

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA - UFRGS

**Estudo das Anomalias Estruturais,  
Termodinâmicas e Dinâmicas para  
Modelos Contínuos aplicados para Água\***

**NEY MARÇAL BARRAZ JUNIOR**

Tese de doutorado apresentado ao Programa de Pós-Graduação na Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob orientação da Prof<sup>a</sup>. Dra. Marcia Cristina Bernades Barbosa, como preenchimento parcial dos pré-requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Porto Alegre  
Rio Grande do Sul - Brasil  
Julho de 2011

\* Apoio financeiro: CAPES

À minha mamãe,  
Loiva Neugebauer Barraz.

# Agradecimentos

- A Deus, por ter me dado força e saúde, e por ter permitido que eu fosse capaz de desenvolver mais um trabalho;
- A minha mamãe, Loiva que me motivou nos momentos mais difíceis, pelo amor, amizade e por sempre ter trabalhado para que eu pudesse chegar até aqui, espero que tenho correspondido a tanta dedicação;
- A minha irmã, Andréia que me motivou e me mostrou o quando tudo isso era importante para minha pessoa;
- A professora Dra. Marcia Barbosa pela excelente orientação, por acreditar em minha capacidade de aprender, por ter paciência ao me ensinar o seu conhecimento e por todas as oportunidades que ela me ofereceu até o presente momento;
- Aos professores e funcionários do Instituto de Física da UFRGS;
- A todos os amigos do curso de Física;
- Ao grande Evy, que é um guerreiro nato, por me ajudar na programação (fortran, tex, bash, linux, python e gpus);
- Aos amigos do grupo de Fluidos Complexos: Marcia Szortyka, Jonathas e Paulo Netz;
- Aos amigos que fiz nesta capital dançando um forrozinho;
- Aos meus protetores. Das dimensões não visíveis a nós, vem uma grande energia que me fortalece, conforta e me faz levantar de todas as quedas que tive ao decorrer da vida. Agradeço as minhas entidades que me protegeram e principalmente as que caminham comigo;
- Não menos importante nesta trajetória, o amor que me aqueceu quando estava com um coração congelado. A pessoa que me faz sentir vivo quando esgotado e principalmente muito feliz, minha Esposa Dayday! (Dayane Cordeiro Machado Barraz)
- A CAPES pelo suporte financeiro.

# Resumo

Nesta tese, estudou-se anomalias existentes na água. A classificação das anomalias são termodinâmica, dinâmica e estrutural. Para realizar uma análise das anomalias, utilizou-se simulações em dinâmica molecular com ensemble NVT e termostato de Nose-Hoover. O sistema foi caracterizado por 500 partículas idênticas, simétricas e homogêneas, todas elas colocadas em uma caixa cúbica com condições de contornos periódicos. A interação entre todas as partículas é governada por um potencial contínuo efetivo.

Em 1993, obteve-se experimentalmente uma função de distribuição radial entre oxigênio-oxigênio, e através desse dado (mais algumas aproximações) foi possível determinar um potencial contínuo efetivo contendo duas escalas. Esse potencial inspirou o entendimento sobre a essência básica das anomalias existentes na água, e com ele construiu-se três modelos.

Modelo I: foi construída uma família de potenciais com modificações na profundidade da primeira escala. Em um diagrama de fases pressão-temperatura, verificou-se à medida que a profundidade da primeira escala aumenta as três anomalias presentes no diagrama encolhem e desaparecem.

Modelo II: foram construídas três famílias de potenciais com modificações na profundidade da primeira escala, na distância física e energética entre as duas escalas, mantendo fixo a inclinação do potencial. Em um diagrama de fases pressão-temperatura, verificou-se que ao diminuir a distância física e energética das duas escalas as anomalias presentes neste potencial encolhem e desaparecem. Também verificou-se que as partículas localizadas nas duas primeiras escalas e entre elas são as partículas geradoras das anomalias.

Modelo III: foram construídas três famílias de potenciais mantendo fixo a escala energética da primeira escala do potencial e variou-se a distância física entre as duas escalas, dessa forma a inclinação do potencial foi alterada. Ao analisar o diagrama de fases pressão-temperatura, observou-se que as anomalias crescem e aparecem no diagrama quando as duas escalas físicas se aproximam, diferentemente dos outros dois modelos. Foi utilizado um novo método que permite realizar uma análise prévia no potencial afim de localizar a região dos pontos críticos.

Por fim, este trabalho gerou duas publicações, um artigos submetidos e um artigo em redação final a submeter.

# Abstract

In this work, we have studied the presence of anomalies in water. The anomalies are classification as thermodynamic, dynamic and structural. To realize an analysis of anomalies, were used molecular dynamics simulations in NVT ensemble and with Nose-Hoover thermostat. The system had been characterized by 500 identical particles, symmetric and homogeneous, all placed in a cubic box with periodic boundary conditions. The interaction between particles is governed by a continuous effective potential.

In 1993, a radial distribution function between oxygen-oxygen had been obtained experimentally (plus some approximations) and considering that was possible to determine a continuous effective potential containing two scales. This potential has inspired us to understand the basic essence of the anomalies present in water, and within this three models were created, see below models:

Model I: a family of potential changes in the depth of the first scale was built. In a phase diagram of pressure-temperature, we see as the depth increases the scale of the first three anomalies in this diagram shrink and disappear.

Model II: three families of potential changes in the depth of the first scale were built, the energetic and physical distance between the two scales, keeping slope of the potential fixed. In a phase diagram of pressure-temperature, we found that decreasing the physical and energy distances deficiencies present in this potential shrink and disappear. We found that the particles located in two scales and between them are the particles generating the anomalies.

Model III: three families of potential keeping fixed the energy scale of the first scale and vary the physical distance between the two scales were built, thus slope of the potential was changed. Again looking at a phase diagram of pressure-temperature, the anomalies appear and grow in the phase diagram when the two physical scales approach, unlike the other two models. We used a new method that allows to perform a preliminary analysis on the potential in order to locate the region of critical points.

Finally, this work has produced a publication, two papers submitted and a final draft to be submitted.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Modelos e Detalhes da Simulação</b>	<b>12</b>
2.1	Modelos	12
2.2	Detalhes das Simulações	13
2.2.1	Análise das energias	14
2.2.2	Análise estrutural do sistema	15
2.3	Resumo	17
<b>3</b>	<b>Modelo I</b>	<b>18</b>
3.1	O Modelo I	18
3.2	Diagrama de fases pressão-temperatura	19
3.3	Anomalias Termodinâmicas	22
3.4	Anomalias na Difusão	23
3.5	Anomalias Estruturais	24
3.6	Mecanismo das Anomalias	26
3.7	Resumo	27
<b>4</b>	<b>Modelo II</b>	<b>28</b>
4.1	O Modelo II	28
4.2	Diagrama de fases pressão-temperatura	30
4.3	Anomalias Termodinâmicas	32
4.4	Anomalias na Difusão	34
4.5	Anomalias Estruturais	35
4.6	Função Distribuição Radial	36
4.7	Entropia de Excesso e Anomalias	37
4.8	Mecanismo das Anomalias	40
4.9	Resumo	41
<b>5</b>	<b>Modelo III</b>	<b>42</b>
5.1	O Modelo III	42
5.2	Diagrama de fases pressão-temperatura	43
5.3	Anomalias Termodinâmicas	44
5.4	Anomalias na Difusão	46

5.5	Anomalias Estruturais . . . . .	47
5.6	Método do Teorema Virial . . . . .	48
5.7	Mecanismo das Anomalias . . . . .	50
5.8	Resumo . . . . .	51
<b>6</b>	<b>Conclusão</b>	<b>52</b>
6.1	Conclusão . . . . .	52
<b>A</b>	<b>Unidades Reduzidas</b>	<b>54</b>
<b>A</b>	<b>Publicações originadas da Tese</b>	<b>56</b>

# Lista de Figuras

1.1	Moléculas de água . . . . .	1
1.2	Estruturas tetraédricas . . . . .	2
1.3	Potencial efetivo da água . . . . .	2
1.4	Anomalia na densidade . . . . .	3
1.5	Três anomalias típicas da água . . . . .	4
1.6	Coefficiente de difusão . . . . .	5
1.7	Diagrama de fases da água . . . . .	6
1.8	Parâmetro de ordem translacional . . . . .	8
1.9	Planos $pT$ do modelo SPC/E e com dados experimentais . . . . .	8
1.10	Exemplos de potenciais efetivos . . . . .	10
1.11	Variações no potencial . . . . .	11
2.1	Potencial Gordon . . . . .	13
2.2	Distribuição radial . . . . .	15
2.3	Energias . . . . .	16
2.4	Difusão: $r^2(t)$ . . . . .	16
2.5	Plano $p^* \times \rho^*$ . . . . .	16
2.6	Distribuição radial: gás, líquido e sólido . . . . .	17
3.1	Famílias de potenciais do Modelo I . . . . .	19
3.2	Diagrama de fases pressão-temperatura . . . . .	20
3.3	Plano $pT$ dos pontos críticos líquido-líquido e gás-líquido . . . . .	21
3.4	Coefficiente de difusão . . . . .	24
3.5	Distribuição radial dos casos $A$ e $D$ . . . . .	25
3.6	Parâmetro translacional . . . . .	26
3.7	Distribuição radial em função da distância . . . . .	27
4.1	Famílias de potenciais do Modelo II . . . . .	29
4.2	Apresentação de cada família do potencial Fermi . . . . .	29
4.3	Diagrama de fases pressão-temperatura . . . . .	31
4.4	Pontos críticos dos potenciais $A$ , $B$ , $C$ . . . . .	32
4.5	Coefficiente de difusão . . . . .	35
4.6	Parâmetro translacional . . . . .	35
4.7	Função da distribuição radial . . . . .	37
4.8	Entropia de excesso . . . . .	38



4.9	Entropia de excesso até a segunda camada . . . . .	38
4.10	Derivada da entropia de excesso . . . . .	40
4.11	Derivada da entropia de excesso até a segunda camada . . . . .	40
5.1	Potenciais do Modelo III . . . . .	42
5.2	Diagrama de fases pressão-temperatura . . . . .	44
5.3	Função de Distribuição Radial . . . . .	45
5.4	Anomalias na densidade para os três potenciais . . . . .	46
5.5	Coefficiente difusivo . . . . .	47
5.6	Parâmetro de ordem translacional . . . . .	48
5.7	Solução das Equações 5.4 e 5.8, com $f_1 > 0$ , $f_3 > 0$ e $f_1 > f_3$ LLC apresenta pressão positiva. . . . .	50
A.1	Diagrama de fases pressão-temperatura na escala real . . . . .	55

# Lista de Tabelas

3.1	Parâmetros de $h_1$ do Modelo I . . . . .	18
3.2	Parâmetros dos Modelos . . . . .	19
3.3	Valores do ponto crítico gás-líquido . . . . .	21
3.4	Valores do ponto crítico líquido-líquido . . . . .	22
3.5	Valores de $\rho^*$ , $T^*$ e $p^*$ das anomalias termodinâmicas . . . . .	23
4.1	Parâmetros $c_1$ e $h_1$ para potenciais $A$ , $B$ e $C$ . . . . .	30
4.2	Parâmetro $h_1$ para os potenciais $A$ , $B$ e $C$ . . . . .	30
4.3	Localização do primeiro ponto crítico para as famílias $A$ , $B$ e $C$ de potenciais. . . . .	31
4.4	Localização do segundo ponto crítico para as famílias $A$ , $B$ e $C$ de potenciais. . . . .	33
4.5	Valores das pressões para localizar a região amorfa dos casos $A$ , $B$ e $C$ . . . . .	33
4.6	Valores de $\rho^*$ , $T^*$ e $p^*$ das anomalias termodinâmicas . . . . .	34
5.1	Parâmetros de referências dos potenciais . . . . .	43
5.2	Coordenadas do segundo ponto crítico . . . . .	44
5.3	Coordenadas do primeiro ponto crítico . . . . .	44

# Capítulo 1

## Introdução

A substância mais fundamental para a vida é a água! Ela é encontrada em meios intra e extra celulares, servindo de solvente fundamental. A compreensão das suas propriedades é um passo essencial para entender os processos biológicos relacionados à manutenção da vida. Além disso, a água é um solvente fundamental e ecologicamente aceitável para processos industriais.

Apesar de ser um líquido tão importante, a água apresenta propriedades que ainda não têm explicação. Atualmente, são conhecidos sessenta e sete comportamentos anômalos para a água. Acredita-se que estes comportamentos estejam ligados à sua estrutura tetraédrica [1, 2]. Na fase sólida, e que permanece, de forma aproximada, na fase líquida em temperaturas ambientes.

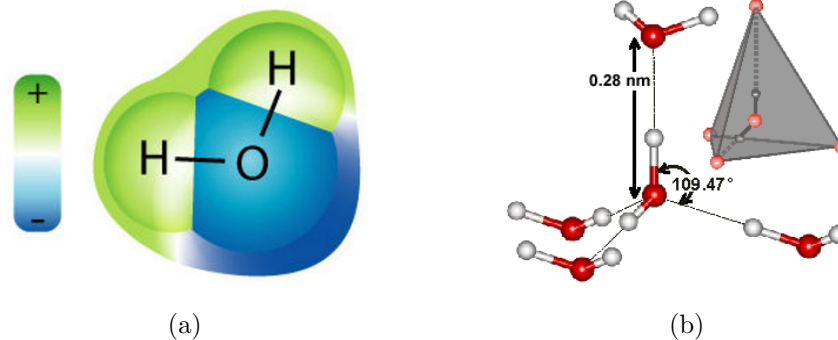


Figura 1.1: (a) Moléculas de água, átomo central representa o oxigênio e as laterais são os hidrogênios; (b) Estrutura tetraédrica, as esferas escuras representam os oxigênios, as claras os hidrogênios e as linhas pontilhadas as ligações de hidrogênio.

A água apresenta uma das menores moléculas encontradas na natureza. Formada por dois átomos de hidrogênio ligados a um átomo de oxigênio por uma ligação covalente, conforme mostrado na Fig. 1.1(a). O que diferencia a água de outras substâncias é a presença das ligações de hidrogênio entre o oxigênio em uma molécula de água e o hidrogênio da molécula vizinha. Cada molécula de água forma quatro ligações de hidrogênio, duas participam “doando” elétrons e duas como receptora de elétrons. A distância entre dois oxigênios em uma ligação de hidrogênio é de 0,28 *nm*

e as duas ligações de hidrogênio adjacentes formam entre si um ângulo de  $109,47^\circ$  [veja a Fig. 1.1(b)].

Com baixas temperaturas, as moléculas de água formam aglomerados de quatro moléculas. Resultando em uma estrutura tetraédrica, chamada tetrâmero, com distâncias e ângulos bem definidos [veja na Fig. 1.1(b)]. O aumento da temperatura do sistema, provoca a quebra das ligações de hidrogênio, permitindo que o número de primeiros vizinhos aumente. Conseqüentemente, a rigidez da estrutura tetraédrica diminui, permitindo uma aproximação das moléculas e assim provocando aumento na densidade. Portanto, observa-se a existência de dois arranjos diferentes para as moléculas: um aberto onde os tetrâmeros fazem ligações de hidrogênio e um fechado onde os tetrâmeros não formam ligações de hidrogênio (veja a Fig. 1.2). Estas configurações para as estruturas tetraédrica podem ser modeladas através de um *potencial efetivo de duas escalas*.

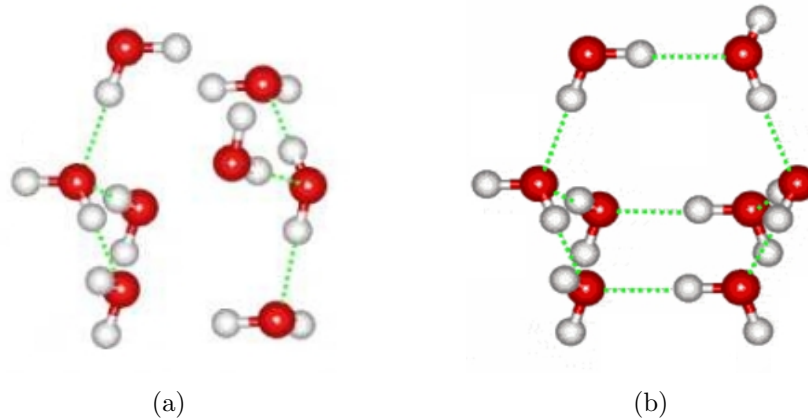


Figura 1.2: As esferas escuras representam os oxigênios, as claras os hidrogênios. A ligação pontilhada entre o hidrogênio de uma molécula e o oxigênio da outra representam uma ligação de hidrogênio. (a) Os tetrâmeros interagem entre si por ligações de van der Waals. (b) Os tetrâmeros interagem entre si via ligações de hidrogênio.

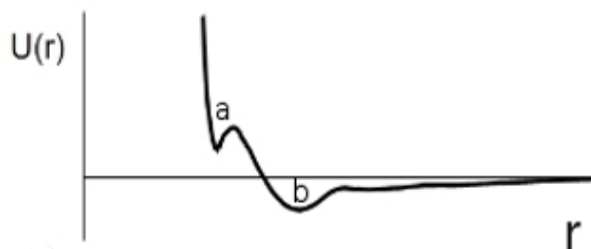


Figura 1.3: Potencial efetivo de duas escalas entre tetrâmeros. O primeiro mínimo em (a) representa as interações do tipo *van der Waals*, denotado ombro. O segundo mínimo em (b) representa as ligações de hidrogênio, chamado parte atrativa.

Fig. 1.3 ilustra um potencial efetivo com duas escalas: (a) a primeira escala do potencial é chamada escala de curto alcance; e (b) a segunda escala é chamada escala atrativa. A primeira escala representa as ligações de curto alcance que no caso da

água são as interações “de van der Waals”, enquanto que as ligações atrativas de mais longo alcance são as ligações de hidrogênio [veja a Fig. 1.2(a)]. No mínimo local (*a*) na Fig. 1.3, o octâmero encontra-se em um estado de alta densidade. A transição para o mínimo absoluto, parte atrativa (*b*), de baixa densidade ocorre com a diminuição da energia. Estas duas estruturas formadas pelos tetrâmeros levam a várias consequências. Uma delas acontece com baixas temperaturas, onde as moléculas ficam localizadas na parte atrativa (*b*). Formando uma estrutura menos densa quando comparadas com as moléculas com temperaturas elevadas, onde as partículas formam octâmeros mais compactos.

A competição entre as estruturas de alta e baixa densidade [escalas (*a*) e (*b*) da Fig. 1.3] é responsável pela anomalia na densidade da água. O que é anomalia na densidade? Usualmente, a maioria dos líquidos se contraem com a diminuição da temperatura. No caso da água, com a pressão atmosférica de 1 atm, o fenômeno da contração somente ocorre para as temperaturas maiores de  $4^{\circ}\text{C}$ . Em particular, nesta temperatura a água possui o seu máximo na densidade (veja a Fig. 1.4). Para as temperaturas menores que  $4^{\circ}\text{C}$  a água diminui a sua densidade, ou seja o seu volume aumenta. Para diferentes pressões submetidas na água, a anomalia na densidade ocorre em diferentes temperaturas. Dessa maneira forma-se uma linha das Temperaturas Máximas na Densidade (TMD) no diagrama de fases pressão-temperatura.

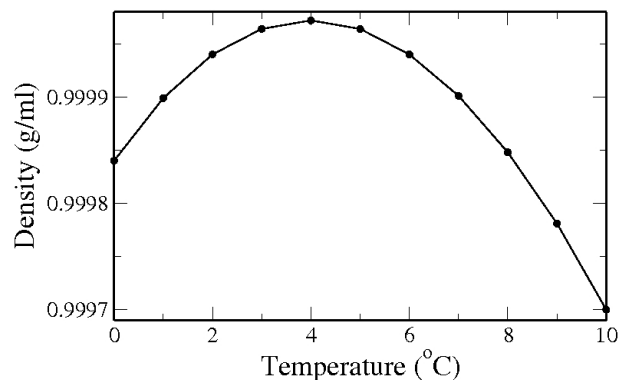


Figura 1.4: Densidade da água em função da temperatura, com pressão atmosférica. Estes dados são obtidos experimentalmente [1].

A compressibilidade isotérmica ( $K_T$ ) é a função resposta do volume por partícula,  $\delta V = V - \langle V \rangle$  dado  $\langle (\delta V)^2 \rangle = V k_B T K_T$ . No caso da água, a compressibilidade isotérmica [linha cheia na Fig. 1.5(a)] apresenta um comportamento anômalo. Para os líquidos considerados normais [linha tracejada na Fig. 1.5(a)] o volume diminui com a temperatura e passam a ser compactos, dificultando a sua compressão. Na água, a compressibilidade isotérmica diminui até  $45,6^{\circ}\text{C}$  e volta a aumentar. Este fenômeno está diretamente ligado à anomalia na densidade (volume), contudo este não é o único fator, se fosse o mínimo da compressibilidade deveria ser a  $4^{\circ}\text{C}$ . Esta quantidade é diretamente proporcional à correlação da flutuação do volume. Na região anômala, formam-se aglomerados de moléculas com volume local muito maior que o volume médio,  $\delta V = V - \langle V \rangle > 0$  e este valor cresce com a temperatura [2, 3].

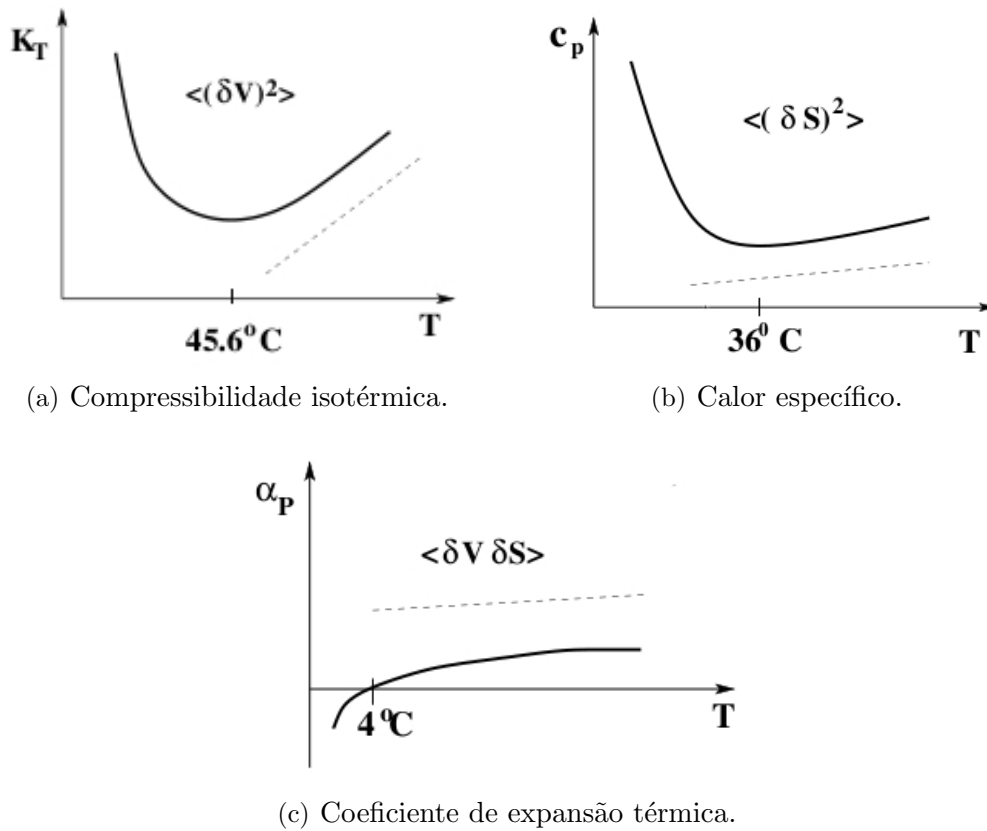
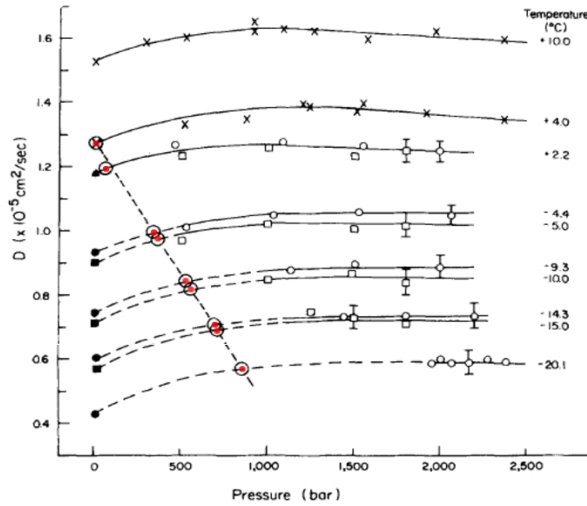


Figura 1.5: Três anomalias típicas da água: compressibilidade isotérmica em função da temperatura, calor específico em função da temperatura e coeficiente de expansão térmica em função da temperatura. As linhas pontilhadas representam o comportamento de líquidos normais e as linhas cheias o comportamento da água.

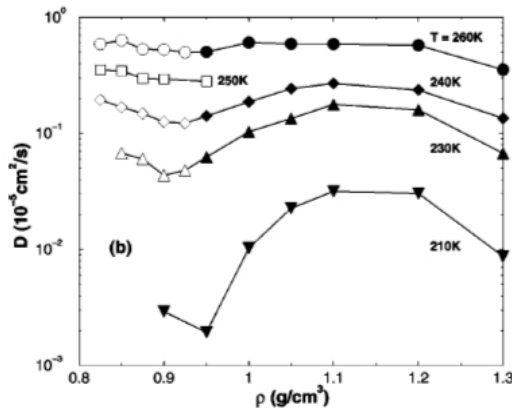
O calor específico a pressão constante ( $C_p$ ), é a quantidade que mede a flutuação da energia do sistema. Esta grandeza tem conexão direta com a variação da entropia, portanto havendo um comportamento anômalo para a água [linha cheia da Fig. 1.5(b)], à medida que a água é resfriada, surge uma mistura entre as estruturas moleculares mais densas e menos densas, gerando uma entropia adicional da mistura. Como o sistema se alterna entre estas duas estruturas, logo existe um aumento na flutuação da energia do sistema. O calor específico da água aumenta a partir da temperatura de  $36^\circ\text{C}$ , tal temperatura indica o mínimo do calor específico. Para as temperaturas menores de  $4^\circ\text{C}$  o calor específico da água cresce abruptamente, influenciando a anomalia na densidade [2, 3].

O coeficiente de expansão térmica ( $\alpha_p$ ) também apresenta anomalia. Esta grandeza mede o quanto do volume por partícula de um sistema comporta-se quando é submetido a uma variação de temperatura. Além disso, mede a correlação entre a flutuação do volume e da entropia,  $\alpha_p \propto \langle \delta V \delta S \rangle$ . Em comparação com outros líquidos, o coeficiente de expansão térmica da água possui um valor aproximadamente três vezes menor do que outro líquido comum. Em temperaturas menores que  $4^\circ\text{C}$ ,  $\alpha_p$  torna-se negativo [veja a Fig. 1.5(c)]. Este comportamento é explicado pela formação

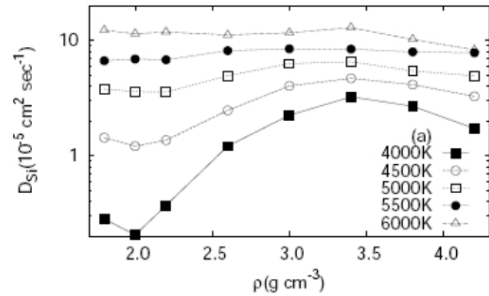
dos aglomerados de moléculas à medida que a água é resfriada. Estes aglomerados possuem uma entropia local menor que a média, ou seja  $\delta S = S - \langle S \rangle < 0$ . E com um volume local maior que a média,  $\delta V = V - \langle V \rangle > 0$ . A combinação destas contribuições,  $\langle \delta S \delta V \rangle$ , fornece um valor menor que os líquidos normais e até assumindo valores negativos [2, 3].



(a)



(b)



(c)

Figura 1.6: (a) Coeficiente de difusão da água em função da pressão, obtido experimentalmente por Angell et al. [4]; (b) Coeficiente de difusão para o modelo computacional SPC/E da água, obtido por Netz et al. [5]; e (c) para o modelo computacional BKS da sílica, obtido por Sharma et al. [6].

A difusão da maioria dos líquidos decresce com o aumento da pressão. A água líquida, com baixas temperaturas tem o comportamento oposto em uma larga região do diagrama de fases pressão-temperatura [4, 5]. A Fig. 1.6(a) mostra os dados experimentais, obtidos por Angell et al. [4], para o coeficiente de difusão da água em função da pressão para diferentes isotérmicas. Fig. 1.6(a) mostra nos círculos a temperatura máxima na densidade para uma determinada pressão.

Experimentos com baixas temperaturas e com altas pressões são complicados, pois o sistema cristaliza-se facilmente. Uma das formas para descrever o comportamento da água, em regiões com baixas temperaturas, é através das simulações. Há uma série de modelos computacionais que descrevem a água a partir da distribuição da carga e massa: TIP5P, SPC/E [7, 8]. Simulações computacionais do modelo SPC/E [7] para água apontam não apenas um máximo na difusão da água, mas também um mínimo [9, 10] [veja a Fig. 1.6(b)]. Isso também ocorre em outro modelo computacional, TIP5P [8], mostra igualmente um máximo e um mínimo na difusão da água [7]. Ao aumentar a pressão do sistema, acaba causando uma perturbação na estrutura pela inclusão das moléculas intersticiais que compartilham uma ligação de hidrogênio com outra molécula. Resultando em uma ligação fraca, e a molécula torna-se livre para mover-se. A ligação compartilhada é quebrada, e a molécula por meio de uma pequena rotação se conecta com outra molécula, possibilitando a difusão translacional [5].

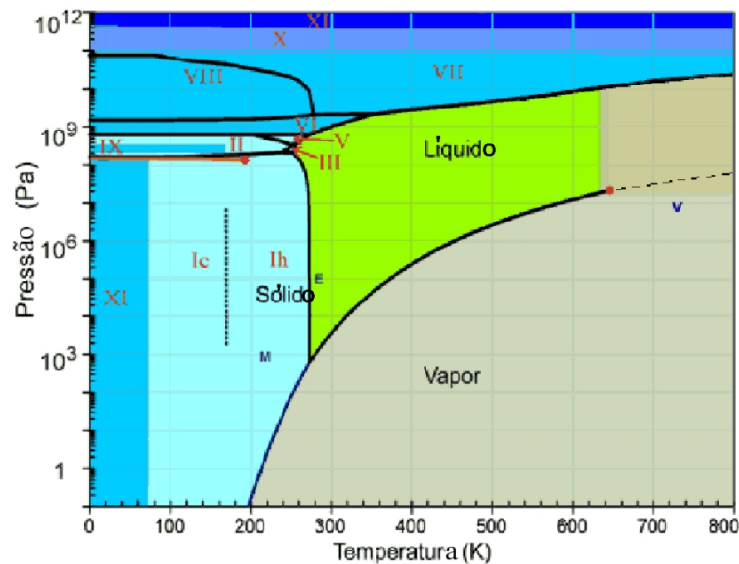


Figura 1.7: Diagrama de fases da água [1].

A Fig. 1.7 ilustra o diagrama de fases pressão-temperatura esquemático da água [1]. Este diagrama tem região comprovadas experimentalmente e outra a baixas temperaturas obtidas com simulações. No ponto marcado por um “E”, a água encontra-se com pressão de 1atm e com temperatura ambiente típicas – na forma líquida. A água líquida tem a capacidade de transformar-se em estado sólido, gelo, com temperaturas menores de  $273K$ . Ou passar ao estado gasoso se sua temperatura exceder  $373K$ , a pressão constante. As linhas sólidas no diagrama representam a coexistência entre duas fases, havendo uma transição abrupta com a variação da pressão ou com a variação da temperatura. Esse tipo de transição é dito de  $1^a$  ordem, onde o sistema utiliza a energia recebida ou cedida durante a transição para mudar a sua configuração, ao invés de alterar sua temperatura. A quantidade de energia utilizada para trocar a sua configuração é chamada de entalpia de transição. A Fig. 1.7 ilustra uma linha de



coexistência entre a fase líquida e gás. A linha de coexistência encerra em um ponto crítico. No ponto crítico, as propriedades de duas fases tornam-se indistinguíveis havendo, a partir deste ponto, uma transição de fase contínua ao variar a pressão e a temperatura. As três linhas de coexistência encontram-se em um ponto triplo.

As fases marcadas por romanos de I até XII referem-se a estruturas diferentes da fase do gelo. Na fase sólida, encontra-se gelo cúbico (Ic – *Ice cubic*) e o gelo hexagonal (Ih – *Ice hexagonal*), sendo o gelo cúbico metaestável em relação ao hexagonal. Estas diversas configurações de gelo reforçam a ideia da competição entre interações que formam ou não ligações de hidrogênio.

Uma das possíveis explicações para o crescimento da compressibilidade isotérmica e do calor específico é a presença de duas fases líquidas (metaestáveis, na fase sólida): líquida de alta densidade (HDL – *high density liquid*) e líquida de baixa densidade (LDL – *low density liquid*); que coexistem em baixas temperaturas. Esta linha de 1ª ordem termina em um ponto crítico entre as duas fases [11, 12, 13]. Estas duas fases foram observadas experimentalmente em sua forma amorfa [14, 15]. Porém, por se encontrarem na região de nucleação homogênea, são difíceis de serem observadas experimentalmente na fase líquida.

No entanto, a água não é a única que apresenta estes tipos de anomalias. Outros líquidos também apresentam anomalias na densidade, simulações mostram anomalias na densidade em sílica, silício e  $BeF_2$  [16, 17, 18],  $Te$  [19],  $Ga$ ,  $Bi$  [20],  $S$  [21, 22] e  $Ge_{15}Te_{85}$  [23].

Simulações do modelo computacional BKS [24] para a sílica mostraram resultados similares aos discutidos acima. O coeficiente de difusão deste material apresenta um máximo e um mínimo na curva  $D(\rho)$  para alguns valores de temperaturas [6, 17, 25], veja a Fig. 1.6(c). Uma teoria completa que forneça a relação do potencial efetivo entre as partículas e a presença das anomalias ainda não existe na Física.

Por outro lado, também é possível pensar que a estrutura da água líquida e suas anomalias estão intimamente relacionadas. O estabelecimento de uma relação entre a estrutura e os comportamentos dinâmico e termodinâmico da água é um passo importante para o conhecimento dos mecanismos que geram suas anomalias. Então, como se pode definir (medir) estrutura em líquidos? Errington e Debenedetti [10] propuseram dois parâmetros simples: i) um parâmetro de ordem orientacional,  $q$ , o qual quantifica a extensão com que uma molécula e seus quatros primeiros vizinhos assumem uma configuração tetragonal; e ii) um parâmetro de ordem translacional,  $t$ , que mede a tendência de pares de moléculas em adotar separações preferenciais. Para outras configurações cristalinas, pode-se usar o parâmetro de ordem orientacional proposto por Steinhardt et al. [26],  $Q_6$ , que depende do número dos seus primeiros vizinhos de cada molécula. Para um sistema completamente descorrelacionado – gás ideal – ambos os parâmetros  $t$  e  $q$  devem ser nulos e  $Q_6$  deve ser igual a 1 dividido pela raiz quadrada dos números de vizinhos. Para um cristal,  $t$ ,  $q$  e  $Q_6$  devem ter valores altos.

Para líquidos normais, o parâmetro de ordem translacional cresce sob com-

pressão, uma vez que o sistema tende a ser mais estruturado. Entretanto, simulações para sílica e para a água mostram que  $t$  decresce sob compressão em uma certa região do diagrama de fases pressão-temperatura [10, 17]. Esta região é denominada como região de anomalia estrutural. A Fig. 1.8 mostra esquematicamente o comportamento de  $t$  para fluidos normais e anômalos.

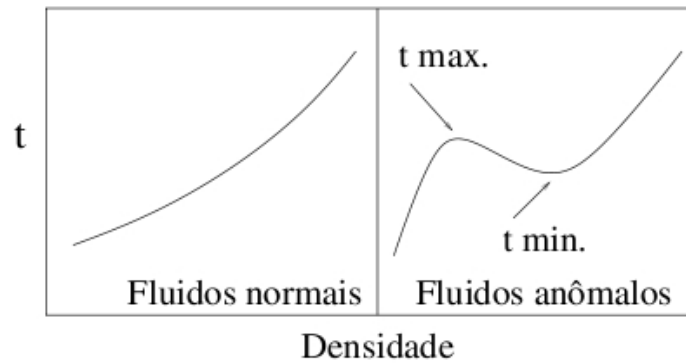


Figura 1.8: Comportamento esquemático do parâmetro de ordem translacional,  $t$ .

Utilizando a técnica da simulação dinâmica molecular [27], Netz et al. [9], Errington e Debenedetti [10] mostraram que o modelo computacional SPC/E nas regiões de anomalias dinâmica e termodinâmica formam domínios em que uma hierarquia é observada. Eles observaram que a região de anomalia dinâmica engloba a região onde a anomalia na densidade é detectada, veja a Fig. 1.9(a). Yan et al. [7] identificaram a mesma hierarquia em simulações para o modelo computacional TIP5P. Estes resultados são muito similares aos encontrados experimentalmente para a água. Na água, os pontos de máximo na difusão fazem uma cobertura superior à linha onde ocorre os pontos de máximo na densidade, conforme mostrado na Fig. 1.9(b). Observa-se nesta figura, uma medida experimental do mínimo na difusão bem como da parte reentrante da TMD envolvendo pressões negativas e os tais dados não são existentes.

As anomalias da água estão em uma região de difícil acesso experimental, para tentar compreendê-las, vários modelos de simulação foram propostos [28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45] com três, quatro ou cinco cargas localizadas. Tendo interação do tipo Lennard-Jones entre os oxigênios e hidrogênios, outras apenas entre os oxigênios. Dentre estes modelos, os mais conhecidos são: SPC/E e TIP5P, já citados anteriormente. Um número considerável destas aproximações reproduzem muitas das anomalias presentes na água líquida [1]. Porém, estes modelos são complicados, tornando-os difíceis para a compreensão física existente nas anomalias. Neste sentido, modelos efetivos – isotrópicos – são a alternativa mais simples para se entender a física das anomalias no estado líquido.

Modelos isotrópicos possuem a vantagem que podem ser usados na construção de novas moléculas com propriedades semelhantes às da água. No desejo de construir um potencial de pares isotrópico simples, capaz de descrever as anomalias semelhantes

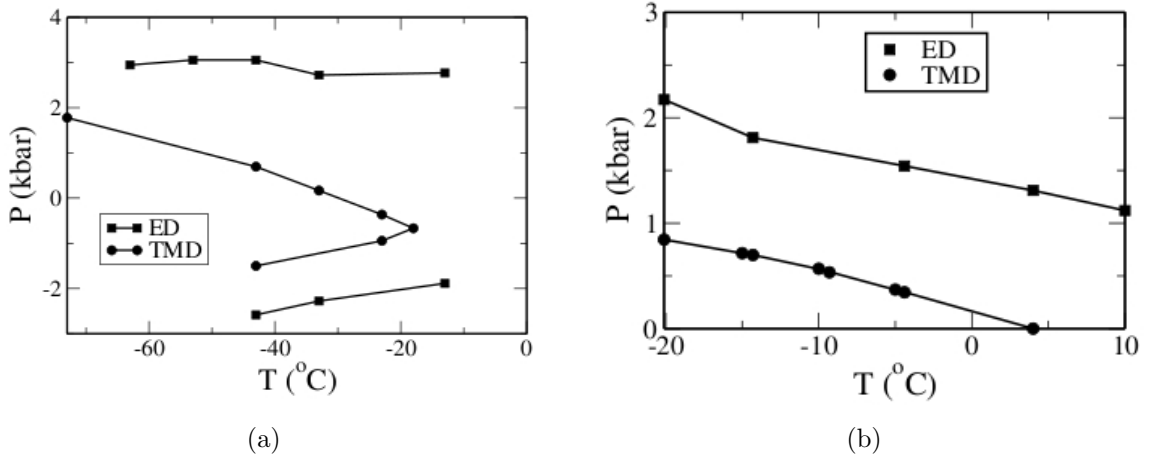


Figura 1.9: (a) Plano  $pT$  do modelo SPC/E [9]. O máximos e mínimos da difusão – extremos da difusão (ED) – englobam a linha de temperatura de máxima densidade, região que ocorre a anomalia da densidade. (b) Plano  $pT$  de dados experimentais. No experimento para água, apenas o máximo na difusão foi detectado e a linha onde ocorrem os máximos na densidade.

às presentes na água, inúmeros modelos em que partículas interagem através de potenciais do tipo caroço atenuado têm sido propostos [46]. Eles possuem um caroço repulsivo seguido de uma parte repulsiva atenuada onde uma mudança de curvatura do potencial se faz presente. Esta região pode ser um ombro ou uma rampa [14, 15].

No caso do ombro, o potencial consiste de um caroço duro, um ombro repulsivo quadrado e em alguns casos um poço quadrado, conforme mostrado na Fig. 1.10(a) [14, 15, 29, 30, 47]. Em duas dimensões, tais potenciais têm anomalias na difusão e na densidade, e, um segundo ponto crítico em alguns casos [15, 31, 48, 49, 50, 51, 52]. Em três dimensões nenhuma anomalia dinâmica ou termodinâmica foi encontrada para estes potenciais, mas um primeiro [52] e um segundo [53] ponto crítico foram encontrados por simulações em uma região predita pelas equações integrais de Ornstein-Zernike com a clausura *Hypernetted Chain* [54, 55, 56]. Potencial com ombro pode também surgir de uma forma mais “suave” sem forças descontínuas como o mostrado na Fig. 1.10(b).

No caso da rampa, ilustrada na Fig. 1.10(c) e 1.10(d), o potencial de interação possui duas distâncias de equilíbrio competitivas, definidas por uma rampa repulsiva, conforme mostrado na Fig. 1.10(c) [30, 32, 33, 34, 35, 36]. Incluído um termo global atrativo, este modelo demonstra uma fase líquida com uma linha de primeira ordem na transição líquido-gás terminando em um ponto crítico. E uma transição de fase líquido-líquido terminando em um segundo ponto crítico [32, 33, 36, 57].

Mesmo com o progresso dos modelos citados acima, um potencial isotrópico contínuo, cuja a força entre as partículas seja contínua, e que exhibe as anomalias dinâmica, termodinâmica e estrutural, que represente, de forma quantitativa, a água e outros líquidos anômalos, ainda está faltando. Qual deve ser a forma de um potencial contínuo para ter as anomalias e os pontos críticos?

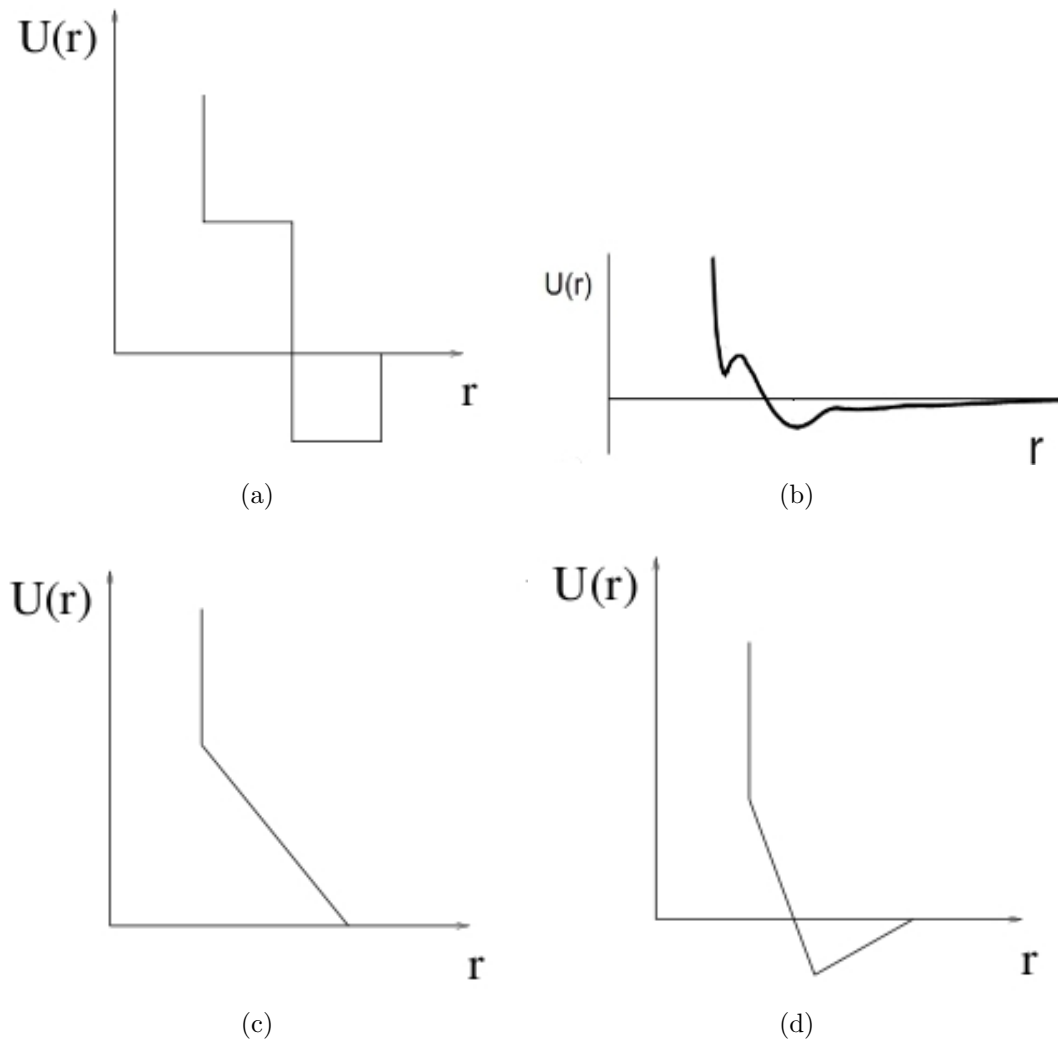


Figura 1.10: Modelos de potenciais efetivos. Tipo ombro: (a) descontínuo; e (b) contínuo. Tipo rampa: (c) sem parte atrativa; e (d) com parte atrativa.

Neste trabalho, lança-se a hipótese de que o ingrediente necessário para que um potencial contínuo, apresente uma região com anomalias seja um potencial de duas escalas. Para comprovar esta hipótese estuda-se o comportamento dinâmico e termodinâmico de famílias de potenciais com uma parte repulsiva com curvatura e uma parte atrativa. Tendo encontrado um potencial de duas escalas que reproduza as anomalias, cabe perguntar se a anomalia e o segundo ponto crítico desaparecem quando alterados detalhes do potencial. A Fig. 1.11 ilustra as alterações realizadas no potencial: (a) a profundidade do termo repulsivo,  $\Delta e$ , sob a forma de ombro; (b) a distância entre as duas escalas,  $\Delta x$ , e diferença de energia potencial,  $\Delta E$ , mantendo o ponto de inflexão fixo ( $I$ ); e (c) a distância entre as duas escalas,  $\Delta x$ , e o ponto de inflexão ( $I$ ) mantendo fixa a diferença energia potencial entre escalas,  $\Delta E$ . Estas três alterações serão denominadas, respectivamente, Modelo I, Modelo II e Modelo III. Em cada uma destas famílias do modelo, varia-se alguns parâmetros que alteram

os detalhes de uma das duas escalas.

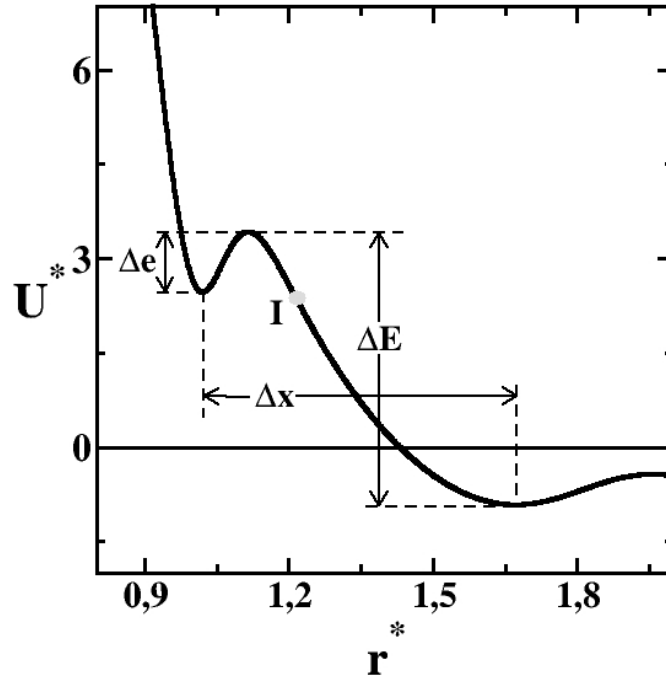


Figura 1.11: Ilustração das variações realizada no potencial.

Por que um potencial isotrópico contínuo é importante? Primeiramente, a Natureza não apresenta forças de interação efetivas descontínuas. Além disso, um modelo isotrópico é mais tratável, sendo ideal para ser usado em modelagens para a água em situações complicadas [58, 59]. Se as anomalias na densidade e difusão presentes na água fossem reproduzidos por outros líquidos em um potencial contínuo torna-se, assim, um passo posterior que é desenharem-se macromoléculas onde estas anomalias se façam presentes. A presença de anomalia na difusão em macromoléculas poliméricas, por exemplo, tornaria possível processos difusivos em sistemas poliméricos próximos à temperatura vítrea. Polímeros com esta característica são usados na fabricação de composto poliméricos com aplicação na indústria de calçados, cosméticos e alimentos. Esta tese propõe analisar o efeito da forma de potenciais de duas escalas na pressão e localização das anomalias.

Este trabalho está organizado da seguinte maneira: Capítulo 2 são apresentados os três modelos e as classificações dos mesmos juntamente com detalhes de simulação. Ainda nesse capítulo, é apresentada a análise dos dados obtidos das simulações para distinguir as regiões estáveis, metaestáveis e instáveis. Capítulo 3, o Modelo I onde a profundidade da parte repulsiva do potencial é modificado e estudado em detalhes. Verifica-se qual é a condição para a presença das anomalias e duas fases líquidas. Capítulo 4, foi analisado o Modelo II com modificações na distância entre as duas escalas e na escala da energia. Apesar destas modificações o ponto de inflexão permaneceu o mesmo. Este modelo foi analisado para detectar a presença das anomalias e das duas fases líquidas. Capítulo 5, foi estudado o Modelo III mantendo

a energia constante, e variando a distância entre as duas escalas. Esta modificação no modelo causou uma variação na posição do ponto de inflexão entre as duas escalas. No Capítulo 6 são apresentadas as conclusões.

Este trabalho deu origem a quatro artigos, dois publicados, um submetido e outro em redação.

# Capítulo 2

## Modelos e Detalhes da Simulação

Neste capítulo são apresentados os modelos que serão estudados neste trabalho. Contudo, serão mostrados os detalhes dos métodos usados nas simulações, tais como a análise da energia e da estrutura do sistema, com a intenção de verificar a presença das fases líquidas estáveis, da transição líquido-líquido e das anomalias na densidade e na difusão.

### 2.1 Modelos

Dado um sistema com  $N$  partículas, cada partícula possui um diâmetro  $\sigma$ . A interação entre um par de partículas é representada por uma família de potenciais contínuos conhecida pela expressão:

$$U(r) = \epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^a - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^b \right] + \sum_{j=1}^4 h_j \exp \left[ - \left( \frac{r - c_j}{w_j} \right)^2 \right]. \quad (2.1)$$

O primeiro termo do lado direito para os parâmetros  $a$  e  $b$  iguais à 12 e 6, é o potencial de Lennard-Jones. O segundo termo à direita da igualdade é composto por quatro Gaussianas, cada uma delas centrada em  $c_j$ . Com este potencial, é possível construir inúmeras famílias de interações inter-moleculares dependendo apenas das escolhas dos parâmetros  $a$ ,  $b$ ,  $\sigma$ ,  $\{h_j, c_j, w_j\}$ , com  $j = 1, \dots, 4$ . Estes parâmetros são escolhidos para obter um potencial com duas escalas [60], a Fig. 2.1 ilustra o potencial.

Ao escolher os parâmetros  $a$ ,  $b$ ,  $\sigma$ ,  $\{h_j, c_j, w_j\}$ , é possível construir várias famílias ilustradas de forma genérica na Fig. 2.1. Com objetivo de compreender as anomalias existentes na água, construímos três modelos os quais são classificados da seguinte maneira:

- **Modelo I:** com uma variação na profundidade do ombro, ou seja,  $\Delta e$ ;
- **Modelo II:** com uma variação na profundidade do ombro ( $\Delta e$ ) e variação da energia  $\Delta E$ ; e

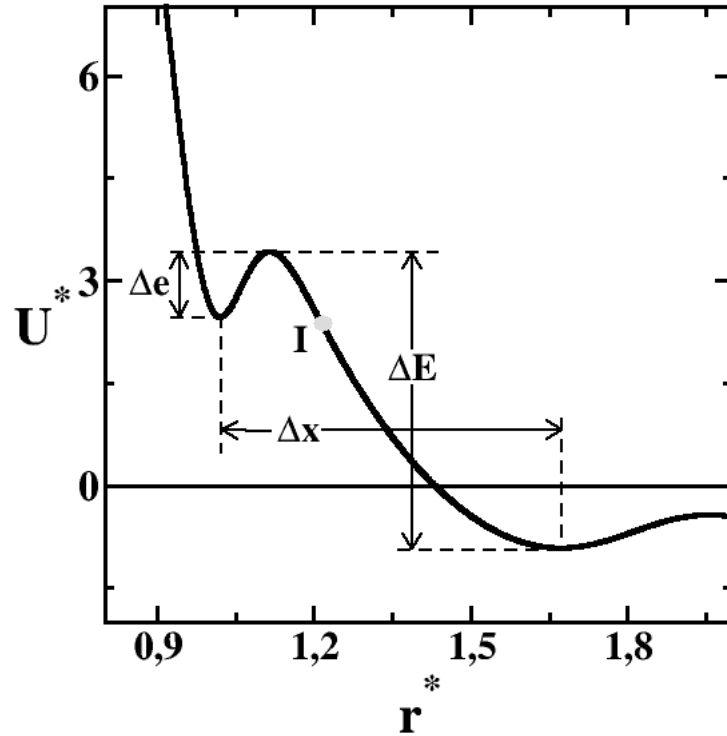


Figura 2.1: Este potencial foi obtido da função distribuição radial oxigênio-oxigênio para o Modelo ST4.

- **Modelo III:** com uma variação na profundidade do ombro ( $\Delta e$ ) e nas distâncias entre as duas escalas,  $\Delta x$ .

Para desenvolver as simulações usando parâmetros adimensionais [61], o potencial e as distâncias são transformadas em unidades reduzidas:  $U^* = U/\gamma$  e  $r^* = r/r_0$ ; onde  $\gamma$  é a escala de energia e  $r_0$  é a escala de distância, todos os parâmetros dos três modelos são utilizados nas simulações em unidades de  $\gamma$  e  $r_0$ , contendo as razões  $\epsilon/\gamma = 0,02$  e  $\sigma/r_0 = 1,47$ .

Porque escolhe-se o potencial com esta forma? O potencial ilustrado na Fig. 2.1 é obtido a partir da função de distribuição radial O–O,  $g_{oo}(r)$ , para o modelo ST4, que não isotrópico, para a água [60]. Neste sentido, representa um modelo efetivo esférico simétrico para o modelo tetraédrico para água. Para obter a Eq. (2.1) a partir da  $g_{oo}(r)$ , usa-se a equação de Ornstein-Zernike [62] e uma aproximação via equação integral do tipo Percus-Yeric [62] ou Hypperret-Chain [62].

O Apêndice A mostra a transformação das unidades reduzidas para as unidades reais da água.

## 2.2 Detalhes das Simulações

Em todos os três Modelos estudados, as simulações são realizadas no *ensemble* NVT. Obtiveram-se as propriedades do sistema através da Dinâmica Molecular [27,



61], com o uso do termostato de Nose-Hoover [27], e o parâmetro de acoplamento igual a 2. Foram usados 500 partículas em uma caixa cúbica com condições de contorno periódicas, interagindo com um potencial intermolecular descrito pela Equação (2.1).

Todas as grandezas físicas são expressas em unidades reduzidas e definidas como:

$$t^* = \frac{t(m/\gamma)^{1/2}}{r_0} \quad (2.2a)$$

$$T^* = \frac{k_B T}{\gamma} \quad (2.2b)$$

$$p^* = \frac{p r_0}{\gamma} \quad (2.2c)$$

$$\rho^* = \rho r_0^3 \quad (2.2d)$$

$$D^* = \frac{D m}{\gamma r_0^2}. \quad (2.2e)$$

Foi usado o algoritmo preditor-corretor. Para a integração das equações de movimento utilizou-se um passo de tempo computacional de  $t^* = 0,002$ , e o raio de corte do potencial  $r_c^* = 3,5$ . Simulações nas quais os estados iniciais escolhidos foram estado sólido e estado líquido. O equilíbrio foi alcançado para  $t_{eq}^* = 1.000$ , ou seja, 500.000 passos com  $\Delta t^* = 0,002$ . A partir desse momento as quantidades físicas foram armazenadas em intervalos de  $\Delta t_r^* = 1$ , durante  $t_r^* = 1.000$ . O sistema é considerado não correlacionado para  $t_d^* = 10$ . Com 50 amostras, todas estão descorrelacionadas, foram utilizados para obter a média das quantidades físicas.

A estabilidade da fase encontrada foi testada de três formas complementares. Verificou-se se a pressão versus densidade tem uma derivada positiva. Foram comparadas as configurações energéticas finais para o sistema inicializado de forma distinta: configuração inicial sólida e configuração inicial líquida. O sistema seria estável se as configurações finais das duas inicializações fossem idênticas energeticamente. Se as configurações fossem distintas, o sistema poderia estar em um estado metaestável. Para classificar se a fase era sólida ou líquida analisaram-se a função de distribuição radial, o coeficiente de difusão e “fotos instantâneas” das configuração.

### 2.2.1 Análise das energias

Dentro do ensemble NVT, a pressão foi obtida usando-se a expressão virial [62]:

$$p = \rho k_B T - \frac{2\pi}{3} \rho^2 \int_0^\infty \frac{dU(r)}{dr} g(r) r^3 dr \quad (2.3)$$

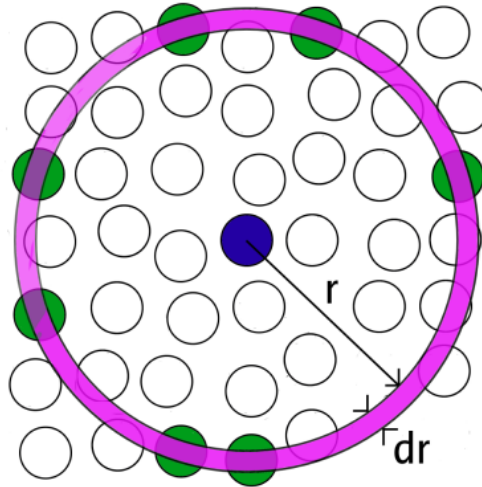


Figura 2.2: Figura esquemática da função distribuição radial.

onde a  $g(r)$  é a função de distribuição radial dada por

$$g(r) = \frac{1}{\rho} \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_j + \vec{r}_i) \right\rangle \quad (2.4)$$

ou obtida a partir do cálculo do número de partículas a uma distância  $r$  de uma partícula central, veja a Fig. 2.2.

Partindo de uma configuração inicial que pode ser uma fase sólida, uma rede periódica cúbica ou uma distribuição líquida com partículas distribuídas de forma aleatória observa-se o comportamento da energia. Se o sistema após algumas interações apresentar uma energia constante estará no equilíbrio conforme ilustra a parte final da Figura 2.3. A Fig. 2.3 ilustra uma energia para uma determinada temperatura e densidade,  $\rho^* = 0,350$  e  $T^* = 0,40$  do Modelo II. O sistema neste caso foi inicializado na fase líquida. Durante cerca de  $15 \times 10^4$  passos de simulação permanece nesta fase, sofrendo uma transição de fase líquida para sólida, com o aumento do tempo de simulação. Neste sentido, a fase sólida é metaestável frente à fase líquida.

### 2.2.2 Análise estrutural do sistema

Para realizar uma análise estrutural do sistema são necessários quatro métodos: a) Análise da distância média quadrática; b) Análise do diagrama de fases pressão versus densidade; c) Análise visual da configuração final do sistema; e d) Análise da distribuição radial.

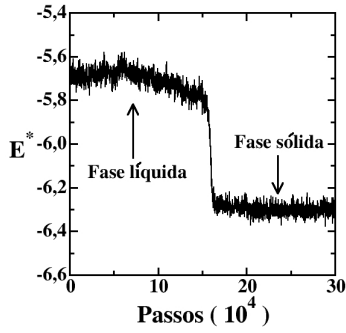


Figura 2.3: Energia do Modelo II densidade de  $\rho^* = 0,350$  e temperatura de  $T^* = 0,40$ . A fase líquida (curva superior), sobrevive até  $15 \times 10^4$  passos.

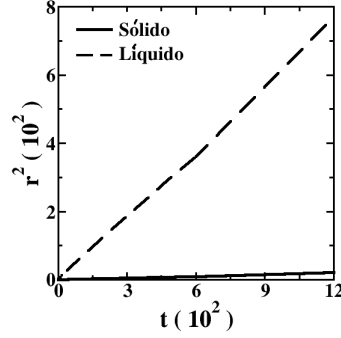


Figura 2.4: A curva com maior inclinação, linha tracejada, é considerado um estado líquido. A curva com menor inclinação, linha sólida, é considerado um estado sólido.

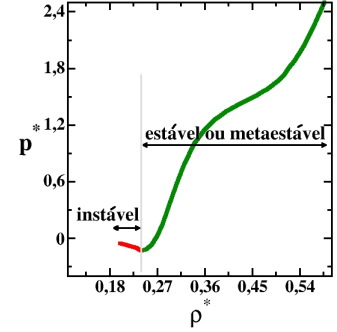


Figura 2.5: Para baixas densidades existe uma região de instabilidade, e para altas densidades existe uma região de estável ou metaestável.

### a) Análise da distância média quadrática, $r^2(t)$

No cálculo da difusão é necessário obter as posições das partículas como função do tempo  $t$  da forma:

$$\langle r(t_1) r(t_1 + t) \rangle \equiv \langle r^2(t) \rangle.$$

A difusão é dada por [27]:

$$\langle r^2(t) \rangle = 6Dt.$$

A Fig. 2.4 ilustra  $\langle r^2(t) \rangle$  versus  $t$  para diferentes densidades e temperaturas. Para uma inclinação nula, o sistema não difunde o que caracteriza uma fase sólida ou amorfa. No plano  $\langle r^2(t) \rangle$  versus  $t$ , a inclinação da reta for positiva e não nula o sistema está na fase líquida ou gasosa.

### b) Análise do diagrama de fases pressão-densidade.

Uma forma de verificar uma determinada configuração estável, é através da análise do comportamento da pressão com a densidade para uma temperatura fixa. A segunda lei da termodinâmica implica que a  $T^*$  constante,

$$\left( \frac{dp^*}{d\rho^*} \right)_{T^*} \geq 0$$

onde  $p^*$  é obtido via Eq. (2.3). Região do diagrama de fases onde

$$\frac{dp^*}{d\rho^*} < 0$$

são instáveis. A Fig. 2.5 ilustra  $p^*$  versus  $\rho^*$  para o Modelo II e  $T^* = 0.60$ . Para a região de densidade  $\rho^* \leq 0,240$  o sistema  $\frac{dp^*}{d\rho^*} < 0$  o que implica que a configuração obtida não é estável.

### c) Análise de cavitações da configuração final do sistema

Usando a função de distribuição radial em conjunto com a visualização da posição das partículas é possível definir o sistema está no estado sólido, líquido ou gasoso, ou se há uma coexistência de fase.

A Fig. 2.6(a) ilustra fotos do sistema em diferentes configuração. Nas duas primeiras fotos as partículas estão distribuídas desordenadamente o que caracteriza ou gás ou líquido. Na terceira foto há ordem posicional o que caracteriza um sólido. Na última foto há uma região de alta densidade coexistência com uma região de densidade quase zero. Esta coexistência denomina-se cavitação.

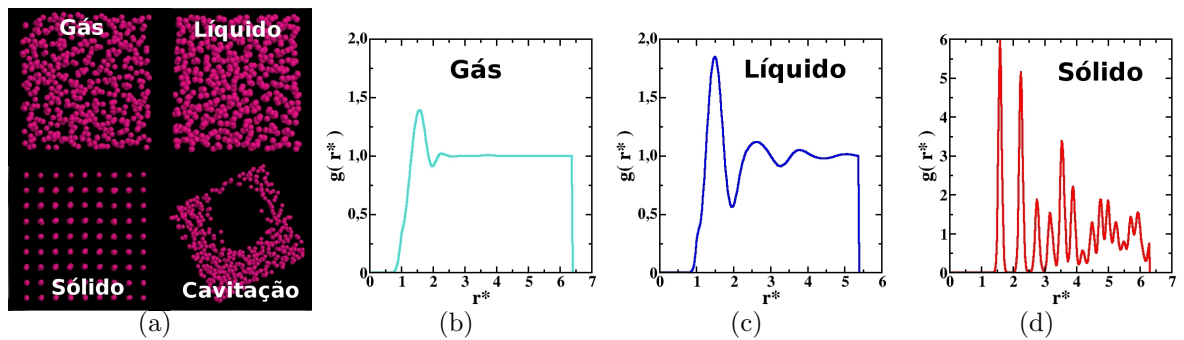


Figura 2.6: Distribuição radial para os estados: (a) o rasmol dos três estados anteriores e mais um estado com cavitação. (b) gás; (c) líquido e (d) sólido.

### d) Análise da distribuição radial

A função distribuição de pares (também conhecida como distribuição radial) representa a probabilidade de encontrar uma partícula a uma distância  $r$  de outra que se encontra na posição  $r_0$ . A distribuição radial é normalizada pela densidade média do fluido, considera-se homogêneo. As formas típicas da distribuição radial dos casos de um gás, de um líquido e de um sólido, podem ser vistas na Fig. 2.6. Com análise das distribuições radiais pode-se classificar as configurações dos fluidos.

## 2.3 Resumo

Neste capítulo, os modelos a serem estudados nesta tese foram apresentados. Além disto, os métodos a serem usados para realizar as simulações e analisá-las foram mostrados.

# Capítulo 3

## Modelo I

Neste capítulo, estuda-se o Modelo I onde a profundidade da primeira escala do potencial, “ombro” ( $\Delta e$ ), é modificada conforme ilustrado na Fig. 2.1. Analisa-se o efeito desta variação na presença ou não do comportamento anômalo na densidade, e das fases líquidas são apresentadas no diagrama de fases pressão-temperatura. O objetivo deste modelo é mostrar que o aumento da profundidade da primeira escala, ombro, elimina a competição entre as duas escalas. Então, as partículas optam por ficar na escala mais próxima da origem e as anomalias que são oriundas da competição entre escalas desaparecem.

### 3.1 O Modelo I

O Modelo I é representado por potenciais com diferentes profundidades para o “ombro”, com a variação do parâmetro  $h_1$  da Eq. (2.1), veja a Fig. 3.1, são usados quatro possíveis valor para  $\delta e$ .

Para realizar a análise do efeito da variação  $\Delta e$ , utilizaram-se quatro valores diferentes para  $h_1$ . Os múltiplos do valor de referência, chamado  $h_1^{ref}$ , são apresentados na Tabela 3.1. Para todos os quatro casos, os valores de  $a$ ,  $b$ ,  $c_j$ ,  $w_j$ , com  $j = 1, \dots, 4$  e  $h_1^{ref}$ , podem ser encontrados na Tabela 3.2. Esses valores estão em unidades de angstroms e kcal/mol, consistente com o Modelo ST4 para água [60]. A profundidade da região de amolecimento dos potenciais, ilustrados na Fig. 3.1, foi escolhida de modo que o caso  $B$  seja o potencial tipo-ombro superficial semelhante ao estudado

Tabela 3.1: Parâmetros de  $h_1$  para potenciais A, B, C e D.

Potencial	Valor de $h_1$
$A$	$0,25 h_1^{ref}$
$B$	$0,50 h_1^{ref}$
$C$	$0,75 h_1^{ref}$
$D$	$1,00 h_1^{ref}$

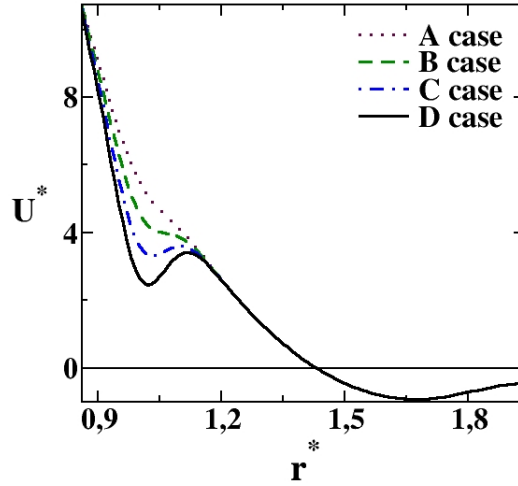


Figura 3.1: Família de potenciais de interação obtida através da mudança do parâmetro  $h_1$  na Eq. (2.1). O potencial e as distâncias são unidimensionais, ou seja:  $U^* = U/\gamma$  e  $r^* = r/r_0$ .

Tabela 3.2: Parâmetros para os potenciais A, B, C e D em unidades de angstrom e de kcal/mol.

Parâm.	Valores	Parâm.	Valores	Parâm.	Valores	Parâm.	Valores
$a$	9,056	$c_1$	2,849	$w_1$	0,253	$h_1^{ref}$	-1,137
$b$	4,044	$c_2$	1,514	$w_2$	1,767	$h_2$	3,626
$\epsilon$	0,006	$c_3$	4,569	$w_3$	2,363	$h_3$	-0,451
$\sigma$	4,218	$c_4$	5,518	$w_4$	0,614	$h_4$	0,230

por Oliveira et al. [63], o qual apresenta as anomalias. Para o caso  $D$ , a região de amaciamento tem a mesma profundidade do potencial obtido pelo uso da função distribuição radial oxigênio-oxigênio para o Modelo ST4 [60]. Neste caso, a região do ombro tem forças atrativas. Com o objetivo de comparação, também foram analisados dois outros casos: um potencial  $A$  com um ombro tipo-rampa e o potencial  $C$  com um ombro muito raso.

## 3.2 Diagrama de fases pressão-temperatura

Nesta seção, são analisadas os efeitos da profundidade do ombro na presença ou não das anomalias termodinâmicas e da localização plano pressão-temperatura ( $pT$ ) com diferentes fases. A Figura 3.2, ilustra os diagramas de fases  $p^*$  versus  $T^*$ , onde  $p^*$  e  $T^*$  estão em unidades reduzidas. O sistema com altas temperaturas possui uma fase fluida e uma fase gasosa, que não são mostradas. Estas duas fases coexistem em uma linha de primeira ordem, que termina no ponto crítico líquido-gás. Na Tabela 3.3 é possível a visualização dos valores das pressões e temperaturas do ponto crítico

líquido-gás. Para as baixas temperaturas e altas pressões, existe duas fases líquidas coexistentes em uma linha de primeira ordem (a qual não é mostrada) terminando no segundo ponto crítico líquido-líquido. A Tabela 3.4 e a Fig. 3.3 ilustram os valores das pressões e temperaturas. Os pontos críticos são identificados no diagrama de fases pressão-temperatura como sendo a região onde as isócoras se cruzam.

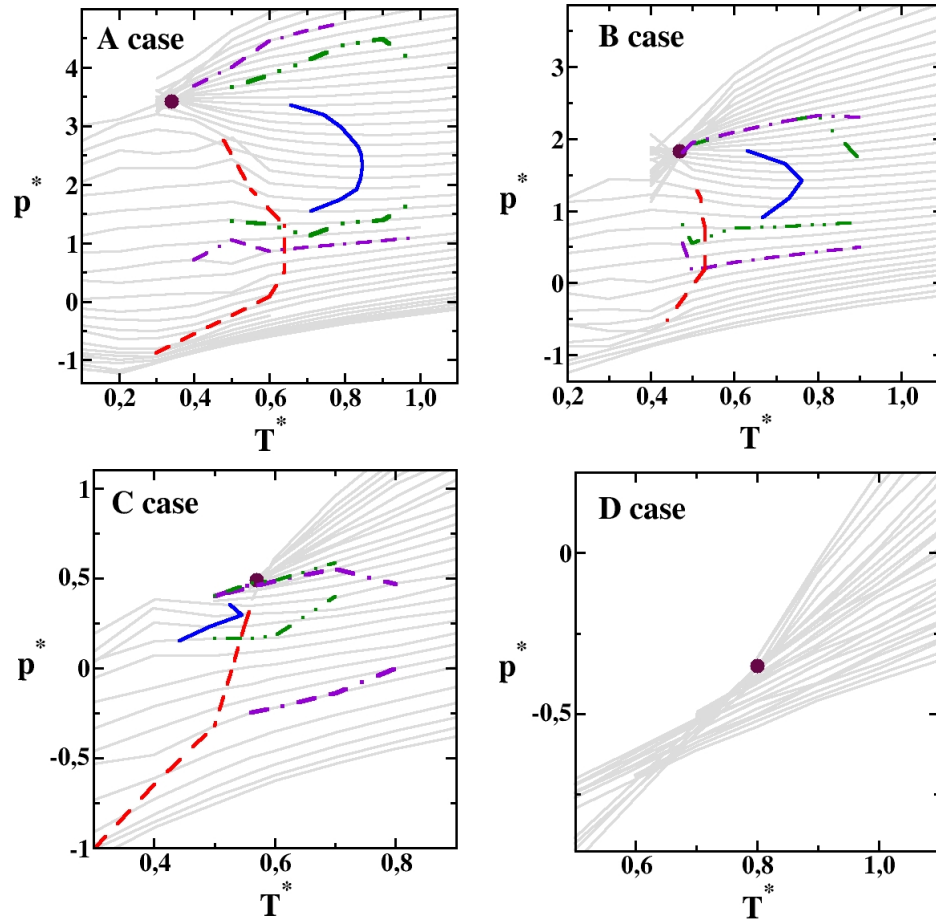


Figura 3.2: Diagrama de fases pressão-temperatura para os casos *A*, *B*, *C* e *D*. As linhas sólidas em cinza são as isócoras com densidades  $0.30 < \rho^* < 0.65$ . O ponto crítico líquido-líquido é o ponto apresentado nos diagramas. A temperatura de máxima densidade é a linha cheia. A difusão extrema é a linha ponto-ponto-traço. A translacional extrema é a linha traço-traço-ponto, e o limite entre as regiões amorfa e fluida é marcada pela linha tracejada.

A Fig. 3.2 mostra na região de baixas temperaturas e pressões uma linha tracejada separando as fases fluida e sólida. Como não foi analisada em detalhes a estrutura desta fase sólida, então será denominada de fase amorfa. Conforme a Seção 2.2.2, a região amorfa é identificada pelo coeficiente de difusão, que tende a zero. Para o potencial *A*, a região amorfa está localizada em uma faixa de pressão  $-0,91 \leq p^* \leq 3,40$ . Para o caso *B* esta região está localizada na faixa de  $-0,89 \leq p^* \leq 1,80$ . E no caso *C* está localizada na faixa de  $-1,00 \leq p^* \leq 0,48$ . O potencial *D* não tem uma fase

Tabela 3.3: Localização do primeiro ponto crítico para os potenciais  $A$ ,  $B$ ,  $C$  e  $D$ .

Potencial	$T_{c1}^*$	$p_{c1}^*$
$A$	1,93	0,072
$B$	1,98	0,078
$C$	2,02	0,080
$D$	2,15	0,094

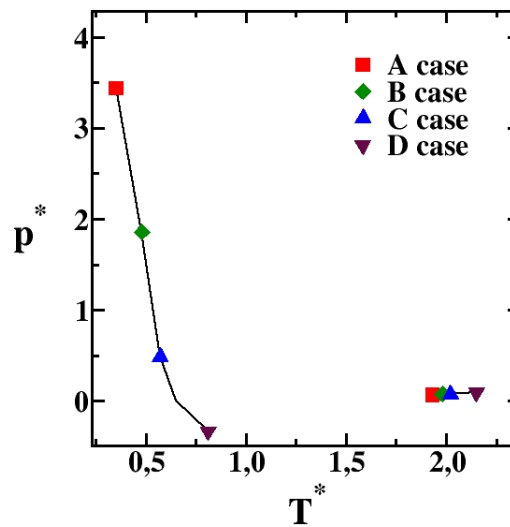


Figura 3.3: Localização dos pontos críticos no diagrama de fases  $pT$  para os casos  $A$ ,  $B$ ,  $C$  e  $D$ . Os pontos críticos líquido-líquido estão entre as temperaturas  $0,35 \leq T \leq 0,81$  e os pontos críticos líquido-gás estão entre as temperaturas  $1,93 \leq T \leq 2,15$ .

estável amorfa. À medida que o “ombro” se torna mais profundo ( $\Delta e$  cresce), a fase amorfa encolhe e se move para uma região com baixas pressões.

Para as baixas temperaturas e altas pressões duas fases líquidas estão presentes. Ao considerar o ombro do potencial mais profundo a linha de coexistência líquido-líquido se move para pressões baixas e temperaturas mais elevadas. Isso indica que o ombro com maior profundidade, a transição de fase líquido-líquido permanece estável e ocorre para temperaturas mais elevadas e pressões menores como mostra a Tabela 3.4.

A existência de pressões negativas na simulação ocorre em decorrência de estarmos trabalhando no ensemble NVT que fixa o volume e o número de partículas. A pressão negativa significa que para a densidade estudada varia-se o volume o sistema tenderia a um volume menor que o escolhido. Experimentalmente a pressão negativa é observada no escoamento de seiva em certas plantas [64].



Tabela 3.4: Localização do segundo ponto crítico para os potenciais  $A$ ,  $B$ ,  $C$  e  $D$ .

Potencial	$T_{c2}^*$	$p_{c2}^*$
$A$	0,35	3,44
$B$	0,48	1,86
$C$	0,57	0,49
$D$	0,81	-0,33

### 3.3 Anomalias Termodinâmicas

A Fig. 3.2 ilustra as isócoras  $0,30 \leq \rho^* \leq 0,65$  representadas por finas linhas sólidas em cinza. A temperatura da máxima densidade à pressão constante, coincide com à pressão mínima das isócoras,  $(\partial p / \partial T)_\rho = 0$ . A partir da equação:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \quad (3.1)$$

é possível verificar que, para uma densidade fixa, um mínimo da pressão em função da temperatura representa um máximo na densidade em função da temperatura. A Temperatura do Máximo na Densidade (TMD) é o limite da região da anomalia termodinâmica, onde a diminuição da temperatura, com pressão constante, implica um aumento anômalo na densidade. E, portanto, um comportamento anômalo da densidade semelhante ao que acontece na água. A Fig. 3.2 mostra a TMD como uma linha cheia que une os mínimos das isócoras,  $\rho^* = \rho\sigma^3$ . Para potenciais  $A$ ,  $B$  e  $C$  a TMD está presente, mas para o potencial  $D$  a TMD não é observada.

Semelhantemente ao que acontece com a localização da região amorfa e do segundo ponto crítico, quando o ombro se torna mais profundo, a região no diagrama de fases pressão-temperatura delimitada pela TMD encontra-se presente para regiões de pressões mais baixas, encolhe e desaparece para o caso  $D$ , o potencial com o ombro mais profundo.

No caso do potencial  $C$ , a linha da TMD está localizada para temperaturas abaixo da temperatura do ponto crítico líquido-líquido. A TMD pode ser caracterizada por três pontos: temperatura de máxima pressão,  $(T_A^*, p_A^*, \rho_A^*)$ , temperatura de mínima pressão,  $(T_C^*, p_C^*, \rho_C^*)$  e pressão de máxima temperatura,  $(T_B^*, p_B^*, \rho_B^*)$  como mostra a Tabela 3.5.

A Fig. 3.3 ilustra como os pontos críticos se movem com o aumento da profundidade do ombro. Os pontos críticos líquido-gás permanecem na mesma região de pressão com um pequeno aumento na temperatura com o aprofundamento do ombro. Os pontos críticos líquido-líquido diminuem de pressão e apresentam um pequeno aumento na temperatura com a aproximação do ombro.

Tabela 3.5: Valores limites para densidade ( $\rho^*$ ), temperatura ( $T^*$ ) e pressão ( $p^*$ ) das anomalias termodinâmicas no diagrama pressão-temperatura. O ponto  $p_l$  representa a densidade, temperatura e pressão do ponto de menor pressão da linha TMD,  $p_m$  representa o ponto de maior temperatura e  $p_h$  representa o ponto de maior pressão da linha TMD.

Casos		$p_l$	$p_m$	$p_h$
A	$\rho^*$	0,47	0,52	0,57
	$T^*$	0,71	0,85	0,73
	$p^*$	1,50	2,50	3,30
B	$\rho^*$	0,46	0,50	0,54
	$T^*$	0,67	0,76	0,63
	$p^*$	0,90	1,40	1,80
C	$\rho^*$	0,40	0,42	0,43
	$T^*$	0,44	0,54	0,52
	$p^*$	0,15	0,29	0,36

### 3.4 Anomalias na Difusão

Nesta seção, será testado o efeito do ombro mais profundo na localização da anomalia difusiva no diagrama de fases de pressão-temperatura. O coeficiente de difusão é obtido através da expressão:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle [\vec{r}_j(t_0 + t) - \vec{r}_j(t_0)]^2 \rangle_{t_0}}{6t}, \quad (3.2)$$

onde  $\vec{r}_j(t)$  são as coordenadas da partícula  $j$  no tempo  $t$  e o símbolo  $\langle \dots \rangle_{t_0}$  representa a média sobre todas as partículas e sobre todo  $t_0$ .

A Fig. 3.4 mostra o comportamento do coeficiente da difusão translacional adimensional,  $D^* = Dm/\gamma r_0^2$ , em função da densidade adimensional,  $\rho^*$ , com temperatura constante para os quatro casos. As linhas sólidas em cinza são ajustes polinomiais para os dados obtidos pela simulação, os pontos colocados no diagrama de fases. Para os líquidos normais, a difusão com temperatura constante aumenta com a diminuição da densidade. Para os potenciais  $A$ ,  $B$  e  $C$  a difusão tem uma região no diagrama de fases  $pT$  na qual a difusão aumenta com a densidade, esta é a região de difusão anômala. Ainda na Fig. 3.4, a linha traço-traço-ponto une os pontos da densidade – ou pressão – de mínima difusão para diferentes temperaturas e a linha tracejada faz a união dos pontos de densidade – ou pressão – de máxima difusão para diferentes temperaturas.

De forma similar ao que acontece com a localização da TMD, quando o ombro torna-se mais profundo, a região do diagrama de fases  $pT$  delimitada pela difusão extrema se move para pressões mais baixas, encolhe e desaparece para o caso  $D$ , o potencial com o ombro mais profundo.

Fig. 3.2 mostra a localização no diagrama de fases pressão versus temper-

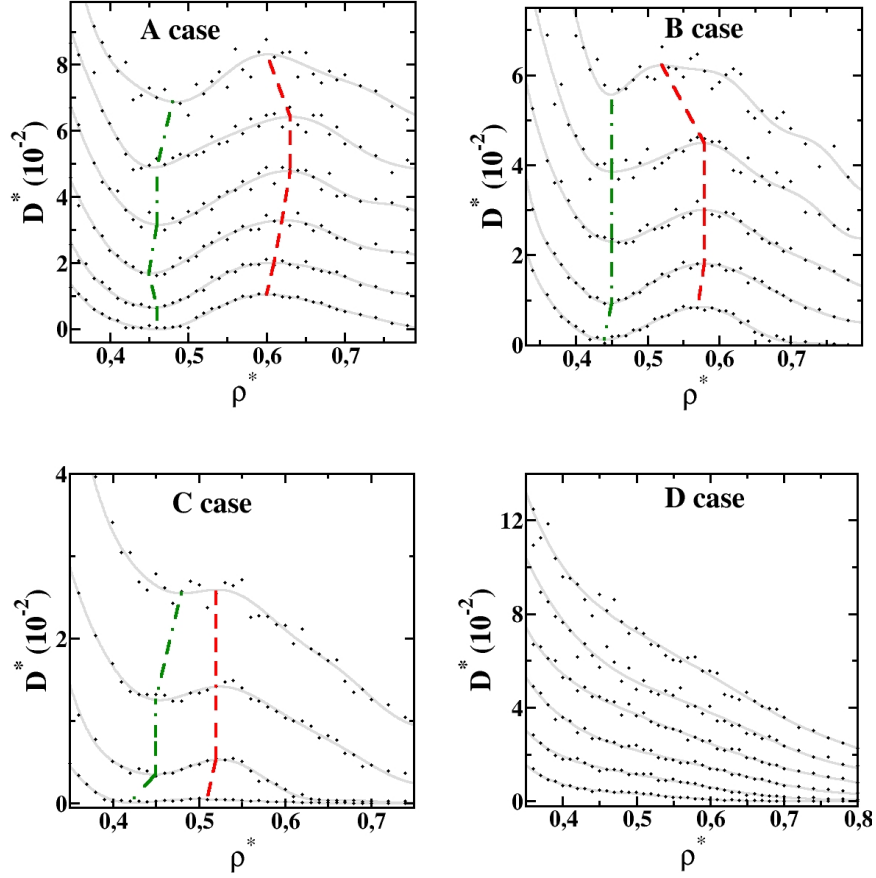


Figura 3.4: Coeficiente de difusão em função da densidade. As linhas sólidas em cinza são as isotérmicas obtidas por ajustes polinomiais dos resultados da simulação, que são representados pelos pontos. As linhas tracejadas conectam-se os máximos e as linhas ponto-tracejadas conectam-se os mínimos das isotérmicas, delimitando a região de anomalia.

atura a pressão de máxima e mínima difusão com as linhas traço-ponto-ponto. Esta figura mostra no diagrama de fases pressão versus temperatura a região de anomalia dinâmica englobando a região da TMD, anomalia termodinâmica. Esta mesma característica é observada para a água como ilustra a Fig. 1.9(b). A hierarquia entre as anomalias encontradas nesse modelo, também foi observado em outros modelos [4, 9, 10, 37].

### 3.5 Anomalias Estruturais

Nesta seção será analisado o efeito da profundidade do “ombro” na presença ou não de um comportamento anômalo na estrutura, anomalia estrutural. O parâmetro de ordem translacional é definido como [10, 17, 65]:

$$t = \int_0^{\xi_c} |g(\xi) - 1| d\xi, \quad (3.3)$$

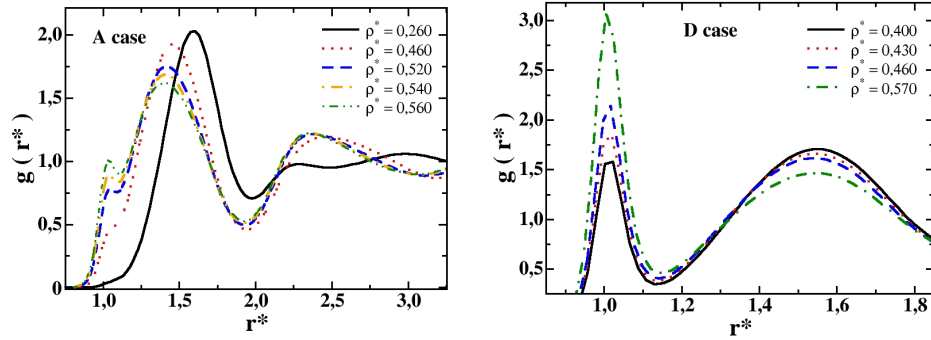


Figura 3.5: Distribuição radial para os casos *A* e *D* como função de  $r^*$  para várias densidades. Nos casos *A* e *D* as temperaturas são fixadas em  $T^* = 0,90$  e  $T^* = 1,10$ , respectivamente.

onde  $g(\xi)$  é a função de distribuição radial definida em Eq. (4.1) e Fig. 5.3 e  $\xi = r\rho^{1/3}$  é a distância inter-partícula dividida pela separação média entre pares de partículas  $\rho^{-1/3}$ ;  $\xi_c$  é a distância de corte. Aqui a distância de corte a ser usada é a metade do comprimento da caixa de simulação [66] vezes  $\rho^{-1/3}$ . O parâmetro de ordem translacional mede o quanto do sistema está estruturado. Por exemplo, um gás ideal tem:  $g = 1$  e  $t = 0$ ; e no caso da fase cristalina  $g \neq 1$  para longas distâncias, logo  $t$  é grande. Portanto, para os fluidos normais  $t$  cresce com o aumento da densidade. A Fig. 3.5 ilustra o comportamento da função de distribuição radial para temperaturas fixas e diversas densidades, para os casos *A* e *D*. A figura mostra que, no caso *A* que apresenta anomalia, há dois picos na  $g(r)$  para valor pequeno de  $r$  localizados nas duas escalas de interação. No caso *D*, que não possui anomalia, somente um pico está presente.

A Fig. 3.6 mostra o parâmetro de ordem translacional em função da densidade com as temperaturas fixas para os casos *A*, *B*, *C* e *D*. Os pontos representam os dados de simulação, e as linhas sólidas em cinza são o ajuste polinomial dos dados. Para os potenciais *A*, *B* e *C* existe uma região com as densidades em que o parâmetro de translação diminui com o crescimento da densidade. Uma linha tracejada ilustra a região de máximo local do parâmetro  $t^*$ , e a linha traço-ponto representa o mínimo de  $t^*$ . A região delimitada por estas duas linhas é considerada uma região anômala. Para o potencial *D*,  $t^*$  aumenta com a densidade e nenhum comportamento anômalo é observado.

Na Fig. 3.2, a linha traço-traço-ponto delimita a região com a anomalia estrutural para os casos *A*, *B* e *C*. Observa-se que a região da anomalia estrutural, abrange as anomalias dinâmica e termodinâmica. De forma similar ao que ocorre para outras anomalias, o aumento da profundidade do ombro reduz a região no diagrama de fases de pressão versus temperatura onde as anomalias estão presentes. O efeito do aumento da profundidade do ombro repulsivo é o de reduzir as anomalias de forma assimétrica.

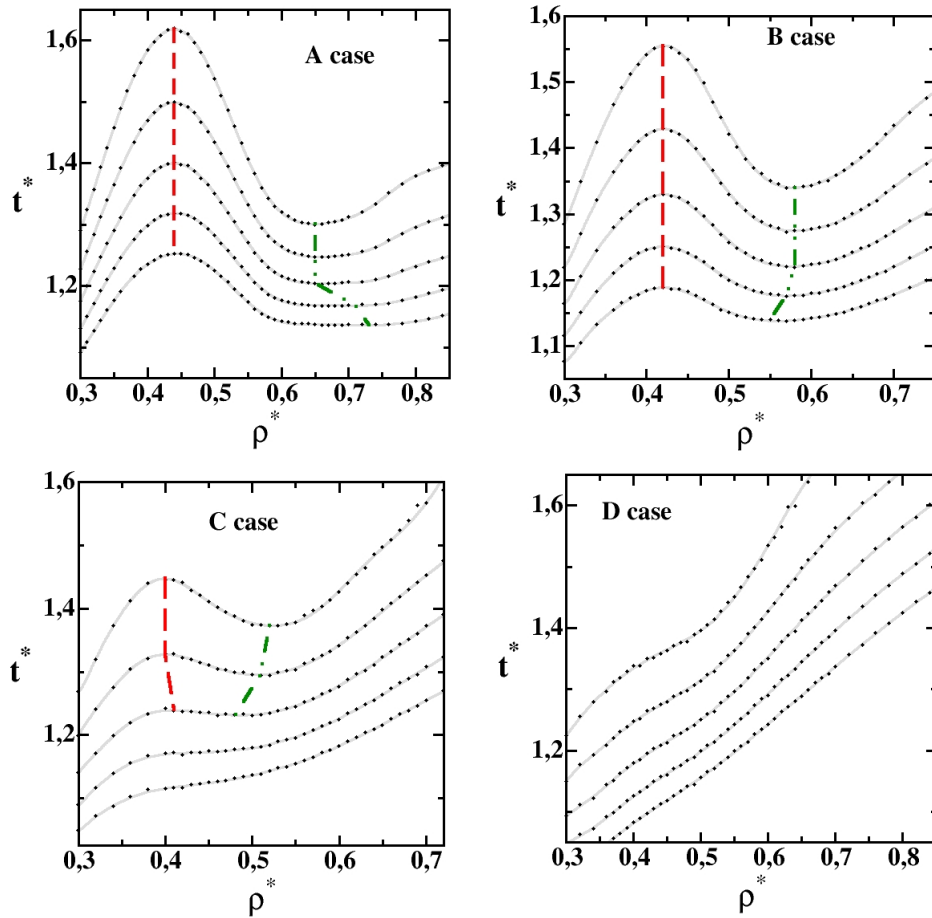


Figura 3.6: O parâmetro de ordem translacional em função da densidade para temperaturas fixadas em:  $T^* = 1, 10, 1, 00, 0, 90, 0, 80, 0, 70$  e  $0, 60$  (temperaturas maiores são as isotérmicas inferiores). As linhas tracejada e traço-ponto são a localização das densidades máxima e mínima, respectivamente.

### 3.6 Mecanismo das Anomalias

Um fluido normal puramente repulsivo a altas temperaturas, só existe na fase líquida. Ao acrescentar-se uma parte atrativa no modelo, a altas temperaturas aparecem duas fases fluidas: gás e líquida. Ao incluir o ombro, surge uma nova escala e o sistema passa a apresentar duas fases líquidas: fase líquida de alta densidade e fase líquida de baixa densidade.

Quando a escala do ombro fica mais funda, aumentando sua região atrativa, a fase líquida de baixa densidade (LDL) não consegue obter uma competição com a fase líquida de alta densidade (HDL). Consequentemente, a fase LDL se desloca para regiões com baixas pressões ou até mesmo para regiões com pressões negativas.

A presença das anomalias está relacionada com a existência de aglomerados estruturados das partículas, essas estruturas possuem distâncias variáveis que são características das duas escalas de interação (veja à Fig. 3.7). Com o aumento da profundidade do ombro, os aglomerados tornam a ter um tamanho preferencial igual

ao tamanho médio, e assim desaparecendo a anomalia. Esse mecanismo encontra-se ilustrado na Fig. 3.7.

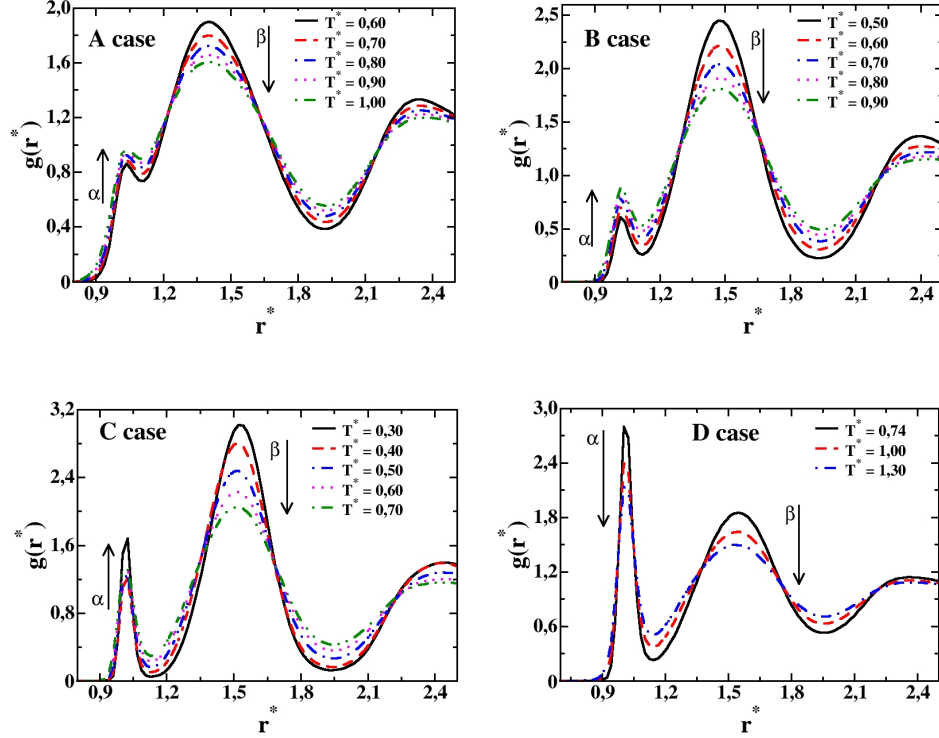


Figura 3.7: Distribuição radial em função da distância para os quatro potenciais. Nos casos *A*, *B* e *C* o primeiro pico da  $g(r^*)$  (indicado pela seta  $\alpha$ ) cresce com o aumento da temperatura, enquanto o segundo pico (indicado pela seta  $\beta$ ) decresce. Para o potencial *D* todos os picos (setas  $\alpha$  e  $\beta$ ) todos os picos decrescem com o aumento da temperatura.

### 3.7 Resumo

Nesse capítulo, foram obtidas o diagrama de fases pressão versus temperaturas para o Modelo I em suas versões *A*, *B*, *C* e *D*. Contendo quatro casos diferentes, onde há duas escalas de interações e a escala mais próxima possui quatro profundidades. Foi mostrado que as duas fases líquidas e os dois pontos críticos são presentes nos quatro casos. As anomalias na densidade, difusão e estrutural só são presentes nos três primeiros casos, desaparecendo para o potencial com ombro mais profundo.

Nota-se que a variação de  $\Delta e$ , implica em uma grande variação de pressão na região das anomalias, mas a região das temperaturas permanece praticamente a mesma. Isto ocorre porque as partículas preenchem o poço com pressões baixas, assim não dando oportunidade para a competição entre as duas escalas.

Os resultados apresentados neste capítulo foram publicados na Ref. [67], e estão submetidas a publicação na Ref. [68].

# Capítulo 4

## Modelo II

Neste capítulo, o Modelo II onde a distância entre as duas escalas ( $\Delta x$ ) e a diferença da energia são variadas, mantendo a inclinação  $\Delta x/\Delta E$  constante é estudado. Os efeitos dessa variação na presença ou não das fases líquidas e das anomalias na densidade, no diagrama de fases pressão versus temperatura são analisados. O objetivo deste modelo é testar se a inclinação da rampa entre o ombro e a parte atrativa é fundamental para determinar a localização das anomalias.

### 4.1 O Modelo II

No Modelo II, foram construídos três potenciais com diferentes posições do ombro na diagonal, todos contendo a mesma profundidade. Os potenciais apresentam a mesma inclinação para a reta que liga o ombro e a parte atrativa, logo pode-se afirmar que há um potencial do tipo rampa comum a este modelo. Recentemente, Yan et al. [69] sugeriram que a inclinação da rampa determina a focalização em pressão e temperatura da região anômala. Neste sentido, se a hipótese de Yan et al. [69] estiver correta mantendo-se a inclinação constante como será feito no Modelo II deveria resultar em ter as regiões anômalas dos diferentes modelos  $A$ ,  $B$  e  $C$  na mesma região de pressão e tem. Para isso, foi necessário modificar os parâmetros  $c_1$  e  $h_1$  da Eq. (2.1). A Fig. 4.1 ilustra a diminuição da distância entre os mínimos da primeira e da segunda escala do modelo, e também é modificado a altura da energia potencial. Os potenciais denominados de Modelo II, têm em comum o ponto de inflexão e mínimo absoluto (mínimo da escala maior). Esta escolha foi feita para testar se o tamanho da região anômala depende da linha que une o ponto de inflexão e o mínimo da parte atrativa do modelo [57].

Para construir estas famílias de potenciais utilizaram-se três valores diferentes para  $c_1$  e  $h_1$ , que são expressos em múltiplos dos valores de referências  $c_1^{ref}$  e  $h_1^{ref}$ , veja a Tabela 4.1. Para as três famílias, os valores de  $a$ ,  $b$ ,  $c_j$ ,  $w_j$ , com  $j = 1, \dots, 4$  e  $h_1^{ref}$ , podem ser encontrados na Tabela 3.2, com a única diferença do parâmetro  $c_1 \equiv c_1^{ref}$ . Estes valores estão em unidades de angstroms e kcal/mol, consistentes com o Modelo ST4 para água [60].

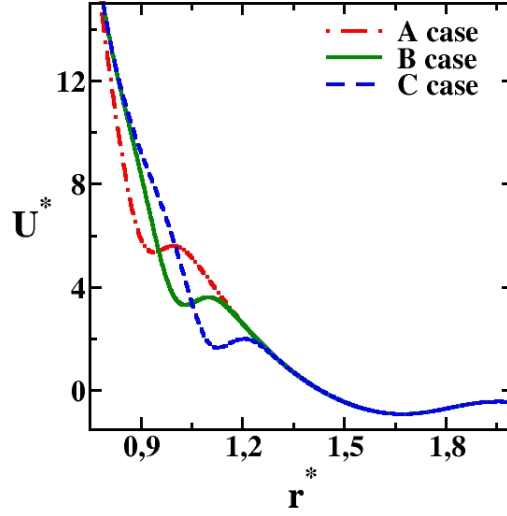


Figura 4.1: Família de potenciais obtido através da mudança dos parâmetros  $c_1$  e  $h_1$  na Eq. (2.1). O potencial e as distâncias são unidimensionais, ou seja:  $U^* = U/\gamma$  e  $r^* = r/r_0$ .

Com a diminuição da distância horizontal entre os mínimos das duas escalas ( $\Delta x$  da Fig. 2.1), o ombro e a parte atrativa, juntamente com a diminuição da distância vertical entre os mínimos das duas escalas ( $\Delta E$  da Fig. 2.1), são as diferenças entre as famílias  $A$ ,  $B$  e  $C$ . A distância horizontal entre os mínimos da família  $A$  é  $\Delta x = 0,75$ , família  $B$  é de  $\Delta x = 0,65$  e em  $C$  é  $\Delta x = 0,55$ , todos os valores estão em unidades reduzidas. Para cada família foram estudados três potenciais, ou seja: família  $A$  têm os potenciais  $A_1$ ,  $A_2$  e  $A_3$ ; na família  $B$  existem os casos:  $B_1$ ,  $B_2$  e  $B_3$ ; e para a família  $C$  os casos são:  $C_1$ ,  $C_2$  e  $C_3$ . Todos estes potenciais são mostrados na Fig. 4.2, e os valores de  $h_1$  de todos eles estão na Tabela 4.2.

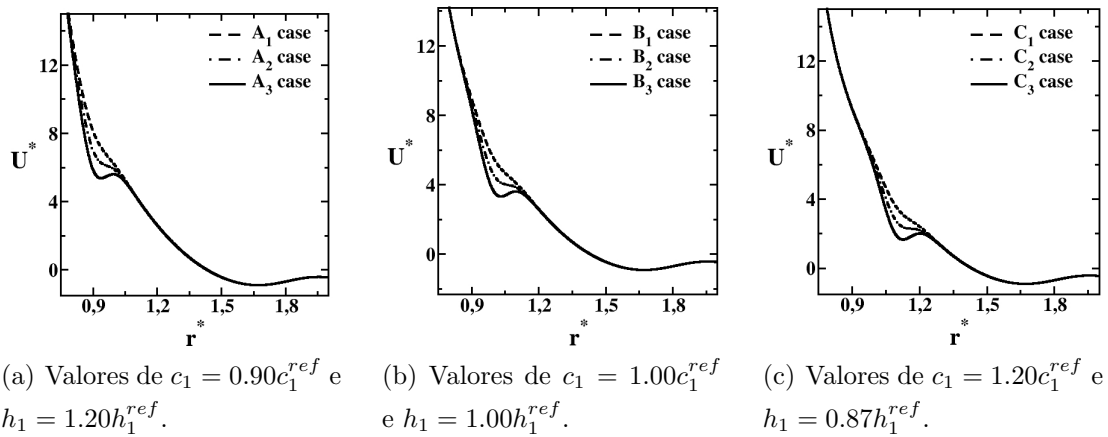


Figura 4.2: As famílias do potenciais  $A$ ,  $B$  e  $C$ .

A família  $B$ , conforme foi mostrado no Capítulo 3, apresenta a anomalia na densidade, difusão e estrutural para diferentes profundidades do ombro. A profundidade da região do “ombro” dos potenciais ilustrados na Fig. 4.1, foi escolhida de



Tabela 4.1: Parâmetros  $c_1$  e  $h_1$  para potenciais  $A$ ,  $B$  e  $C$ .

Potencial	Valores de $c_1$	Valores de $h_1$
$A$	$0,90 c_1^{ref}$	$1,20 h_1^{ref}$
$B$	$1,00 c_1^{ref}$	$1,00 h_1^{ref}$
$C$	$1,10 c_1^{ref}$	$0,87 h_1^{ref}$

Tabela 4.2: Parâmetro  $h_1$  para os potenciais  $A$ ,  $B$  e  $C$ .

Potenciais	Valores de $h_1$	Potenciais	Valores de $h_1$	Potenciais	Valores de $h_1$
$A_1$	$0,30 h_1^{ref}$	$B_1$	$0,25 h_1^{ref}$	$C_1$	$0,22 h_1^{ref}$
$A_2$	$0,60 h_1^{ref}$	$B_2$	$0,50 h_1^{ref}$	$C_2$	$0,44 h_1^{ref}$
$A_3$	$0,90 h_1^{ref}$	$B_3$	$0,75 h_1^{ref}$	$C_3$	$0,66 h_1^{ref}$
$A_4$	$1,20 h_1^{ref}$	$B_4$	$1,00 h_1^{ref}$	$C_4$	$0,87 h_1^{ref}$

modo que o caso  $B_1$  é o potencial tipo-ombro superficial semelhante ao estudado por Oliveira et al. [63]. Tendo como objetivo de comparação, também foram analisados dois outros casos: uma família  $A$  com um ombro mais distante da parte atrativa e a família  $C$  com um ombro mais próximo da segunda escala.

Com esse modelo, estuda-se as anomalias termodinâmicas, dinâmicas e estrutural, todas elas apresentadas neste capítulo.

## 4.2 Diagrama de fases pressão-temperatura

Primeiro, serão analisados os efeitos da profundidade do ombro e da distância entre as duas escalas na localização do diagrama de fases pressão-temperatura das suas diferentes fases.

Fig. 4.3 ilustra os diagramas de fases pressão-temperatura das três famílias  $A$ ,  $B$  e  $C$  do modelo. Em altas temperaturas há uma fase fluida e uma fase gasosa (não mostrados). Estas duas fases coexistem em uma linha de primeira ordem, que termina em um ponto crítico (veja a Tabela 4.3 para visualizar os valores da pressão e das temperatura). A baixas temperaturas e pressões elevadas, há duas fases líquidas coexistindo em uma linha de primeira ordem terminando em um segundo ponto crítico (veja a Tabela 4.4 para visualizar os valores da pressão e temperatura do segundo ponto crítico). O ponto crítico é identificado no gráfico pela região dos cruzamentos das isócoras. A linha de coexistência entre as duas fases líquidas foi obtida pela linha média entre os limites de estabilidade de cada fase.

Ao tornar a escala do ombro mais próxima da escala atrativa, a linha de coexistência líquido-líquido tende para pressões mais baixas. A comparação entre os casos  $A_1$ ,  $B_1$  e  $C_1$ , mostra que a medida que a distância entre as duas escalas diminui,

Tabela 4.3: Localização do primeiro ponto crítico para as famílias A, B e C de potenciais.

Potencial	$T_{c1}^*$	$p_{c1}^*$	Potencial	$T_{c1}^*$	$p_{c1}^*$	Potencial	$T_{c1}^*$	$p_{c1}^*$
$A_1$	1,94	0,074	$B_1$	1,93	0,072	$C_1$	1,98	0,076
$A_2$	1,95	0,074	$B_2$	1,98	0,078	$C_2$	2,08	0,088
$A_3$	1,97	0,076	$B_3$	2,02	0,080	$C_3$	2,20	0,099

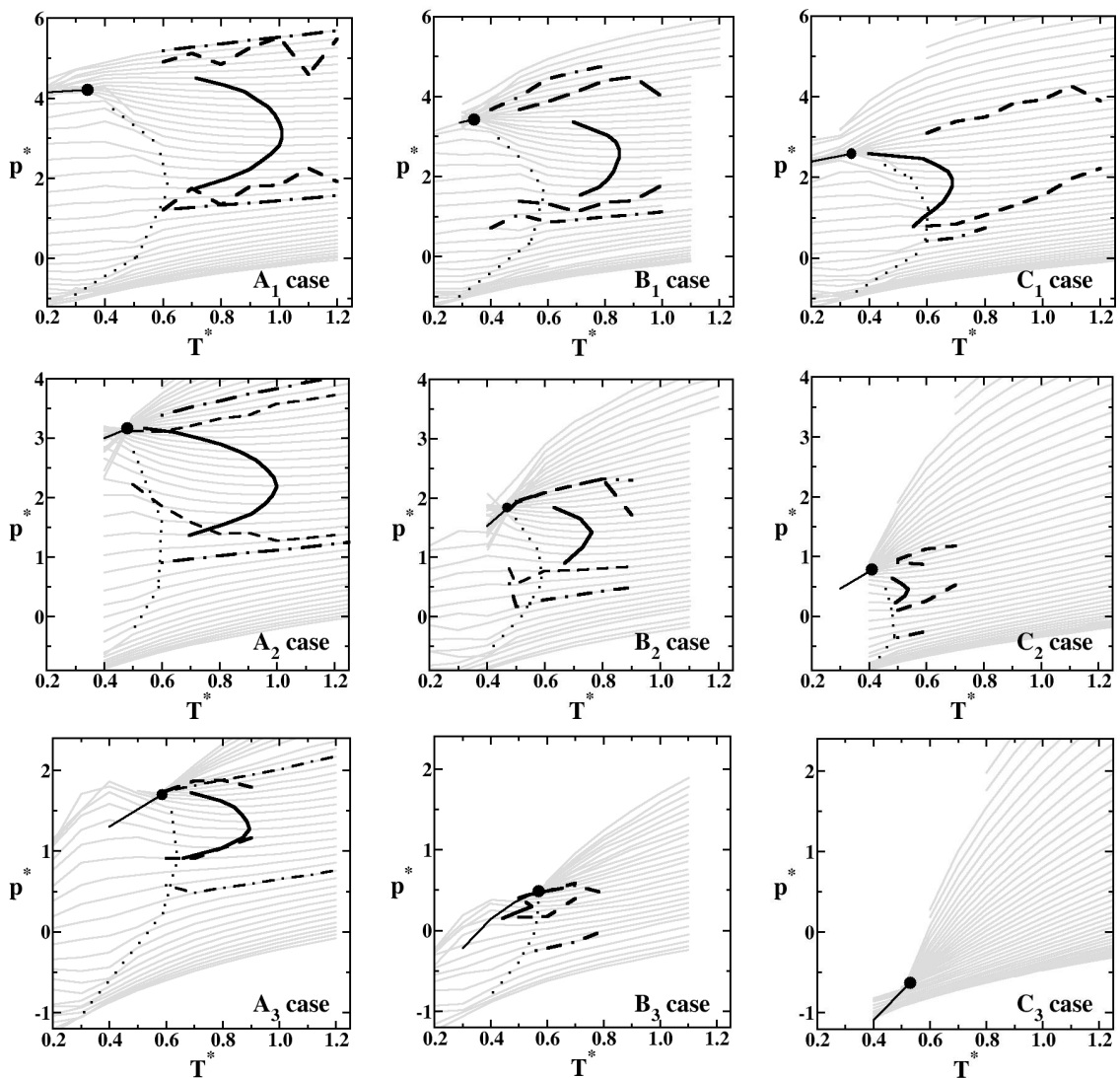


Figura 4.3: Diagrama de fases  $pT$  para as famílias A, B e C. A linha sólidas em cinza são as isócoras  $0,30 < \rho^* < 0,65$ . O ponto crítico líquido-líquido é o ponto preto, a TMD é a linha cheia, a difusão extrema é a linha tracejada e o parâmetro extremo é a linha traço-ponto. A linha pontilhada indica o limite entre a região fluida da amorfa.

a pressão do ponto crítico também diminui. Porém, a temperatura do ponto crítico permanece fixa, veja a Fig. 4.4. Esta observação também é verificada para os casos  $A_2$ ,  $B_2$  e  $C_2$  e, para os casos  $A_3$ ,  $B_3$  e  $C_3$  (veja a Tabela 4.4 para visualizar os valores das pressões e das temperaturas críticas).

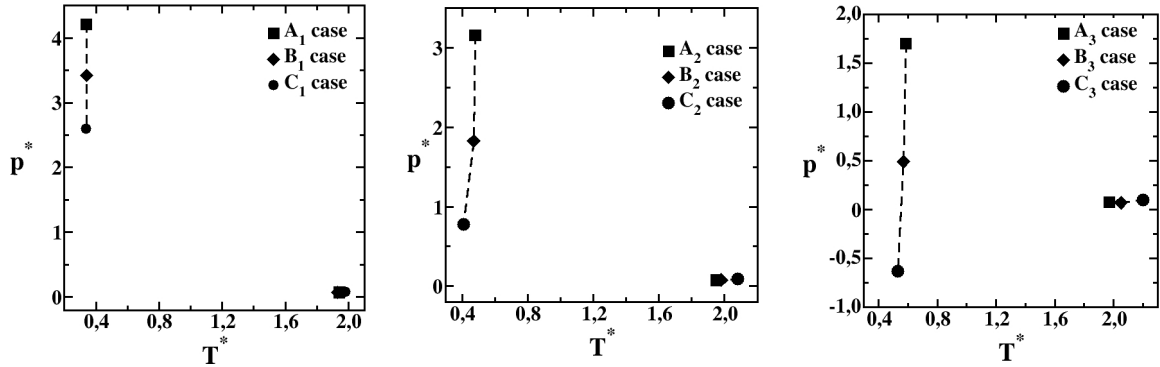


Figura 4.4: Localização dos pontos críticos no diagrama de fases  $pT$  para as famílias  $A$ ,  $B$  e  $C$ .

Como pode se entender este resultado obtido? A presença de duas escalas de interação, a escala atrativa e o ombro, permite a existência de duas fases líquidas, uma de alta densidade associada à escala do ombro e outra de baixa densidade associada à escala atrativa. A medida que as duas escalas se aproximam em posição e em energia, a pressão de coexistência das fases líquido de alta e baixas densidades diminui. Para as duas fases muito próximas a fase de líquido de alta densidade se torna a mais estável em uma vasta região do diagrama de fases pressão versus temperatura.

A baixas temperaturas, o sistema torna-se menos difusivos e a cristalização pode ser esperada. No entanto, a medida que a temperatura do sistema diminui uma fase com características dinâmicas de fase sólida mas que não apresenta estrutura regular é observada. Esta fase será denominada de fase amorfa. A linha pontilhada na Fig. 4.3 marca visualmente a separação da fase fluida e da amorfa. A fase amorfa é identificada pela região onde o coeficiente de difusão torna-se zero, e as funções de distribuição radial não apresentam a periodicidade de um sólido. As faixas de pressões e temperaturas para a fase amorfa são apresentadas na Tabela 4.5. Isso mostra que a fase amorfa torna-se mais estreita à medida que a profundidade do ombro aumenta. Mais adiante, destaca-se que o mesmo é observado em região com anomalia na densidade.

### 4.3 Anomalias Termodinâmicas

Nesta seção, será estudado o efeito da distância entre as duas escalas e da profundidade da primeira escala na presença ou ausência da anomalia na densidade

Tabela 4.4: Localização do segundo ponto crítico para as famílias  $A$ ,  $B$  e  $C$  de potenciais.

Potencial	$T_{c2}^*$	$p_{c2}^*$	Potencial	$T_{c2}^*$	$p_{c2}^*$	Potencial	$T_{c2}^*$	$p_{c2}^*$
$A_1$	0,34	4,21	$B_1$	0,35	3,44	$C_1$	0,34	2,59
$A_2$	0,48	3,16	$B_2$	0,48	1,86	$C_2$	0,41	0,78
$A_3$	0,59	1,70	$B_3$	0,57	0,49	$C_3$	0,53	-0,63

Tabela 4.5: Valores das pressões para localizar a região amorfa dos casos  $A$ ,  $B$  e  $C$ .

Potenciais	Valores	Potenciais	Valores
$A_1$	$-0,90 \leq p^* \leq 3,70$	$B_1$	$-0,91 \leq p^* \leq 3,40$
$A_2$	$-0,30 \leq p^* \leq 2,80$	$B_2$	$-0,89 \leq p^* \leq 1,80$
$A_3$	$-1,05 \leq p^* \leq 1,53$	$B_3$	$-1,00 \leq p^* \leq 0,48$
$C_1$	$-0,85 \leq p^* \leq 2,35$	–	–
$C_2$	$-0,76 \leq p^* \leq 0,55$	–	–
$C_3$	–	–	–

será testado. A Fig. 4.3 mostra as isócoras com os valores entre  $0,30 \leq \rho^* \leq 0,65$ , e, elas são representadas pelas linhas sólidas em cinza. A TMD é apresentada pela linha cheia preta, e para as famílias dos potenciais  $A$  e  $B$ , a TMD é presente. No entanto, à família do potencial  $C$  observa-se a presença da TMD apenas para os casos  $C_1$  e  $C_2$ . No caso  $C_3$  não é observada a existência da mesma. O mesmo acontece com a localização da região amorfa.

Com a aproximação do ombro da parte atrativa, a região delimitada pela TMD no diagrama de fases pressão-temperatura move-se para as regiões com baixas pressões. Essa região encolhe e desaparece para o caso  $C_3$ , que é o potencial com o ombro mais profundo e próximo da parte atrativa. Como a região delimitada pela TMD encolhe, ela também move-se para baixas temperaturas. No caso do potencial  $B_3$ , a linha da TMD está localizada nas temperaturas menores que a temperatura do ponto crítico líquido-líquido. Os parâmetros termodinâmicos que limitam a região da TMD no diagrama de fases são apresentados na Tabela 4.6, onde  $p_l$  representa os valores de  $(\rho^*, T^*, p^*)$  para o ponto com menor pressão na linha TMD;  $p_m$  é o ponto com maior temperatura; e  $p_h$  é o ponto com maior pressão.

Como este resultado deve ser entendido? O comportamento da densidade anômala nasce na competição das partículas em estar na primeira escala (ombro) ou na segunda escala (parte atrativa). Em altas pressões, a competição entre as duas escalas é vencida pelo ombro. Em baixas pressões, a competição entre as duas escalas é vencida pela parte atrativa. A região com anomalia na densidade existe apenas em uma faixa de pressão intermediária, nesta região está presente as estruturas das duas escalas. O valor da pressão “alta” e da pressão “baixa” é determinado pela diferença de energia entre as duas escalas. Se a diferença entre a pressão alta e a baixa for muito pequena, concluímos que nenhuma anomalia aparecerá nesta região.

Tabela 4.6: Valores limites para densidade ( $\rho^*$ ), temperatura ( $T^*$ ) e pressão ( $p^*$ ) das anomalias termodinâmicas no plano  $p^*$  versus  $T^*$ . O ponto  $p_l$  representa a densidade, temperatura e pressão do ponto de menor pressão da linha TMD,  $p_m$  representa o ponto de maior temperatura e  $p_h$  representa o ponto de maior pressão da linha TMD.

CASOS				CASOS					
		$p_l$	$p_m$	$p_h$		$p_l$	$p_m$	$p_h$	
$A_1$	$\rho^*$	0,47	0,54	0,61	$B_1$	$\rho^*$	0,47	0,52	0,57
	$T^*$	0,71	1,00	0,72		$T^*$	0,71	0,85	0,69
	$p^*$	1,74	3,22	4,50		$p^*$	1,54	2,50	3,36
$A_2$	$\rho^*$	0.46	0.51	0.59	$B_2$	$\rho^*$	0.46	0.50	0.54
	$T^*$	0.70	1.00	0.54		$T^*$	0.67	0.76	0.63
	$p^*$	1.36	2.20	3.17		$p^*$	0.91	1.43	1.83
$A_3$	$\rho^*$	0.45	0.48	0.54	$B_3$	$\rho^*$	0.30	0.42	0.43
	$T^*$	0.66	0.89	0.69		$T^*$	0.44	0.54	0.53
	$p^*$	0.91	1.27	1.72		$p^*$	0.15	0.30	0.35
$C_1$	$\rho^*$	0,45	0,51	0,55	$C_2$	$\rho^*$	0.46	0.48	0.50
	$T^*$	0,56	0,69	0,40		$T^*$	0.49	0.53	0.48
	$p^*$	0,79	1,96	2,60		$p^*$	0.23	0.45	0.64

## 4.4 Anomalias na Difusão

Fig. 4.5 ilustra o comportamento do coeficiente de difusão translacional adimensional,  $D^*$ , em função da densidade adimensional,  $\rho^*$ , com a temperatura constante para os três casos  $A_3$ ,  $B_3$  e  $C_3$ . As linhas sólidas são ajustes polinomiais para os dados obtidos pela simulação (os pontos na Fig. 4.5). Para os líquidos normais com temperatura constante, a difusão cresce com a diminuição da densidade. Para os casos  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$ ,  $B_2$ ,  $C_1$ ,  $C_2$  (não mostrado aqui),  $A_3$  e  $B_3$  existe uma região do diagrama de fases que a difusão cresce com a densidade. Nessa região existe uma difusão anômala, ela é delimitada pelas linhas tracejadas.

Fig. 4.3 mostra a localização no diagrama de fases pressão-temperatura, a pressão de máxima e de mínima difusão são representadas pelas linhas tracejadas. Da mesma maneira que acontece na localização da TMD, quando as duas escalas se aproximam, a região do diagrama de fases pressão-temperatura delimitada pela difusão extrema move-se para baixas pressões, encolhe e desaparece para o caso  $C_3$ . É possível visualizar a região onde a anomalia dinâmica ocorre, está região engloba a anomalia termodinâmica. Essa hierarquia entre as anomalias é observada em vários modelos [9, 10, 37, 67], por exemplo, o modelo visto no Capítulo 3.

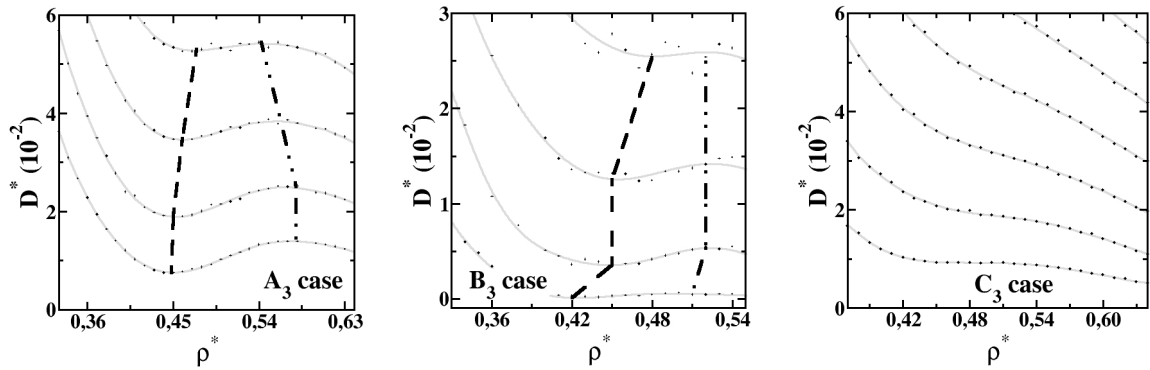


Figura 4.5: Coeficiente de difusão como função da densidade. As linhas sólidas em cinza são as isotérmicas obtidas por ajustes polinomiais dos resultados, que são representados pelos pontos. As linhas tracejadas conectam os pontos máximos e mínimos das curvas delimitando a região de anomalia.

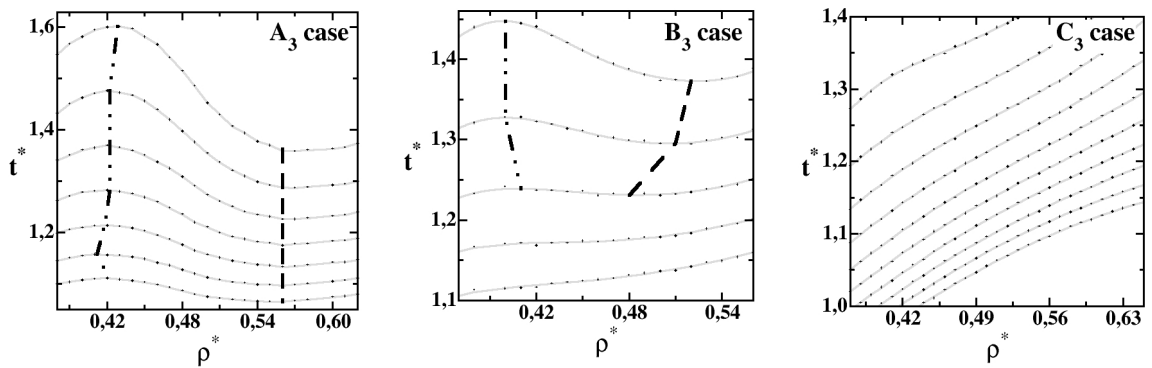


Figura 4.6: O parâmetro de ordem translacional em função da densidade para temperaturas fixas,  $0,60 \leq T^* \leq 1,50$ , temperaturas maiores são as isotérmicas inferiores. A linha ponto-ponto-traço e a tracejada são as localização das densidades máxima e mínima, respectivamente.

## 4.5 Anomalias Estruturais

Nesta seção, será estudado o efeito da profundidade do ombro sobre a localização da região de anomalia estrutural no diagrama de fases pressão-temperatura, utilizando a mesma técnica apresentada na Seção 3.5.

A Fig. 4.6 mostra o parâmetro de ordem translacional em função da densidade com temperaturas fixas para os potenciais  $A_3$ ,  $B_3$  e  $C_3$ . Os pontos representam os dados da simulação e a linha contínua o ajuste polinomial dos dados. Para os potenciais  $A_3$  e  $B_3$ , há uma região na densidade em que o parâmetro de translação diminui com o aumento da densidade. Uma linha pontilhada-tracejada ilustra a região de máximo local e mínima de  $t^*$ , limitando a região anômala. Para o potencial  $C_3$ ,  $t^*$  cresce com a densidade e nenhum comportamento anômalo é observado. Os potenciais  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$ ,  $B_2$ ,  $C_1$  e  $C_2$  mostram o comportamento anômalo, estes dados não são mostrados aqui para a simplicidade.

Na Fig. 4.3, a linha traço-ponto representa a anomalia estrutural para as famílias  $A$ ,  $B$  e  $C$ . Observa-se que a região de anomalia estrutural abrange as anomalias dinâmica e termodinâmica. O efeito da aproximação das escalas do potencial é de estreitar as anomalias de forma assimétrica. O ramo da anomalia em pressões perto do ponto crítico líquido-líquido sente mais o efeito do movimento realizado no ombro em comparação com o ramo obtido em baixas pressões. No entanto, a hierarquia das anomalias é mantida e a mudança da aproximação das escalas do potencial não a influencia.

## 4.6 Função Distribuição Radial

Qual é a origem do desaparecimento das anomalias termodinâmica, dinâmica e estrutural com a mudança realizada neste modelo? Para responder a esta pergunta, deve-se analisar a função distribuição radial. A função distribuição radial é uma medida da probabilidade de encontrar um par de átomos separados por uma distância  $\vec{r}$ . Esta função é definida como

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_{i,j=1}^N \delta[\vec{r}_i(t) - \vec{r}_j(t)] \right\rangle_t \quad (4.1)$$

onde  $\vec{r}_i(t)$  e  $\vec{r}_j(t)$  são as coordenadas das partículas  $i$  e  $j$  no tempo  $t$ ;  $V$  é o volume do sistema;  $N$  é o número de partículas; e  $\langle \dots \rangle_t$  denota-se uma média sobre todas as partículas.

Recentemente, foi mostrado que a anomalia na densidade está associada à transição das partículas entre as duas escalas. Agora, será testado se a hipótese é confirmada para as famílias de potenciais do Modelo II. Fig. 4.7 ilustra a distribuição radial em função da distância, com a densidade fixa e com diferentes temperaturas para os potenciais  $A_3$ ,  $B_3$  e  $C_3$ . No caso dos potenciais  $A_3$  e  $B_3$ , a porcentagem das partículas localizadas na primeira escala (ombro) cresce com o aumento da temperatura. Enquanto na segunda escala (parte atrativa), a porcentagem das partículas localizada nela diminui com o aumento da temperatura. Isto significa que ao aquecer o sistema, as partículas com densidade constante se movimentam entre as duas escalas do potencial.

Esse comportamento também é observado para os potenciais  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$ ,  $B_2$ ,  $C_1$  e  $C_2$  (não é mostrado aqui para simplicidade). Assim, é confirmada a hipótese de que a presença das anomalias está relacionada com as partículas que se deslocam de uma escala para outra escala [37, 66]. No caso do potencial  $C_3$  esse fenômeno não acontece. Neste caso, ao aumentar a temperatura, a movimentação das partículas é entre a segunda camada da distribuição radial com as demais camadas distantes. Desta forma, a porcentagem das partículas na primeira escala não é afetada pelo aumento da temperatura, e portanto, nenhuma anomalia é observada [37, 66].

Como é possível entender esse resultado? A anomalia na densidade somente aparece se as partículas transitarem entre as duas primeiras escalas, ombro e parte

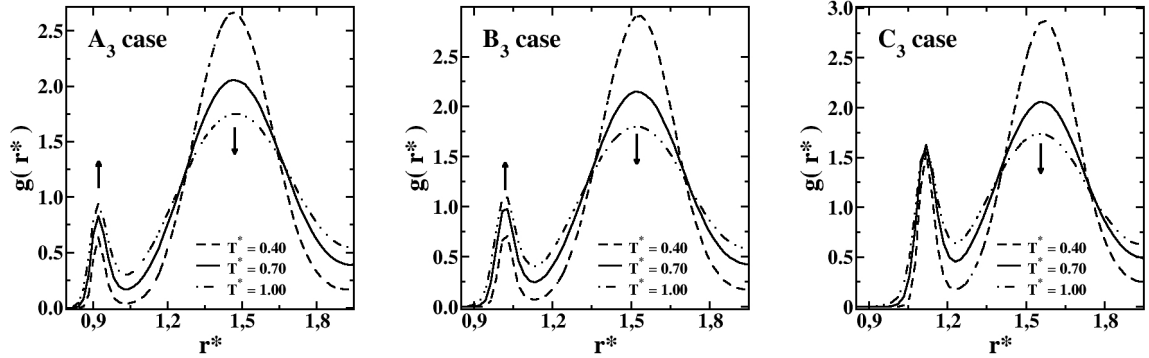


Figura 4.7: Diagrama de fases da função distribuição radial versus a distância reduzida para os casos  $A_3$ ,  $B_3$ ,  $C_3$  e para densidade reduzida  $\rho^* = 0.480, 0.420$  e  $0.390$ , respectivamente. Nos casos  $A_3$  e  $B_3$ , o primeiro pico da  $g(r^*)$  cresce com o aumento da temperatura, enquanto o segundo pico decresce. No caso  $C_3$ , o primeiro pico da  $g(r^*)$  mantém-se constante, enquanto o segundo pico decresce.

através do potencial. Nos casos  $A_3$  e  $B_3$  a diferença de energia entre as duas escalas é grande a comparada no caso  $C_3$ , desta forma o calor necessário para as partículas transitarem entre as duas escalas é maior. No potencial  $C_3$ , a diferença de energia entre as duas escalas é pequena. Baixa quantidade de calor é o suficiente para as partículas se moverem para a primeira escala, e como consequência disso, a primeira escala se satura. Assim, as partículas não conseguem transitar entre as duas escalas.

Com a entropia de excesso, também é possível verificar a transição de partículas entre as escalas [37, 66].

## 4.7 Entropia de Excesso e Anomalias

A entropia de excesso ( $s_{ex}$ ) é definida como sendo a diferença de entropia entre o fluido real e do gás ideal, com a mesma temperatura e densidade [70],

$$s_{ex} = s - s_{ideal}.$$

Pode ser dada pela sua contribuição de dois corpos de  $s_{ex}$ , isto é,

$$s_{ex} \approx s_2 = -2\pi\rho \int_0^\infty [g(r) \ln g(r) - g(r) + 1] r^2 dr, \quad (4.2)$$

que é uma boa aproximação de  $s_{sex}$ .

O que pode-se aprender com a entropia de excesso sobre o mecanismo responsável pelas anomalias da densidade, da difusão e da estrutura? Neste capítulo foi mostrado que se as partículas transitam entre as duas escalas, há anomalia na densidade, difusão e estrutural.

Para mostrar que as anomalias podem ser explicadas levando-se em conta somente as duas escalas a entropia de excesso será calculada até a segunda escala, ou



seja

$$s_2^{(2)} = -2\pi\rho \int_0^{r_2} [g(r) \ln g(r) - g(r) + 1]r^2 dr, \quad (4.3)$$

onde  $r_2$  é a distância da segunda camada.

Fig. 4.8 ilustra a dependência de  $s_2$  em relação da densidade, ao longo de uma série de isotérmicas que abrangem as temperaturas de  $T^* = 0.60$  a  $T^* = 1.50$ , para os casos  $A_3$ ,  $B_3$  e  $C_3$ . Os pontos são os dados da simulação e as linhas sólidas são os ajustes polinomiais.

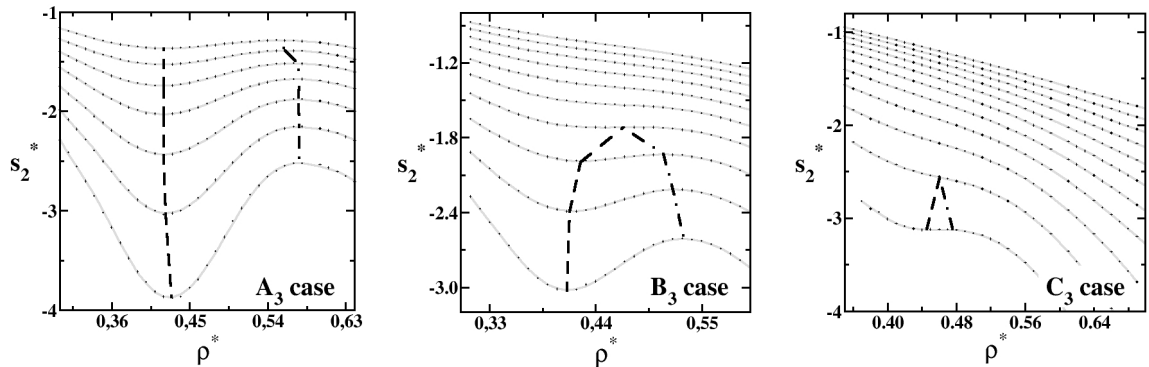


Figura 4.8: Entropia de excesso,  $s_2$ , versus densidade reduzida.

Fig. 4.9 mostra a dependência da densidade de  $s_2^{(2)}$  ao longo da série de isotérmicas que abrangem as temperaturas  $T^* = 0.60$  a  $T^* = 1.50$  para os casos  $A_3$ ,  $B_3$  e  $C_3$ . As linhas sólidas os ajustes polinomiais.

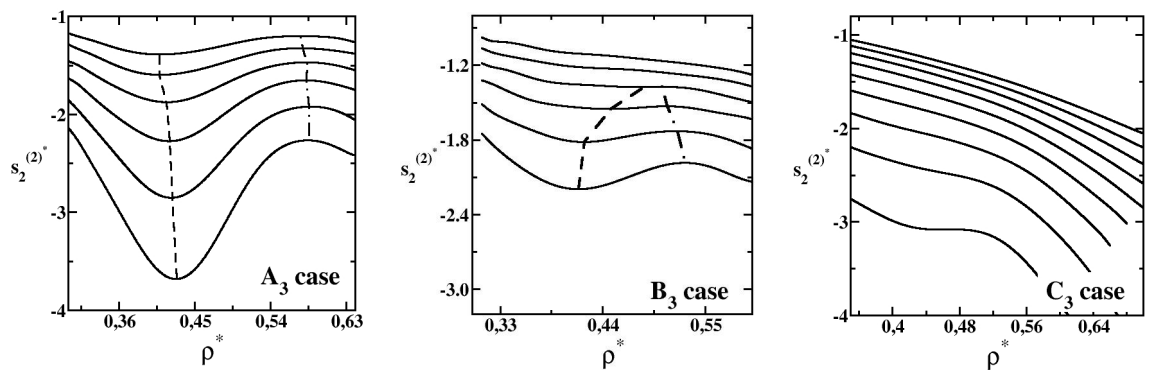


Figura 4.9: Entropia de excesso,  $s_2^{(2)}$  até a segunda camada, versus a densidade reduzida.

Tanto  $s_2^{(2)}$  e como  $s_2$  possuem um máximo e um mínimo para os casos  $A_3$  e  $B_3$ . Estes extremos indicam o comportamento anômalo na entropia de excesso. No entanto, no caso  $C_3$  não é verificado a existência de máximos e mínimos na curva. Realizando a comparação entre a Fig. 4.8 e a Fig. 4.9, observou-se que a entropia de excesso calculada até a segunda camada, não existe somente a mesma tendência, mas também existe a mesma densidade para o máximo e o mínimo da entropia de excesso.

Errington *et al.* [71] mostraram que a anomalia na densidade está relacionada condição  $\Sigma_{\text{ex}} = (\partial s_{\text{ex}} / \partial \ln \rho)_T > 1$  pois a anomalia dada por  $\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_p > 0$  pode ser escrita como

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_p = \rho^2 \left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial s}{\partial \rho}\right)_T > 0$$

como estabilidade mecânica implica

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_T > 0$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T > 0$$

como  $s^{ig} = -\ln \rho + c(T)$  implica  $\frac{\partial s_{\text{ex}}}{\partial \ln \rho} > 1$ . Eles também sugeriram que a anomalia na difusão pode ser prevista através da empírica parametrização de Rosenfeld [72]. Baseando nos parâmetros da escala de Rosenfeld, o comportamento anômalo ocorrem em

$$\begin{aligned} \text{Entropia de Excesso} &\rightarrow \Sigma_2 \geq 0 \\ \text{Difusiva} &\rightarrow \Sigma_2 \geq 0.42 \\ \text{Viscosidade} &\rightarrow \Sigma_2 \geq 0.83 \\ \text{Densidade} &\rightarrow \Sigma_2 \geq 1.00 \end{aligned} \quad (4.4)$$

Esta sequência de anomalias é consistente com os estudos de Yan *et al.* [37, 73, 74], onde as anomalias estruturais são encontradas para preceder a anomalia difusiva, que por sua vez, precede a anomalia na densidade.

Em ordem de verificar este critério nas famílias de potenciais aqui estudadas, calcular-se  $\Sigma_2$  dada por:

$$\Sigma_2 = \left(\frac{\partial s_2}{\partial \ln \rho}\right)_T = s_2 - 2\pi\rho^2 \int \ln g(r) \frac{\partial g(r)}{\partial \rho} r^2 dr \quad (4.5)$$

Para verificar se o cálculo da derivada da aproximação de pares para a entropia de excesso pode ser aproximada por sua expressão até a segunda escala calculou-se

$$\Sigma_2^{(2)} = \left(\frac{\partial s_2}{\partial \ln \rho}\right)_T = s_2^{(2)} - 2\pi\rho^2 \int_0^{r_2} \ln g(r) \frac{\partial g(r)}{\partial \rho} r^2 dr \quad (4.6)$$

Fig. 4.10 e Fig. 4.11 mostra o comportamento de  $\Sigma_2$  e de  $\Sigma_2^{(2)}$  com a densidade, para os casos  $A_3$ ,  $B_3$  e  $C_3$ . A linha horizontal em  $\Sigma_2 = 0$ , 0.42 e 1.00 indica o limiar da anomalia em entropia de excesso, difusão e densidade, respectivamente. Estes gráficos confirmam que o comportamento anômalo da densidade, difusão e estrutural é observado nos potenciais  $A_3$  e  $B_3$ . Entretanto não é observado no caso  $C_3$ , confirmando o critério de Errington.

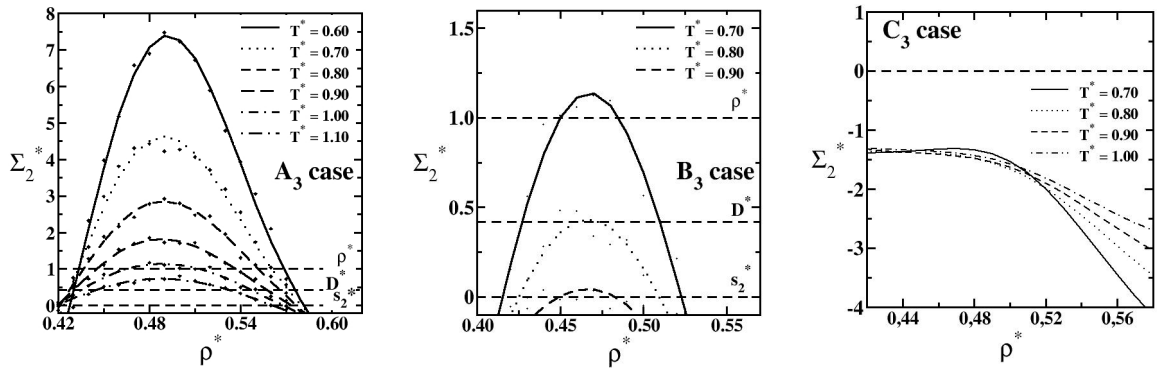


Figura 4.10: Derivada da entropia de excesso versus densidade.

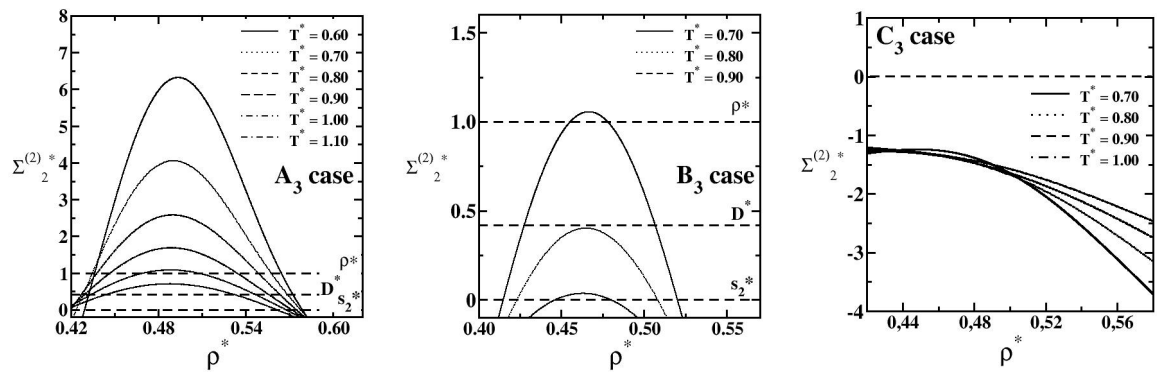


Figura 4.11: Derivada da entropia de excesso versus a densidade, o calculo da derivada foi realizado até a segunda camada.

A comparação entre a Fig. 4.10 e a Fig. 4.11 mostra a derivada da entropia de excesso calculada até a segunda camada da função distribuição radial, a qual é uma boa aproximação para  $\Sigma_2$  em todos os casos.

Foi mostrado que não só  $s_2^{(2)}$  a entropia de excesso calculada até a segunda escala é uma boa aproximação para o valor total,  $s_2$ , como sua derivada,  $\Sigma_2^{(2)}$ , calculada até a segunda escala é uma boa aproximação para o valor encontrado.

## 4.8 Mecanismo das Anomalias

Nesse capítulo foram analisados três sistemas,  $A$ ,  $B$  e  $C$  que apresentam a mesma inclinação  $\Delta x/\Delta E$ , mas com diferentes valores de  $\Delta x$  e  $\Delta E$ . Observando que a localização da região anômala relativa ao segundo ponto crítico permanece a mesma, mas apresentando uma região menor. Por que a localização da região anômala deveria depender da inclinação? A hipótese é que a anomalia decorre da competição entre as duas escalas, uma mais longe e de menor energia e outra mais próxima de maior energia  $\Delta x \Delta E \simeq \text{constante}$  que fornece um balanço da pressão e da temperatura para a localização da transição.

## 4.9 Resumo

Foram analisadas três famílias de potenciais caracterizados por duas escalas de comprimento: o ombro e a parte atrativa. Descobriu-se que quando se aproximam as duas escalas e a inclinação do modelo é mantida, o ponto crítico líquido-líquido move-se para baixas pressões mantendo a temperatura constante. Este resultado parece indicar que a inclinação da curva está relacionada com a temperatura crítica. Enquanto a distância entre as duas escalas controla a pressão crítica. Também identificou-se um comportamento anômalo na densidade, no coeficiente de difusão, no parâmetro de ordem estrutural e da entropia de excesso para todos os casos em que a distância entre as escalas não eram pequenas. A partir do comportamento da função distribuição radial inferidas nas anomalias estão relacionadas com a transição das partículas entre as duas escalas.

Os resultados deste capítulo geraram um artigo submetido a revista *J. Chem. Phys.* [75].

# Capítulo 5

## Modelo III

Neste capítulo, serão estudados os efeitos da mudança na distância  $\Delta x$ , na presença e a posição das anomalias e dos pontos críticos no diagrama de fases pressão-temperatura. O Modelo III tem por objetivo testar o efeito da mudança na inclinação na posição da TMD e da criticalidade.

### 5.1 O Modelo III

A Fig. 5.1 ilustra o Modelo III. Nele  $\delta x$  varia com distâncias representadas por três famílias: *A*, *B* e *C*. As expressões para este modelo são obtidas via Eq. (2.1) ajustando os parâmetros  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $w_1$ ,  $h_1$  e  $h_2$ . Note que este tipo de modificação altera a distância entre os mínimos da primeira escala e da segunda escala no potencial.

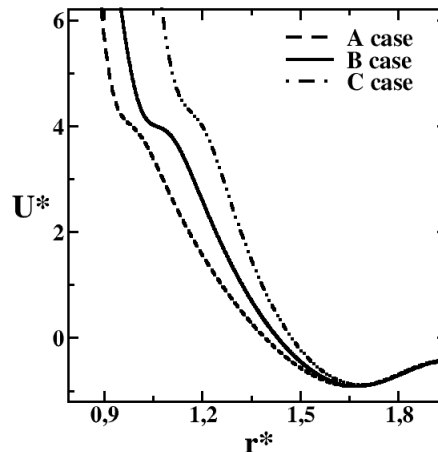


Figura 5.1: Potenciais de interação obtido através da mudança dos parâmetros  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $w_1$ ,  $h_1$  e  $h_2$  na Eq. (2.1). O potencial e as distâncias são unidimensionais, ou seja:  $U^* = U/\gamma$  e  $r^* = r/r_0$ .

Utilizou-se neste modelo, três valores diferentes para  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $w_1$ ,  $h_1$  e  $h_2$ . Estes parâmetros são múltiplos dos valores de referências  $c_1^{ref}$ ,  $c_2^{ref}$ ,  $w_1^{ref}$ ,  $h_1^{ref}$  e  $h_2^{ref}$ , os quais se encontram na Tabela 5.1. Para os três potenciais, os valores de  $a$ ,  $b$ ,  $c_j$ ,

Tabela 5.1: Parâmetros  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $w_1$ ,  $h_1$  e  $h_2$  para os potenciais  $A$ ,  $B$  e  $C$ .

Potencial	Valor de $c_1$	Valor de $c_2$	Valor de $w_1$	Valor de $h_1$	Valor de $h_2$
$A$	$0,90 c_1^{ref}$	$1,27 c_2^{ref}$	$0,98 w_1^{ref}$	$0,65 h_1^{ref}$	$0,45 h_2^{ref}$
$B$	$1,00 c_1^{ref}$	$1,00 c_2^{ref}$	$1,00 w_1^{ref}$	$0,50 h_1^{ref}$	$1,00 h_2^{ref}$
$C$	$1,10 c_1^{ref}$	$0,73 c_2^{ref}$	$1,00 w_1^{ref}$	$0,65 h_1^{ref}$	$2,70 h_2^{ref}$

$w_j$ , com  $j = 1, \dots, 4$  e  $h_1^{ref}$  podem ser encontrados na Tabela 3.2. Porém, quatros parâmetros terão alteração na sua notação:

$$c_1 = c_1^{ref}, c_2 = c_2^{ref}, w_1 = w_1^{ref} e h_2 = h_2^{ref}.$$

No entanto, os valores continuam os mesmos.

A distância entre o mínimo das duas escalas de cada potencial é: para o potencial  $A$  de  $\Delta x = 0,75$ ; para o potencial  $B$  de  $\Delta x = 0,65$ ; e para o potencial  $C$  de  $\Delta x = 0,55$ . Todos os valores estão em unidades reduzidas.

A família de potenciais  $B$  é a mesma família mostrada no Capítulo 3 [67, 68]. Neste modelo será aplicado o Método do Teorema Virial nestes potenciais. Da mesma forma realizada nos modelos anteriores, também serão estudadas as anomalias termodinâmicas, dinâmicas e estruturais.

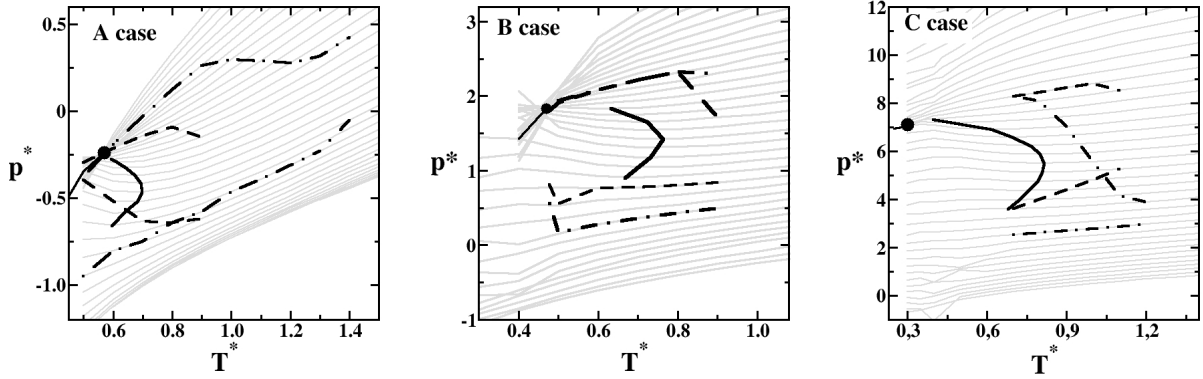
## 5.2 Diagrama de fases pressão-temperatura

A presença ou não das anomalias termodinâmicas e as diferentes fases do plano pressão-temperatura podem ser mostradas com a movimentação horizontal do ombro, variando  $\Delta x$ . Fig. 5.2 ilustra os diagramas de fases  $pT$  dos potenciais  $A$ ,  $B$  e  $C$ . O sistema com altas temperaturas tem uma fase fluida e uma fase gasosa, a qual não é mostrada nos diagramas. Estas duas fases coexistem em uma linha de primeira ordem, que termina no ponto crítico líquido-gás como nos modelos anteriores, os valores das pressões e das temperaturas dos pontos críticos estão na Tabela 5.3. Em baixas temperaturas e altas pressões, há duas fases líquidas coexistentes em uma linha de primeira ordem terminando no segundo ponto crítico líquido-líquido, os valores dos pontos críticos podem ser encontrados na Tabela 5.2.

No diagrama de fases pressão-temperatura, Fig. 5.2, a anomalia com temperatura de máxima densidade máxima (TMD) é representada pela linha sólida, a anomalia na difusão é representada pela linha tracejada e a linha ponto-traço representa a anomalia estrutural. É importante destacar que a TMD não apenas modifica a região de pressão, mas também sofre mudança nos valores das isócoras. Os intervalos da densidade para a TMD são: caso  $A$  o intervalo de isócoras é  $0.48 \leq \rho^* \leq 0.56$ ; caso  $B$  o intervalo de isócoras é  $0.46 \leq \rho^* \leq 0.54$ ; e caso  $C$  o intervalo de isócoras é  $0.44 \leq \rho^* \leq 0.55$ .

Tabela 5.2: Valores dos pontos críticos líquido-líquido e das isócoras na localização dos pontos críticos para os potenciais  $A$ ,  $B$  e  $C$ .

Potencial	$T_c^{*2}$	$p_c^{*2}$	$\rho_c^{*2}$
$A$	0,57	-0,24	$0,56 \leq \rho_c^{*2} \leq 0,70$
$B$	0,47	1,83	$0,54 \leq \rho_c^{*2} \leq 0,68$
$C$	0,30	7,10	$0,53 \leq \rho_c^{*2} \leq 0,58$


 Figura 5.2: Plano  $pT$  para as famílias de potenciais  $A$ ,  $B$  e  $C$ . A linha sólidas em cinza são as isócoras  $0.30 < \rho^* < 0.65$ . O ponto crítico líquido-líquido é o ponto preto, a TMD é a linha sólida preta, a difusão extrema é a linha pontilhada e o parâmetro extremo é a linha traço-ponto.

### 5.3 Anomalias Termodinâmicas

A presença da anomalia na densidade procede da seguinte maneira, dada a relação de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \quad (5.1)$$

Para encontrar o ponto máximo das curvas no plano  $\rho(T)$  versus temperatura, com pressão constante é obtido por essa expressão:  $(\partial\rho/\partial T)_p = 0$ , a qual equivale para encontrar o ponto mínimo das curvas no plano pressão versus temperatura, com a

 Tabela 5.3: Valores dos pontos críticos líquido-gás e das isócoras na localização dos pontos críticos para os potenciais  $A$ ,  $B$  e  $C$ .

Potencial	$T_c^{*1}$	$p_c^{*1}$	$\rho_c^{*1}$
$A$	2,42	0,11	$0,10 \leq \rho_c^{*1} \leq 0.13$
$B$	1,98	0,08	$0,10 \leq \rho_c^{*1} \leq 0.13$
$C$	1,58	0,50	$0,10 \leq \rho_c^{*1} \leq 0.13$

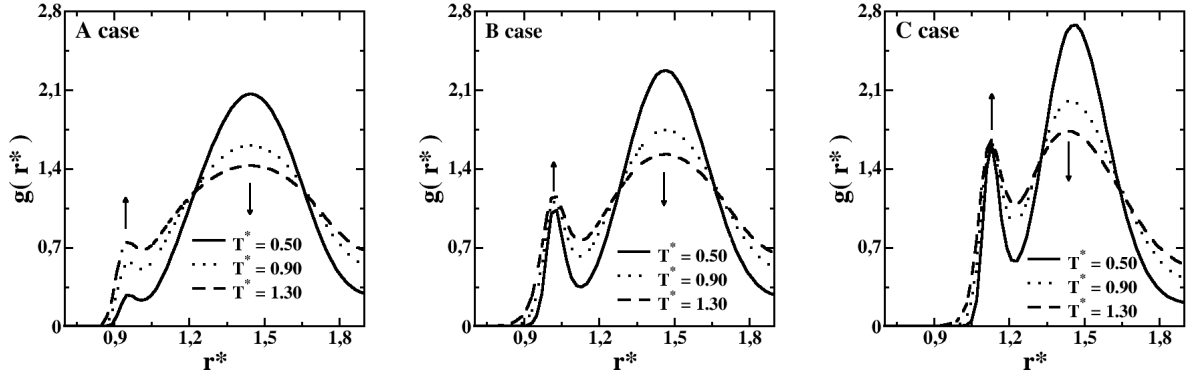


Figura 5.3: Função de distribuição radial obtida pelas simulações para os potenciais A, B e C, com densidade fixa ( $\rho = 0.50$ ). O aumento da temperatura é indicado pelas setas.

densidade constante. Isto é:

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\rho} = 0, \quad (5.2a)$$

$$\left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_{\rho} > 0. \quad (5.2b)$$

Conforme mostrado na Fig. 5.2 as anomalias na densidade são presentes. Este resultado pode ser entendido ao realizar uma análise sobre a função de distribuição radial, da mesma forma realizada no Modelo I, Capítulo 3.

A TMD está relacionada com a presença de grandes regiões no sistema, no qual as partículas estão em duas distâncias preferenciais representadas pela primeira e segunda escala. As duas escalas do potencial, ombro e parte atrativa, são equivalentes aos dois primeiros picos da função de distribuição radial [3, 38, 76, 77]. Ao analisar a  $g(r)$ , percebe-se que a porcentagem das partículas localizadas nas escalas mais próximas diminuem com o aumento da temperatura. Entretanto, a diminuição das partículas na primeira escala leva a uma diminuição da densidade com o aumento da temperatura.

Fig. 5.3 ilustra as funções de distribuição radial para os três potenciais. Observe nesta figura, à medida que a temperatura do sistema é aumentada, a porcentagem das partículas localizadas na primeira camada da distribuição radial também cresce, enquanto a porcentagem das partículas localizadas na segunda camada diminui. O aumento do número das partículas na primeira escala provoca o crescimento da densidade juntamente com o aumento da temperatura, desta forma caracterizando uma região anômala. A anomalia na densidade, portanto, está relacionada com o aumento da probabilidade de encontrar partículas na primeira escala, quando a temperatura aumenta. Enquanto isso, a porcentagem de partículas posicionadas na primeira escala diminui.

Fig. 5.4 mostra a TMD e os pontos críticos para os três potenciais. A região de pressão da TMD aumenta com a diminuição de  $\Delta x$ , e a temperatura é aproximada-



mente fixa. O controle sobre a temperatura da TMD é dado pela fixação do ombro em uma determinada energia no potencial de interação. Nesta mesma figura, também é mostrado a posição dos pontos críticos. Enquanto, ao aumentar a distância entre as duas escalas ( $\Delta x$ ), o ponto crítico líquido-gás tem a temperatura mais elevada, mantendo a pressão aproximadamente fixa. Já no ponto crítico líquido-líquido, o efeito da diminuição de  $\Delta x$  no potencial faz com o que a pressão do ponto crítico tende para as pressões negativas e aumentando sua temperatura.

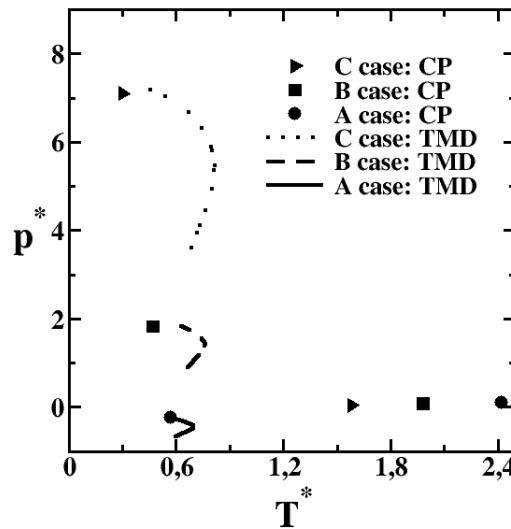


Figura 5.4: Diagrama de fases pressão-temperatura: linha forte é a TMD do potencial A, linha tracejada é a TMD do potencial B e a linha pontilhada é o potencial C.

É importante notar que a inclinação  $\Delta E/\Delta x$  é pequena, implicando que a TMD encontra-se com baixas temperatura. Para  $\Delta E/\Delta x$  grande a TMD ocorre para altas temperaturas. Observa-se também que a área ocupada pela TMD escala, neste caso, com  $1/\Delta x$ . Comparando, no entanto, com o resultado do capítulo anterior pode-se prever que deva escalar com  $\Delta E/(\Delta x)^a$  onde  $0 < a < 1$ .

## 5.4 Anomalias na Difusão

Fig. 5.5 mostra o comportamento do coeficiente difusivo adimensional,  $D^*$ , em função da densidade adimensional,  $\rho^*$ , com a temperatura constante para os três casos. As linhas sólidas são polinômios dos dados obtidos pela simulação (os pontos na Fig. 5.5). Para os líquidos normais, a difusão diminui à medida que a densidade cresce. No plano difusão-densidade, a difusão possui uma região que cresce com o aumento da densidade, que é um comportamento anômalo. Na Fig. 5.5 uma linha tracejada une os pontos com o mínimo das isotérmicas e outra linha tracejada une os pontos com o máximo nas isotérmicas, desta forma delimitando a região com anomalia na difusão.

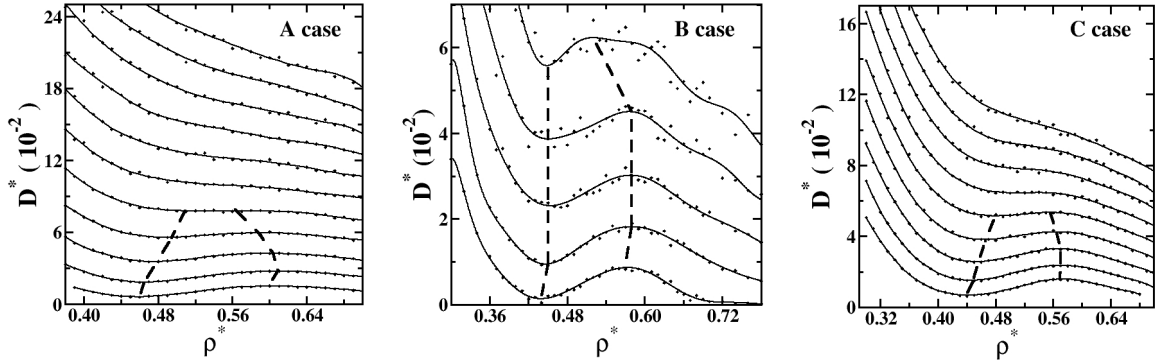


Figura 5.5: Coeficiente de difusão versus densidade. Os pontos são dados da simulação e as linhas sólidas são um ajuste polinomial. As linhas tracejadas conectam os mínimos e máximos das isotérmicas, e delimitam a região de anomalia na difusão.

Da mesma forma que acontece na posição da TMD no diagrama de fases pressão-temperatura, com a diminuição de  $\Delta x$  a região delimitada pelo comportamento anômalo da difusão no plano pressão-temperatura move-se para regiões com menor pressão e a sua temperatura é elevada. A Fig. 5.2 mostra a localização no diagrama de fases pressão-temperatura, as linhas tracejadas delimitam a região de anomalia na difusão. Ainda nessa figura, é possível visualizar a região com anomalia dinâmica, que engloba a região com anomalia termodinâmica. Conservando a hierarquia entre as anomalias, que é observada em vários modelos, inclusive com os modelos descrito nesse trabalho.

## 5.5 Anomalias Estruturais

O parâmetro de ordem translacional é definido como [10, 17, 65]:

$$t = \int_0^{\xi_c} |g(\xi) - 1| d\xi, \quad (5.3)$$

onde  $\xi = r\rho^{1/3}$  é a distância inter-partícula dividida pela separação média entre pares de partículas  $\rho^{-1/3}$ ;  $\xi_c$  é a distância de *cut-off*, para o qual usou-se a metade do comprimento da caixa de simulação [66] vezes  $\rho^{-1/3}$ ; e  $g(\xi)$  é a função de distribuição radial proporcional à probabilidade de encontrar uma partícula a uma distância  $\xi$  da partícula de referência. O parâmetro de ordem translacional mede o quanto do sistema está estruturado. Por exemplo, um gás ideal tem:  $g = 1$  e  $t = 0$ ; e no caso da fase cristalina  $g \neq 1$  para longas distâncias, logo  $t$  é grande. Portanto, para os fluidos normais  $t$  cresce com o aumento da densidade.

Fig. 5.6 ilustra o parâmetro de ordem translacional em função da densidade com temperaturas fixas. As linhas sólidas são o ajuste polinomial dos dados de simulação. Para os três potenciais existe uma região de densidade em qual o parâmetro de ordem diminui com o aumento da densidade. As linhas ponto-traço mostram a região de máximo local de  $t^*$  e o mínimo do parâmetro, dessa forma é delimitada a região com

anomalia.

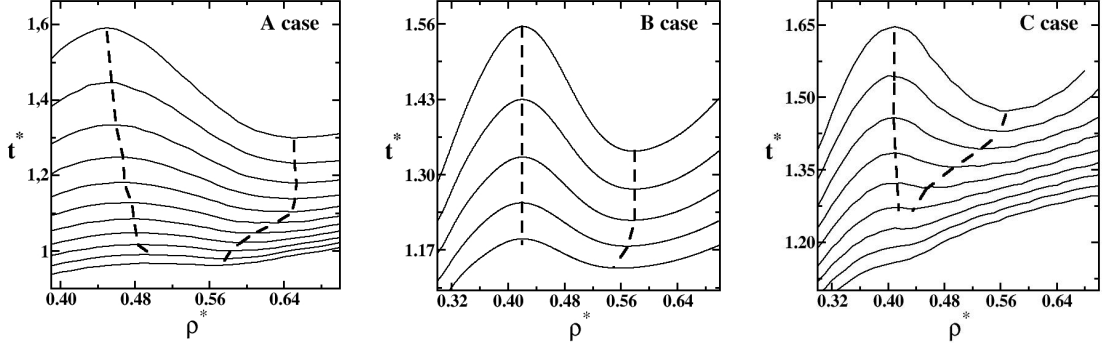


Figura 5.6: O parâmetro de ordem translacional em função da densidade com temperaturas fixas:  $T^* = 1.10, 1.00, 0.90, 0.80, 0.70$ , e  $0.60$  de baixo para cima. As linhas ponto-traço localizam o máximo e mínimo do  $t^*$ .

## 5.6 Método do Teorema Virial

*Debenedetti et al.* [78] em 1991 uma aproximação para o Método Virial para determinar as condições necessárias para obter uma região de estabilidade ou de metaestabilidade. Os autores consideraram um fluido com qual a interação entre um par de partículas é feita pelas forças centrais. Para esta forma de estrutura no fluido, a pressão virial pode ser escrita da seguinte forma:

$$p = \rho \left( k_B T + \frac{1}{6} \Psi \right) \quad (5.4)$$

onde  $\Psi$  é a virial, que é definida por:  $\Psi = N \langle \vec{r}_{ij} \cdot \vec{F}_{ij} \rangle$ , o braket denota a média termodinâmica, deste que  $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ ; onde  $\vec{F}_{ij}$  é a força da molécula  $i$  sobre a  $j$ .

A compressibilidade isotérmica é definida como:

$$K_T \equiv -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T. \quad (5.5)$$

$K_T$  é a função resposta do volume por partícula há uma variação na pressão do sistema, e é proporcional à flutuação na densidade,  $K_T \propto \langle (\delta \rho)^2 \rangle$ .

Utilizando a Eq. (5.4) é possível determinar a compressibilidade isotérmica:

$$K_T = \frac{6}{\rho^2 \left( \frac{6p}{\rho^2} + \frac{\partial \Psi}{\partial \rho} \Big|_{N,T} \right)} \quad (5.6)$$

Realizando uma análise na Eq. (5.6), no caso em que o denominador dessa equação seja igual a zero, a compressibilidade do fluido diverge, de modo que o fluido apresenta um ponto crítico. Para pressões positivas ( $p > 0$ ) a estabilidade do sistema

é perdida, a virial decresce com a compressão isotérmica:

$$\frac{6p}{\rho^2} > - \left( \frac{\partial \Psi}{\partial \rho} \right)_{T,N}. \quad (5.7)$$

Para pressões negativas ( $p < 0$ ) a estabilidade é perdida sob tensão, com uma determinada temperatura e densidade tal que a virial cresce com a compressão isotérmica.

Ao utilizar a compressibilidade isotérmica, é possível mapear a região da instabilidade do sistema. Mas também é possível verificar se a pressão dos pontos críticos é positiva ou negativa. Para isso, deve ser lembrado que a condição de ter um ponto crítico é o ponto de inflexão no diagrama de fases densidade-pressão. Matematicamente, para determinar o ponto crítico do diagrama de fases pressão versus densidade é necessário satisfazer as seguintes condições:

$$\left( \frac{\partial^2 p}{\partial \rho^2} \right)_T = 0, \quad (5.8a)$$

$$\left( \frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T = 0 \quad (5.8b)$$

Para solucionar o conjunto de equações formado pela Eq. (5.4) e Eq. (5.8), utilizou-se algumas definições para facilitar a análise destas equações, as tais são:

$$f_1 = - \left( \frac{\partial \Psi}{\partial \rho} \right)_{T,N}, \quad (5.9a)$$

$$f_2 = \frac{\rho}{2} \left( \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \rho^2} \right)_{T,N}, \quad (5.9b)$$

$$f_3 = \left( \frac{\Psi}{\rho} \right)_{T,N}. \quad (5.9c)$$

Supondo que a interseção das isócoras, ponto crítico líquido-líquido (LLCP), no diagrama de fases pressão-temperatura ocorre em uma região de pressão positiva ( $p > 0$ ), portanto  $f_1$  deve ser positivo. A análise da escala em temperatura absoluta, ou seja a temperatura é sempre positiva ( $T > 0$ ), implica que  $f_1$  deve ser maior que  $f_3$ , com a condição de  $f_3$  seja positivo.

Então, é possível obter as condições necessárias para que os pontos críticos estejam em regiões com pressões positivas. As condições para determinar se a região dos pontos críticos estão em pressões positivas são dadas por:

$$f_1 > 0, \quad (5.10a)$$

$$f_3 > 0, \quad (5.10b)$$

$$f_1 > f_3. \quad (5.10c)$$

Portanto, um modelo que satisfaça as condições descritas na Eq. (5.10), pode determinar se o ponto crítico está localizado em uma região com pressão positiva ou não.

A Fig. 5.7 mostra as curvas de  $f_1$ ,  $f_2$  e  $f_3$  versus a densidade para todos os potenciais, onde  $f_{1,2,3}$  são descritos pela Eq. (5.9). Para os casos *A*, *B* e *C* as curvas  $f_1$  e  $f_3$  são positivas, e  $f_1 > f_3$  em  $\rho^* \approx 0.13$ , i.e.  $f_{1,3}$  satisfazem as condições da Eq. (5.10) nesta região.

Análise realizada na Fig. 5.7 utilizando as condições apresentadas na Eq. (5.9), indica o ponto crítico líquido-gás se encontra em uma região com pressão positiva. Esta informação pode ser verificada pela Fig. 5.4 e pela Tabela 5.3, onde é sumarizado a posição e valores dos pontos críticos. Agora, analisando a região com alta densidade, no caso *A* as condições necessárias para que o ponto crítico líquido-líquido esteja em pressões positivas não são satisfeitas. No caso *B*, as condições da Eq. (5.10) são satisfeitas para densidade maiores que 0.63, e no caso *C* a região de densidade  $0.50 \leq \rho^* \leq 0.63$  satisfaz as condições de um ponto crítico estar localizado em pressões positivas.

Portanto, pode-se afirmar que o ponto crítico líquido-líquido está localizado em pressões positivas, para os casos *B* e *C*. Se isso é verdade, uma breve análise no potencial pode ser feita para se ter uma orientação da localização do ponto crítico, que se encontra em uma região com pressões positivas e em qual região de densidade que pode ser localizada a intersecção das isócoras no diagrama de fases pressão-temperatura.

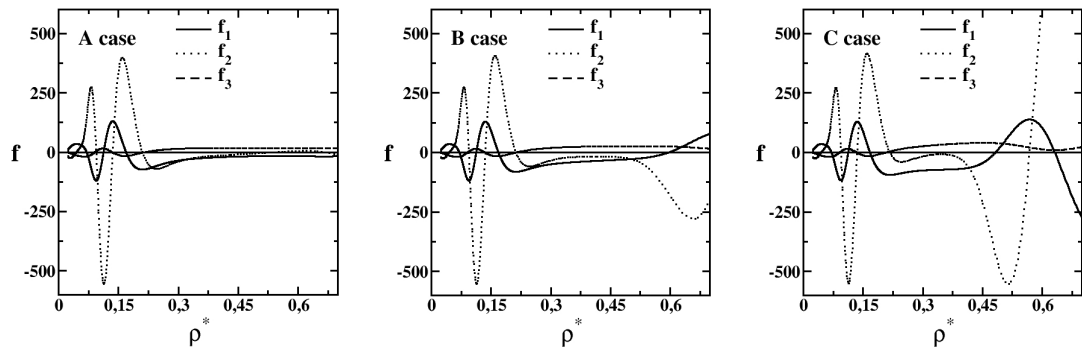


Figura 5.7: Solução das Equações 5.4 e 5.8, com  $f_1 > 0$ ,  $f_3 > 0$  e  $f_1 > f_3$  LLCP apresenta pressão positiva.

## 5.7 Mecanismo das Anomalias

Foram analisados os três potenciais, *A*, *B* e *C* com diferentes inclinações de  $\Delta x/\Delta E$ , estes potenciais tiveram diferentes valores de  $\Delta x$  e com  $\Delta E$  fixo. A localização das regiões anômalas comparada com a posição do segundo ponto crítico

permanece inalterada, mas apresentando uma região maior. A hipótese da localização da região anômala continua sendo causada pela competição das duas escalas do potencial, ombro e parte atrativa.

## 5.8 Resumo

Neste capítulo foi estudado o efeito da mudança de  $\Delta x$ , na presença da anomalia e da presença do ponto crítico no diagrama de fases pressão-temperatura. Verificou-se que a hierarquia das anomalias é conservada para este modelo. Além disso, foi introduzido um novo método para orientar a posição do ponto crítico e aplicou-se para este modelo, o qual apresentou coerência com os resultados obtidos computacionalmente.

O artigo referente para os resultados apresentados neste capítulo estão em fase final da sua redação [79].

# Capítulo 6

## Conclusão

### 6.1 Conclusão

Neste trabalho, foram estudados três modelos caracterizados por potenciais com duas escalas de distâncias de interação, uma distância mais próxima denominada de ombro e uma maior distância representada por um poço atrativo. Estas duas escalas de forma efetiva representam interação entre os oxigênios vizinhos que podem estar conectados por uma ligação de hidrogênio, a escala atrativa ou não, a escala do ombro. Oxigênio pertencentes a um mesmo tetrâmero ficam mais próximos se não houver ligação de hidrogênio.

Estes três modelos são construídos a partir de três parâmetros: distância entre as duas escalas,  $\Delta x$ , a diferença de energia entre as duas escalas,  $\Delta E$ , e a profundidade do poço atrativo localizado na escala do ombro,  $\Delta e$ .

A ideia de construir um modelo para a água esfericamente simétrico com duas escalas de interação está baseada na hipótese de que as anomalias que existem na água são devidas à competição entre formar ou não ligações de hidrogênio. Neste sentido, se esta hipótese estiver correta a presença ou não das anomalias deverá depender dos parâmetros energéticos e de distâncias que controlam esta interação.

No Modelo I, foi variada a profundidade repulsiva do ombro, variando  $\Delta e$ . No Modelo II, foram variadas a distância entre as duas escalas,  $\Delta x$ , e a diferença de energia,  $\Delta E$ , mantendo a inclinação  $\Delta x/\Delta E$  constante. Mantendo esta inclinação constante analisou-se igualmente o efeito da variação da profundidade do ombro,  $\Delta e$ . No Modelo III, foi variada a distância entre as duas escalas,  $\Delta x$ , mantendo fixa a energia do potencial,  $\Delta E$ . Foi feita uma análise no diagrama de fases pressão-temperatura, o efeito do movimento do ombro em três direções diferentes, na localização das anomalias de densidade, de difusão, da estrutural.

No Modelo I, foi mostrado que as anomalias encolhem e desaparecem quando  $\Delta e > \Delta e_c$ , onde  $\Delta e_c$  é um limiar de profundidade. Isso indica que o mecanismo importante nas anomalias é a possibilidade das partículas estarem competindo entre as duas escalas do potencial. À medida que o poço do ombro torna-se mais profundo, as partículas se posicionam na primeira escala, ombro, e a mobilidade entre as duas

escalas é menor.

No Modelo II, as anomalias encolhem e desaparecem quando o ombro torna-se mais próximo da parte atrativa,  $\Delta E < \Delta E_c$  e  $\Delta x < \Delta x_c$  com  $\Delta E/\Delta x$  constante. A variação da pressão dos pontos críticos é controlada pela diferença de energia e de distância entre as escalas. Isso indica que o mecanismo importante nas anomalias é a possibilidade das partículas poderem competir entre as duas escalas. A diminuição entre a distância entre as duas escalas aproxima os valores das densidades das duas fases líquidas e favorece a presença de líquido de alta densidade, pois a diferença entre as energias das duas fases diminui. Ainda neste modelo, foi possível verificar que a informação da existência das anomalias estão correlacionadas com as duas primeiras camadas da função de distribuição radial. Desta forma, é possível ter uma previsão das anomalias através da derivada da entropia, a qual foi calculada com apenas os dois primeiros picos da distribuição radial.

No Modelo III, as anomalias aumentam e aparecem quando o ombro se torna mais próximo da parte atrativa, com  $\Delta x$  menor mantendo  $\Delta E$  fixo. Neste caso, para uma menor diferença de densidades entre as duas fases líquidas há uma diferença de energia fixa. Neste caso, faz-se necessário uma maior pressão para a transição e a região de anomalia aumente.

Além de analisar o diagrama de fases quando à presença de pontos críticos e de anomalias termodinâmicas, dinâmicas e estruturais, esta tese mostrou que calculando-se a entropia de excesso e sua derivada até a segunda escala é suficiente para prever a existência ou não de anomalia na densidade.

Finalmente foi proposta uma forma efetiva para determinar se um potencial possui ou não segundo ponto crítico sem a necessidade de realizar simulações, somente levando em conta o potencial sua derivada primeira e segunda. Esta proposta foi testada nos modelos estudados nesta tese, mostrando-se válida.

Com esse trabalho, foram encontrados os casos de potenciais com duas escalas contendo a presença das anomalias termodinâmicas, dinâmicas e estruturais. A região de anomalia estrutural engloba as anomalias dinâmicas e termodinâmicas no diagrama de fases pressão-temperatura. Isto implica que a hierarquia das anomalias é preservada, independente da movimentação realizada na primeira escala em relação a posição da segunda escala.

Então, qual é a conexão entre os potenciais de estudos e do sistema real? Potenciais efetivos para a água têm sido encontrados utilizando a função da distribuição radial obtida para as configurações de oxigênio-oxigênio, estes potenciais têm sido usados pelos modelos ST4 [60] e TIP5P [69]. Em ambos os casos, o potencial efetivo foi obtido a partir da  $g(r^*)$  usando a equação de Ornstein-Zernike e aproximações da equação integral. O potencial resultante é o caso  $D$  do Modelo I.

Semelhante a outros estudos [14, 30, 39, 63], um potencial de interação bidirecional não é um ingrediente fundamental para ter anomalias tipos da água. Um potencial isotrópico de duas escalas também reproduz essas anomalias se o ombro estiver mais próximo da parte atrativa e com profundidade mediana.



# Apêndice A

## Unidades Reduzidas

Para sistemas com somente um tipo de molécula, é possível usar a massa molecular como uma unidade fundamental, isto é, o conjunto de moléculas possuem massa  $m_i = 1$ . Como consequência, o momento das partículas  $\vec{p}_i$  e as velocidades  $\vec{v}_i$  tornam-se numericamente idênticas, da mesma forma acontece com a força  $\vec{f}_i$  e aceleração  $\vec{a}_i$ . As propriedades estáticas e dinâmicas do sistema são invariantes medidas em unidades reduzidas, a temperatura e a pressão são:

$$\text{Temperatura : } T = \frac{\epsilon}{k_B} T^*; \quad (\text{A.1a})$$

$$\text{Pressão : } p = \frac{\epsilon}{\sigma_0^3} p^*. \quad (\text{A.1b})$$

Sendo  $\sigma_0$  à distância mínima entre os oxigênios, e  $\epsilon$  é a energia de ligação entre dois oxigênios mais próximos, estes valores estão na Tabela 3.2 para o modelo descrito pela Eq. (2.1), os quais são:

$$\sigma_0 = 2,86 \times 10^{-10} \text{ m};$$

$$\epsilon = 0,006 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}.$$

Com o valor da constante de Boltzmann ( $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \frac{J}{K}$ ), número de Avogadro ( $N_A = 6,022 \times 10^{23} \frac{\text{átomos}}{\text{mol}}$ ) e o fator de conversão de calorias para Joules ( $1 \text{ kcal} = 4184 \text{ J}$ ) é possível de calcular os valores dos fatores de conversão das escalas reduzidas para as escalas reais. Então, calculou-se dois fatores que é importante para esta conversão:

- $\epsilon/k_B$

$$\frac{\epsilon}{k_B} = \left( \frac{0,006 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}}{1,38 \times 10^{-23} \frac{J}{K}} \right) \left( \frac{4184 \text{ J}}{1 \text{ kcal}} \right) \left( \frac{1 \text{ mol}}{6,022 \times 10^{23} \text{átomos}} \right)$$

$$\frac{\epsilon}{k_B} = 3,02K = -270,13^\circ C$$

- $\epsilon/\sigma_0^3$

$$\frac{\epsilon}{\sigma_0^3} = \left( \frac{0,006 \frac{kcal}{mol}}{(2,86 \times 10^{-10} m)^3} \right) \left( \frac{4184 J}{1 kcal} \right) \left( \frac{1 mol}{6,022 \times 10^{23} \text{átomos}} \right)$$

$$\frac{\epsilon}{\sigma_0^3} = 1,78 MPa = 17,59 atm$$

Conhecendo estes dois fatores de conversão,  $\epsilon/k_B$  e  $\epsilon/\sigma_0^3$ , é possível transformar a escala reduzida para escala real nos gráficos de pressão versus temperatura, veja na Fig. A.1 é mostrada a transformação dos casos A e D do Modelo I, no lado esquerdo da figura abaixo é dada em escalas reduzidas e no lado direito da figura é dada em escala real.

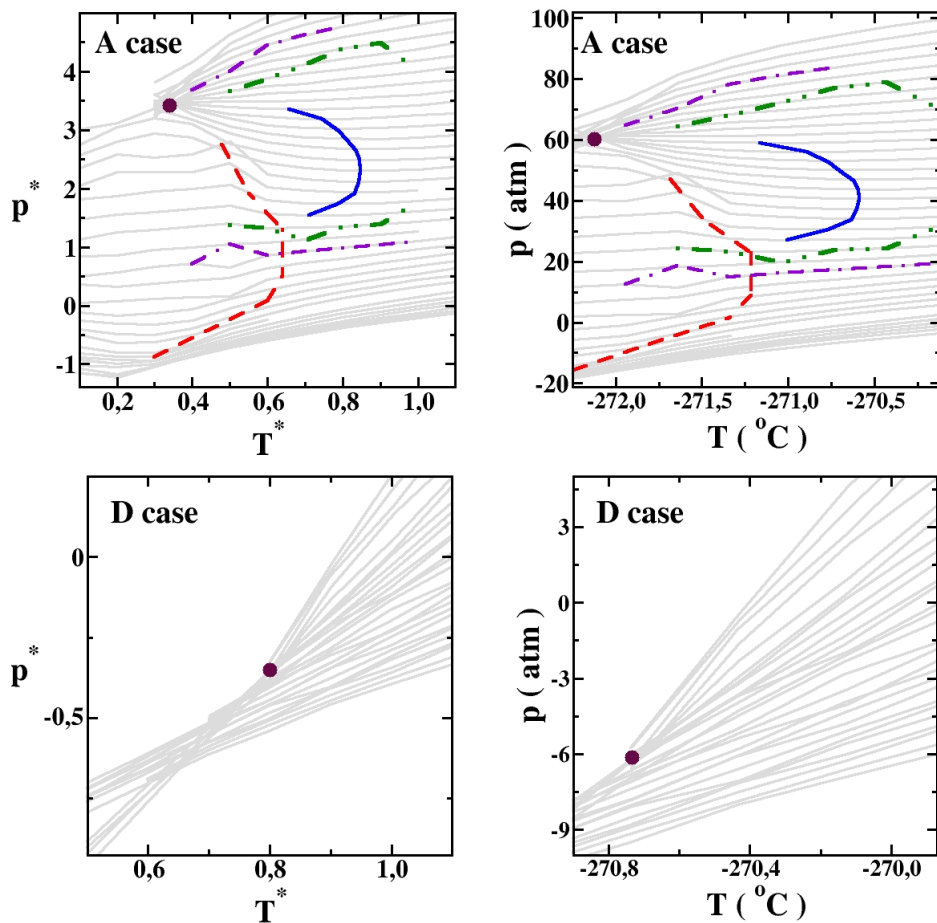


Figura A.1: Diagrama de fases pressão-temperatura para os casos A e D do Modelo I em duas escalas diferentes, em escala reduzida à esquerda e na escala real à direita da figura.

# Apêndice B

## Publicações originadas da Tese

1. **N.M. Barraç Jr.**, E. Salcedo, and M.C. Barbosa. *J. Chem. Phys.*, 131:094504, 2009.
2. Evy Salcedo, Alan B. de Oliveira, **Ney M. Barraç Jr.**, Charusita Chakravarty, and Marcia C. Barbosa. *J. Chem. Phys.*, 2011.
3. **N.M. Barraç Jr.**, E. Salcedo, and M.C. Barbosa. *arXiv:1106.5069v*, 2011.

# Referências

- [1] M. Chaplin. Sixty-seven anomalies of water. <http://www.lsbu.ac.uk/water/anmlies.html>, Sep. 2011.
- [2] H.E. Stanley, P. Kumar, L. Xu, Z. Yan, M.G. Mazza, S.V. Buldyrev, S.H. Chen, and F. Mallamece. *Physica A*, 386:729, 2007.
- [3] H. E. Stanley. [*Proceedings of the 1998 International Conference on Complex Fluids*], *Pramana*, 53:53, 1999.
- [4] C. A. Angell, E. D. Finch, and P. Bach. *J. Chem. Phys.*, 65:3063, 1976.
- [5] P. A. Netz, F. W. Starr, M. C. Barbosa, and H. E. Stanley. *Physica A*, 314:470, 2002.
- [6] R. Sharma, A. Mudi, and C. Chakravarty. *J. Chem. Phys.*, 125:044705, 2006.
- [7] Z. Yan, S. V. Buldyrev, P. Kumar, N. Giovambattista, P. G. Debenedetti, and H. E. Stanley. *Phys. Rev. E*, 76:051201, 2007.
- [8] M.W. M. W. Mahoney and W.L. Jorgensen. *J. Chem. Phys.*, 112:8910, 2000.
- [9] P. A. Netz, F. W. Starr, H. E. Stanley, and M. C. Barbosa. *J. Chem. Phys.*, 115:344, 2001.
- [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] P. G. Debenedetti, F. Sciortino, and H. E. Stanley. *Phys. Rev. E*, 53:6144, 1996.
- [12] F. X. Prielmeier, E. W. Lang, R. J. Speedy, and H.-D. Lüdemann. Diffusion in supercooled water to 300 mpa. *Phys. Rev. Lett.*, 59:1128, Sep. 1987.
- [13] F. X. Prielmeier, E. W. Lang, R. J. Speedy, and H.-D. Lüdemann. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 92:1111, 1998.
- [14] M. R. Sadr-Lahijany, A. Scala, S. V. Buldyrev, and H. E. Stanley. *Phys. Rev. Lett.*, 81:4895, 1998.

- [15] A. Scala, M. R. Sadr-Lahijany, N. Giovambattista, S. V. Buldyrev, and H. E. Stanley. *J. Stat. Phys.*, 100:97, 2000.
- [16] C. A. Angell, R. D. Bressel, M. Hemmatti, E. J. Sare, and J. C. Tucker. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2:1559, 2000.
- [17] M. S. Shell, P. G. Debenedetti, and A. Z. Panagiotopoulos. *Phys. Rev. E*, 66:011202, 2002.
- [18] T. Morishita. *Phys. Rev. E*, 72:021201, 2005.
- [19] H. Thurn and J. Ruska. *J. Non-Cryst. Solids*, 22:331, 1976.
- [20] Periodic table of the elements. <http://periodic.lanl.gov/default.htm>, Feb. 2007.
- [21] G. E. Sauer and L. B. Borst. *Science*, 158:1567, 1967.
- [22] S. J. Kennedy and J. C. Wheeler. *J. Chem. Phys.*, 78:1523, 1983.
- [23] T. Tsuchiya. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 60:227, 1991.
- [24] B.W.H. van Beest, G.J. Kramer, and R.A. van Santen. *Phys. Rev. Lett.*, 64:1955, 1990.
- [25] R. Sharma, S. N. Chakraborty, and C. Chakravarty. *J. Chem. Phys.*, 125:204501, 2006.
- [26] P. J. Steinhardt, D. R. Nelson, and M. Ronchetti. *Phys. Rev. B*, 28:784, 1983.
- [27] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding Molecular Simulation*. Academic Press, San Diego, 1st edition, 1996.
- [28] B. Guillot. *J. Mol. Liq.*, 101:219, 2002.
- [29] P. Camp. *Phys. Rev. E*, 71:031507, 2005.
- [30] N. B. Wilding and J. E. Magee. Phase behavior and thermodynamic anomalies of core-softened fluids. *Phys. Rev. E*, 66:031509, Sep. 2002.
- [31] A. B. de Oliveira and M. C. Barbosa. *J. Phys.: Cond. Matter*, 17:399, 2005.
- [32] E. A. Jagla. Liquid-liquid equilibrium for monodisperse spherical particles. *Phys. Rev. E*, 63:061501, May 2001.
- [33] E. A. Jagla. Low-temperature behavior of core-softened models: Water and silica behavior. *Phys. Rev. E*, 63:061509, May 2001.
- [34] E. A. Jagla. Phase behavior of a system of particles with core collapse. *Phys. Rev. E*, 58:1478, Aug. 1998.

- [35] E. A. Jagla. Minimum energy configurations of repelling particles in two dimensions. *J. Chem. Phys.*, 110:451, Jan. 1999.
- [36] E. A. Jagla. Core-softened potentials and the anomalous properties of water. *J. Chem. Phys.*, 111:8980, Nov. 1999.
- [37] A. B. de Oliveira, P. A. Netz, and M. C. Barbosa. *Euro. Phys. J. B*, 64:48, 2008.
- [38] A. B. de Oliveira, P. A. Netz, and M. C. Barbosa. *Europhys. Lett.*, 85:36001, 2009.
- [39] P. Camp. *Phys. Rev. E*, 68:061506, 2003.
- [40] M. C. Wilding and P. F. McMillan. *J. Non-Cryst. Solids*, 293:357, 2001.
- [41] H. M. Gibson and N. B. Wilding. Metastable liquid-liquid coexistence and density anomalies in a core-softened fluid. *Phys. Rev. E*, 73:061507, June 2006.
- [42] G. Stell and P. C. Hemmer. *J. Chem. Phys.*, 56:4274, 1972.
- [43] P. C. Hemmer and G. Stell. *Phys. Rev. Lett.*, 24:1284, 1970.
- [44] A. B. de Oliveira, M. C. Barbosa, and P. A. Netz. *Physica A*, 386:744, 2007.
- [45] A. B. de Oliveira, G. Franzese, P. A. Netz, and M. C. Barbosa. *J. Chem. Phys.*, 128:064901, 2008.
- [46] P. G. Debenedetti. *J. Phys.: Cond. Matter*, 15:R1669, 2003.
- [47] M. R. Sadr-Lahijany, A. Scala, S. V. Buldyrev, and H. E. Stanley. *Phys. Rev. E*, 60:6714, 1999.
- [48] A. Scala, M. R. Sadr-Lahijany, N. Giovambattista, S. V. Buldyrev, and H. E. Stanley. *Phys. Rev. E*, 63:041202, 2001.
- [49] A. Balladares and M. C. Barbosa. *J. Phys.: Cond. Matter*, 16:8811, 2004.
- [50] V. B. Henriques and M. C. Barbosa. *Phys. Rev. E*, 71:031504, 2005.
- [51] V. B. Henriques, N. Guissoni, M. A. Barbosa, M. Thielo, and M. C. Barbosa. *Mol. Phys.*, 103:3001, 2005.
- [52] A. Skibinsky, S. V. Buldyrev, G. Franzese, G. Malescio, and H. E. Stanley. *Phys. Rev. E*, 69:061206, 2005.
- [53] S. V. Buldyrev and H. E. Stanley. *Physica A*, 330:124, 2003.
- [54] G. Franzese, G. Malescio, A. Skibinsky, S. V. Buldyrev, and H. E. Stanley. *Nature (London)*, 409:692, 2001.

- [55] G. Franzese, G. Malescio, A. Skibinsky, S. V. Buldyrev, and H. E. Stanley. *Phys. Rev. E*, 66:051206, 2002.
- [56] G. Malescio, G. Franzese, A. Skibinsky, S. V. Buldyrev, and H. E. Stanley. *Phys. Rev. E*, 71:061504, 2005.
- [57] L. Xu, P. Kumar, S. V. Buldyrev, S.-H. Chen, P. Poole, F. Sciortino, and H. E. Stanley. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 102:16558, 2005.
- [58] J.N.B. de Moraes and W. Figueiredo. *Phys. Status Solid A*, 187:57, 2001.
- [59] M. Girardi, V. B. Henriques, and W. Figueiredo. *Chem. Phys.*, 328:139, 2006.
- [60] T. Head-Gordon and F. H. Stillinger. *J. Chem. Phys.*, 98:3313, 1993.
- [61] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulations of Liquids*. Clarendon Press, Oxford, 1st edition, 1987.
- [62] J. P. Hansen and I. R. McDonald. *Theory of Simple Liquids*. London Academic, London, 2nd edition, 1986.
- [63] A. B. de Oliveira, P. A. Netz, T. Colla, and M. C. Barbosa. *J. Chem. Phys.*, 124:084505, 2006.
- [64] W.T. Pockman, J.S. Sperry, and J.W. O'Leary. *Nature*, 378:715, 1995.
- [65] J. E. Errington, P. G. Debenedetti, and S. Torquato. *J. Chem. Phys.*, 118:2256, 2003.
- [66] A. B. de Oliveira, P. A. Netz, T. Colla, and M. C. Barbosa. *J. Chem. Phys.*, 125:124503, 2006.
- [67] N.M. Barraz Jr., E. Salcedo, and M.C. Barbosa. *J. Chem. Phys.*, 131:094504, 2009.
- [68] Evy Salcedo, Alan B. de Oliveira, Ney M. Barraz Jr, Charusita Chakravarty, and Marcia C. Barbosa. *J. Chem. Phys.*, 2011.
- [69] Z. Y. Yan, S. V. Buldyrev, P. Kumar, N. Giovambattista, and H. E. Stanley. *Phys. Rev. E*, 77:042201, 2008.
- [70] Alan B. de Oliveira, Evy Salcedo, Charusita Chakravarty, and Marcia C. Barbosa. *J. Chem. Phys.*, 132:234509.
- [71] J. R. Errington, T. M. Truskett, and J. Mittal. *J. Chem. Phys.*, 125:244502, 2006.
- [72] Y. Rosenfeld. *J. Phys.: Condens. Matter*, 11:5415, 1999.

- [73] Z. Yan, S. V. Buldyrev, N. Giovambattista, and H. E. Stanley. *Phys. Rev. Lett.*, 95:130604, 2005.
- [74] Z. Yan, S. V. Buldyrev, N. Giovambattista, P. G. Debenedetti, and H. E. Stanley. *Phys. Rev. E*, 73:051204, 2006.
- [75] N.M. Barraz Jr., E. Salcedo, and M.C. Barbosa. *arXiv:1106.5069v*, 2011.
- [76] H. E. Stanley, S. V. Buldyrev, M. Canpolat, M. Meyer, O. Mishima, M. R. Sadr-Lahijany, A. Scala, and F. W. Starr. *Physica A*, 257:213, 1998.
- [77] H. E. Stanley, S. V. Buldyrev, M. Canpolat, O. Mishima, A. Sadr-Lahijany, M. R. Scala, and F. W. Starr. *Physical Chemistry and Chemical Physics*, 2:1551, 2000.
- [78] P. G. Debenedetti et al. *J. Phys. Chem.*, 95:4540, 1991.
- [79] N.M. Barraz Jr., E. Salcedo, and M.C. Barbosa. *arXiv:1106.50*, 2011.