys. Chem.*, 91:6269, 1987.
- [59] M. W. Mahoney and W. L. Jorgensen. A five site model for liquid water and the reproduction of the density anomaly by rigid, nonpolarizable potential function. *J. Chem. Phys.*, 112:8910, 2000.
- [60] F. H. Stillinger and A. Rahman. Improved simulation of liquid water by molecular dynamics. *J. Chem. Phys.*, 60:1545, 1974.
- [61] B. Guillot. A reappraisal of what we have learnt during three decades of computer simulations on water. *J. Mol. Liq.*, 101:219, 2002.
- [62] P. C. Hemmer and G. Stell. Fluids with several phase transitions. *Phys. Rev. Lett.*, 24:1284, 1970.
- [63] G. Stell and P. C. Hemmer. Phase transitions due to softness of the potential core. *J. Chem. Phys.*, 56:4274, 1972.
- [64] J. M. Kincaid, G. Stell, and C. K. Hall. Isostructural phase transitions due to core collapse. i. a one-dimensional model. *J. Chem. Phys.*, 65:2161, 1976.

- [65] J. M. Kincaid, G. Stell, and E. Goldmark. Isostructural phase transitions due to core collapse. ii. a three-dimensional model with a solid-solid critical point. *J. Chem. Phys.*, 65:2172, 1976.
- [66] C. K. Hall and G. Stell. Phase transitions in two-dimensional lattice gases of hard-core molecules with long-range attractions. *Phys. Rev. A*, 7:1679, 1973.
- [67] E. A. Jagla. Phase behavior of a system of particles with core collapse. *Phys. Rev. E*, 58:1478, Aug. 1998.
- [68] E. A. Jagla. Minimum energy configurations of repelling particles in two dimensions. *J. Chem. Phys.*, 110:451, Jan. 1999.
- [69] E. A. Jagla. Core-softened potentials and the anomalous properties of water. *J. Chem. Phys.*, 111:8980, Nov. 1999.
- [70] E. A. Jagla. Liquid-liquid equilibrium for monodisperse spherical particles. *Phys. Rev. E*, 63:061501, May 2001.
- [71] E. A. Jagla. Low-temperature behavior of core-softened models: Water and silica behavior. *Phys. Rev. E*, 63:061509, May 2001.
- [72] C. H. Cho, S. Singh, and G. W. Robinson. An explanation of the density maximum in water. *Phys. Rev. Lett.*, 76:1651, Mar. 1996.
- [73] C. H. Cho, S. Singh, and G. W. Robinson. *Faraday Discuss.*, 103:19, 1996.
- [74] G. Franzese, G. Malescio, A. Skibinsky, S. V. Buldyrev, and H. E. Stanley. Generic mechanism for generating a liquid-liquid phase transition. *Nature (London)*, 409:692, 2001.
- [75] M. R. Sadr-Lahijany, A. Scala, S. V. Buldyrev, and H. E. Stanley. Liquid-state anomalies and the stell-hemmer core-softened potential. *Phys. Rev. Lett.*, 81:4895, 1998.
- [76] A. Scala, M. R. Sadr-Lahijany, N. Giovambattista, S. V. Buldyrev, and H. E. Stanley. Waterlike anomalies for core-softened models of fluids: Two-dimensional systems. *Phys. Rev. E*, 63:041202, 2001.
- [77] N. B. Wilding and J. E. Magee. Phase behavior and thermodynamic anomalies of core-softened fluids. *Phys. Rev. E*, 66:031509, Sep. 2002.
- [78] A. B. de Oliveira, M. C. Barbosa, and P. A. Netz. Interplay between structure and density anomaly for an isotropic core-softened ramp-like potential. *Physica A*, 386:744, 2007.

- [79] A. B. de Oliveira, P. A. Netz, and M. C. Barbosa. Which mechanism underlies the water-like anomalies in core-softened potentials? *Euro. Phys. J. B*, 64:481, 2008.
- [80] P. A. Netz, S. Buldyrev, M. C. Barbosa, and H. E. Stanley. Thermodynamic and dynamic anomalies for dumbbell molecules interacting with a repulsive ramp-like potential. *Physical Review E*, 73:061504, 2006.
- [81] A. B. de Oliveira and M. C. Barbosa. Density anomaly in a competing interactions lattice gas model. *J. Phys.: Cond. Matter*, 17:399, 2005.
- [82] A. Balladares and M. C. Barbosa. Density anomaly in core-softened lattice gas. *J. Phys.: Cond. Matter*, 16:8811, 2004.
- [83] V. B. Henriques and M. C. Barbosa. Liquid polymorphism and density anomaly in a lattice gas model. *Phys. Rev. E*, 71:031504, 2005.
- [84] V. B. Henriques, N. Guisconi, M. A. Barbosa, M. Thielo, and M. C. Barbosa. Liquid polymorphism and double criticality in a lattice gas model. *Mol. Phys.*, 103:3001, 2005.
- [85] P. G. Debenedetti, V. S. Raghavan, and S. S. Borick. Spinodal curve of some supercooled liquids. *J. Chem. Phys.*, 95:4540, 1991.
- [86] G. Franzese, M. I. Marques, and H. E. Stanley. Intramolecular coupling as a mechanism for a liquid-liquid phase transition. *Phys. Rev. E*, 67:011103, 2003.
- [87] M. Girardi, A. L. Balladares, V. Henriques, and M. C. Barbosa. Liquid polymorphism and density anomaly in a three-dimensional associating lattice gas. *Journal of Chemical Physics*, 126:064503, 2007.
- [88] A. B. de Oliveira, P. A. Netz, and M. C. Barbosa. An ubiquitous mechanism for water-like anomalies. *Europhys. Lett.*, 85:36001, 2009.
- [89] M. M. Szortyka, M. Girardi, V. Henriques, and M. C. Barbosa. Dynamic transitions in a two dimensional associating lattice gas model. *J. Chem. Phys.*, 130:094504, 2009.
- [90] C. E. Fiore, M. M. Szortyka, M. C. Barbosa, and V. B. Henriques. Liquid polymorphism, order-disorder transitions and anomalous behavior: a monte carlo study of the bell-lavis model for water. *J. Chem. Phys.*, 131:164506, 2009.
- [91] P. A. Netz, F. W. Starr, M. C. Barbosa, and H. E. Stanley. Translational and rotational diffusion in stretched water. *J. Mol. Phys.*, 101:159, 2002.

- 
- [92] A. B. de Oliveira, P. A. Netz, T. Colla, and M. C. Barbosa. Thermodynamic and dynamic anomalies for a three dimensional isotropic core-softened potential. *J. Chem. Phys.*, 124:084505, 2006.
- [93] A. B. de Oliveira, P. A. Netz, T. Colla, and M. C. Barbosa. Structural anomalies for a three dimensional isotropic core-softened potential. *J. Chem. Phys.*, 125:124503, 2006.
- [94] Shan-Ho Tsai and S. R. Salinas. Fourth-order cumulants to characterize the phase transitions of a spin-1 ising model. *Brazilian Journal of Physics*, 28:58, 1998.
- [95] L. A. Báez and P. Clancy. Existence of a density maximum in extended simple-point-charge water. *Journal of Chemical Physics*, 101:9837, 1994.
- [96] M. M. Szortyka, M. Girardi, V. Henriques, and M. C. Barbosa. Dynamic transitions in a three dimensional associating lattice gas model. *J. Chem. Phys.*, 132, 2010.
- [97] G. M. Bell and Lavis D. A. Two dimensional bonded lattice fluids. ii. orientable molecule model. *J. Phys. A*, 3:568, 1970.