



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Efeitos de confinamento em “matriz porosa” nas propriedades anômalas de sistemas tipo água

por

Alexandre Penteado Furlan

Dissertação realizada sob orientação da Profa. Dra. Marcia Cristina Bernardes Barbosa e co-orientação do Prof. Dr. Carlos Eduardo Fiore dos Santos, submetida ao Instituto de Física desta Universidade em preenchimento do requisito final para a obtenção do título de

Mestre em Física

no

INSTITUTO DE FÍSICA

da

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Defesa pública realizada no dia 08 de Fevereiro de 2013, na Sala de Videoconferência do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, tendo composta a seguinte banca examinadora

- i Profa. Dra. Marcia Cristina Bernardes Barbosa (Presidente)
- ii Prof. Dr. Alexandre Diehl (UFPel)
- iii Profa. Dra. Sandra Denise Prado (Instituto de Física - UFRGS)
- iv Prof. Dr. Sebastián Gonçalves (Instituto de Física - UFRGS)

Penteado Furlan, Alexandre

Efeitos de confinamento em "matriz porosa" nas propriedades sistemas tipo água

Orientadora: Marcia Cristina Bernardes Barbosa.

Co-Orientador: Carlos Eduardo Fiore dos Santos.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Porto Alegre, BR-RS, 2013.

1. Anomalias tipo água.
2. Dinâmica Molecular.
3. Método de Monte Carlo.
4. Transição de fase.
5. Estado Líquido.

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

Efeitos de confinamento em “matriz porosa” nas propriedades anômalas de sistemas tipo água *†

ALEXANDRE PENTEADO FURLAN

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob orientação da Prof. Dr. Marcia Cristina Bernardes Barbosa e co-orientação do Prof. Dr. Carlos Eduardo Fiore dos Santos, como preenchimento parcial dos pré-requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Porto Alegre, 2013

*Trabalho financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES

†As aspas no termo matriz porosa refletem a ambiguidade na definição desta geometria

“If I have seen a little further it is by standing on the shoulders of Giants.”

Isaac Newton

Aos gigantes Roberto e Teresinha Furlan

Epígrafe

Só de sacanagem

Meu coração está aos pulos!

Quantas vezes minha esperança será posta à prova?

Por quantas provas terá ela que passar? Tudo isso que está aí no ar, malas, cuecas que voam entupidas de dinheiro, do meu, do nosso dinheiro que reservamos duramente para educar os meninos mais pobres que nós, para cuidar gratuitamente da saúde deles e dos seus pais, esse dinheiro viaja na bagagem da impunidade e eu não posso mais.

Quantas vezes, meu amigo, meu rapaz, minha confiança vai ser posta à prova?

Quantas vezes minha esperança vai esperar no cais?

É certo que tempos difíceis existem para aperfeiçoar o aprendiz, mas não é certo que a mentira dos maus brasileiros venha quebrar no nosso nariz.

Meu coração está no escuro, a luz é simples, regada ao conselho simples de meu **pai**, minha **mãe**, minha avó e os justos que os precederam: "Não roubarás", "Devolva o lápis do coleguinha", "Esse apontador não é seu, minha filha". Ao invés disso, tanta coisa nojenta e torpe tenho tido que escutar.

Até habeas corpus preventivo, coisa da qual nunca tinha visto falar e sobre a qual minha pobre lógica ainda insiste: esse é o tipo de benefício que só ao culpado interessará. Pois bem, se mexeram comigo, com a velha e fiel fé do meu povo sofrido, então agora eu vou sacanear: mais honesta ainda vou ficar.

Só de sacanagem! Dirão: "Deixa de ser boba, desde Cabral que aqui todo mundo rouba" e vou dizer: "Não importa, será esse o meu carnaval, vou confiar mais e outra vez. Eu, meu irmão, meu filho e meus amigos, vamos pagar limpo a quem a gente deve e receber limpo do nosso freguês. Com o tempo a gente consegue ser livre, ético e o escambau."

Dirão: "É inútil, todo o mundo aqui é corrupto, desde o primeiro homem que veio de Portugal". Eu direi: Não admito, minha esperança é imortal. Eu repito, ouviram? Imortal! Sei que não dá para mudar o começo mas, se a gente quiser, vai dar para mudar o final!

Elisa Lucinda

Agradecimentos

- À Marcia Barbosa, pela orientação, confiança e dedicação demonstrada ao longo do meu mestrado.
- Ao Carlos Fiore pela co-orientação e disposição em ajudar nas simulações.
- À minha família pelo apoio incondicional que me permitiram realizar este trabalho.
- Aos professores do IF-UFRGS e Dpto. de Física UFPR, pela formação.
- Ao Centro de Física Computacional - IF (CFCIF - UFRGS) pelo suporte computacional.
- Aos meus amigos, que mesmo longe, nunca me abandonaram.
- Aos colegas do grupo de fluidos complexos e da sala M205, pela ajuda, e pelas risadas.
- A CAPES pelo apoio financeiro.
- A todos que direta ou indiretamente, colaboraram para a conclusão deste trabalho.

Resumo

Nesta dissertação de mestrado desenvolvemos um estudo acerca do comportamento de sistemas tipo água na presença de uma matriz porosa, esta, definida por partículas fixas. Para isso, foram usadas duas abordagens. Na primeira simulações de Monte Carlo em um gás de rede e na segunda, simulações de dinâmica molecular em um modelo contínuo de duas escalas. Ambos os modelos descrevem qualitativamente as propriedades anômalas da água. No primeiro caso foram estudadas três quantidades diferentes de matriz porosa (partículas fixas) $N_p = 100, 300$ e 500 . Para $N_p = 100$ observamos que, embora o número médio de ligações de hidrogênio diminua, muito das propriedades ainda são preservadas, em particular, anomalia na densidade e transição de fase líquido-líquido. Neste caso ainda, foi possível obter o limite da fase de líquido de baixa densidade e o diagrama $\mu^* \times T^*$. Para a segunda densidade de matriz porosa, a transição líquido-líquido se enfraquece consideravelmente. Ainda observa-se anomalia na densidade, contudo observou-se dois picos no calor específico dificultando delimitar a região da fase de líquido de baixa densidade. Para a maior densidade do meio confinante, observou-se a ausência da fase líquida de baixa densidade, resultando em uma transição contínua, da fase de gás, para a fase de líquido de alta densidade, esta, ocorrendo em densidades menores. Em todos os casos o ponto crítico líquido-gás se move para menores temperaturas e maiores potenciais químicos quando comparados com o *bulk*. O ponto crítico líquido-líquido se desloca para potenciais químicos menores. Observou-se ainda que os efeitos de volume excluído, são mais significativos que a quebra das ligações de hidrogênio, acarretando a diminuição no coeficiente de difusão em todos os casos. Para os casos $N_p = 100, 300$ e *bulk* foi possível obter a temperatura de máxima densidade, constatando seu deslocamento para menores temperaturas. Para o caso contínuo observamos que na presença da matriz de $N_p = 100$ partículas fixas, os efeitos de volume excluído se encarregam de diminuir a distância média entre as partículas, aumentando o primeiro pico na função de distribuição radial $g(r)$ em detrimento do segundo. Vimos ainda, que a manifestação da anomalia na densidade é bastante reduzida, e também se desloca para menores temperaturas. Similar a anomalia na densidade, a anomalia na difusão também é bastante reduzida, entretanto, ainda apresenta um comportamento não usual. O parâmetro de ordem translacional e a entropia de excesso são levemente afetadas com a colocação dos obstáculos, ainda mantendo seu comportamento anômalo.

Abstract

In this work we developed a study about anomalous behavior in water like models in the presence of porous matrix. In this sense, we used two different approaches. First, we employ Monte Carlo simulations in a gas lattice model and second we used a molecular dynamics simulations approach with two length scales potential. Both models describe qualitatively the anomalous behavior of water. In the first case we studied three different quantities of porous matrix (fixed particles) $N_p = 100, 300$ and 500 . We observe, although the decrease on the number of hydrogen bonds, much of the properties are still preserved, in particular, anomalous density and liquid-liquid phase transition. In this case it was still possible to obtain the limit of the low density liquid phase and to obtain the $\mu^* \times T^*$ diagram. For the second density of the porous matrix, the liquid-liquid phase transition is considerably weakened. We still observe anomalous density, however we observed two peaks in the specific heat, which complicates to determine the limit of the low density liquid phase. For higher densities of the confining media, we observe the absence of the low density liquid phase, resulting in a continuous transition of the gas phase to the high density liquid. This occurs in lower densities. In all cases the liquid-gas critical point moves to lower temperatures and higher chemical potential when compared with the *bulk*. The liquid-liquid critical point moves to lower chemical potentials. We observed that the excluded volume effects are more significant than the breaking of hydrogen bonds. It causes the decrease in diffusion coefficient, in all cases. For the cases $N_p = 100, 300$ e *bulk* it was possible to obtain the temperature of maximum density. We note its shift to lower temperatures. For the continuous case we observe that in the presence of the $N_p = 100$ matrix of fixed particles, the excluded volume effects decrease the inter particle distance, increase the first peak in the pair correlation function $g(r)$ and decrease the second peak. We still observe that the manifestation of the anomalous density is quite reduced and then it moves to lower temperatures. Similar the anomalous density, the anomalous diffusion is also reduced, however it still shows the unusual behavior. The translation order parameter and excess entropy are slightly modified by placing obstacles but it still maintains its anomalous behavior.

Sumário

Sumário	I
Lista de Abreviaturas	III
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Comportamento anômalo	6
1.1.1 Anomalias termodinâmicas	6
1.1.2 Anomalias dinâmicas	7
1.1.3 Anomalias estruturais	9
1.2 Modelos computacionais para a água	10
1.3 Confinamento em líquidos	13
2 MODELO DE GÁS DE REDE - <i>bulk</i>	17
2.1 Gás de rede associado simétrico bidimensional	17
2.2 Propriedades dinâmicas	24
2.3 Resumo	25
3 MODELO CONTÍNUO	27
3.1 Potencial de caroço atenuado - <i>bulk</i>	27
3.2 Função de correlação $g(r)$	30
3.3 Anomalias termodinâmicas	33
3.4 Anomalias dinâmicas	34
3.5 Anomalias estruturais	35
3.6 Resumo	38
4 COFINAMENTO EM MATRIZ POROSA - MODELO NA REDE	40
4.1 Confinamento com $N_p = 100$	41
4.2 Confinamento com $N_p = 300$	46
4.3 Confinamento com $N_p = 500$	49
4.4 Resumo	53
5 CONFINAMENTO EM MATRIZ POROSA - MODELO CONTÍNUO	56
5.1 O Modelo	56
5.2 Confinamento com $N_P = 100$	59

5.3	Resumo	64
A	TEORIA CLÁSSICA DE FLUIDOS	68
A.1	Funções de distribuição	69
A.2	Relação da $g(r)$ com as funções termodinâmicas	72
B	DINÂMICA MOLECULAR	76
B.1	Integração das equações de movimento	77
B.2	O potencial de interação	79
C	TERMOSTATO DE NOSÉ-HOOVER	81
D	MÉTODO DE MONTE CARLO	85
D.1	Algoritmo de Metropolis	86
	Referências Bibliográficas	88

Lista de Abreviaturas

PCLL - Ponto Crítico Líquido-Líquido

PCLG - Ponto Crítico Líquido-Gás

LAD - Líquido de Alta Densidade

LBD - Líquido de Baixa Densidade

AAD - Amorfa de Alta Densidade

ABD - Amorfa de Baixa Densidade

TMD - Temperatura de Máxima Densidade

TFS - Fragil-Strong Transition

OZ - Ornstein-Zernike

DM - Dinâmica Molecular

MC - Monte Carlo

WCA - Weeks-Chandler-Andersen

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

As peculiaridades presentes nas propriedades termodinâmicas, dinâmicas e estruturais da água faz dela uma das principais representantes do “seleto” grupo denominado líquidos estruturados. Tais substâncias apresentam um comportamento não usual em suas propriedades termodinâmicas, tais como o crescimento da densidade com o aumento da temperatura, [1] ou propriedades dinâmicas como o aumento do coeficiente de difusão com o aumento da densidade [2,3]. Tais comportamentos não usuais são comumente chamados de anomalias, e no caso da água, atribuída à estrutura tetraédrica [4,5]. A água apresenta estrutura tetraédrica (ver figura 1.1) como uma consequência das ligações de hidrogênio entre o oxigênio de uma molécula, e os hidrogênios das moléculas vizinhas. A figura 1.1 mostra uma molécula de água central e suas quatro ligações de hidrogênio com moléculas vizinhas. Os hidrogênios das duas moléculas acima e a esquerda, compartilham os elétrons da sua última camada com o oxigênio da molécula central, formando uma ligação em que o oxigênio é mais eletronegativo. De forma similar os hidrogênios da molécula central dividem seus elétrons com os oxigênios das moléculas abaixo. Neste sentido, a molécula central faz quatro ligações de hidrogênio, duas como doador e duas como receptor.

A baixas temperaturas a estrutura tetraédrica se mantém estável. Entretanto, o aumento da temperatura distorce sua estrutura tetraédrica fazendo com que as ligações de hidrogênio se quebrem, e suas primeiras vizinhas se aproximem causando o comportamento anômalo. A estrutura tetraédrica presente na água não é a única. Sob certas circunstâncias observa-se a formação de aglomerados de moléculas, podendo assumir as mais diferentes geometrias, como observado na figura 1.2. Das diferentes estruturas apresentadas em água, os tetrâmeros desempenham um papel fundamental na origem e compreensão das anomalias. Tais estruturas apresentam dois arranjos distintos (ver figura 1.3): um mais denso

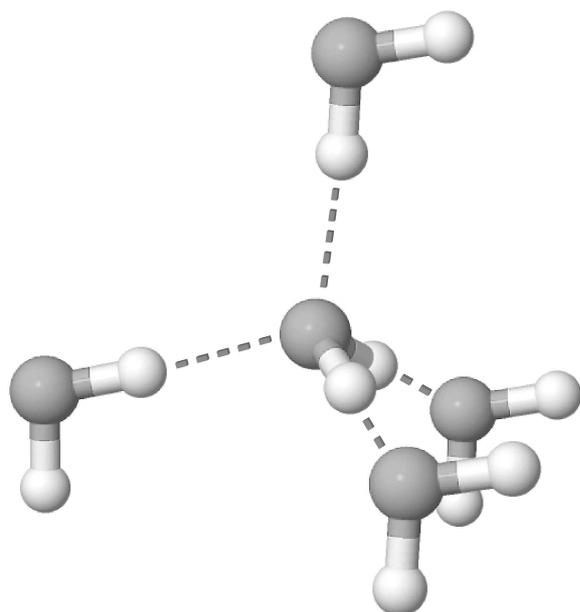


Figura 1.1: Estrutura tetraédrica da água. As esferas brancas representam hidrogênios e as esferas cinzas os oxigênios. As linhas tracejadas representam possíveis ligações de hidrogênio com distância média de $1,88 \text{ \AA}$ e o ângulo O-O-H mede 12° .

com maior entropia de configuração, onde os tetrâmeros se veem mais próximos uns dos outros interagindo, via interação de curto alcance do tipo *van der Waals* (ver figura 1.3 A); e outro com estruturas menos densas, mais organizadas, com tetrâmeros mais afastados, interagindo através de ligações de hidrogênio (ver figura 1.3 B).

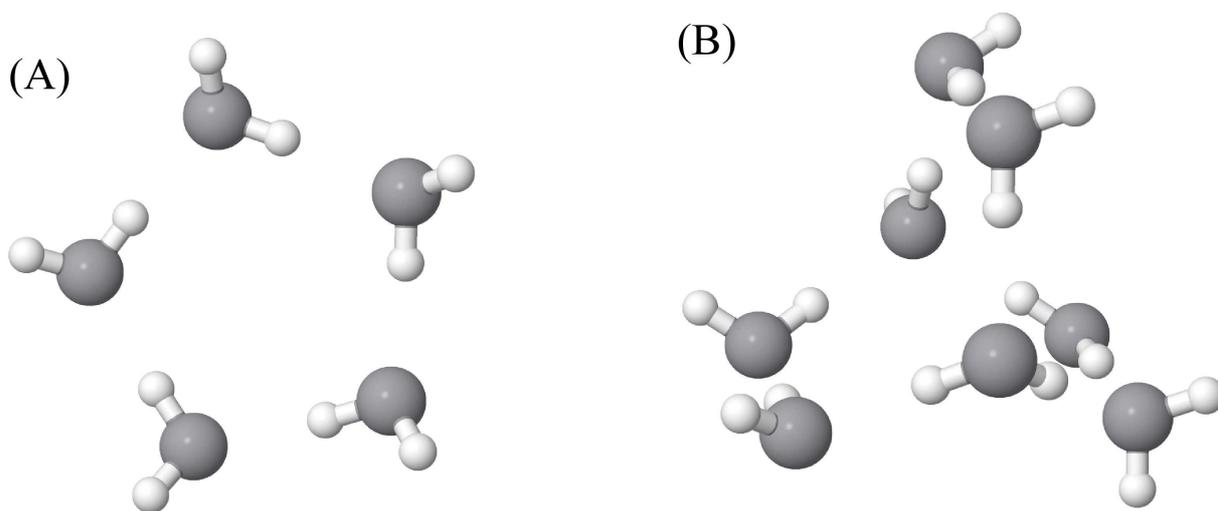


Figura 1.2: Duas configurações possíveis de *clusters* de água. Nestas configurações a água se encontra estável, formando então estruturas maiores. Os *clusters* representados formam pentâmero cíclico em (A) e octâmero bicíclico em (B) [4].

Tais configurações podem ser representadas por um potencial entre tetrâmeros com

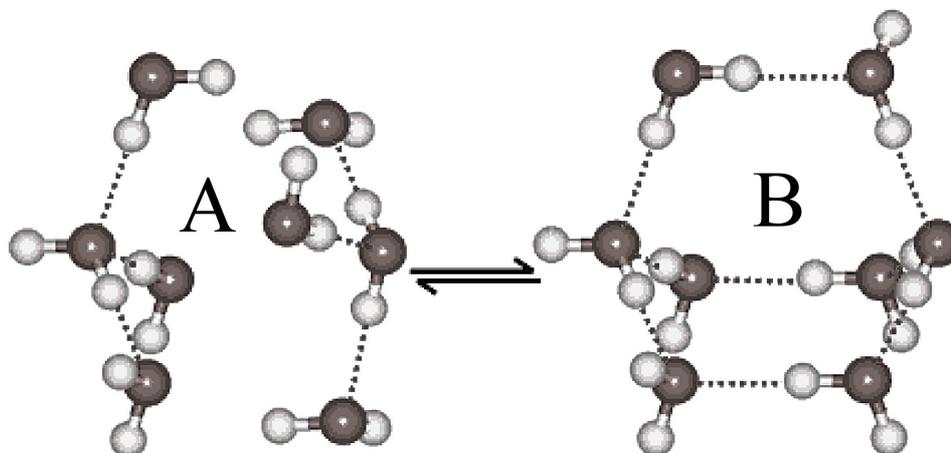


Figura 1.3: São mostradas duas configurações possíveis: No caso A, de maior energia, é comumente encontrado em situações de mais alta temperatura; na configuração B, de menor energia, moléculas de água se ligam as vizinhas através de ligações de hidrogênio e são configurações caracterizadas por mais baixas temperaturas [4].

dois mínimos presentes. Um mínimo local, responsável por maximizar interações de *van der Waals* em detrimento de ligações de hidrogênio, e um mínimo global responsável por maximizar ligações de hidrogênio, e priorizar distâncias maiores entre os tetrâmeros. A localização e valores característicos dos diferentes mínimos do potencial, são fundamentais para o aparecimento de um caráter competitivo, que por sua vez, dá origem ao comportamento anômalo presente na água. [5–7]

As características mencionadas acima dão origem a um diagrama de fases bastante rico e complexo, onde observa-se uma diversidade de estruturas em coexistência com propriedades muito distintas [4], como pode ser observado na figura 1.4 .

No diagrama vemos inicialmente 3 grandes fases sendo: sólida, líquida e gasosa, separadas por linhas de transição de fase de primeira ordem. As três linhas se unem em um ponto triplo localizado em $T_t = 273,26\text{K}$ e $P_t = 611,69\text{Pa}$. Para temperaturas e pressões mais elevadas, a linha de coexistência líquido-vapor termina em um ponto crítico, localizado em $T_c = 647\text{K}$ e $P_c = 2.30 \times 10^7 \text{ Pa}$, e acima deste valor observamos uma transição contínua representada pela linha tracejada.

Para temperaturas menores que 200K a água encontra-se em fase sólida para todas as pressões. Para pressões próximas de 1GPa, e temperaturas próximas dos 200K observamos as estruturas gelo II e gelo III, que cuja configuração representativa é apresentada na figura 1.5. A região do diagrama onde tais estruturas aparecem, é objeto de intensa pesquisa em

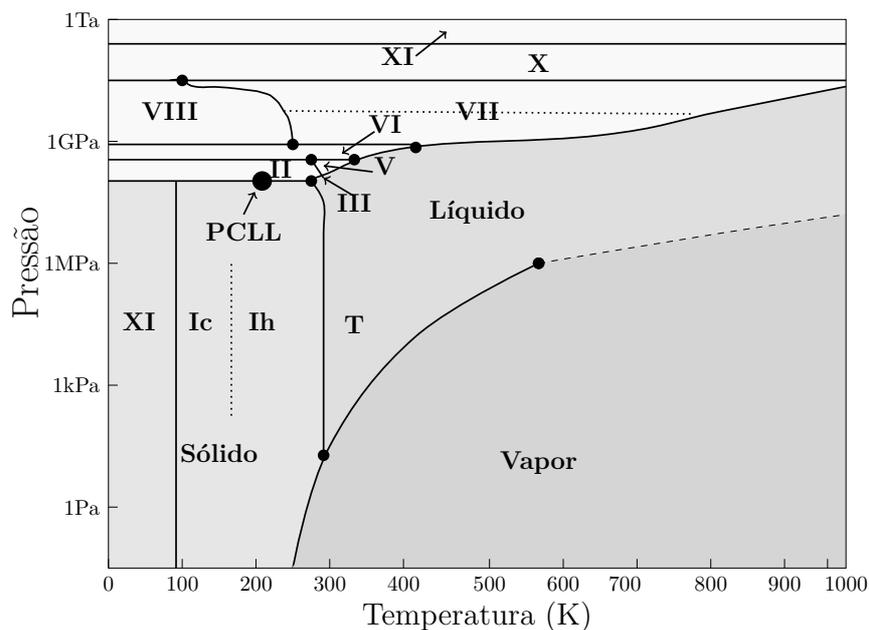


Figura 1.4: Representação qualitativa do diagrama mostrado em [4]. Na referência [4] é possível obter maiores informações a respeito das diferentes estruturas do diagrama. Aqui vamos nos concentrar nas fases de gelo II e gelo III devido sua localização privilegiada.

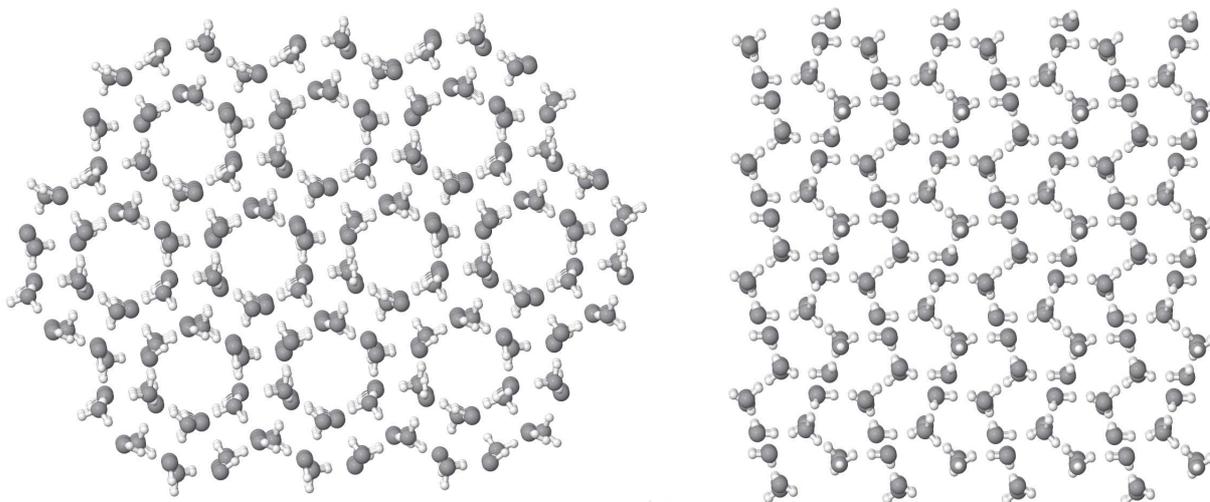


Figura 1.5: Apresentamos duas configurações características de fase sólida, gelo II e gelo III, mostrado no diagrama de fases.

vista da proximidade com o hipotético segundo ponto crítico (representado por PCLL - ponto crítico líquido-líquido) o qual se mostra uma possível interpretação da origem das propriedades não usuais presentes em água, ademais da própria estrutura tetraédrica [8].

Atualmente argumenta-se que a origem das anomalias em água estão intimamente conectadas a uma transição de fase entre um líquido de alta densidade - LAD¹ - e outro de

¹na literatura representado por HDL do inglês *High density liquid*

baixa densidade - LBD² - que ocorreria em uma região metaestável próximo as estruturas gelo II e gelo III. Tais fases são separadas por uma transição de fase de primeira ordem e terminam no putativo segundo ponto crítico (cujo primeiro ponto crítico é o bem conhecido que caracteriza o *terminus* da linhas de coexistência líquido-vapor). Simulações computacionais tem sido fundamentais para acessar a referida região, uma vez que sua localização está restrita a uma parte sem acesso experimental. Estudos computacionais tem corroborado para a existência do segundo ponto crítico, apontando para uma possível localização em $T_{c2} \sim 220\text{K}$ e $P_{c2} \sim 100\text{Pa}$ [8–12].

A região onde se supõe existirem duas fases líquidas metaestáveis situa-se entre a temperatura de cristalização do gelo cúbico T_H e a temperatura de cristalização espontânea T_X , a segunda ocorrendo em temperaturas mais baixas. Neste entorno não é possível obter informação de água líquida, o que a intitula “Terra de Ninguém”(do inglês, *No man’s land*) como observada na figura 1.6 .

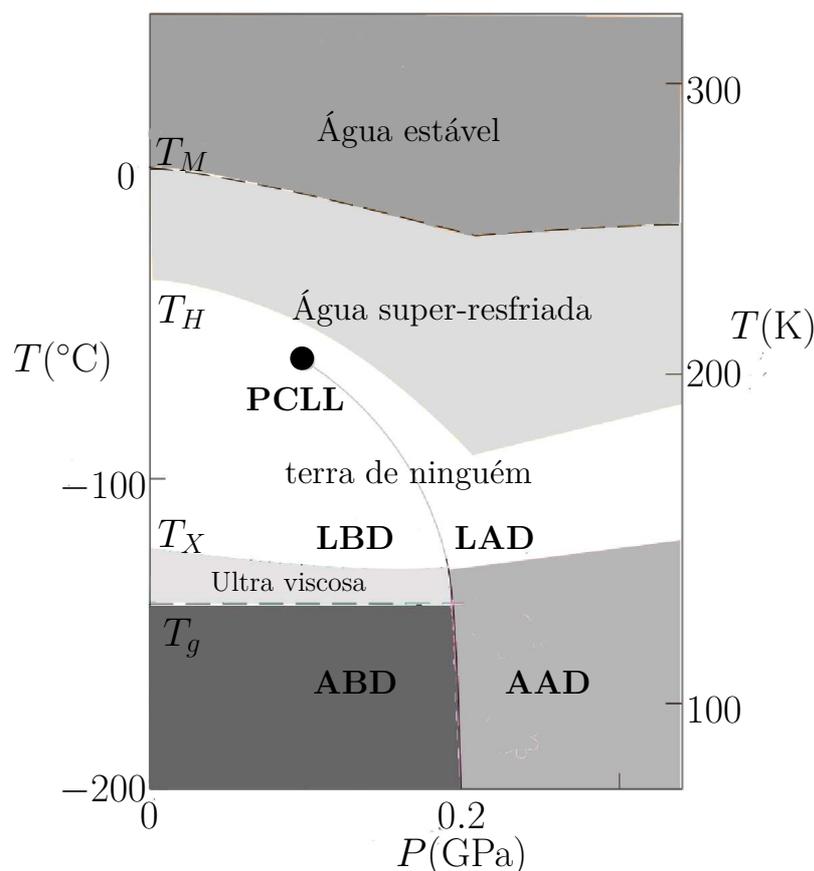


Figura 1.6: Ilustração baseada em [13]. Nela é possível observar a “terra de ninguém”, o segundo ponto crítico, as duas fases líquidas LBD e LAD, a linha de transição de fase. As temperaturas T_X e T_H também são mostradas e delimitam a terra de ninguém. A AAD e ABD são amorfa e alta densidade e amorfa de baixa densidade. T_g significa temperatura de ‘vidro’ (do inglês *glass*).

²na literatura representado por LDL do inglês *Low density liquid*

A baixíssimas temperaturas através de um resfriamento abrupto, “*quenched*” é possível acessar duas fases amorfas metaestáveis. Como o resfriamento é rápido não há tempo para que o sistema cristalize. As duas fases amorfas, fase amorfa de baixa densidade e fase amorfa de alta densidade coexistem em uma transição de primeira ordem [14]. Na figura 1.6 podemos observar uma fase AAD (amorfa de alta densidade) que se transforma continuamente na fase LAD (líquido de alta densidade). A fase ABD (amorfa de baixa densidade) coexiste com a fase AAD sendo separadas por uma linha de primeira ordem. Em ABD temos uma transição de segunda ordem para uma fase ultra viscosa e só então uma transição contínua para LBD. A linha de primeira ordem contudo, adentra a “terra de ninguém” terminando no hipotético segundo ponto crítico.

Na direção oposta à interpretação do segundo ponto crítico temos a hipótese do cenário livre de singularidades, que sugere a inexistência de qualquer descontinuidade na transição líquido-líquido, e logo de seu segundo ponto crítico. Nesta conjectura argumenta-se que a transição entre as fases LAD-LBD se daria de forma contínua, caracterizada por um modesto acréscimo na densidade. [15–17].

1.1 Comportamento anômalo

Os ingredientes citados na seção anterior são responsáveis por conferir propriedades anômalas à água. Entretanto, tal comportamento não é uma exclusividade somente da água, uma vez que simulações mostram que sílica e silício apresentam comportamento similar [18, 19]. A sílica apresenta um máximo e um mínimo no coeficiente de difusão, $D(\rho)$, para uma dado intervalo de temperaturas. Em vista da diversidade de substâncias onde o comportamento anômalo se faz presente, nos vemos diante da necessidade de um estudo pormenorizado de tal fenômeno. Assim começamos por classificar as anomalias em diferentes grupos. Aqui, as classificaremos baseados no comportamento da água, entretanto a mesma classificação pode ser estendida para os demais líquidos estruturados (alguns líquidos metálicos por exemplo).

1.1.1 Anomalias termodinâmicas

O primeiro grupo abordado serão as anomalias termodinâmicas. Estas estão relacionadas com as funções resposta como compressibilidade isotérmica κ_T , calor específico C_P e coeficiente de expansão térmica α . No primeiro caso temos a resposta do volume do sistema a variações de pressão, logo podemos relacioná-la com as flutuações em V , podendo

ser obtida através de

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{\langle (\delta V)^2 \rangle}{V k_B T} \quad \text{com} \quad \delta V = V - \langle V \rangle, \quad (1.1)$$

onde o símbolo $\langle . \rangle$ denota valor médio. Para a água κ_T cresce com o aumento da temperatura conforme ilustrado na figura 1.7 para um fluido normal. O calor específico a pressão constante C_P , também uma função resposta, está relacionado as flutuações na entropia S ,

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{\langle (\delta S)^2 \rangle}{N k_B} \quad \text{com} \quad \delta S = S - \langle S \rangle, \quad (1.2)$$

apresenta um valor elevado quando comparado a outros líquidos. Além disso, a partir dos 35°C, aumenta com a diminuição da temperatura como mostra a figura 1.7. Por último, e não menos importante, o coeficiente de expansão térmica α , como as demais, também apresenta comportamento contra intuitivo relativo às flutuações em V

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{\langle (\delta S \delta V) \rangle}{V k_B T} \quad \text{com} \quad \delta S \delta V = (S - \langle S \rangle) (V - \langle V \rangle) \quad (1.3)$$

que abaixo de 4°C é negativo, diferentemente dos demais líquidos [20]. A anomalia na densidade, talvez a mais popular dentre todas, também pertence a este grupo. Esta anomalia se encarrega de aumentar densidade da água quando resfriada, apontando um máximo em aproximadamente 4°C como mostrado na figura 1.7.

1.1.2 Anomalias dinâmicas

No cenário das anomalias dinâmicas, a anomalia na difusão desempenha um papel singular. Para líquidos normais - não estruturados - o coeficiente de difusão D diminui com o aumento da densidade, algo bastante intuitivo, uma vez que $D \propto \langle r^2(t) \rangle$ e, conseqüentemente, em sistemas mais densos, as partículas têm menos espaço para se mover, fazendo com que $\langle r^2(t) \rangle$ assumam valores menores neste caso. Todavia, em líquidos anômalos - estruturados - o mesmo não ocorre. A exemplo da água, observa-se um aumento em $D(T)$ para $0,9 \text{ g/cm}^3 \leq \rho \leq 1,1 \text{ g/cm}^3$ como pode ser observado na figura 1.8. Este comportamento foi observado tanto experimentalmente [2, 23] como em simulações numéricas [2, 24–30]. Com o aumento da pressão, moléculas de água compartilham ligações de hidrogênio, o que as enfraquece, possibilitando maior difusão translacional [28, 31] como ilustrado na figura

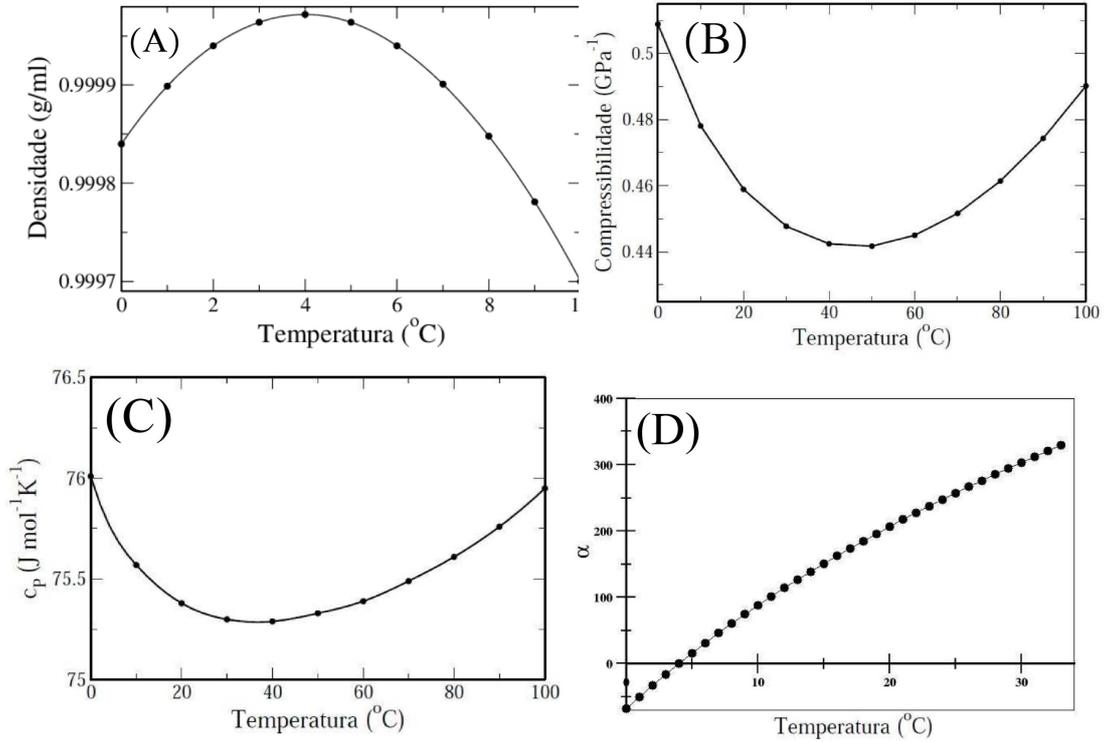


Figura 1.7: Na imagem acima temos dados experimentais para água. Na figura (A) apresentamos o máximo na densidade em função da temperatura em $T = 4^\circ\text{C}$ a pressão de 1 atm, figura retirada de [1]. Na figura (B) apresentamos o mínimo na compressibilidade em $T \sim 46.5^\circ\text{C}$ com dados experimentais obtidos em [21]. Na figura (C) apresentamos o mínimo no calor específico com dados experimentais retirados de [22]. Na figura (D) ilustramos o coeficiente de expansão térmica utilizando dados experimentais de [1].

1.8 (B). Em simulações numéricas para modelos SPC/E e TIP5P, encontrou-se um máximo e um mínimo no coeficiente de difusão [24,27,32,33] como mostrado na figura 1.8 (A). Neste gráfico extraído de [3], mostra-se o modelo SPC/E apresentando um comportamento anômalo para diferentes temperaturas. Neste caso o comportamento não-usual, relacionado a diferença entre os máximos e mínimos no coeficiente de difusão, são mais pronunciados em menores temperaturas. Observa-se o mínimo $D_{\min}(T)$ em $D \sim 0,95\text{g}/\text{cm}^3$ para todas as temperaturas. Neste ponto é dito que a sistema atingiu um ordenamento tetraédrico perfeito [3].

O máximo na difusão $D_{\max}(T)$ também mais pronunciado a menores temperaturas, ocorre devido a quebra das ligações de hidrogênio em altas pressões.

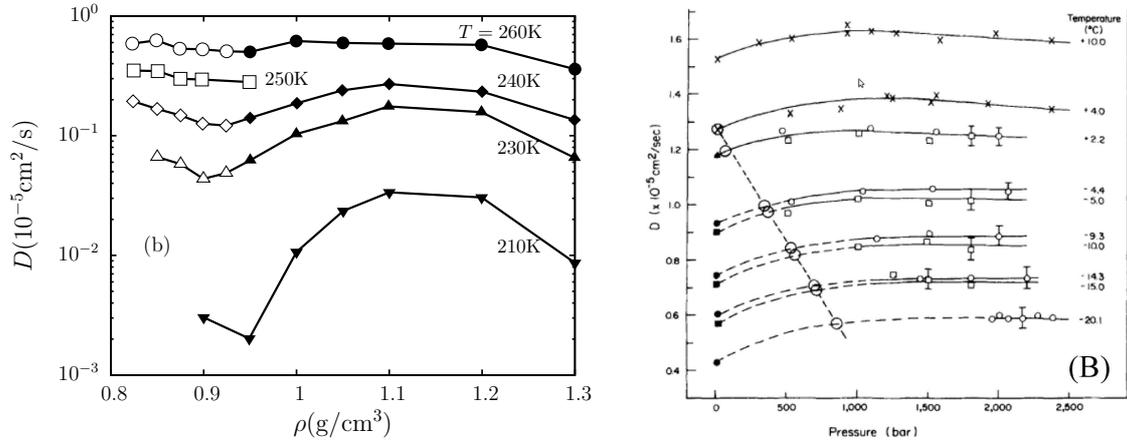


Figura 1.8: A figura (A) ilustra a dependência do coeficiente de difusão D com a densidade ρ à temperatura constante. Os símbolos brancos são simulações realizadas em [34, 35] e os pretos são as simulações realizadas em [3]. Na figura (B) o mesmo comportamento é obtido experimentalmente. Imagem retirada de [2].

1.1.3 Anomalias estruturais

Ainda no intuito de entender como as anomalias se manifestam, surgiu a necessidade de medir ordem estrutural em líquidos. Para isso Errington e Debenedetti [24] propuseram dois parâmetros de ordem: um de ordem translacional t , capaz de medir a tendência do fluido em assumir espaçamentos preferenciais; outro de ordem orientacional q , capaz de medir a tendência com que partículas vizinhas se ordenem numa geometria tetraédrica.

Ainda neste sentido Steinhardt *et al.* [36] propuseram outros dois parâmetros de ordem Q_6 e ψ_6 , capazes de “medir” ordem orientacional global e local, respectivamente. No limite termodinâmico, os parâmetros t , q e Q_6 devem ser nulos para um sistema em fase amorfa e finitos para cristalina, ao passo, que ψ_6 é não nulo em ambas as fases. Para líquidos normais, t e q aumentam sob compressão, já que maiores pressões geram maior estruturação. Porém para líquidos estruturados como água, t e q decrescem sob compressão no plano $p \times T$, onde é possível observar a região de anomalia estrutural [19, 24].

Outro fato interessante a respeito das anomalias, é a formação de uma estrutura hierárquica entre elas. Netz *et al.* [27] mostraram tal hierarquia para o modelo computacional SPC/E³ e Yan *et al.* [37] para TIP5P⁴, onde a região de anomalia dinâmica abrange uma região maior que a anomalia na densidade. Estes resultados estão em total acordo com os resultados experimentais para água, onde os pontos de máximo na difusão encobrem

³extended simple point charge model

⁴transferable intermolecular potential with 5 points

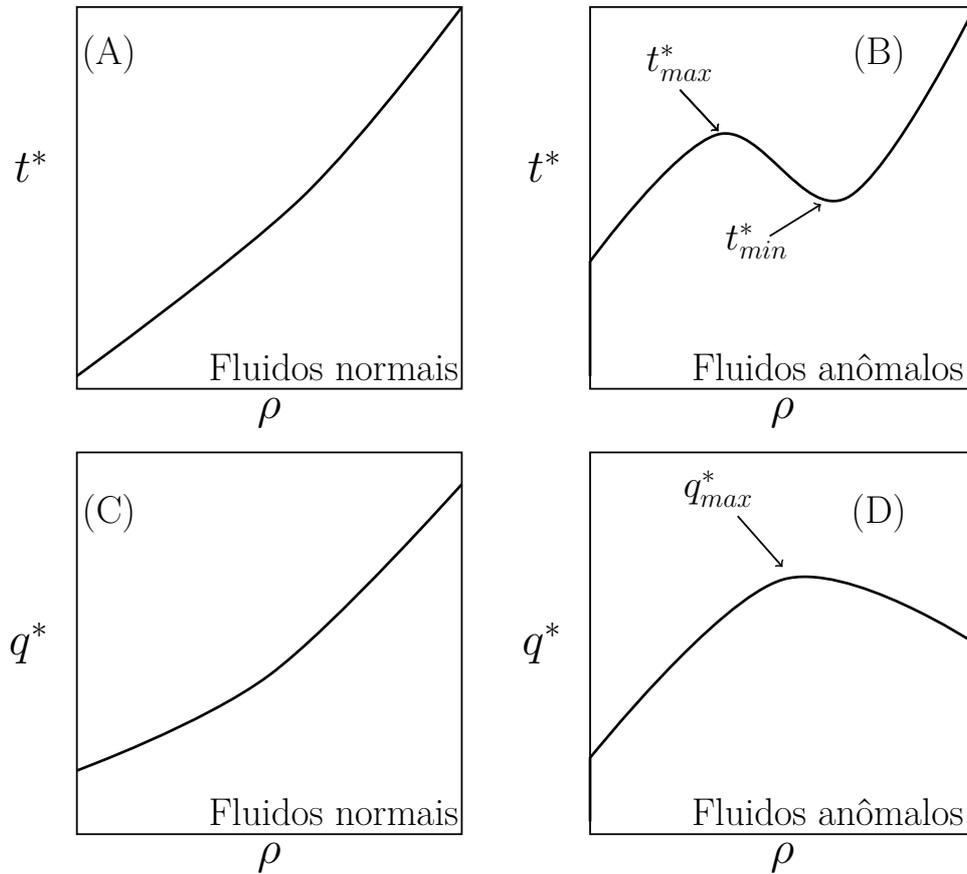


Figura 1.9: Representação qualitativa dos parâmetros t e q em fluidos normais e anômalos. No figura (A) observamos o comportamento de monotônico de t para fluidos normais, ao passo que em (B) para fluidos anômalos o mesmo parâmetro atinge um valor máximo, um mínimo, e só então adquire o comportamento usual. Para o caso (C) temos o comportamento do parâmetro q que igualmente a t tem um comportamento monotônico em fluidos normais, e para fluidos anômalos (D) o mesmo atinge um valor máximo, e então diminui com o aumento da densidade.

os pontos da (temperatura de máxima densidade) conforme ilustra a figura 1.10. Mas a hierarquia das anomalias não acaba aí, Yan *et al.* [24] e Errington e Debenedetti [37] ainda mostraram que uma terceira região associada a anomalia estrutural formaria uma região ainda maior que as duas já mencionadas, encobrindo-as, como pode ser observado na figura 1.10.

1.2 Modelos computacionais para a água

Embora muito já se saiba a respeito da origem das anomalias em líquidos estruturados, ainda estamos longe de uma teoria fechada. Ao longo dos anos muito tem se estudado a res-

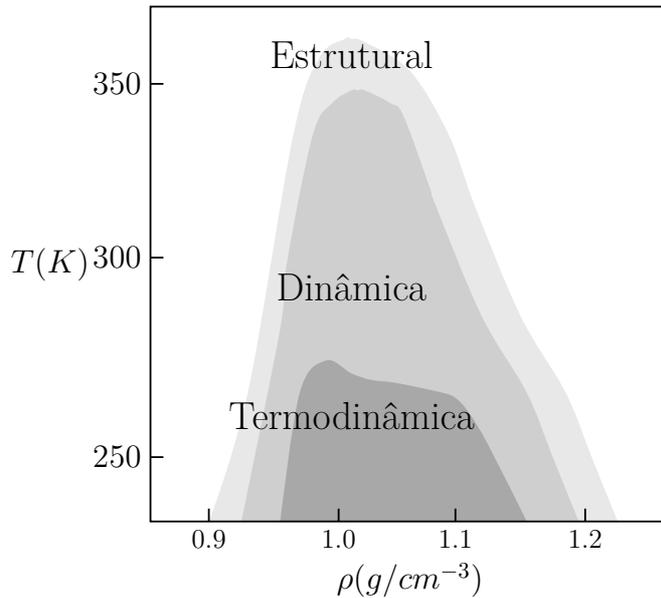


Figura 1.10: Representação da hierarquia entre os tipos de anomalia, para o modelo SPC/E obtido em [27]. Observamos que a anomalia estrutural engloba as anomalias dinâmicas que por sua vez engloba as termodinâmicas.

peito da forma do potencial entre as partículas, e como isto confere um caráter anômalo ao líquido [38]. Para isso, muitos modelos computacionais foram propostos. Eles apresentam o oxigênio e o hidrogênio que formam a molécula de água explicitamente. Os mais usados são os modelos SPC, SPC/E, TIP3P, TIP5P, PPC, SPC/Fw dentre outros [17, 32, 39, 40]. Tais modelos são construídos fixando-se as distâncias oxigênio-hidrogênio e o ângulo HÔH e diferem entre si pelo valor desta distância e ângulo, bem como por colocar, ou não, massa no hidrogênio. No modelo SPC/Fw é adicionado um potencial harmônico no comprimento das ligações e na abertura dos ângulos. Alguns modelos como o SPC/Fw, TIP3P/Fw, PPC apresentam momento de dipolo, ou seja, são polarizáveis.

Os modelos são classificados com relação ao número de sítios necessários para a descrição da molécula de água. De uma maneira geral, descrevem qualitativamente bem algumas propriedades da água.

Embora eles tenham boa concordância com dados experimentais, sua complexidade e conseqüentemente, o enorme esforço computacional despendido para simulá-los, torna seu uso bastante restrito. Além disso, cabe ressaltar que nenhum destes modelos consegue descrever de forma quantitativa as propriedades da água em um amplo espectro de temperaturas e pressões. O modelo SPC/E, por exemplo, não cristaliza. Dado o alto custo computacional dos modelos atomísticos, potenciais efetivos (isotrópicos) tem sido propostos. A figura 1.11 apresenta três propostas.

A ideia de potenciais na rede ou no contínuo é descrever, não a molécula da água, mas aglomerados da mesma, como os tetrâmeros ilustrado na figura 1.1. Neste sentido, estes

potenciais tem um caroço repulsivo, seguido por um atenuado e um mínimo global. Estes potenciais na rede com duas escalas reproduzem a anomalia na densidade, difusão [30, 41] duas fases líquidas e criticalidade.

Entre os potenciais no contínuo há duas classes: os com forças contínuas e os potenciais com forças descontínuas ou divergentes (ver figura 1.11). No primeiro caso, temos um potencial discreto com um poço atrativo para grandes distâncias e um ombro repulsivo para menores distâncias. Em duas dimensões, e sob certas circunstâncias, tais potenciais apresentam anomalia na difusão, densidade e até mesmo segundo ponto crítico [24, 42–52].

Na figura 1.11 (gráfico B) é mostrado um potencial também de duas escalas, com força descontínua, caracterizado por uma rampa repulsiva [53–59] . Este modelo, quando adicionado de um termo atrativo (recaindo no caso C) observa-se uma fase líquida em coexistência com uma fase gasosa separadas por uma transição de fase de primeira ordem, e uma transição líquido-líquido, esta terminando em um segundo ponto crítico [53–55].

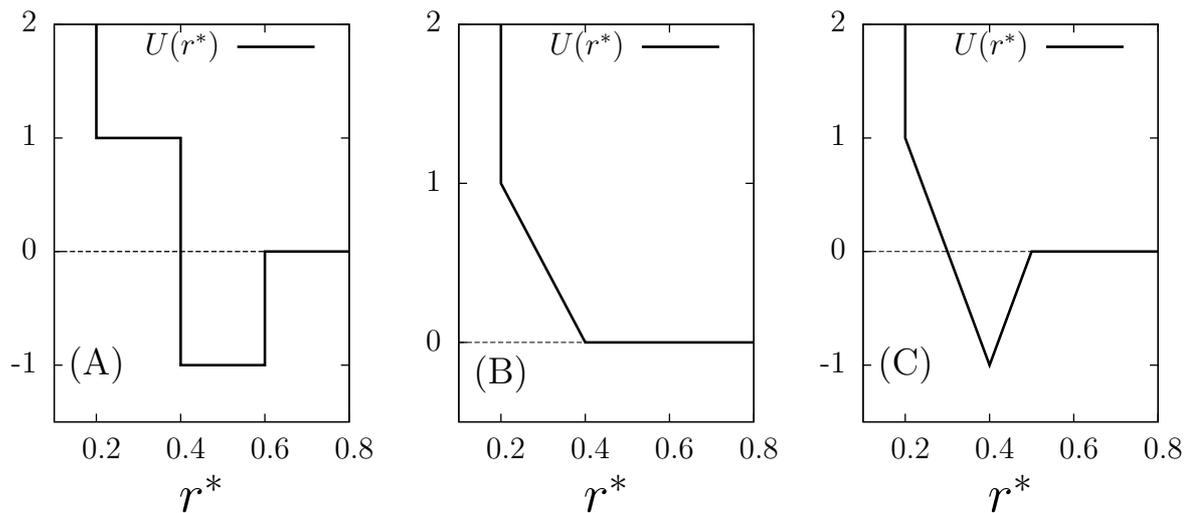


Figura 1.11: Na imagem acima vemos três propostas de potenciais discretos. No caso (A), um potencial tipo ombro [60] e os seguintes potenciais tipo rampa, sem (B) e com (C) parte atrativa respectivamente [24, 46, 47, 53, 54, 56, 57, 61]

Embora potenciais discretos tenham bastante sucesso no estudo de líquidos anômalos, sua implementação requer alguns truques [62, 63] na integração das equações de movimento.

Na classe dos potenciais contínuos, com forças contínuas, duas propostas do estudo de anomalias são apresentadas na figura 1.12. No primeiro caso, temos um ombro repulsivo e uma parte atrativa desprezível [5, 6, 31], já que regiões atrativas muito pronunciadas, tendem a instabilizar o líquido. No segundo caso temos também um potencial de dupla escala, agora

mais pronunciado, capaz de modelar uma família de interações intermoleculares [64].

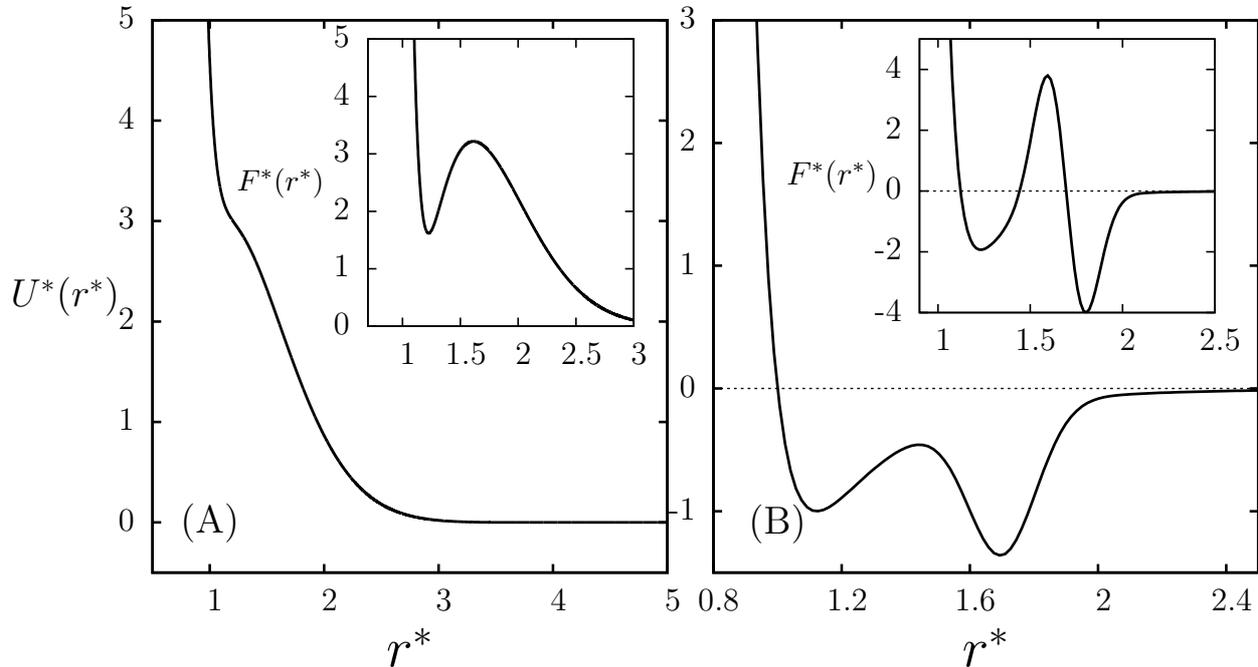


Figura 1.12: Na imagem dois potenciais contínuos. Ambos potenciais apresentam duas escalas, no caso (A) [5, 6, 31] a barreira de energia entre as escalas é mais tênue ao passo que no caso (B) é mais pronunciada.

1.3 Confinamento em líquidos

O estudo de água confinada tem recentemente despertado grande interesse, tanto no campo científico quando no campo tecnológico, por duas razões:

- Compreensão do comportamento da água super-resfriada na região da “Terra de ninguém”
- Entender sistemas biológicos ou geológicos em confinamento

O que se sabe sobre confinamento? O confinamento de água quebra a simetria das ligações de hidrogênio, diminuindo o número médio delas, evitando assim, a cristalização [65–67]. Contudo a compreensão das propriedades de sistemas confinados é ainda insuficiente.

Nesta temática, recentemente usou-se sistemas confinados para estudar a transição líquido-líquido e seu ponto crítico [68–70]. Na região de pressão e temperatura onde existiria

o segundo ponto crítico, a água “*bulk*” cristaliza. Uma forma de evitar sua cristalização é através do confinamento. Neste sentido uma série de experimentos [71, 72] e simulações [68, 69, 73] vem sendo realizadas com água confinada onde o sistema permanece líquido em temperaturas superfrias. Neste experimento buscou-se detectar uma transição dinâmica do tipo *fragil–strong* (TFS). A ideia, é que tal transição estaria associada com o cruzamento de uma linha de Widom, que por sua vez é uma continuação da linha de transição de fase de primeira ordem. A linha de Widom é obtida como picos nas funções respostas⁵ que por sua vez ocorrem para $T > T_C$ [67, 71, 74]. Em resumo, esta transição dinâmica mostra a presença de duas fases líquidas.

No confinamento entre placas observa-se uma reestruturação do sistema, de modo a formar camadas, e o número delas, proporcional a separação das placas [68, 75, 76]. Na referência [77] é feito um estudo do modelo TIP5P confinado entre placas hidrofóbicas lisas. Eles observaram que para uma dada separação das placas a TMD se move para regiões de menores temperaturas, estruturando-se em duas ou três camadas, ao passo, que para separações menores, o sistema apresenta somente uma camada.

O confinamento em matriz porosa foi estudado por meio de simulações de Monte Carlo [78] analisando-se a influência de esferas imóveis hidrofóbicas nas propriedades estruturais da água. Neste sistema, o número médio de ligações de hidrogênio por molécula diminui como efeito da quebra de simetria imposta pelas esferas fixas. Como consequência desta quebra, a temperatura de máxima densidade (TMD) desloca-se para menores temperaturas e maiores densidades e pressões com relação ao caso *bulk*.

Na referência [69], foi estudado um sistema com uma matriz porosa de 64 partículas fixas. Neste trabalho diferentes geometrias da matriz porosa são abordadas. Nele observou-se como o PCLL e a TMD se movimentam no diagrama de fases, a medida que a geometria da matriz porosa é alterada. O artigo mostra que há uma forte dependência com a geometria da matriz. No caso ordenado (cúbico) as anomalias são preservadas. No caso de uma matriz aleatória, o PCLL se move para menores pressões e temperaturas, e as anomalias são enfraquecidas com o aumento da desordem.

Na referência [79] um fluido em matriz porosa é estudado através de equações integrais de Ornstein-Zernike (OZ) e simulações de dinâmica molecular (DM) para um potencial do tipo Kaminsky-Monson [80]. Inicialmente foi mostrado que com a teoria OZ e simulações DM existe uma boa concordância entre as funções de correlação de pares fluido-fluido $g_{FF}(r)$ e fluido-matriz $g_{FM}(r)$. Foi ainda analisado o desvio médio quadrático $\langle r^2(t) \rangle$ e

⁵Temos aqui apenas picos nas funções resposta, não são divergências.

a função de correlação da velocidade $\psi(t) = \langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle$, onde observaram que o coeficiente de auto-difusão diminui consideravelmente com a colocação dos poros. A função de correlação de pares cai a zero muito mais rapidamente que no caso *bulk*.

Com simulações de Monte Carlo na referência [70] o confinamento em matriz porosa é estudado. Utilizando as configurações cúbica de face centrada (CFC) e desordenada, eles mostraram que a fase fluida do sistema é substancialmente afetada pelo meio poroso, fazendo com que a temperatura crítica se desloque para temperaturas menores que no caso *bulk*. Ainda observou-se que o sistema apresenta duas transições de fase, sendo uma primeira, análoga a transição líquido-vapor enquanto que a segunda está relacionada com um efeito de umedecimento (*wetting*).

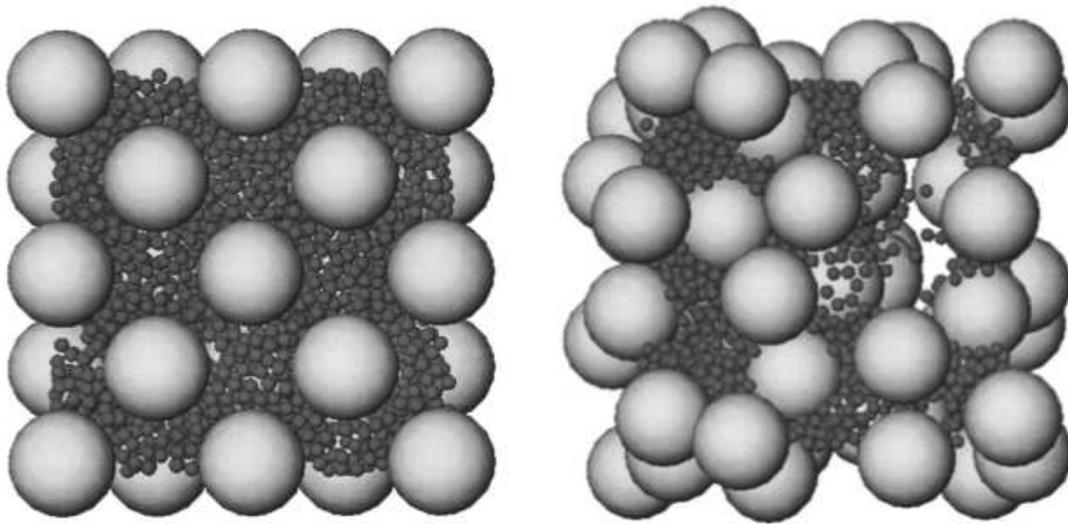


Figura 1.13: Imagem retirada de [70] onde podemos observar as duas configurações usadas neste trabalho. Na primeira temos uma configuração tipo CFC e na segunda uma desordenada.

Na referência [81], foi estudado por simulações de dinâmica molecular um potencial isotrópico proposto por de Oliveira *et. al.* [6] confinado em uma matriz desordenada. Eles observaram que o comportamento anômalo é suprimido pela presença da matriz porosa. Em particular, a anomalia dinâmica associada com a mudança estrutural na primeira camada de coordenação, é drasticamente afetada.

Em resumo, os trabalhos anteriores indicaram que os poros afetam o diagrama de fases de forma diferente se distribuídos ordenada ou aleatoriamente. Estes trabalhos, no entanto, não exploram dois efeitos: o efeito da discretização no estudo de sistemas com poros e o efeito da parte atrativa do potencial da água na presença da matriz de partículas fixas.

Nesta dissertação abordamos o problema do confinamento em matriz porosa desordenada. Estudamos o efeito deste tipo de confinamento nas propriedades termodinâmicas, dinâmicas e estruturais de um modelo tipo água. Aqui foram adotadas duas abordagens, na primeira estudamos um gás de rede, com interações entre primeiros vizinhos, definido em uma rede triangular [48]. Na segunda abordagem representamos água por um potencial isotrópico simetricamente esférico [7], onde o equilíbrio é alcançado através de simulação de dinâmica molecular. Ambos os modelos no “*bulk*” apresentam, duas fases líquidas, anomalia na densidade e na difusão. No caso do sistema no contínuo, para o sistema sem poros, também no parâmetro de ordem translacional e orientacional. Vamos observar qual a dependência das propriedades anômalas com a densidade da matriz porosa. Nos dois casos, as interações fluido-matriz são repulsivas, para o caso contínuo tal interação é dada por uma potencial WCA [82] e no caso da rede temos uma potencial infinitamente repulsivo.

No capítulo 2 apresentamos o modelo na rede, mostrando seu diagrama de fases, linhas críticas, anomalia na densidade e parâmetros de ordem. No capítulo 3 fazemos uma revisão do modelo com parte atrativa. É apresentado o diagrama de fases, TMD, anomalia na difusão, no parâmetro de ordem translacional e entropia de excesso. No capítulo 4 apresentamos os resultados obtidos nas simulações do modelo na rede, também para diferentes números de obstáculos, sendo $N_p = 100, 300$ e 500 . No capítulo 5 apresentamos os resultados para o modelo contínuo confinado em uma matriz de $N_p = 100$ obstáculos fixos. E por fim, no último capítulo, organizamos as principais conclusões obtidas no trabalho.

Capítulo 2

MODELO DE GÁS DE REDE - *bulk*

Neste capítulo apresentamos as propriedades de um modelo de gás de rede bidimensional que representa de uma forma efetiva as propriedades da água. O modelo é estudado via simulações de Monte Carlo. Aqui descrevemos seu hamiltoniano, a geometria da rede e os principais aspectos do modelo. Concluída esta breve introdução, abordamos as fases em coexistência para $T^* = 0$. Para $T^* > 0$, levantamos o diagrama de fases potencial químico *versus* temperatura, onde identificamos seus pontos críticos, neste caso, ponto crítico líquido-líquido e ponto crítico líquido-gás, linha crítica (linha- λ) e suas transições de fase. Para a obtenção das fronteiras de fase foram estudados os picos no calor específico c_V^* , as descontinuidades na densidade global e o anulamento do parâmetro de ordem Θ_λ .

2.1 Gás de rede associado simétrico bidimensional

Consideramos aqui um gás de rede simétrico,¹ definido em uma rede triangular bidimensional. As partículas interagem por um potencial efetivo de duas escalas, sendo um termo de curto alcance e o outro referente a ligações de hidrogênio.

Cada sítio é representado por dois tipos de variáveis, uma ocupacional σ_i podendo assumir 0 se o sítio está vazio ou 1 se preenchido. Outra orientacional ou de braço $\tau_i^{(k)}$, sendo $k = 1, \dots, 6$, podendo assumir também os valores 0 se o braço é inerte, ou 1 se o braço aponta para um vizinho. A fim de reproduzir a estrutura tetraédrica da água, é imposto um

¹Sua versão generalizada pode ser visto em [30, 83]

vínculo onde, cada sítio deve ter sempre dois braços inertes diagonalmente opostos. Esta restrição dá origem a três estados diferentes caracterizados pelo seu conjunto $\{\tau_i^{(k)} | k = 1, \dots, 6\}$, como ilustrado na figura 2.1. O modelo é definido pelo seguinte hamiltoniano:

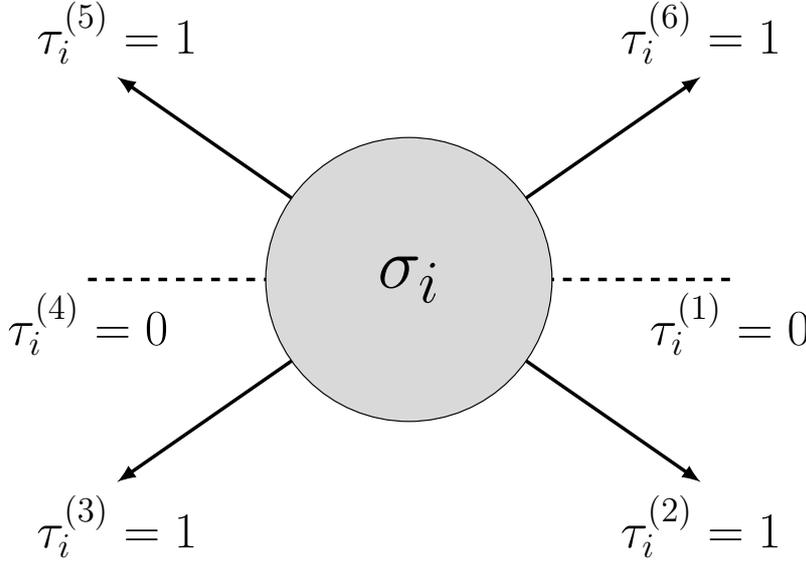


Figura 2.1: Aqui temos um possível estado do sistema, sendo caracterizado pelo conjunto das variáveis $\tau_i^{(1)} \dots \tau_i^{(6)}$. Os demais estados do sistema podem ser obtidos por meio de rotação do estado atual, e assim trocando a posição das variáveis de braço.

$$\tilde{\mathcal{H}} = (-v + 2u) \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j + u \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j \sum_{k=1}^6 \sum_{\ell=1}^6 \tau_i^k \cdot \tau_j^\ell, \quad (2.1)$$

onde a soma em $\langle i, j \rangle$ representa soma sobre primeiros vizinhos, $-v$ representa uma interação de curto alcance, $+2u$ uma energia de interação entre as ligações de braços vizinhos. σ_i e σ_j são as variáveis de ocupação, τ_i e τ_j são as variáveis de braço. Quando o produto $\tau_i \cdot \tau_j$ se iguala à unidade, é formada uma ligação de hidrogênio. O vínculo de cada partícula fazer somente quatro ligações² gera uma competição, entre completar todos seus primeiros vizinhos diminuindo a distância média entre eles, penalizando-os energeticamente. Por outro lado, ter todas as partículas fazendo ligações de hidrogênio, logo aumentando a distância média entre elas e por fim sua energia. Nesta competição, consequência direta da equação (2.1), se partículas se ligam, sua energia é $e = \langle \mathcal{H} \rangle / N = -v$, caso contrário $e = -v + 2u$.

Os dois valores possíveis para a energia média por partícula dão origem a duas estruturas distintas. Uma estrutura onde toda a rede é preenchida, com partículas mais “próximas” e energia mais alta; outra estrutura onde os braços inertes apontam para os sítios vazios minimizando a energia e maximizando a distância entre as partículas. O potencial efetivo pode ser visualizado na figura 2.2.

²Lembrando que dois braços são sempre inertes.

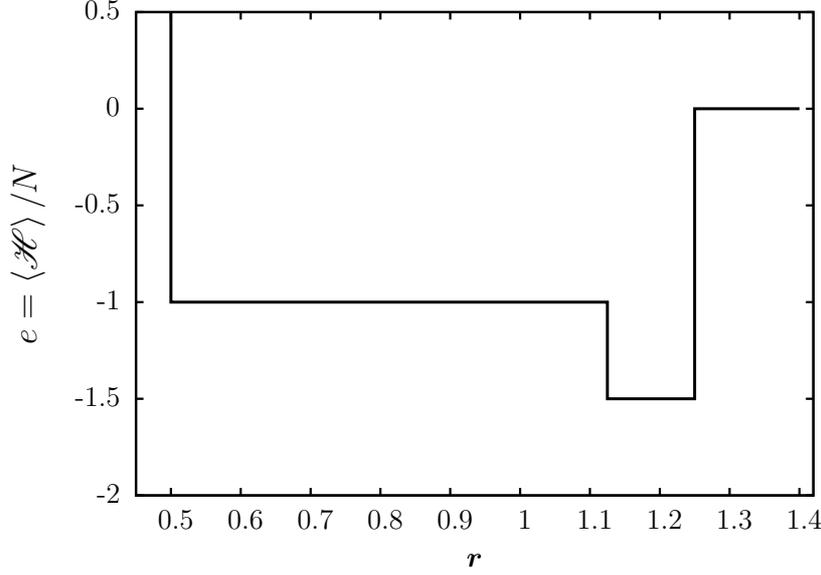


Figura 2.2: Representação da energia média por partícula como função da distância, para o caso $u = v = 1$. Na região de LBD o sistema é caracterizado pelo valor $e = -3/2$ e no LAD $e = -1$.

No *ensemble* grande canônico o grande potencial é definido por

$$\Phi_G(T) = E - TS - \mu N, \quad (2.2)$$

onde E é a energia, T temperatura, S entropia, μ potencial químico e N o número de partículas. No estado fundamental, $T^* = 0$, o grande potencial (2.2) se reduz a

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

Ao minimizá-lo, o sistema da origem a três estruturas distintas, sendo, uma de gás, a baixos potenciais químicos, caracterizado por $\rho^* = 0$ e logo $\Phi_{GAS}/V = \phi_{GAS} = e_{GAS} = 0$, outra de líquido de baixa densidade (LBD), a potenciais químicos intermediários, caracterizado por $\rho^* = 3/4$ onde a energia por sítio $e_{LBD} = E/V = -3/2v$ e o grande potencial por sítio $\phi_{LBD} = \Phi/V = -3/2v - 3/4\mu$ e, por fim, uma fase de líquido de alta densidade (LAD) com $\rho^* = 1$ em altos potenciais químicos. As fases líquidas são mostradas na figura 2.3 .

Para temperaturas $T^* > 0$ foram usadas simulações de Monte Carlo (MC), utilizando o algoritmo de Metropolis [84]. Na prática, realiza-se as simulações no *ensemble* grande canônico, onde acrescentamos ao hamiltoniano (2.1) um termo de potencial químico da forma

$$\mathcal{H} = \tilde{\mathcal{H}} - \mu \sum_i^{L^d} \sigma_i, \quad (2.4)$$

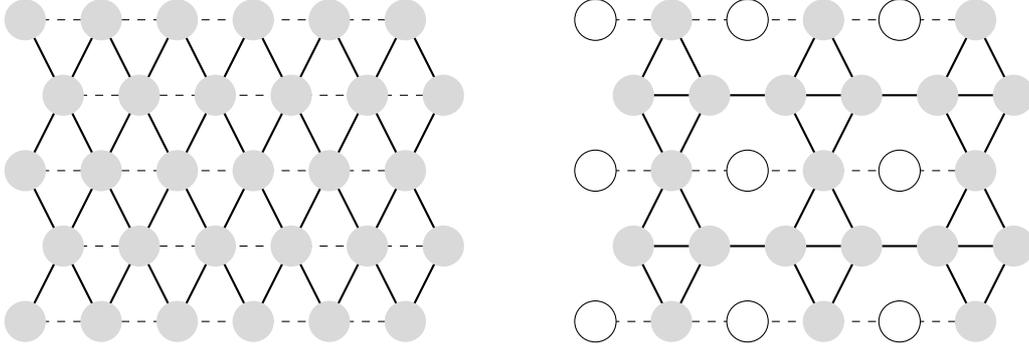


Figura 2.3: Na imagem mostramos as duas fases líquidas do modelo. Os círculos cinzas representam partículas, as linhas sólidas representam ligações de hidrogênio, onde $\tau_i\tau_j = 1$, e as linhas pontilhadas são guias para os olhos. Na figura a esquerda mostramos a fase de líquido de alta densidade (LAD) onde todos os sítios da rede são preenchidos e a direita a fase de líquido de baixa densidade (LBD) onde 3/4 da rede estão preenchidos e temos linhas semi-preenchidas intercaladas por linhas completamente preenchidas.

resultando em

$$\mathcal{H} = (-v + 2u) \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j + u \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j \sum_{k=1}^6 \sum_{\ell=1}^6 \tau_i^k \tau_j^\ell - \mu \sum_i \sigma_i. \quad (2.5)$$

Para o cálculo dos observáveis termodinâmicos foram usadas variáveis reduzidas, adimensionalizadas pelos parâmetros do modelo, como visto nas equações (2.6a) (2.6b), (2.6c)

$$p^* = \frac{p}{v}, \quad (2.6a)$$

$$\mu^* = \frac{\mu}{v}, \quad (2.6b)$$

$$T^* = \frac{k_B T}{v}. \quad (2.6c)$$

O diagrama de fases $\mu^* \times T^*$ para $T^* > 0$ pode ser observado na figura 2.4, onde nota-se as três fases do modelo separadas por transições de primeira ordem. A ordem da transição foi determinada por medidas da densidade global $\rho^* = \langle \sum_{i=1}^V \sigma_i \rangle / V$, como pode ser vista na figura 2.5.

Conforme ilustra a figura 2.5, partindo-se de baixos potenciais químicos a T constante, o sistema tem $\rho = 0$, definindo a fase gasosa. A medida que o potencial químico aumenta ocorre uma transição para a fase líquida de baixa densidade. Aumentando-se mais o potencial químico, o sistema sofre em $\mu^* \sim 2$, outra transição de fase de primeira ordem,

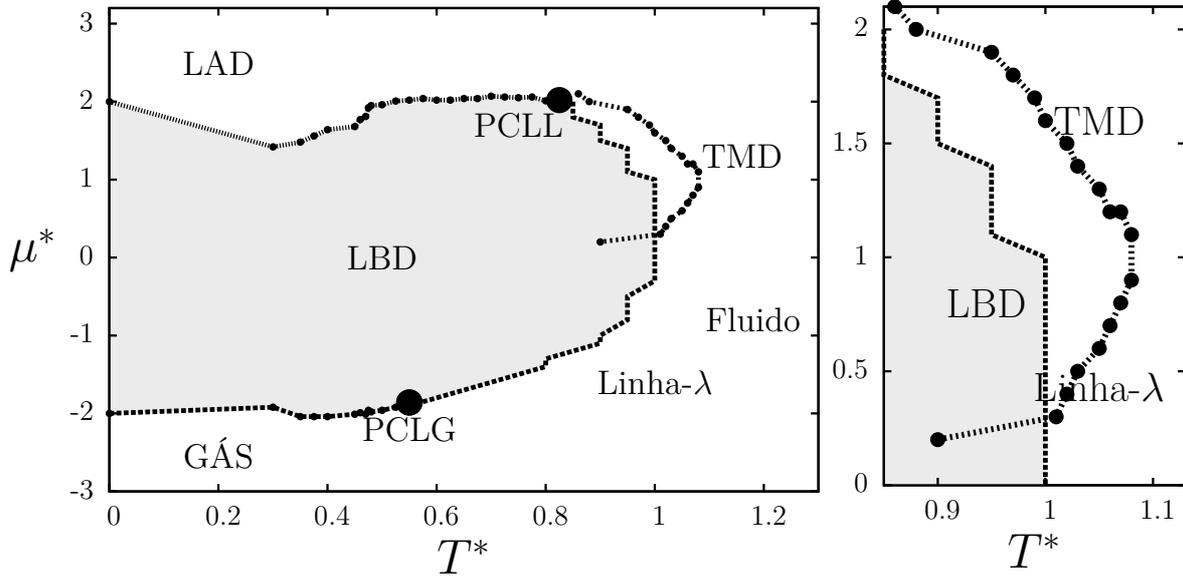


Figura 2.4: No gráfico a esquerda é mostrado o diagrama de fases $\mu^* \times T^*$. É possível observar 3 fases sendo uma de gás e outras duas fases líquidas, de alta e baixa densidade. As fases são separadas por linhas de transição de fase de primeira ordem e terminam nos pontos críticos marcados como PCLG - ponto crítico líquido-gás - e PCLL - ponto crítico líquido-líquido. O final da fase de líquido de baixa densidade é marcada pela linha- λ que é obtida a partir do pico no calor específico. A partir da linha- λ o sistema se encontra na fase fluida. No gráfico a direita fazemos uma ampliação da linha de TMD, evidenciando a faixa de densidade em que ela se faz presente.

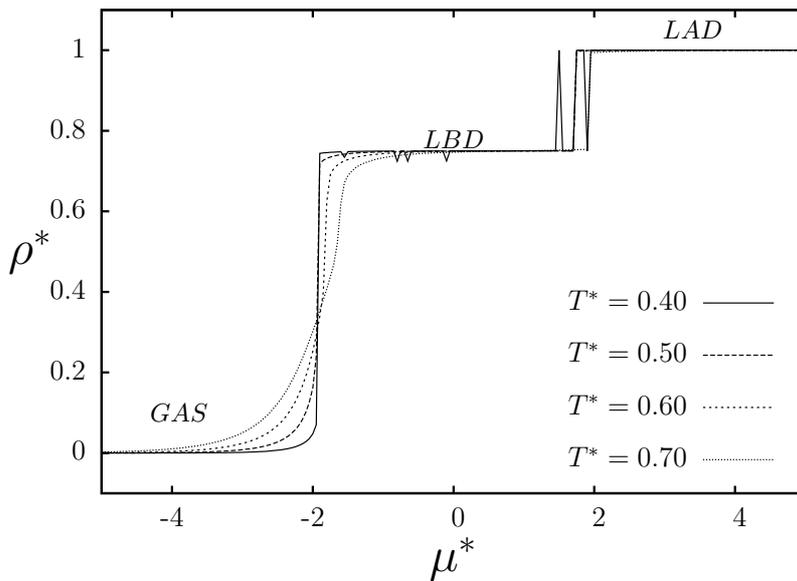


Figura 2.5: Percorremos o diagrama de fases 2.4 paralelamente ao eixo μ^* fixando a temperatura T^* . Observa-se que para $\mu < -2.2$, $\rho = 0$, logo modelo se encontra na fase de gás, para $-2.2 < \mu < 2.2$, $\rho = 3/4$ fase LBD e então para $\mu > 2.2$, $\rho = 1$ fase de LAD.

para outra fase líquida, neste caso, LAD. Tanto a linha gás-líquido quanto líquido-líquido terminam em pontos críticos, PCLG e PCLL respectivamente, sendo o primeiro $T_c^{LG} \sim 0.58$ e o segundo $T_c^{LL} \sim 0.63$. Unindo-se os dois pontos críticos e delimitando o fim da fase líquida de baixa densidade temos uma linha crítica linha- λ . Este modelo apresenta anomalia na densidade, onde observa-se um aumento em seu valor quando aumentada a temperatura, como observado na figura 2.6. Os máximos na figura 2.6 são identificadas

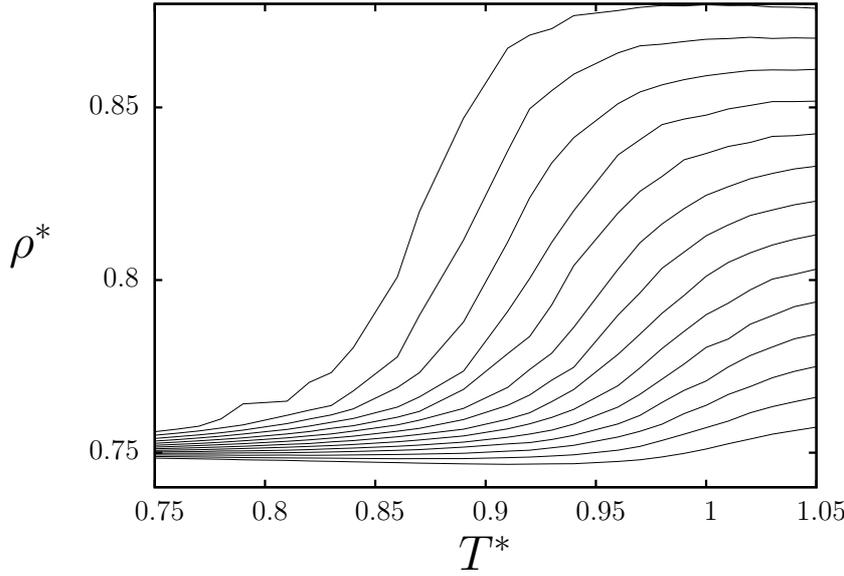


Figura 2.6: Aqui demonstramos o comportamento anômalo da densidade ρ^* com o aumento da temperatura. De baixo para cima temos $\mu^* = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, \dots, 1.8$. Aqui vemos o limite da região onde a anomalia na densidade de mostra presente.

por círculos pretos na figura 2.4.

Para melhor compreender o comportamento da densidade global do sistema, foram feitas medidas das ligações de hidrogênio $\langle N_{LH} \rangle$ por sítio da rede. Na fase de gás o número de ligações é nulo, então em $\mu \sim -2$ aumenta para $\langle N_{LH} \rangle = 1.5$, caracterizando a fase LDB. Para potenciais químicos $\mu \sim 2$ o sistema possui $\langle N_{LH} \rangle = 2$ e se encontra na fase líquida de alta densidade. Este comportamento pode ser observado na figura 2.7.

A linha- λ , uma linha crítica, é obtida através dos picos no calor específico.³No *ensemble* grande canônico, mostra-se que o calor específico é dado pela expressão

$$c_V^* = \frac{1}{VT^{*2}} \left[\langle \delta \mathcal{H}^2 \rangle_{\text{gcan}} - \frac{\langle \delta \mathcal{H} \delta N \rangle_{\text{gcan}}^2}{\langle \delta N^2 \rangle_{\text{gcan}}} \right] + \frac{3Nk_B}{2V}. \quad (2.7)$$

Calculando esta expressão a cada passo de MC e tomando a média, é possível obter a figura 2.8. Os picos em c_V^* nos dão a localização da linha- λ .

³A comprovação mais detalhada da presença da criticalidade na travessia da linha- λ é feita na referência

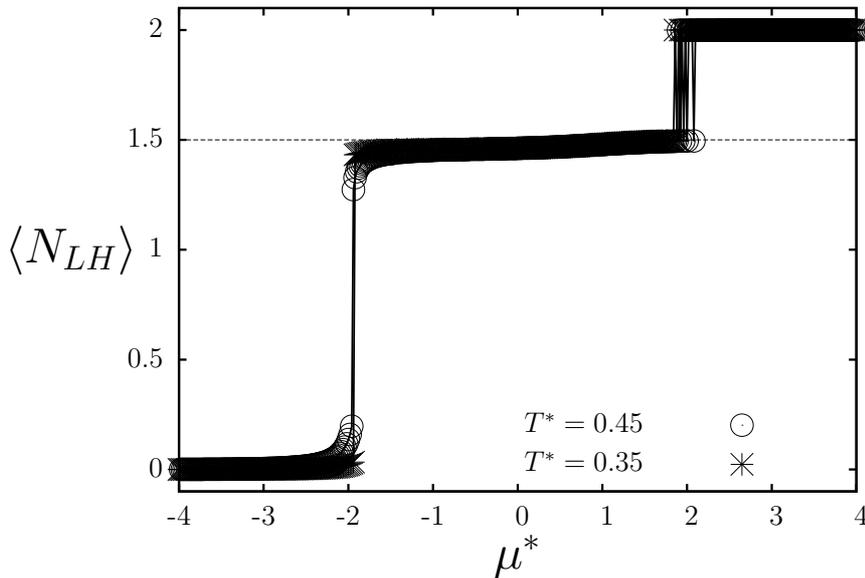


Figura 2.7: Número médio de ligações de hidrogênio por sítio da rede contra o potencial químico reduzido μ^* para diferentes temperaturas. Aqui varremos a rede procurando por $\tau_i^k \cdot \tau_j^\ell = 1$

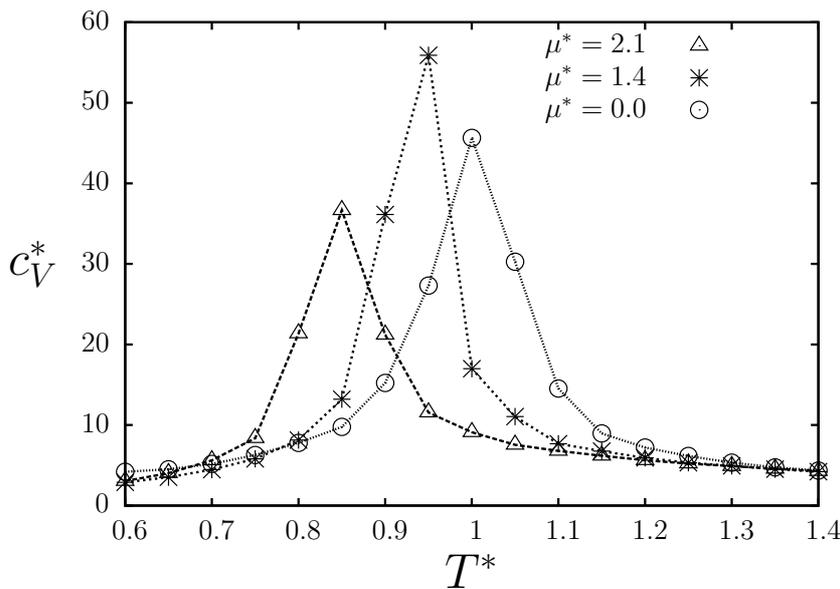


Figura 2.8: Calor específico c_V^* para diferentes valores de potencial químico μ^* . Observe a conexão entre c_V^* e a linha crítica na figura 2.4.

O cruzamento da linha- λ não é somente visualizada pelo calor específico. A densidade do sistema e o número de ligações também sofrem uma transição. Para detectar as mudanças em ρ^* foram inicialmente definidas quatro sub-redes no sistema. Estudando a densidade de cada sub-rede ρ_s , foi observado que ao cruzar a linha crítica, vindo da fase fluida, três sub-redes se preenchem ao passo que uma se esvazia, atingindo o valor de densidade característico da fase LDB. Esta comportamento pode ser observado na figura 2.9.

[83]. Aqui apenas é mostrado o pico no calor específico.

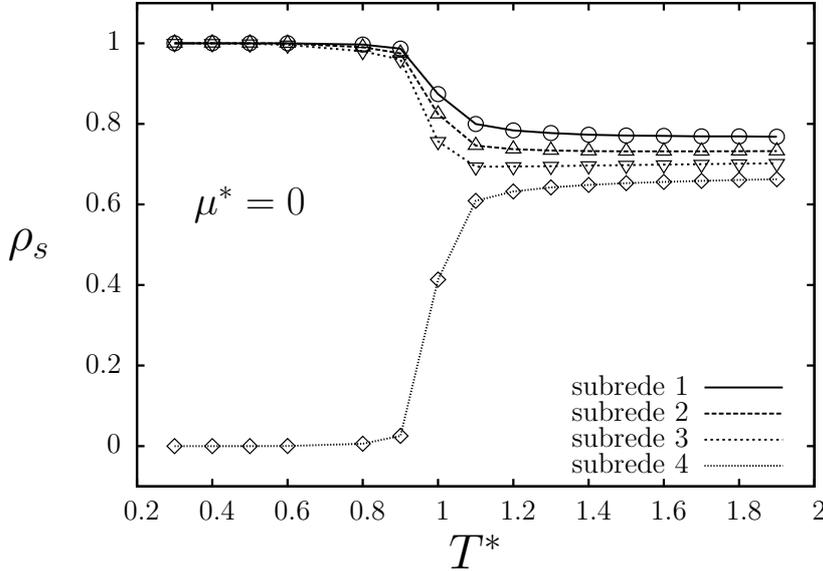


Figura 2.9: Aqui observamos a variação na densidade de todas as sub-redes ao cruzar a linha crítica. O sistema com densidade global baixa, onde somente uma sub-rede está preenchida, ao cruzar a linha, esvazia tal sub-rede ao passo que preenche as demais deixando o sistema com densidade global $\rho^* \sim 3/4$. Observe que em $\mu = 0$ estamos na fase LDB.

Em resumo um parâmetro de ordem adequado para indicar a transição é dado por

$$\Theta_\lambda = 1 - \frac{\rho_s^i}{\rho} \quad \text{para } i = 1, 2, 3, 4, \quad (2.8)$$

onde ρ_s^i é a densidade da sub-rede i que se esvazia ao cruzar a linha- λ e ρ é a densidade total do sistema. Nele é possível observar o ordenamento do sistema, ou seja o parâmetro Θ_λ identifica a transição λ como uma transição ordem-desordem como visto na figura 2.10. A localização da transição no diagrama de fases $\mu^* \times T^*$ pode ser identificada pela linha pontilhada na figura 2.4

2.2 Propriedades dinâmicas

As propriedades dinâmicas são estudadas a partir da equação de Einstein (2.9), onde o tempo é tomado em função dos passos de Monte Carlo. Para tal, é escolhida uma dada densidade de partículas cujo “movimento” será estudado. Feito isso esperamos o sistema relaxar com $t^* = 10^5$ passos de Monte Carlo. Então marcamos uma dada partícula e tentamos movê-la para um sítio vizinho vazio (caso tenha) com a prescrição de Metropolis. Se o movimento para o sítio vazio for aceito, calculamos seu deslocamento na rede⁴, e então

⁴Calcula-se a norma euclidiana em uma rede triangular

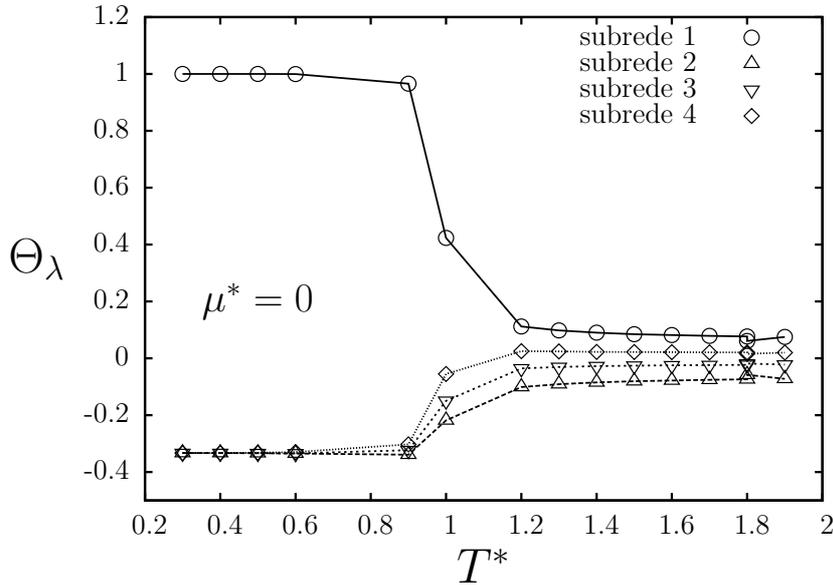


Figura 2.10: Parâmetro de ordem Θ_λ em função da temperatura. Para temperaturas $T^* > 1$ observamos seu anulamento, destacando a fase fluida (desordenada) localizada após a linha- λ .

repetimos o procedimento para todas as partículas da rede, obtendo assim o deslocamento quadrático médio $\langle r^2(t^*) \rangle$ de partículas em um dado passo de Monte Carlo. Fazemos isso ao longo de toda a simulação e tomamos a média em função dos passos. Com isso obtemos o coeficiente de difusão a partir da relação de Einstein:

$$D^* = \lim_{t^* \rightarrow \infty} \frac{\langle \Delta r^{*2}(t^*) \rangle}{4t^*} \quad \text{onde } t \rightarrow t(\text{passos de MC}) \quad (2.9)$$

Nesta etapa o intuito é calcular o coeficiente de difusão ao longo do diagrama de fase. Feito isso, é possível observar uma anomalia na difusão, não mostrada aqui, que aumenta com o aumento da densidade. De forma resumida, vamos apresentar os resultados para $\langle r^2(t^*) \rangle$, embora a detecção da anomalia na densidade poder ser vista para o modelo generalizado em [83].

2.3 Resumo

Neste capítulo apresentamos o modelo de rede estudado, *Associating Lattice Gas* [83]. Mostramos suas principais características, incluindo transições de fase, diagrama de fase, número de ligações de hidrogênio, anomalia na densidade e coeficiente de difusão. Observamos que as transições de fase são de primeira ordem como mostrado na figura 2.5. Ainda comentamos a respeito de uma linha crítica que aparece unindo os dois pontos críticos ilustrado na figura 2.4, delimitando a fase líquida de baixa densidade. Esta linha foi obtida

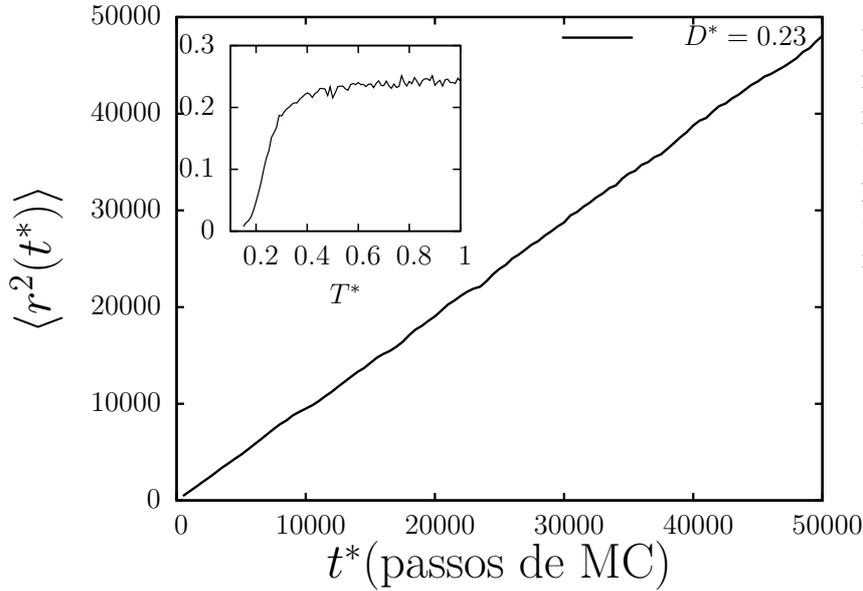


Figura 2.11: Deslocamento quadrático médio em função dos passos de Monte Carlo. A reta é a união dos pontos obtidos na simulação. O coeficiente de difusão D^* foi obtido mediante (2.9).

através dos picos no calor específico c_V^* . Ao cruzar esta linha é possível observar um transição ordem-desordem caracterizado pelo preenchimento, ou não, de uma dada sub-rede do sistema. Para caracterizar, e logo quantificar tal transição, construímos um parâmetro de ordem posicional capaz de detectar o ordenamento no sistema. Por fim calculamos o desvio quadrático médio e o coeficiente de difusão para diferentes temperaturas. Embora os resultados deste capítulo não sejam uma contribuição original (encontram-se na referência [83]), todos os dados reproduzidos aqui são oriundos de um programa escrito pelo autor.

Capítulo 3

MODELO CONTÍNUO

Neste capítulo apresentamos um modelo contínuo efetivo, que representa as anomalias da água. Usando Dinâmica molecular reproduzimos o comportamento do sistema que foi anteriormente estudado [85]. Reproduzimos o diagrama de fases ($p^* \times T^*$), apresentando seu ponto crítico, TMD (temperatura de máxima densidade) e máximos na difusão. As funções de correlação de pares $g_{ff}(r)$ são obtidas e fazemos a conexão com o aparecimento das anomalias. Em resumo apresentamos D^*, t^*, s_2 e Σ_2 para este modelo.

3.1 Potencial de caroço atenuado - *bulk*

Nesta seção estudamos por simulações de dinâmica molecular (ver apêndice B) um sistema com $N = 500$ partículas de diâmetro σ_f com condições de contorno periódicas. As simulações são efetuadas no *ensemble* canônico, onde foi usado o termostato de Nosé-Hoover [86,87] (ver apêndice C para detalhes) com parâmetro de acoplamento $Q = 2$ para o controle da temperatura. Para termalização e cálculo das médias foram usados $t_t^* = 6 \times 10^5$ e $t_s^* = 10^6$ passos, respectivamente, com intervalo de $\Delta t^* = 10^{-3}$. A interação entre as partículas é dada pelo potencial (3.1), e mostrado na figura 3.1¹

$$U_{sc}(r) = \varepsilon \left[\left(\frac{\sigma_f}{r} \right)^a - \left(\frac{\sigma_f}{r} \right)^b \right] + \sum_{\ell=1}^k h_{\ell} \exp \left[- \left(\frac{r - c_{\ell}}{w_{\ell}} \right)^2 \right], \quad (3.1)$$

¹O subscrito *sc* no potencial vem do inglês *soft-core*.

para força entre as partículas usamos

$$\mathbf{F}(r) = -\nabla U = -\frac{\partial U}{\partial r}\hat{r} - \frac{1}{r}\frac{\partial U}{\partial \theta}\hat{\theta} - \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial U}{\partial \phi}\hat{\phi}, \quad (3.2)$$

que no particular caso onde $U = U_{sc}(r)$, a expressão para força fica:

$$\mathbf{F}(r) = \frac{\varepsilon}{r} \left[a \left(\frac{\sigma_f^a}{r^{a+1}} \right) - b \left(\frac{\sigma_f^b}{r^{b+1}} \right) \right] + \frac{2}{r} \sum_{\ell=1}^k \frac{h_\ell}{w_\ell} \left(\frac{r - c_\ell}{w_\ell} \right) \exp \left[- \left(\frac{r - c_\ell}{w_\ell} \right)^2 \right] \hat{r}. \quad (3.3)$$

Este modelo foi gerado a partir da função de distribuição radial do modelo computacional ST4 [88]. Este potencial apresenta as características de possuir duas escalas de interação, comuns aos modelos efetivos para água. As duas escalas de interação são, respectivamente, o ombro repulsivo em $r^* \sim 1$ e um potencial atrativo em $r^* \sim 1.5$.

Este modelo é capaz de gerar uma família de interações para diferentes valores de seus parâmetros $a, b, \sigma, \{h_j, c_j, w_j\}$, $j = 1, \dots, k$ [7]. Estamos interessados em potenciais de duas escalas que sejam capazes de reproduzir propriedades anômalas de líquidos [5, 6, 31] tipo água. Neste sentido os parâmetros são escolhidos como mostra a tabela 3.1. Estes

Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
a	9.056	c_3	4.596	h_1	$0.50h_1^{\text{ref}}$
b	4.004	c_4	5.518	h_2	3.636
ε	0.006	w_1	0.253	h_3	-0.451
σ_f	4.218	w_2	1.767	h_4	0.230
c_1	2.849	w_3	2.363	h_1^{ref}	-1.137
c_2	1.514	w_4	0.614	k	4

Tabela 3.1: Parâmetros do potencial mostrado na equação 3.1 em unidades de Å e kcal/mol.

parâmetros são obtidos a partir da função de distribuição radial oxigênio-oxigênio para o modelos ST4 [88]. O potencial (3.1) corresponde a soma de um potencial tipo Lennard-Jones [89] e uma somatória de k gaussianas centradas em c_j e de altura h_j , como mostrado na figura 3.1²

Este tipo de potencial, também conhecido como caroço atenuado, apresenta uma parte

²A critério de curiosidade, o potencial adimensionalizado toma a forma.

$$U_{sc}^*(r^*) = \frac{U(r)}{\gamma} = \frac{\varepsilon}{\gamma} \left[\left(\frac{\sigma_p}{r_0 r^*} \right)^a - \left(\frac{\sigma_p}{r_0 r^*} \right)^b \right] + \left(\frac{\varepsilon}{\gamma} \right) \sum_{\ell=1}^k \frac{h_\ell}{\varepsilon} \exp \left[- \left(\frac{r_0 \sigma}{\sigma w_\ell} r^* - \frac{c_\ell}{w_\ell} \right)^2 \right]$$

onde $\varepsilon/\gamma = 0.02$ e $\sigma/r_0 = 1.47$

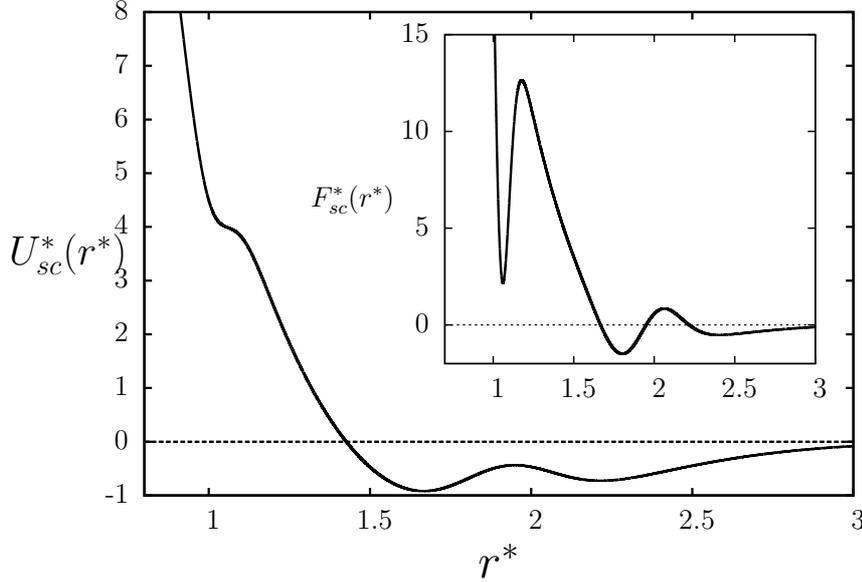


Figura 3.1: No gráfico externo mostramos o potencial representado pela equação (3.1), adimensionalizado através de $U^* = U/\gamma$, e $r^* = \sigma/r_0 = 1.47$. O gráfico interno é mostrado a força, representada pela equação (3.3).

repulsiva seguida de uma região onde $drf(r)/dr > 0$. A dinâmica do sistema é implementada evoluindo-se as equações de movimento oriundas do seguinte hamiltoniano:

$$\mathcal{H}(r_i, p_i; t) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \varepsilon \left[\left(\frac{\sigma_f}{r_{ij}} \right)^a - \left(\frac{\sigma_f}{r_{ij}} \right)^b \right] + \sum_{\ell=1}^k h_\ell \exp \left[- \left(\frac{r_{ij} - c_\ell}{w_\ell} \right)^2 \right] \quad (3.4)$$

onde $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$, e as propriedades dinâmicas e termodinâmicas do modelo são estudadas integrando numericamente as equações de movimento através do algoritmo *velocity-verlet* [90]. As quantidades termodinâmicas, dinâmicas e estruturais são dadas em unidades reduzidas

$$t^* = \frac{t(m/\gamma)^{1/2}}{r_0}, \quad (3.5a)$$

$$T^* = \frac{k_B T}{\gamma}, \quad (3.5b)$$

$$p^* = \frac{p r_0^3}{\gamma}, \quad (3.5c)$$

$$\rho^* = \rho r_0^3, \quad (3.5d)$$

$$D^* = \frac{D m}{\gamma r_0^2}. \quad (3.5e)$$

Obtemos então um sistema com uma fase fluida e uma gasosa separadas por uma

linha de transição de fase de primeira ordem, terminando no ponto crítico líquido-gás (não mostrado aqui). Para baixas temperaturas e altas pressões, o modelo apresenta duas fases líquidas separadas também por uma transição de primeira ordem terminando no ponto crítico líquido-líquido em $T_c^* = 0.48$ e $p_c^* = 1.86$, como pode ser visualizado na figura 3.2. Na figura 3.2 a pressão foi calculada como usual

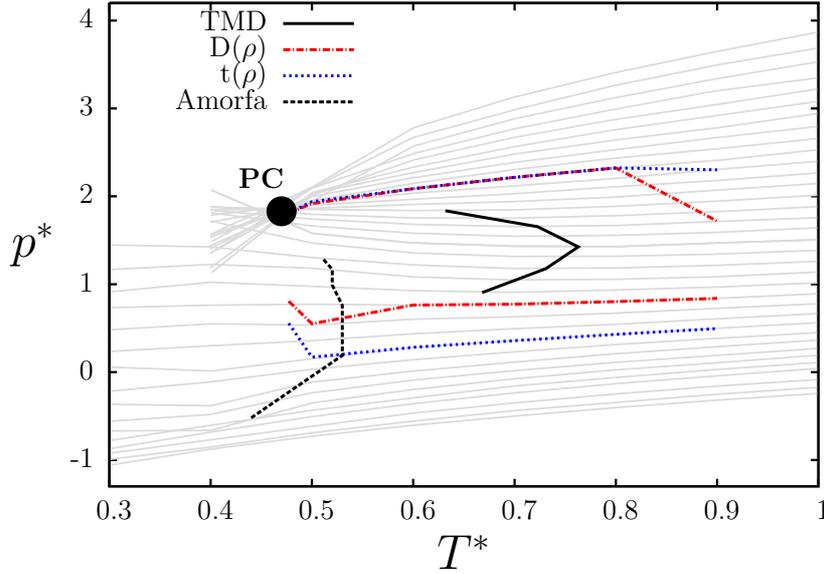


Figura 3.2: Diagrama $p^* \times T^*$ obtido por simulação de dinâmica molecular. As isócoras mostradas são $\rho^* = 0.31, 0.32, \dots, 0.66$. A linha sólida delimita a região de anomalia na densidade, as linhas pontilhadas os extremos na ordem translacional, as linhas traço-ponto os extremos na difusão e a linha tracejada separa a região fluida da região amorfa. PC denota o ponto crítico líquido-líquido (PCLL).

$$pV = Nk_B T - \frac{1}{3} \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{F}(\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{r}_i \right\rangle. \quad (3.6)$$

É comum encontrar na literatura a pressão sendo calculada como integral da função de distribuição radial $g(r)$, contudo, a expressão usada aqui está em total acordo com a literatura (ver apêndice A para detalhes).

3.2 Função de correlação $g(r)$

O diagrama $p^* \times T^*$ do nosso modelo (já bem estudado [7]) é mostrado na figura 3.2. Nele vemos a linha da TMD (linha sólida preta) delimitando a região da anomalia na densidade, como limite inferior e superior as isócoras $\rho^* = 0.43$ e $\rho^* = 0.51$, mostradas como linhas cinza, respectivamente. Os limites da região anômala também se mostram presentes na função de correlação de pares fluido-fluido $g_{ff}(r^*)$, que foi obtida como o

usual

$$g_{ff}(\mathbf{r}) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \delta(\mathbf{r}_{ij}^f - \mathbf{r}) \right\rangle_t, \quad \mathbf{r}_{ij}^f = |\mathbf{r}_i^f - \mathbf{r}_j^f| \quad (3.7)$$

onde $\langle \delta(\dots) \rangle$ denota a integral sobre a distribuição de probabilidades $P(\mathbf{r}^N)$, V é o volume do sistema e N o número de partículas. Explicitamente:

$$g_{ff}(\mathbf{r}) = \frac{V}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \int d\mathbf{r}_1^f d\mathbf{r}_2^f \dots d\mathbf{r}_N^f P_N(\mathbf{r}^{fN}) \delta(\mathbf{r}_{ij}^f - \mathbf{r}). \quad (3.8)$$

Os vetores $\mathbf{r}_i^f(t)$ e $\mathbf{r}_j^f(t)$ denotam a posição da i -ésima e j -ésima partículas do fluido. O vetor \mathbf{r} é tratado como parâmetro nesta expressão, sendo a posição onde $g(\mathbf{r})$ deve ser calculada. Esta função prediz a probabilidade de encontrar quaisquer duas partículas do sistema, separadas por uma distância \mathbf{r} . Para sistemas isotrópicos, como é o caso aqui, $g(\mathbf{r})$ depende somente da distância entre as partículas $r = |\mathbf{r}|$. Integrando então sobre uma camada $V(r, \Delta r)$, e assumindo que Δr é suficientemente pequena, obtemos

$$\int_{V(r, \Delta r)} d\mathbf{r} g_{ff}(\mathbf{r}) \sim 4\pi r^2 \Delta r g_{ff}(r). \quad (3.9)$$

Usando esta informação, substituindo em (3.8) e integrando os dois lados ficamos com

$$g_{ff}(r) \sim \frac{V}{4\pi r^2 \Delta r N^2} \int_{V(r, \Delta r)} d\mathbf{r} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \int d\mathbf{r}_1^f d\mathbf{r}_2^f \dots d\mathbf{r}_N^f P_N(\mathbf{r}^{fN}) \delta(\mathbf{r}_{ij}^f - \mathbf{r}). \quad (3.10)$$

Rearranjando os termos,

$$g_{ff}(r) \sim \frac{V}{4\pi r^2 \Delta r N^2} \int d\mathbf{r}_1^f d\mathbf{r}_2^f \dots d\mathbf{r}_N^f P_N(\mathbf{r}^{fN}) \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \int_{V(r, \Delta r)} d\mathbf{r} \delta(\mathbf{r}_{ij}^f - \mathbf{r}). \quad (3.11)$$

Observamos que a segunda integral se iguala à unidade quando o vetor \mathbf{r}_{ij} está contido no volume $V(r, \Delta r)$ e se anula caso contrário. Ou seja o papel desta integral é contar o número de partículas contidas na casca $V(r, \Delta r)$

$$n_i(r, \Delta r) = \sum_{j=1, j \neq i}^N \int_{V(r, \Delta r)} d\mathbf{r} \delta(\mathbf{r}_{ij}^f - \mathbf{r}). \quad (3.12)$$

Levando este resultado em (3.9) ficamos com

$$g_{ff}(r) \sim \frac{V}{4\pi r^2 \Delta r N^2} \int d\mathbf{r}_1^f d\mathbf{r}_2^f \dots d\mathbf{r}_N^f P_N(\mathbf{r}^{fN}) \sum_{i=1}^N n_i(r, \Delta r) \quad (3.13)$$

onde observamos que a integral acima é a própria definição do valor médio, o que possibilita reescrevermos a equação (3.13) da seguinte forma

$$g_{ff}(r) = \frac{V}{4\pi r^2 \Delta r N^2} \left\langle \sum_{i=1}^N n_i(r, \Delta r) \right\rangle. \quad (3.14)$$

O procedimento numérico usado para o cálculo do valor médio que aparecem em (3.14) é bastante simples. Iniciamos fixando uma dada partícula como sendo a origem de nosso sistema. Então varremos nossa caixa de simulação contando quantas partículas existem dentro de Δr para uma dado r fixo. Uma representação deste procedimento pode ser visualizado na figura 3.3. Realizado o procedimento relatado previamente foi obtida a

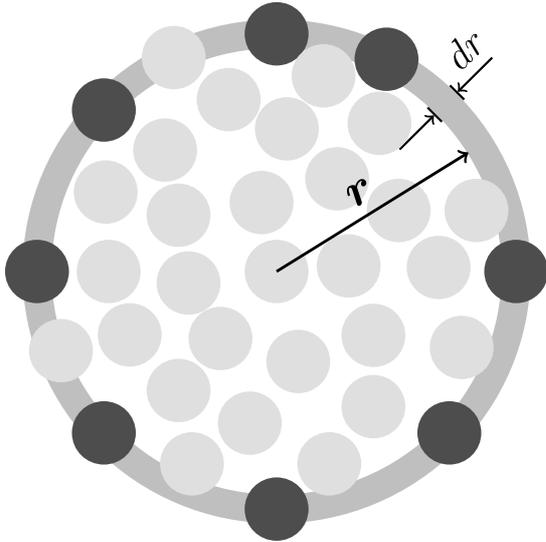


Figura 3.3: Representação do procedimento numérico utilizado para o cálculo da $g(r)$. Inicialmente discretizamos o espaço em i cascas esféricas (anel cinza na figura) de largura dr tal que $r_i = idr$. Feito isso é selecionada uma partícula e então contamos quais as partículas que estão dentro desta casca esférica (partículas cinza escuro na imagem). Fazemos isso para toda a caixa de simulação e para todas as partículas em cada passo de integração, e toda a simulação é tomada a média.

$g_{ff}(r)$ para duas regiões distintas do diagrama de fases, como observado na figura 3.4. Para $\rho^* < 0.4$, conforme ilustrado na figura 3.4, a medida que a densidade aumenta a ocupação na primeira escala aumenta, enquanto que a ocupação da segunda escala diminui. Como resultado a anomalia na densidade está relacionada a este movimento das partículas, da escala atrativa para a escala repulsiva.

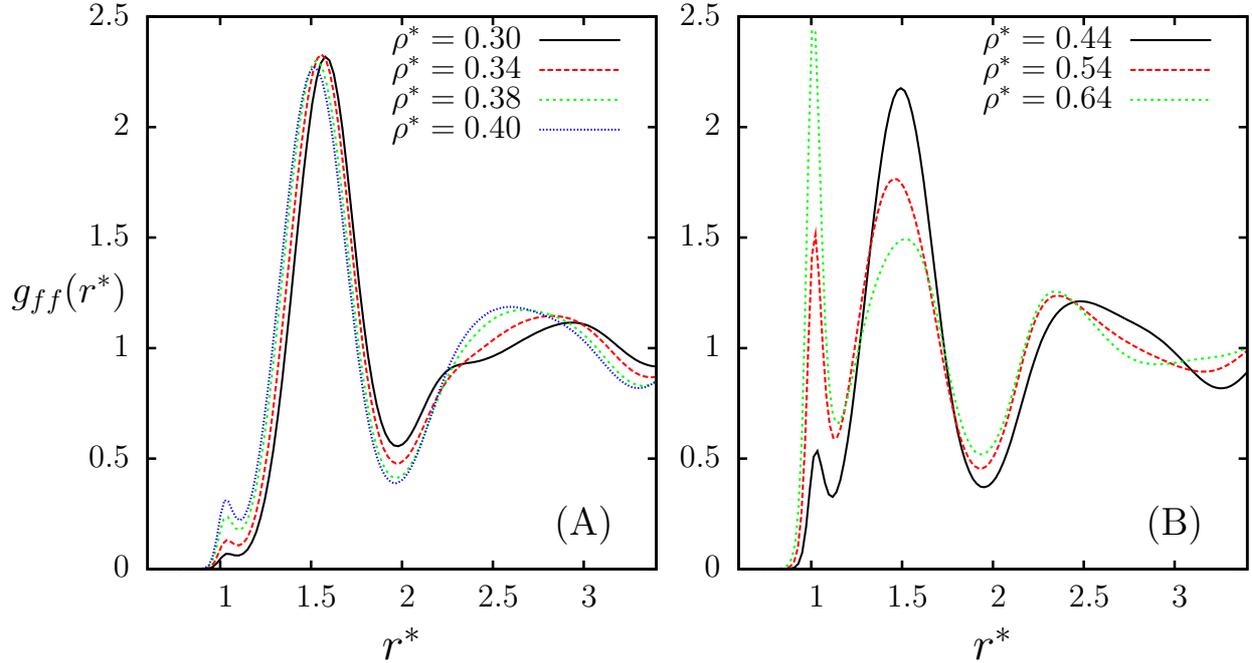


Figura 3.4: Aqui temos as funções de correlação de pares fluido-fluido $g_{ff}(r)$ para diferentes regiões do diagrama de fases. Para o caso (A) a região observada foi $T^* = 0.70$ para as densidades $\rho^* = 0.30, 0.32, 0.34$. Para o caso (B) $T^* = 0.70$ e $\rho^* = 0.44, 0.54, 0.64$.

3.3 Anomalias termodinâmicas

No diagrama de fases 3.2 foi possível observar a linha de TMD, temperatura de máxima densidade, unindo o mínimo nas isócoras e então delimitando o comportamento anômalo. A TMD à pressão constante, coincide com um mínimo nas isócoras, como mostra a relação termodinâmica

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (3.15)$$

A partir desta região, o líquido volta a se comportar como um líquido normal, no que diz respeito à densidade. A fim de caracterizar a região da TMD, foram definidas três grandezas, sendo elas: ponto de menor pressão (p_l), maior temperatura (p_m) e maior pressão (p_h), como mostrado na tabela.

Parâmetros	p_l	p_m	p_h
ρ^*	0.46	0.50	0.54
T^*	0.67	0.76	0.63
p^*	0.90	1.40	1.80

Tabela 3.2: Valores das quantidades características p_l , p_m e p_h na TMD mostrada na figura 3.2

3.4 Anomalias dinâmicas

Com a finalidade de observar anomalias dinâmicas em nosso modelo, estudamos o deslocamento quadrático médio das partículas ao longo de toda a simulação. Isso nos permitiu calcular o coeficiente de difusão, e então, observar a anomalia dinâmica. O coeficiente de difusão foi calculado através da relação de Einstein [91, 92]

$$D = \lim_{t' \rightarrow \infty} \frac{\langle [\mathbf{r}_i^f(t+t') - \mathbf{r}_i^f(t)]^2 \rangle}{6t'} \quad \text{e} \quad D^* = \frac{Dm}{\gamma r_0^2}, \quad (3.16)$$

onde $\mathbf{r}_i^f(t)$ é a posição da i -ésima partícula do fluido no tempo t e os $\langle \dots \rangle$ denotam a média feita sobre diferentes valores de t' . Para líquidos normais a difusão $D^*(\rho)$ diminui com o aumento da densidade para uma dada temperatura, o que não é verdade para nosso modelo. Na figura 3.5 é possível observar uma região onde o coeficiente de difusão aumenta com o aumento da densidade.

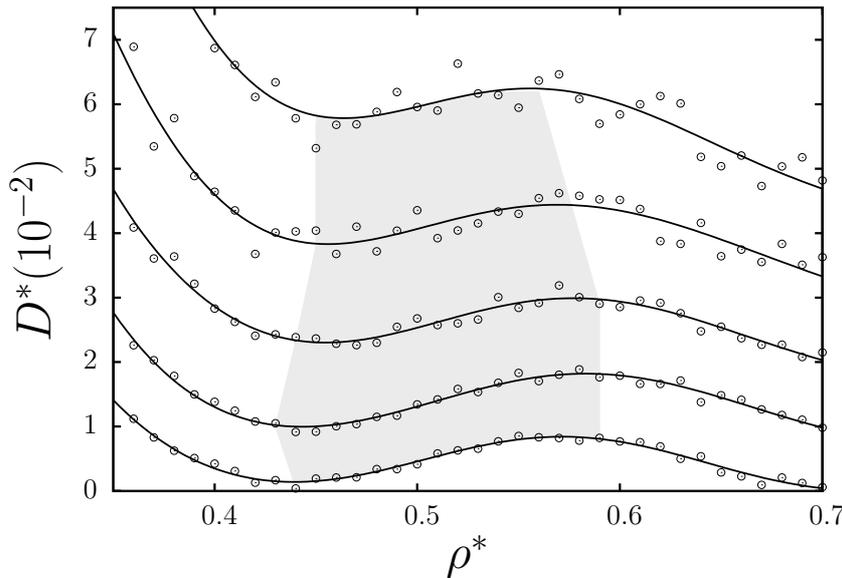


Figura 3.5: Coeficiente de difusão do sistema para diferentes temperaturas. De baixo para cima, $T^* = 0.5, 0.6 \dots 0.9$. A região hachurada delimita os limites do comportamento anômalo. Os círculos são resultados extraídos da simulação DM e as linhas sólidas representam o ajuste de polinômios de décima ordem.

Os pontos de máximos e mínimos de difusão da figura 3.5 são delimitados pela região

hachurada. Um adendo a fim de completeza, se faz necessário neste ponto. É notória a melhor concordância entre os pontos obtidos na simulação e o polinômio ajustado, para menores temperaturas. Este é um comportamento conhecido, uma vez que em maiores temperaturas, as flutuações em r são maiores. Logo, o desacordo entre os pontos simulados e o polinômio fitado ainda legitima nossa solução.

3.5 Anomalias estruturais

Ainda na tentativa de melhor entender as propriedades anômalas em nosso modelo, utilizamos um parâmetro de ordem translacional t [24] definido como

$$t \equiv \int_0^{\xi_c} |g_{ff}(\xi) - 1| d\xi \quad \text{onde} \quad \begin{cases} \xi &= r\rho^{1/3} \\ \xi_c &= r_c\rho^{1/3} \end{cases}, \quad (3.17)$$

onde $g_{ff}(\xi)$ é função de correlação de pares fluido-fluido, calculada na distância média entre as partículas. Este mesmo parâmetro de ordem, mede quão estruturado está o sistema. Para o gás ideal $g_{ff}(\xi) = 1$, logo $t = 0$, o que significa um sistema completamente desordenado, onde não há qualquer tipo de correlação entre as partículas. A medida que t cresce, o sistema vai adquirindo um ordenamento até alcançar a cristalização, atingindo então seu valor máximo. Para um líquido normal, t aumenta sob compressão, o que não é verdade para nosso modelo. Em baixas temperaturas, t apresenta um máximo em $\rho_{\max}(t)$ e um mínimo em $\rho_{\min}(t)$ onde $\rho_{\min}(t) > \rho_{\max}(t)$. Na região entre $\rho_{\min}(t)$ e $\rho_{\max}(t)$ o modelo apresenta um comportamento bastante singular, onde a ordem translacional diminui com o aumento da densidade. A figura 3.6 ilustra este comportamento anômalo do parâmetro de ordem estrutural. Os pontos de máximo e mínimo em t^* são assinaladas na figura 3.6 com uma região hachurada.

Ademais todas as propriedades não-usuais deste modelo, a entropia de excesso s_{ex} (também chamada de s_2) apresenta comportamento anômalo. Esta grandeza, de fundamental importância, mede quanto a entropia do sistema se afasta da entropia do gás do ideal, e é definida por

$$s_{\text{ex}} = s_2 \equiv s - s^{\text{id}}, \quad (3.18)$$

onde s^{id} na equação (3.18) denota a entropia do gás ideal. Tal procedimento requer calcular a contribuição de pares, trincas, quadras de partículas, e assim por diante. Extremamente custoso, e logo inviável até mesmo numericamente, somos forçados a lançar mão de alguma

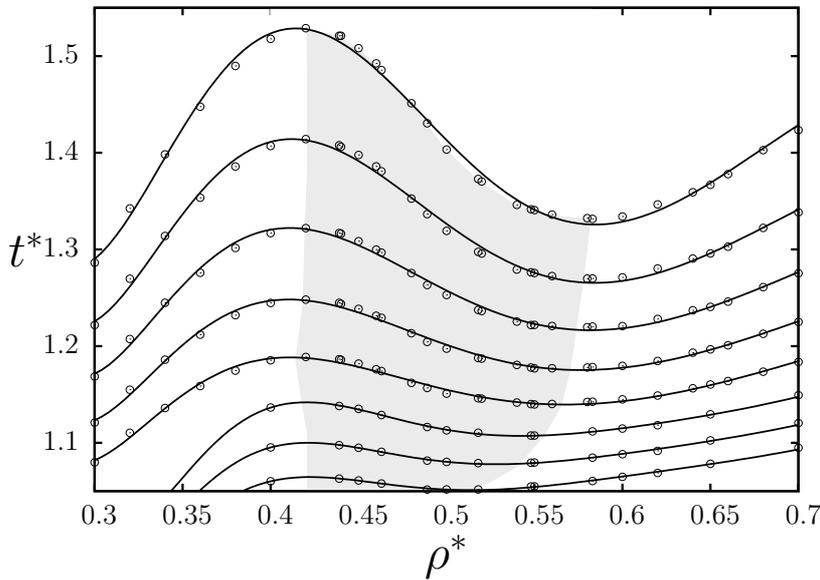


Figura 3.6: Parâmetro de ordem translacional t^* em função da densidade do sistema ρ^* . Os círculos são soluções da equação 3.17 para a $g_{ff}(r)$ obtidas na simulação, de cima para baixo $T^* = 0.60 \dots 1.40$. As linhas sólidas representam isoterms obtidas, ajustando um polinômio de décima ordem aos pontos calculados. A parte hachurada delimita a região da anomalia onde t^* diminui com o aumento da densidade reduzida ρ^* .

aproximação. Ela aparece considerando apenas a contribuição de pares de partículas, visto que este é o termo mais significativo³. Ao fazer isso ficamos com

$$s_2 \sim -2\pi\rho \int_0^\infty [g_{ff}(r) \ln(g_{ff}(r)) - g_{ff}(r) + 1] r^2 dr, \quad (3.19)$$

e seu valor pode ser obtido com relativa facilidade, dependendo apenas da densidade e da função de correlação de pares $g_{ff}(r)$, previamente obtida na simulação. A relação (3.19) tem sua origem na função distribuição de N -corpos e sua demonstração pode ser vista em [94]. Sistemas com maior densidade apresentam menor mobilidade entre partículas e logo menor entropia translacional. Contudo, o modelo estudado não demonstra tal comportamento. Nele observa-se uma região onde a entropia aumenta quando aumentada a densidade.

Em [24] foi mostrado que a condição termodinâmica para a existência de anomalia na densidade é dada por

$$\Sigma_{ex} = \left(\frac{\partial s_2}{\partial \ln \rho} \right)_T > 1. \quad (3.20)$$

Este resultado pode ser facilmente visualizado a partir da relação de mínimo nas isócoras

³Nosso potencial considera interações tomadas aos pares, o que vincula as correlações desta maneira, tornando este o termo mais significativo. A fins de completude em [93] é estudado um potencial com termos de três corpos.

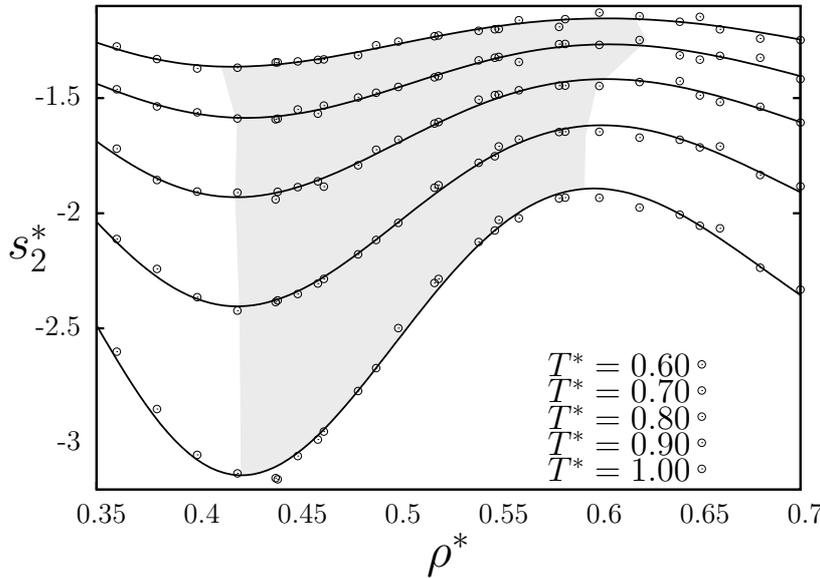


Figura 3.7: Entropia de excesso s_2 versus densidade do sistema. Os círculos são soluções da expressão 3.19 para diferentes temperaturas. De baixo para cima $T^* = 0.60, \dots, 1.00$ onde as linhas sólidas representam um ajuste polinomial de décima ordem. A região hachurada delimita o intervalo onde a entropia de excesso é anômala.

$(\partial \rho / \partial T)_p > 0$, que mediante a manipulações termodinâmicas pode ser reescrita como

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p = \rho^2 \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial s}{\partial \rho} \right)_T > 0, \quad (3.21)$$

o que nos dá, imediatamente, duas condições:

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T > 0 \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial s}{\partial \rho} \right)_T > 0. \quad (3.22)$$

Da segunda derivada na equação (3.22), e da entropia do gás ideal, $s^{\text{id}} = -\ln \rho + c(T)$, ficamos com

$$\left(\frac{\partial s}{\partial \ln \rho} \right)_T = \left(\frac{\partial s_2}{\partial \ln \rho} \right)_T + \left(\frac{\partial s^{\text{id}}}{\partial \ln \rho} \right)_T. \quad (3.23)$$

A segunda derivada é trivial e resulta em -1 , e então

$$\frac{\partial s}{\partial \ln \rho} = \frac{\partial s_2}{\partial \ln \rho} - 1. \quad (3.24)$$

Recuperamos, então, exatamente a mesma relação proposta em [24], observando que, para ter segunda derivada da equação (3.22) satisfeita, é necessário que tenhamos $(\partial s_2 / \partial \ln \rho)_T > 1$.

De posse da expressão 3.19, obtemos o valor de Σ_2 sem maiores dificuldades

$$\Sigma_2 = \left(\frac{\partial s_2}{\partial \ln \rho} \right)_T = s_2 - 2\pi\rho^2 \int_0^\infty \ln g_{ff}(r) \left(\frac{\partial g_{ff}(r)}{\partial \rho} \right) r^2 dr. \quad (3.25)$$

Somando a este critério, em [95] o mesmo procedimento foi realizado para as demais anomalias, resultando em um conjunto de condições para o aparecimento de anomalias. A este conjunto damos o nome de parâmetros de escala de Rosenfeld [95]. Nele são obtidas as seguintes condições:

$$s_2 \longrightarrow \Sigma_2 \geq 0 \quad (3.26a)$$

$$D \longrightarrow \Sigma_2 \geq 0.42 \quad (3.26b)$$

$$\mu \longrightarrow \Sigma_2 \geq 0.83 \quad (3.26c)$$

$$\rho \longrightarrow \Sigma_2 \geq 1.00. \quad (3.26d)$$

Com base nessas condições, somos agora capazes de fixar limites de temperaturas onde se iniciam os comportamentos anômalos em nosso modelo. Um estudo mais detalhado a respeito desta parametrização em nosso modelo por ser encontrado em [85].

3.6 Resumo

Neste capítulo, apresentamos as propriedades, de *bulk* do modelo contínuo que apresenta a água de forma efetiva. Aqui pudemos observar seu diagrama de fase $p^* \times T^*$, onde foi mostrado o PCLL, TMD, os máximos e mínimos na difusão e parâmetro de ordem translacional. O comportamento anômalo foi detectado nas função de correlação de pares fluido-fluido, $g_{ff}(r)$, onde observou-se uma mudança em seu comportamento, quando comparado com o caso de fluidos normais.

No quadro das anomalias dinâmicas, estudamos o comportamento do coeficiente de difusão D^* , a medida que a densidade do sistema era variada. Observou-se uma região onde o coeficiente de difusão aumenta com o aumento da densidade, evidenciando a natureza anômala neste quadro.

Passando então para as anomalias estruturais, utilizamos um parâmetro de ordem translacional, a fim de detectar anomalias na estrutura do líquido. Tal comportamento foi também observado, e em acordo com a anomalia na difusão, também apresenta uma faixa de densidades onde a ordem estrutural diminui com o aumento da densidade.

Demos ainda um passo adiante, e observamos a anomalia na entropia de excesso s_2 . Para alguns valores de densidade, foi possível observar um aumento em s_2 , a medida que a densidade do sistema aumentava, característica de comportamentos anômalos. Por fim, comentamos que é possível mapear as regiões anômalas em nosso modelo a partir da parametrização de Rosenfeld. Os resultados deste capítulo estão no artigo [85]. O programa desenvolvido pelo autor, teve contribuição parcial na composição deste capítulo.

Capítulo 4

COFINAMENTO EM MATRIZ POROSA - MODELO NA REDE

Neste capítulo abordamos o sistema apresentado no capítulo 2, confinado em uma matriz representada por partículas fixas. Inicialmente, comentamos acerca da implementação da matriz de partículas fixas nas simulações de MC. Observamos como a matriz afeta as transições mostradas no caso *bulk* e logo seus pontos críticos. Buscamos o comportamento anômalo da densidade plotando $\rho^* \times T^*$. Olhamos como este meio afeta as ligações de hidrogênio e, então, obtemos o comportamento do calor específico c_V^* para diferentes temperaturas, a fim de obter o limite da fase LBD. Por fim, observamos os efeitos da matriz para desvio quadrático médio $\langle r^2 \rangle$ e logo para a difusão D^* . Este procedimento foi realizado para três quantidades de partículas fixas, $N_P = 100, 300$ e 500 .

Neste capítulo estudamos o comportamento do fluido representado pelo hamiltoniano (2.1) limitado a se mover entre os obstáculos. Esta estrutura que limita a mobilidade do fluido é denominado de matriz porosa, pois, de forma simplificada, representa o fluxo de fluidos em sistemas de poros. A matriz porosa, aqui, é representada por partículas que são inseridas em sítios de fluido e interagem com as partículas do fluido (sítios da rede com $\sigma = 1$), através de um potencial tipo caroço duro. Isto é implementado, impedindo que uma partícula assuma a posição de uma partícula fixa, forçando uma repulsão entre elas. As partículas de fluido são representadas pelo hamiltoniano dado pela equação (2.1). Como os obstáculos são caroço duro nenhum termo representando a interação en-

tre partícula-obstáculo é adicionado ao hamiltoniano do modelo. Uma representação do sistema estudado pode ser observado na figura 4.1.

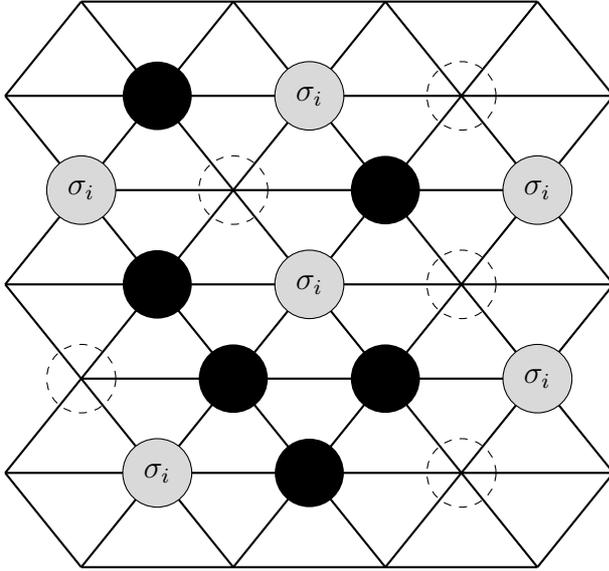


Figura 4.1: Representação da rede triangular onde os círculos cinza representam uma partícula de fluido com $\sigma_i = 1$. Círculos pretos representam obstáculos, e as circunferências pontilhadas representam buracos. Por motivos de clareza não foi representada as variáveis de braço que existem somente para partículas de fluido. Entretanto são como mostra a figura 2.1.

As simulações são realizadas no *ensemble* grande canônico com o algoritmo de Metropolis [84].

4.1 Confinamento com $N_p = 100$

Nesta seção analisamos os resultados para uma matriz porosa com $N_p = 100$ obstáculos colocados de forma aleatória. Primeiramente observamos o efeito dos mesmos nas transições de fase líquido-gás (TFLG) e líquido-líquido (TFLL). Isso foi feito levantando curvas densidade *versus* potencial químico para diferentes temperaturas. O comportamento pode ser observado na figura 4.2. A descontinuidade na densidade na transição gás-líquido de baixa densidade e na transição líquido de baixa densidade, líquido de alta densidade ficou muito reduzida. Observa-se que o sistema não consegue estabilizar o seu valor de densidade do *bulk*. Isso ocorre devido à geometria desta fase, mostrada na figura 2.3. Os poros dispostos aleatoriamente quebram completamente a estrutura hexagonal da fase, frustrando a formação de uma estrutura hexagonal perfeita.

Para baixas temperaturas, a transição de fase líquido-gás ocorre para potenciais químicos ligeiramente maiores, e o ponto crítico LG é arrastado para menores temperaturas $T_C^{(LG)} = 0.51$, quando comparado com o caso sem obstáculos ilustrado na figura 2.4 do capítulo anterior. Observamos na figura 4.2 que em baixas temperaturas o salto no parâmetro

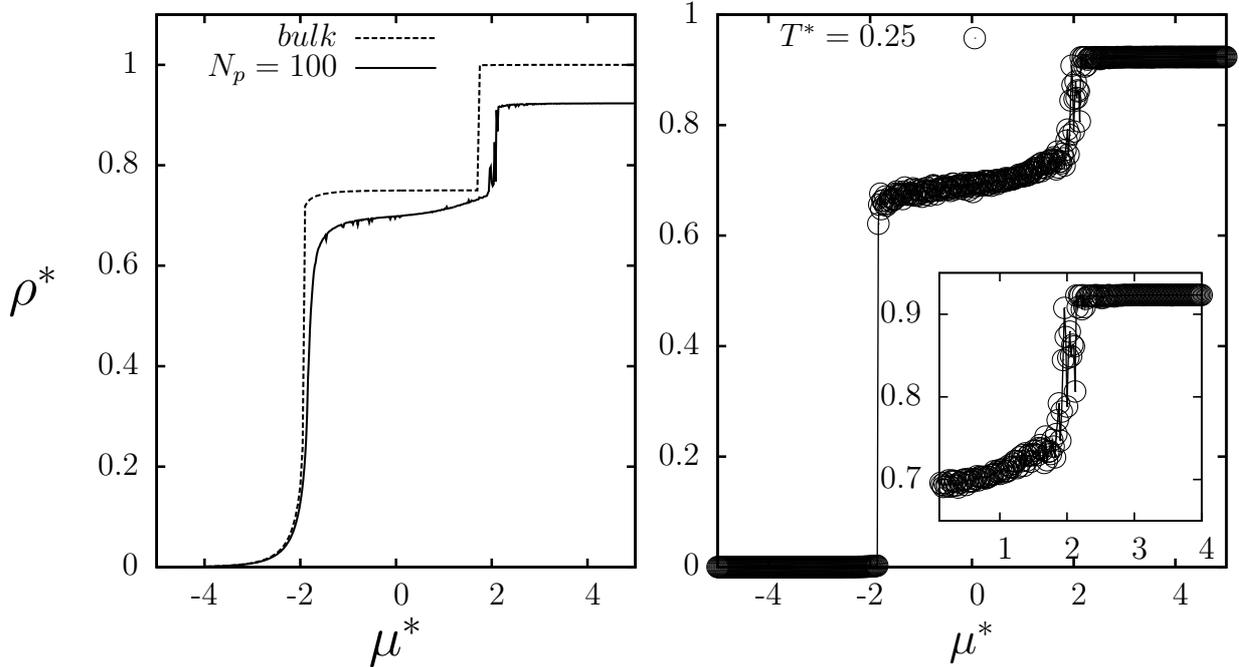


Figura 4.2: A esquerda temos uma comparação das transições de fase de primeira ordem no modelo *bulk* e com a matriz porosa, para $T^* = 0.50$. A direita temos o comportamento de $\rho \times \mu^*$ a baixa temperatura, e o gráfico interno representa uma ampliação da transição LL.

de ordem é mais significativo, (imagem da direita) enfraquecendo-se e desaparecendo na temperatura crítica.

Para esta densidade de matriz porosa, ainda observamos a transição de fase líquido-líquido, que igualmente a transição de fase líquido-gás também tem seu ponto crítico a menores temperaturas, $T_C^{(LL)} = 0.57$, quando comparado com a figura o caso sem obstáculos ilustrado na figura 2.5. Observa-se, na figura 4.2, que as duas transições ocorrem para potenciais químicos ligeiramente mais altos. O mesmo comportamento foi observado em [70] para um modelo contínuo.

Para valores de potencial químico elevados, observamos uma fase de líquido de alta densidade caracterizada por densidades menores que no bulk $\rho_{LAD}^{(100)} < \rho_{LAD}^{(bulk)}$. Tal comportamento é resultado de efeitos de volume excluído impostos pelos poros. Como comentado anteriormente, os obstáculos são fixos e não podem ser movidos, nem removidos ao longo de toda a simulação.

A influência do meio poroso também afeta a anomalia na densidade deste modelo. A anomalia na densidade ocorre, pois o sistema forma aglomerados mais compactos, e a presença das partículas fixas diminui o número de sítios disponíveis para o sistema e torna

os dois tipos de aglomerados frustrados abrangendo a distribuição. Consequentemente, em $T^* = 0.50$ na figura 4.3 há um espectro maior de densidades para a fase LBD, quando comparado com o caso *bulk* (ver figura 2.6).

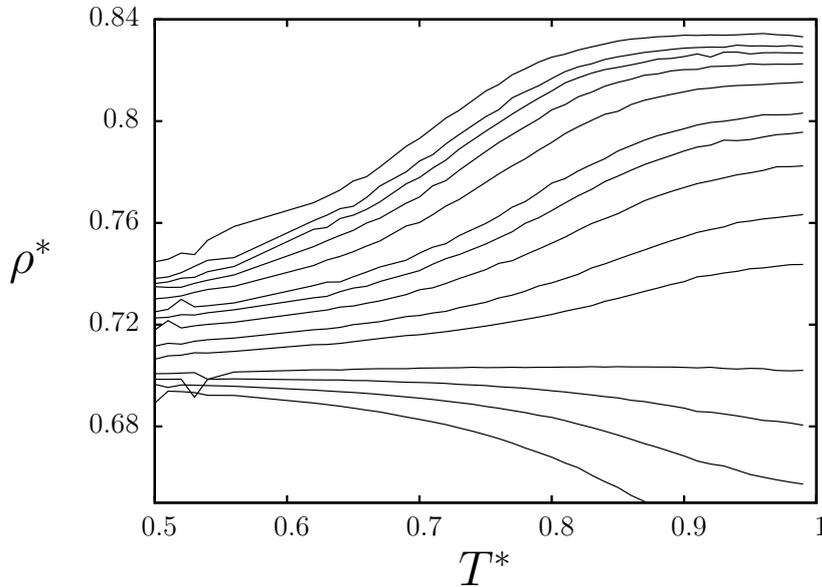


Figura 4.3: Densidade reduzida ρ^* em função da temperatura T^* para diferentes potenciais químicos. De baixo para cima temos $\mu^* = 0.50, -0.24, 0, 0.24, 0.76, 1, 1.24, 1.4, 1.5, 1.67, 1.76, 1.82, 1.86, 1.91$.

Um segundo aspecto relevante acerca da manifestação da anomalia neste caso, diz respeito as faixas de temperaturas em que ela se faz presente. Vemos que para o caso confinado, a anomalia na densidade ocorre em temperaturas $T^* \sim 1.1$. No caso sob confinamento o mesmo ocorre para temperaturas em torno de $T^* = 0.90$ para altos potenciais químicos.

A colocação das partículas fixas no sistema também acaba por frustrar as ligações de hidrogênio. Os sítios da rede não conseguem manter o mesmo número de ligações médias como faziam no caso *bulk*. O que se vê, é um sistema com número médio de ligações reduzido. A partir de um potencial químico pequeno, obtém-se a fase de gás com zero ligações médias por sítio. Para potenciais químicos intermediários, o número de ligações atinge um valor menor que no caso *bulk*. Este comportamento pode ser observado na figura 4.4.

Observamos aqui a correlação entre, número de ligações de hidrogênio e a manifestação da anomalia na densidade, já observado em [96]. A quebra de ligações limita o comportamento anômalo a uma faixa de potenciais químicos menores no diagrama de fases, como mostrado na figura 4.3. Vemos que o sistema não consegue fixar o mesmo número de ligações do caso *bulk*, em ambas fases líquidas. Na fase de líquido de baixa densidade ficamos com $\langle N_{LH} \rangle \sim 1.33$ ao passo que na fase de líquido de alta densidade $\langle N_{LH} \rangle \sim 1.75$.

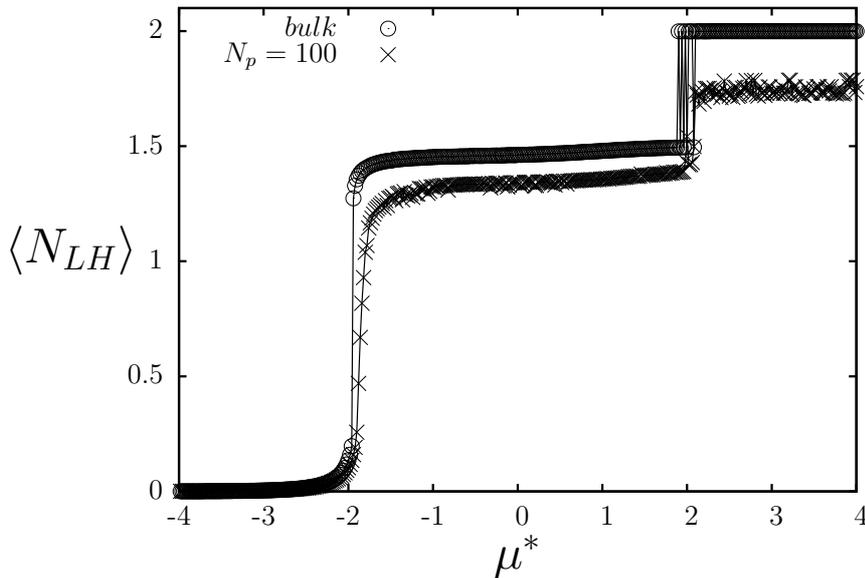


Figura 4.4: Número médio de ligações por sítio $\langle N_{LH} \rangle$ em função do potencial químico reduzido μ^* a $T^* = 0.45$. Os círculos representam dados de simulação para *bulk* e as cruzes \times no sistema confinado. As linhas são guias para olhos.

Assim como no caso *bulk*, calculamos o calor específico a volume constante c_V^* , com a finalidade de obter os limites da fase de líquido de baixa densidade. Vimos que os picos nesta grandeza delimitam o final da fase de líquido de baixa densidade. Na figura 4.5 podemos observar seu comportamento. No caso confinado, para potenciais químicos baixos, os picos se situam próximos do ponto crítico líquido-gás refletindo a movimentação da linha- λ para menores temperaturas, resultando no seu encolhimento em relação *bulk*. Nos gráficos internos mostramos o salto em c_V^* ao cruzar a linha de primeira ordem líquido-gás.

As correlações entre ligações de hidrogênio e anomalia na densidade se estendem ainda mais. É sabido [30, 83] que a quebra das ligações de hidrogênio, até mesmo em sistemas mais densos, gera maior mobilidade no sistema. Com isso estamos frente ao dilema: Com mais obstáculos, e logo, menor número de ligações, o sistema adquire maior mobilidade, e difunde mais? Ou por termos obstáculos no sistema, logo efeitos de volume excluído, as partículas difundem menos? Frente a esta conjectura, e a necessidade de saber o que influencia mais a difusão em nosso sistema, estudamos o comportamento do desvio médio quadrático e então, sua difusão em função da temperatura. Este pode ser observado na figura 4.6 em comparação com o caso *bulk*.

Vemos aqui que embora a colocação de partículas fixas quebre as ligações de hidrogênio, os efeitos de volume excluído gerado por eles são ainda maiores, fazendo com que o coeficiente de difusão do sistema se reduza de $D_{(bulk)}^* = 0.23$ para $D_{(100)}^* = 0.20$. Construímos o diagrama, $\mu^* \times T^*$, como pode ser observado na figura 4.7. Vemos que a fase fluida

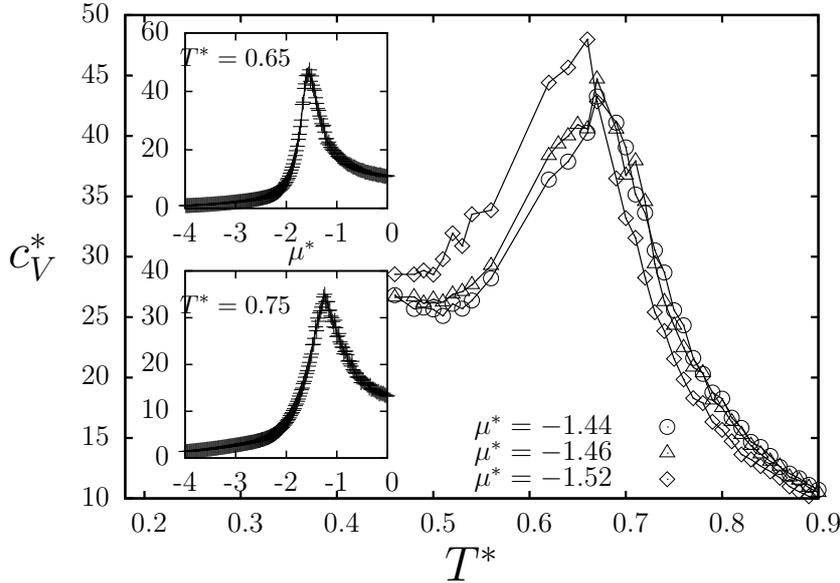


Figura 4.5: No gráfico externo temos o calor específico c_V a volume constante em função da temperatura T^* para diferentes potenciais químicos. Nos gráficos internos é plotado o mesmo calor específico em função do potencial químico, no momento da transição LG, para uma temperatura fixa. Os pontos são obtidos da simulação e as linhas são guias para os olhos.

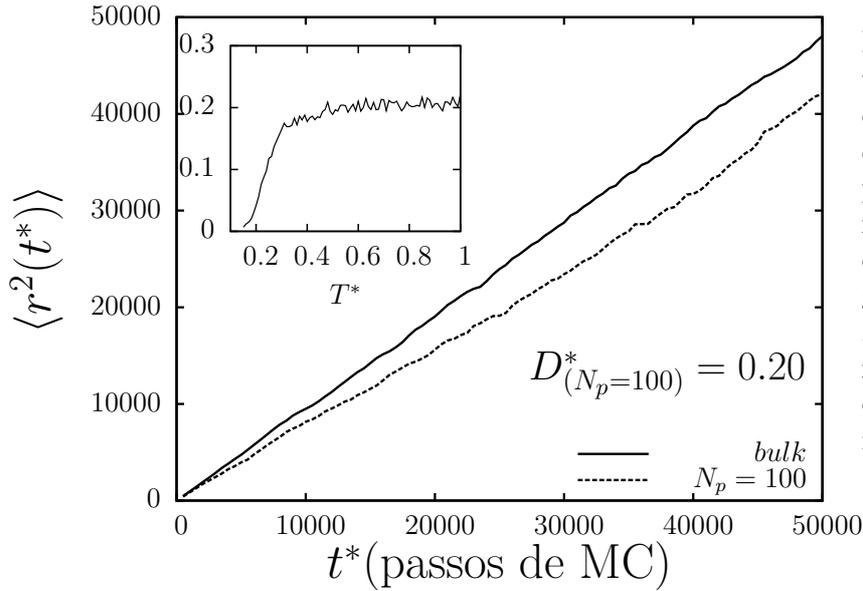


Figura 4.6: No gráfico externo plotamos o desvio quadrático médio $\langle r^2 \rangle$ em função dos passos de Monte Carlo, para um potencial químico fixo, $\mu = -1.8$ (neste potencial químico, já temos 1.5 ligações médias por sítio) para $N_p = 100$ e *bulk*. No gráfico interno plotamos o coeficiente de difusão D^* para diferentes temperaturas.

(desordenada) domina uma parte bastante grande do diagrama de fases. Isto em virtude do encolhimento da linha- λ e da movimentação dos pontos críticos. Vimos que ambos se movem para menores temperaturas, e que as as transições ficam ligeiramente arrastadas para maiores potenciais químicos. O diagrama de fases ilustra as fases de gás, líquido de baixa densidade e líquido de alta densidade. Mostra igualmente a transição de 1^a ordem entra gás-LBD e LBD-LAD estas linhas de coexistência de baixas temperaturas terminam respectivamente em um ponto PCLG e PCLL. Estes dois pontos estão interligados por uma

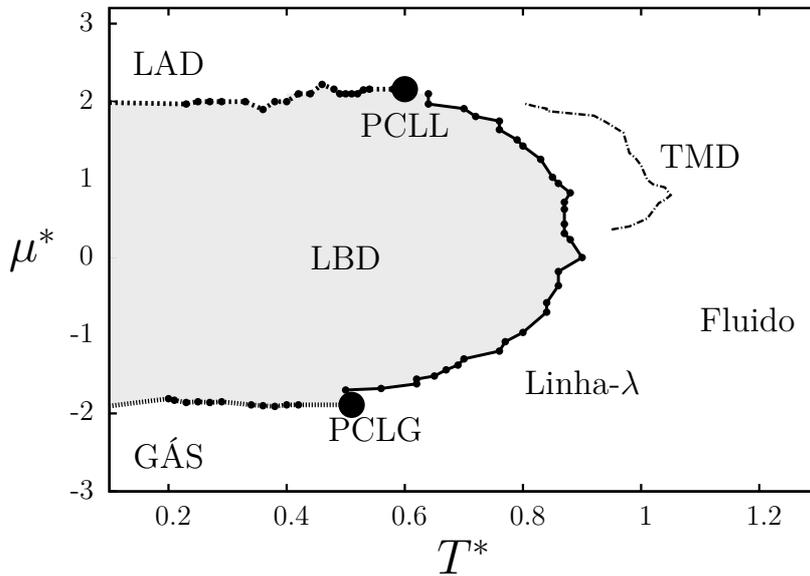


Figura 4.7: Diagrama de fases $\mu^* \times T^*$. PCLL representa o ponto crítico líquido-líquido, PCLG representa o ponto crítico líquido-gás. A TMD representa a temperatura de máxima densidade obtida a partir da figura 4.3. LAD e LBD representam líquido de alta e baixa densidade respectivamente.

linha crítica para temperaturas mais elevadas. Para temperaturas mais elevadas aparece a TMD representada por uma linha ponto-tracejada.

Uma observação importante a se fazer, é que com a rede de $V = L^2 = 35 \times 35$ sítios. As 100 partículas fixas colocados no sistema, representam menos de 10% do seu volume. O que faz com que muito das características de *bulk* ainda sejam preservadas.

4.2 Confinamento com $N_p = 300$

Nesta seção damos início ao estudo das propriedades do sistema com uma matriz porosa de $N_p = 300$ partículas fixas. Inicialmente vemos o diagrama $\rho^* \times \mu^*$ destacando as transições de fase como na seção anterior. Neste caso vemos que a TFLL fica bastante reduzida aparecendo somente para temperaturas muito baixas, e provocando um salto bastante sutil na densidade, como pode ser visto na figura 4.8. O enfraquecimento da TFLL já sugere a movimentação deste ponto crítico para menores temperaturas.

Novamente a fase LBD é bastante afetada pela presença de uma matriz de partículas fixas, não conseguindo fixar um valor de densidades característico, como no caso *bulk*. Na figura 4.8 ainda é possível observar que TFLG começa a ocorrer em potenciais químicos ligeiramente maiores, assim como no caso anterior, porém menos pronunciada.

Em função dos efeitos de volume excluído imposto pelos poros, neste caso maior que no anterior, a densidade da fase de LAD é caracterizada por valores ainda menores que o caso anterior, sendo $\rho_{\text{LAD}}^{(300)} < \rho_{\text{LAD}}^{(100)} < \rho_{\text{LAD}}^{(\text{bulk})}$. Nesta densidade de número de obstáculos, ainda

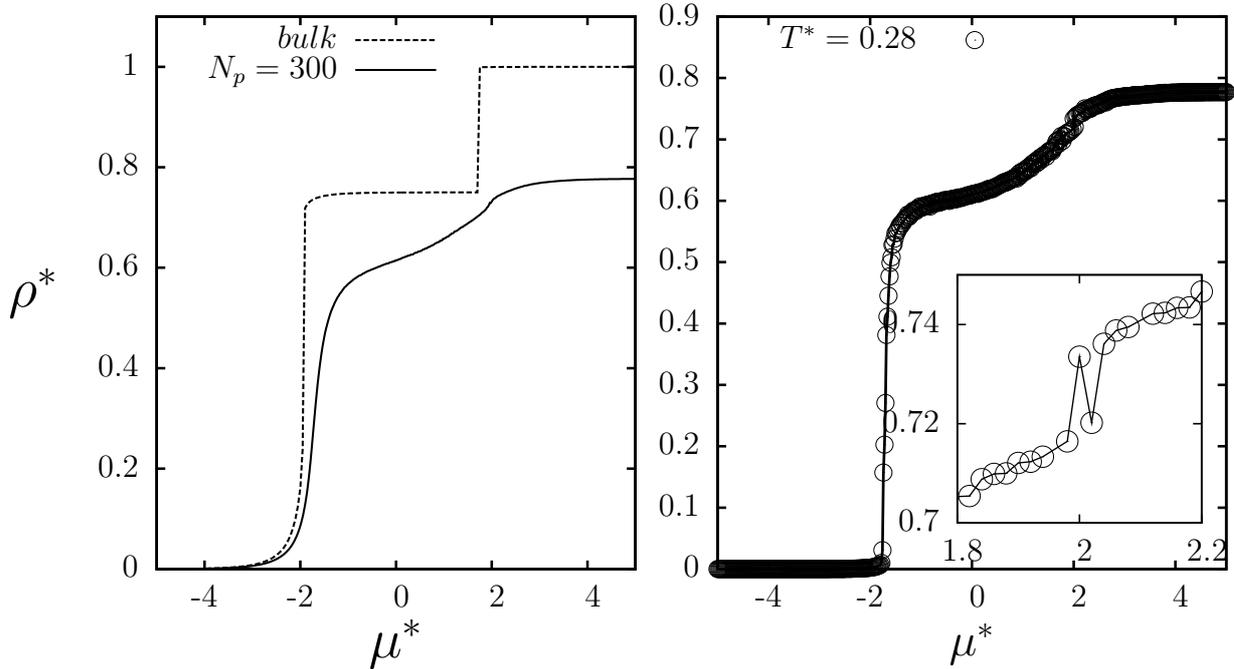


Figura 4.8: Transições de fase de primeira ordem no sistema com $N_P = 300$ e *bulk*. No gráfico da esquerda observamos as duas transições de fase, sendo a segunda a TFL. No gráfico da direita temos também $\rho^* \times \mu^*$ para temperaturas mais baixas, destacando as transições de fase. No gráfico interno, uma ampliação da TFL.

foi possível observar anomalia na densidade. Diferentemente do caso *bulk*, os máximos na densidade, assim como no caso $N_P = 100$, são mais tênues e compreendem regiões menores no plano $\mu^* \times T^*$. Observa-se também, que os mesmos máximos ocorrem a temperaturas menores. Um aspecto importante de se observar aqui é que devido a não estabilidade da fase LDB em valor característico de densidade, as curvas a potencial químico constante partem de diferentes valores de ρ^* ¹. Para o número de ligações $\langle N_{LH} \rangle$ um comportamento similar ao caso $N_P = 100$ é observado aqui. Vemos que o sistema na presença dos obstáculos, agora em maior número, adquire um número médio de ligações bastante reduzido. Ainda observa-se as transições gás-líquido e líquido-líquido no número de ligações, para baixas temperaturas.

Assim como no caso anterior, o calor específico a volume constante, c_V^* foi calculado na tentativa de se obter o limite da fase LDB. Entretanto, somente obtivemos resultados satisfatórios para potenciais químicos muito baixos. Para potenciais químicos $\mu^* \sim -1.7$, o calor específico começa a apresentar dois picos próximos, indicando uma possível segunda

¹No *bulk* todas as linhas partem de $\rho = 0.75$, que a densidade da fase LDB

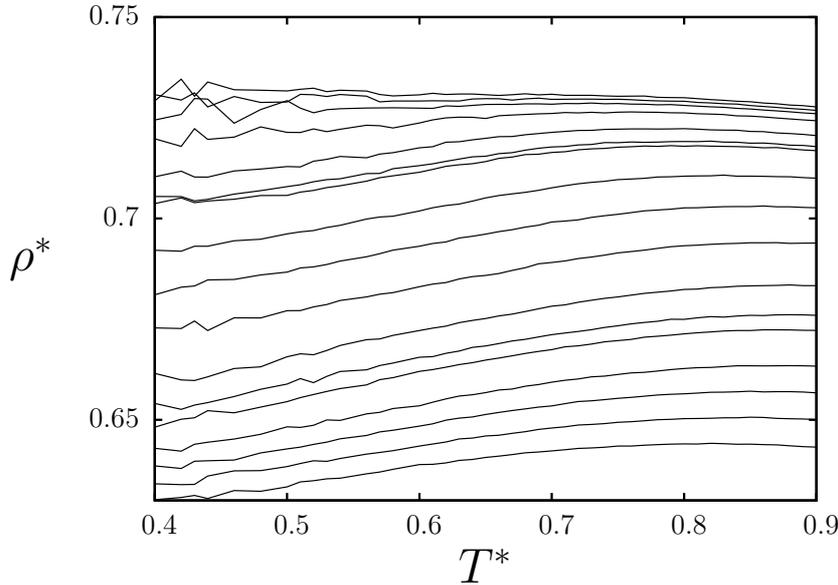


Figura 4.9: Dependência da densidade ρ^* em função da densidade para diferentes potenciais químicos. De baixo para cima temos $\mu^* = 0.6, 0.62, 0.72, 0.82, 0.96, 1.01, 1.13, 1.47, 1.61, 1.75, 1.77, 1.83, 1.91, 1.95, 1.97, 1.99$

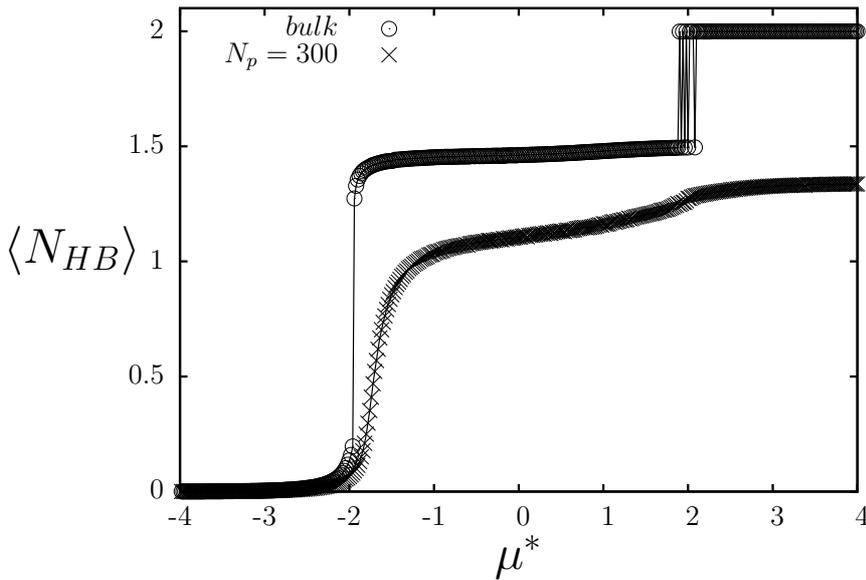


Figura 4.10: Número médio de ligações por sítio da rede a $T^* = 0.45$. Os círculos são pontos obtidos da simulação para o caso confinado as curvas são para o bulk. As linhas servem como guia para os olhos.

linha crítica, vinda da fase fluida a altos potenciais químicos [83]. Isto pode ser visualizado na figura 4.11 (direita).

Para potenciais químicos menores que $\mu^* = -1.72$, ainda conseguimos obter o pico no calor específico de maneira satisfatória. Quando atingimos $\mu^* = -1.72$ observamos a formação de uma segundo pico indicando a presença desta “possível” segunda linha. Em [83] é encontrada a referida linha crítica para este modelo, separando as fases LAD e fluida.

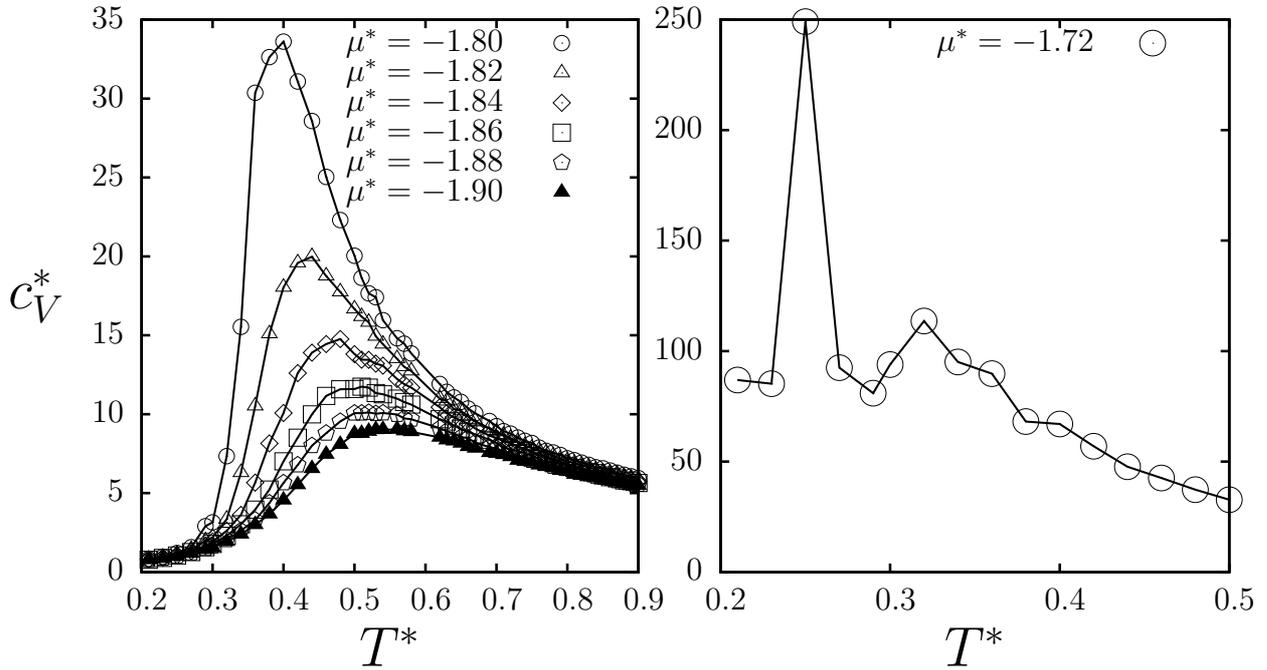


Figura 4.11: Calor específico a volume constante para diferentes potenciais químicos. No gráfico da direita observamos o comportamento de c_V^* ao cruzar uma linha crítica. No gráfico da esquerda, vemos o aparecimento de dois picos em c_V .

Sendo assim, para esta configuração de número elevado de obstáculos não é possível, pelo menos por agora, levantar a linha- λ e obter o limite da fase LDB.

Para finalizar nossa análise nesta densidade de partícula fixa, observamos o comportamento do coeficiente de difusão D^* para diferentes temperaturas. Em acordo com a seção anterior o coeficiente de difusão se reduz ainda mais em relação ao *bulk*, atingindo o valor em $D^* = 0.12$ para diferentes temperaturas, como pode ser visualizado na figura 4.12.

Como conclusão para esta densidade de matriz porosa, vale frisar que os efeitos de volume excluído aumentam, afetando ainda mais a fase LBD, logo os máximos na densidade e o coeficiente de difusão.

4.3 Confinamento com $N_p = 500$

Aqui abordamos o sistema confinado em uma matriz porosa de $N_p = 500$. O plano $\rho^* \times \mu^*$ pode ser visualizado na imagem 4.13 onde observamos que a TFLG ainda permanece no modelo, porém para potenciais químicos mais elevados. Já a transição líquido-líquido desaparece como consequência da destruição da fase LDB, e o que se observa, é uma

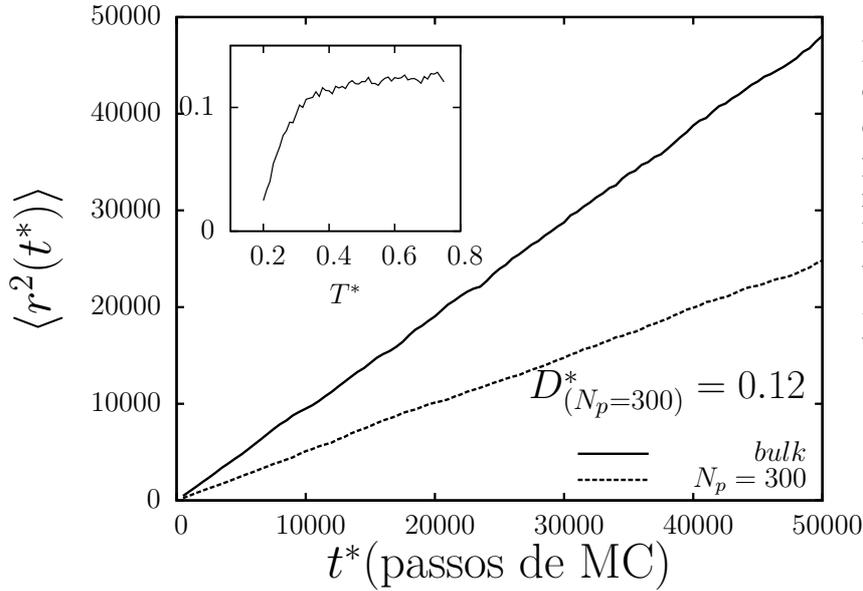


Figura 4.12: Desvio quadrático médio $\langle r^2 \rangle$ em função dos passos de Monte Carlo para um potencial químico fixo, para $N_p = 300$ e *bulk*. No gráfico interno é mostrado o coeficiente de difusão D^* para diferentes temperaturas.

transição contínua da fase gás para a fase LAD.

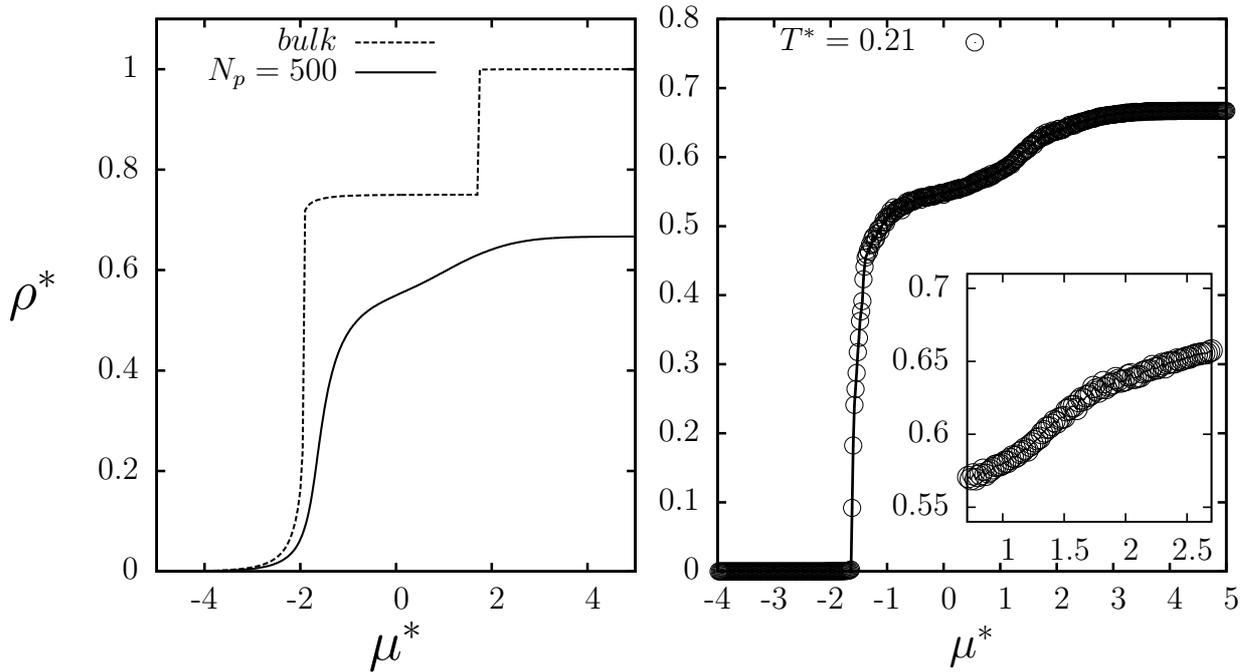


Figura 4.13: Na gráfico da esquerda é mostrado a dependência da densidade reduzida ρ^* com o potencial químico μ^* , para $T^* = 0.50$, no caso *bulk* e no caso confinado. No gráfico da esquerda (externo) observamos o mesmo comportamento para baixas temperaturas. No interno observamos um *zoom* de região onde deveria haver a TFL.

Como consequência da completa destruição da fase LBD, o PCLL desaparece ao passo

que PCLG é arrastado para temperaturas ainda menores. A destruição da fase LBD já aponta um desaparecimento da anomalia na densidade destacada no plano $\rho^* \times T^*$, na figura 4.14.

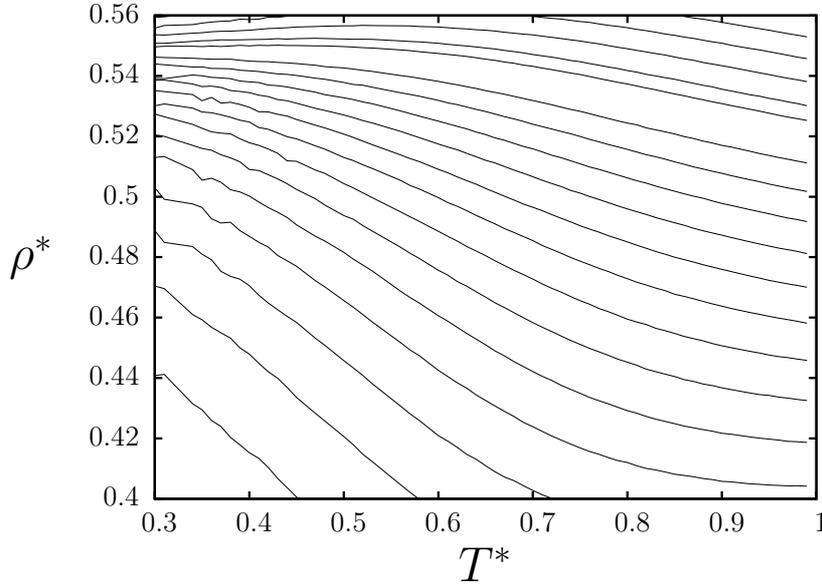


Figura 4.14: Dependência da densidade ρ^* com o aumento da temperatura reduzida T^* para diferentes potenciais químicos. Aqui foram usados $\mu^* = -1.06, -1.16, \dots, 1.86$.

Na figura 4.14 observamos novamente a dependência da densidade com a temperatura do sistema a potenciais químicos constantes. Diferentemente dos demais casos, a anomalia na densidade é completamente destruída. Para nenhuma das linhas é observado qualquer aumento em ρ^* . Novamente observamos que a destruição da fase LBD faz com que as linhas a μ^* constante existam para um grande intervalo de densidades, ao passo que no caso *bulk* as linhas que apresentam anomalia partem de $\rho^* = 0.75$, sendo esta, a densidade característica da fase LBD em *bulk*.

Dando prosseguimento a nossa análise, observamos o número de ligações de hidrogênio $\langle N_{LH} \rangle$ por sítio. Aqui, em concordância com $N_p = 300$, vemos que o sistema assume valores ainda menores para $\langle N_{LH} \rangle$ para ambas fases líquidas. Para a temperatura de $T^* = 0.50$ o número de ligações de hidrogênio aumenta continuamente até $\langle N_{LH} \rangle \sim 1$. Nesta fase, de líquido de alta densidade, por efeitos de volume excluído, observamos tanto a densidade $\rho_{LAD}^{(500)}$ (ver figura 4.13) como o número de ligações $\langle N_{LH} \rangle_{LAD}^{(500)}$ (ver figura 4.15) consideravelmente menor que no caso *bulk*. Com a destruição da fase LBD, não faz sentido a análise de picos no calor específico, para esta densidade de matriz porosa. Por fim o desvio quadrático médio é mostrado na figura 4.16. Nele observamos um comportamento consistente com os demais casos. Observa-se que o coeficiente de difusão se reduz ainda mais para este caso.

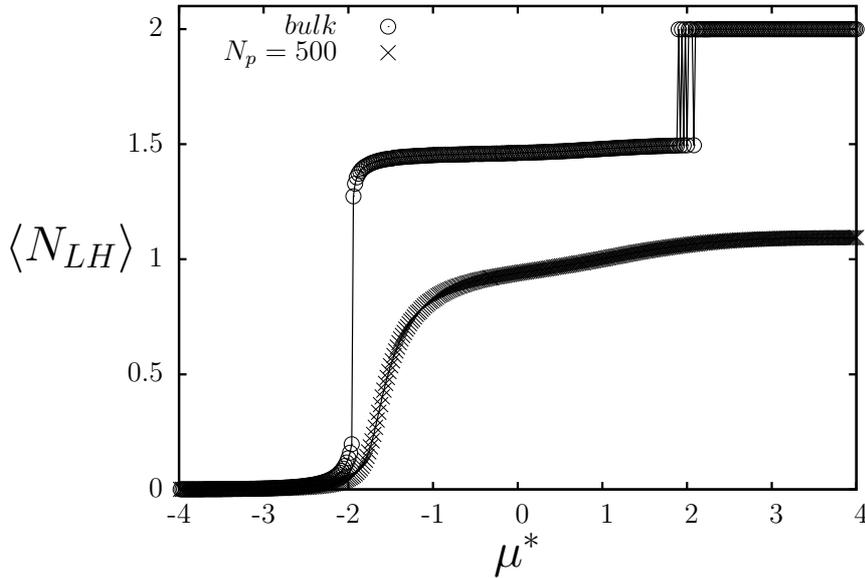


Figura 4.15: Número de ligações por sítio, para o caso *bulk* e para o caso confinado na matriz $N_p = 500$ a $T^* = 0.45$. Os pontos são dados obtidos da simulação e a linha serve como guia para olhos.

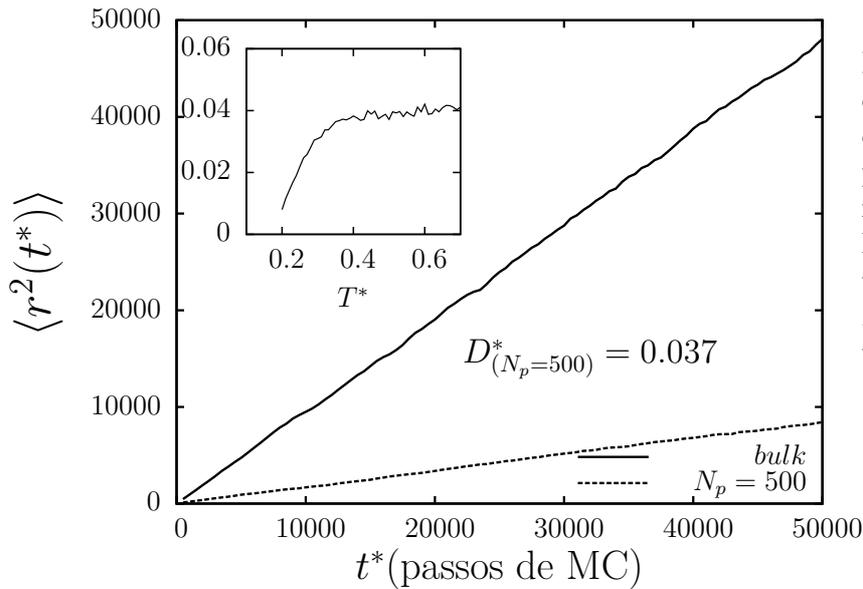


Figura 4.16: Desvio quadrático médio $\langle r^2 \rangle$ em função dos passos de Monte Carlo para um potencial químico fixo, para $N_p = 500$ e *bulk*. No gráfico interno é mostrado o coeficiente de difusão D^* para diferentes temperaturas.

O comportamento do coeficiente de difusão D^* com a temperatura, também para baixo potencial químico, é também mostrado na figura 4.16. Seu comportamento é semelhante aos casos posteriores, onde o valor do coeficiente flutua em torno de seu valor médio para todas as temperaturas maiores que $T^* = 0.4$

4.4 Resumo

Nesta capítulo analisamos o efeito de incluir obstáculos em um líquido representado por uma gás de rede. Inicialmente vamos considerar o movimento dos pontos críticos no plano $\mu^* \times T^*$. Vemos que embora ambas as linhas de coexistência líquido-gás e líquido-líquido são afetadas pela colocação de obstáculos, esta última, mais influenciada. Na figura 4.17 vemos que na transição de fase líquido-gás, todos os pontos críticos são deslocados para temperaturas menores e maiores potenciais químicos. As transições de fase líquido-líquido

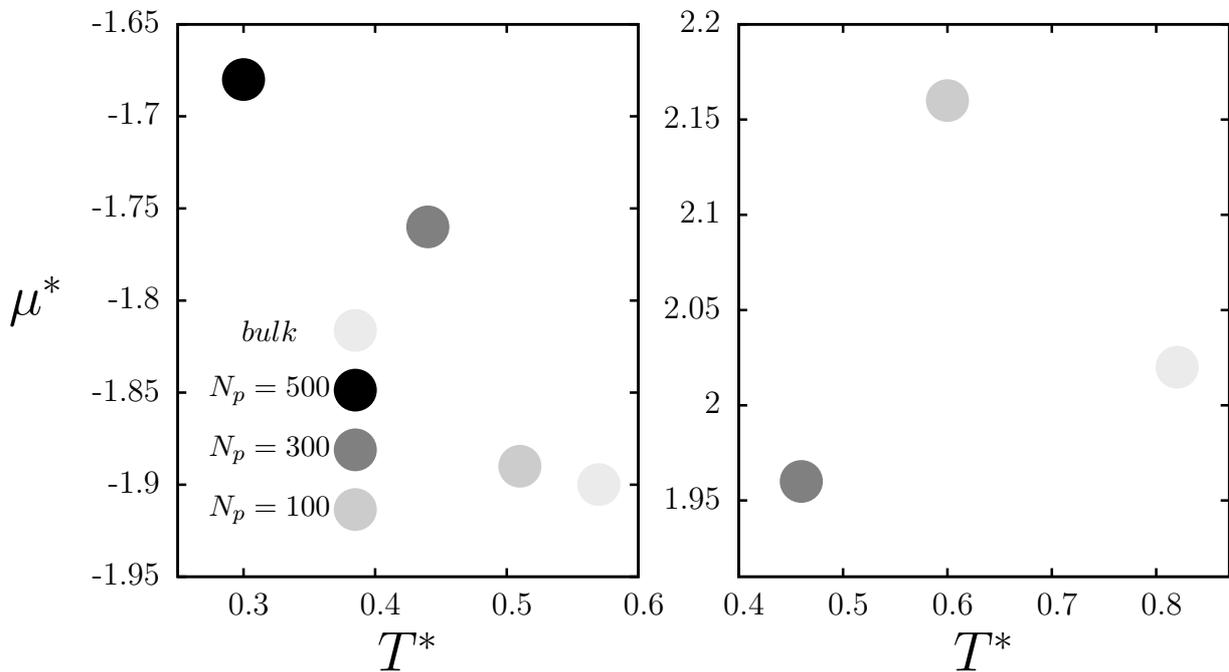


Figura 4.17: Na figura da esquerda apresentamos a dinâmica dos PCLG para todos os casos estudados. A direita os PCLL para os casos *bulk*, $N_p = 100, 300$.

tem seu ponto crítico deslocado para menores temperaturas, e menores potenciais químicos. Vale ressaltar que esta “aproximação” dos pontos críticos é consistente com a aniquilação da fase LDB. Este resultado é igualmente obtido em um modelo contínuo para reproduzir as anomalias da água [69].

Vemos também que o sistema apresenta anomalia na densidade para os casos *bulk*, 100 e 300 partículas fixas. Com isso foi possível encontrar a linha de máxima densidade para todos os três casos. Para o caso de 500 partículas fixas nem as transições entre líquidos, nem as anomalias aparecem. Na figura nota-se que com o aumento do número de partículas fixas, a TMD é deslocada para regiões de menores temperaturas, e seu domínio

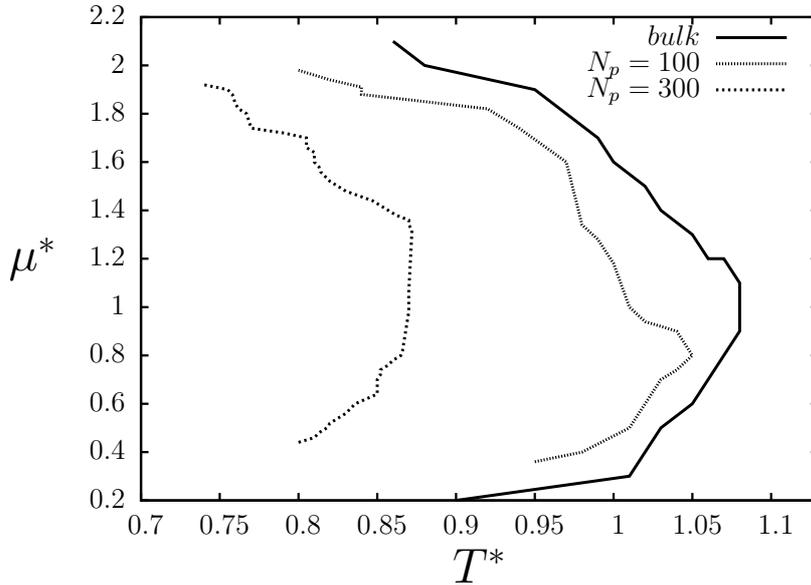


Figura 4.18: Aqui comparamos a região de domínio da TMD, para o *bulk*, 100 e 300 poros. O caso $N_p = 500$ não apresenta anomalia na densidade, logo não tem TMD.

de potenciais químicos, também fica reduzido. Tal resultado concorda com o observado para outros modelos [71].

Outro resultado importante é que a presença de partículas fixas acarreta numa destruição da ligação de hidrogênio no sistema, alterando, portanto, a mobilidade das moléculas para baixos potenciais químicos, conforme pode ser visto na figura 4.19 para as três densidades de partículas fixas.

A medida que aumentamos o número de obstáculos no sistema, $\langle r^2 \rangle$ vai diminuindo e logo seu coeficiente de difusão. Observamos que a matriz de 100 poros não afeta drasticamente essa propriedade, entretanto, para 300 e 500 poros seu valor se reduz consideravelmente.

Vemos ainda na figura 4.19 que para baixas temperaturas, onde o sistema apresenta uma dinâmica lenta, o coeficiente D^* é irrisório, porém quando aumentada a temperatura, temos um aumento considerável até um valor médio (estacionário), que se mantém para diferentes temperaturas. Este comportamento foi observado para todas as concentrações de partículas fixas. Os resultados desta capítulo compõe parte da contribuição original da dissertação.

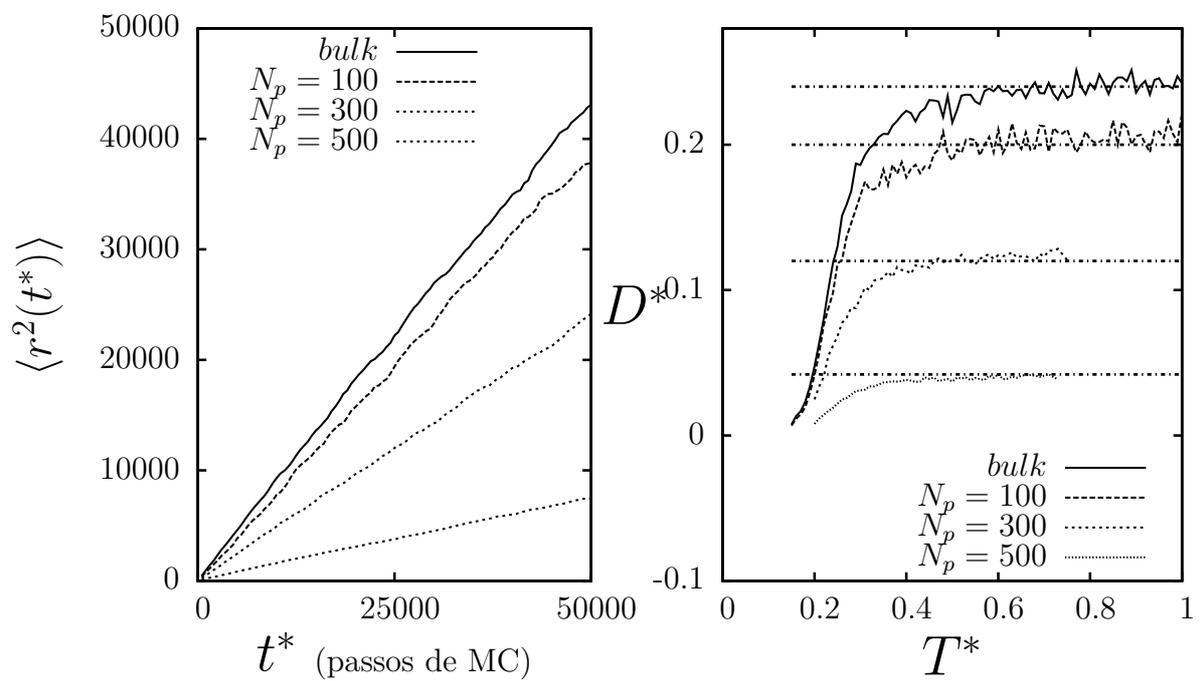


Figura 4.19: A esquerda comparamos os deslocamento médio quadrático $\langle r^2 \rangle$ para o *bulk* e as três densidades de matriz porosa para baixos potenciais químicos. A direita temos a comparação do coeficiente de difusão com a temperatura para todos os casos.

Capítulo 5

CONFINAMENTO EM MATRIZ POROSA - MODELO CONTÍNUO

Neste capítulo abordamos o sistema apresentado na seção 5.1, confinado em matriz porosa. Inicialmente apresentamos o detalhes técnicos da implementação de uma matriz porosa em uma simulação de dinâmica molecular, bem como o potencial de interação fluido-matriz. Em seguida observamos como a função de distribuição radial fluido-fluido $g_{ff}(r)$ é alterada com a presença da mesma. Na sequência obtemos os parâmetros de ordem, sendo um orientacional. Por fim obtemos a influência da matriz no coeficiente de difusão, e logo, no comportamento anômalo na densidade.

5.1 O Modelo

Familiarizados com o modelo contínuo abordado neste trabalho, vamos agora, estudá-lo sob o efeito de uma matriz porosa. A matriz porosa é representada por partículas fixas distribuídas no sistema. Neste sentido denominamos de poros os espaços entre as partículas fixas. A interação entre o fluido e as partículas fixas é dado por um potencial tipo-*WCA* [82], como representado na figura 5.2. Este potencial representa, satisfatoriamente, uma repulsão “dura” entre partículas. Sua estrutura é dada por um potencial tipo Lennard-Jones 12-6 cortado no mínimo e arrastado no sentido de $U(r > r_c = r_{\min}) = 0$.

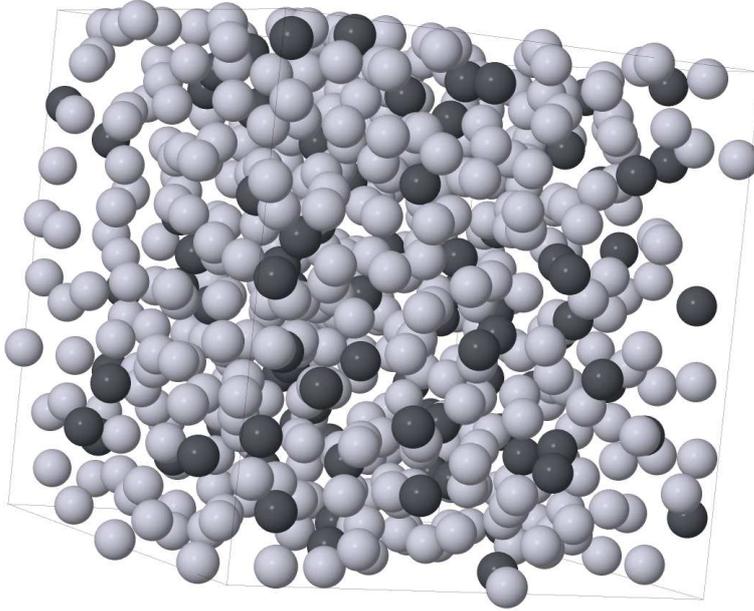


Figura 5.1: Representação do sistema estudado. Esferas cinza representam partículas e esferas pretas os poros. As esferas pretas não se movem ao longo de toda a simulação. Esferas cinza interagem pelo potencial 3.1. Cinza com pretas interagem por 5.1.

Explicitamente este potencial é representado pela expressão

$$U_{WCA}^*(r) = \frac{U_{WCA}(r)}{\gamma} = \begin{cases} 4 \left[\left(\frac{\tilde{\sigma}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\tilde{\sigma}}{r} \right)^6 \right] - U_{LJ}(r_c) & \text{se } r < 2^{(1/6)}\tilde{\sigma} \\ 0 & \text{se } r > 2^{(1/6)}\tilde{\sigma} \end{cases}, \quad (5.1)$$

onde

$$U_{LJ}^*(r = r_c) = 4 \left[\left(\frac{\tilde{\sigma}}{r_c} \right)^{12} - \left(\frac{\tilde{\sigma}}{r_c} \right)^6 \right] \quad (5.2)$$

e

$$\tilde{\sigma} = \frac{\sigma_f + \sigma_p}{2}, \quad (5.3)$$

onde $r_c = 2^{1/6}$ e onde σ_f representa o tamanho da partícula e σ_p das partículas fixas. Neste trabalho foi adotado $\epsilon/\gamma = 1$ e para o tamanho da partícula $\sigma_p/r_0 = 1$. O termo $\tilde{\sigma}$ representa a regra de combinação de Lorentz-Berthelot [97]. A forma do potencial pode ser observada na figura 5.2

Na presença da matriz porosa, em simulações de dinâmica molecular (DM) (ver apêndice B), as partículas do fluido estão submetidas a um potencial da forma

$$U_T = U_{sc} + U_{WCA} \quad (5.4)$$

onde U_{sc} foi definida na equação (3.1) e U_{WCA} na equação (5.1). Neste capítulo iremos

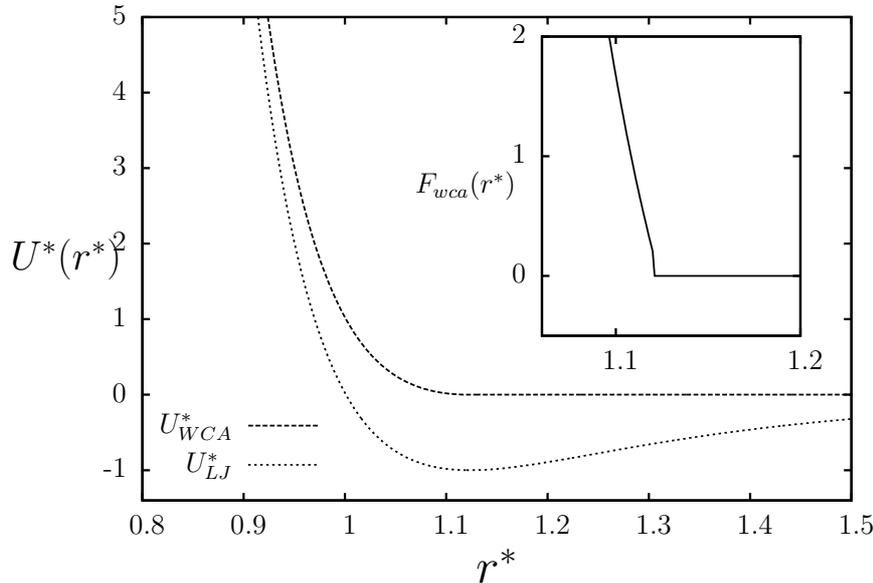


Figura 5.2: Observa-se a curva do potencial Lennard-Jones e do potencial WCA. No gráfico de dentro observamos a força oriunda de U_{WCA} .

estudar como o diagrama de fases pressão *versus* temperatura muda com introdução destas partículas fixas. Vamos observar como a anomalia na densidade, na difusão e no parâmetro de ordem são afetados com a introdução das partículas fixas. Isto será feito seguindo o procedimento explicitado no capítulo . Estudamos um segundo parâmetro de ordem orientacional proposto em [36], conhecido por Q_6 , é obtido da seguinte forma: inicialmente sorteamos uma dada partícula do sistema. Feito isto, definimos o número de k -vizinhos mais próximos que queremos estudar. Neste trabalho adotamos $k = 8$. Feito isso medimos \mathbf{r}_{ij} com i sendo a partícula sorteada e $j = 1, \dots, k$ são suas k -vizinhas mais próximas. De posse de \mathbf{r}_{ij} , calculamos um ângulo polar θ_{ij} e um azimutal ϕ_{ij} , observe a figura 5.3. Podemos calcular agora harmônicos esféricos $Y_{\ell,m}(\theta_{ij}, \phi_{ij})$ ¹, e então obter sua média sobre seus k vizinhos

$$\langle Y_{\ell,m}^i \rangle = \frac{1}{k} \sum_{j=1}^k Y_{\ell,m}(\theta_{ij}, \phi_{ij}). \quad (5.5)$$

Sendo assim, obtemos o valor do parâmetro Q_ℓ^i para a partícula i através de

$$Q_\ell^i = \left[\frac{4\pi}{2\ell + 1} \sum_{m=-\ell}^{m=+\ell} \left| \langle Y_{\ell,m}^i \rangle \right|^2 \right]^{1/2}, \quad \ell = 6. \quad (5.6)$$

¹Para a determinação dos harmônicos esféricos $Y_{\ell,m}(\theta_{ij}, \phi_{ij})$, foi necessário escrever uma função geratriz para os polinômios associados de Legendre. Isto foi feito adaptando uma sub-rotina da referência [98]

E então caracterizamos o ordenamento orientacional através de

$$Q_6 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Q_6^i. \quad (5.7)$$

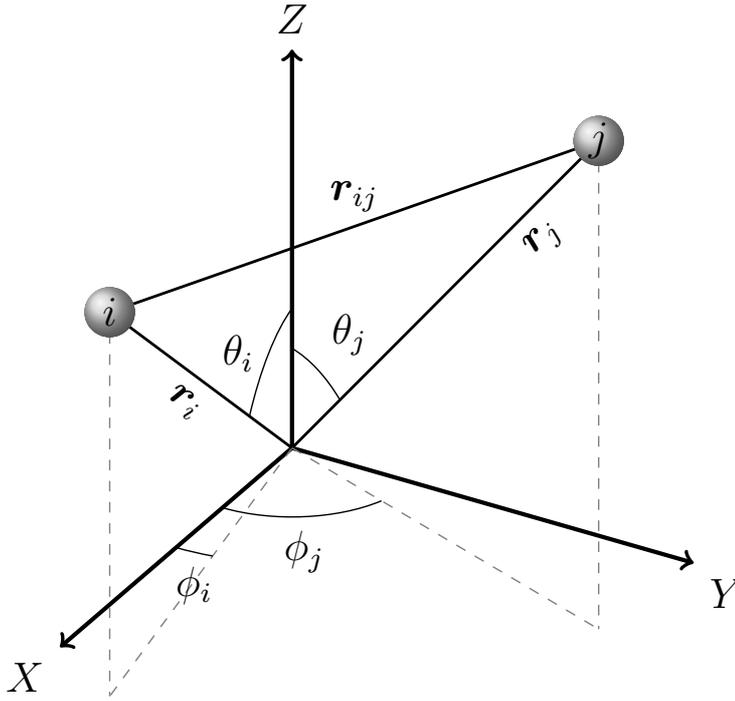


Figura 5.3: Representação da medida de r_{ij} e dos ângulos θ_{ij} e ϕ_{ij} . Aqui $\theta_{ij} = \theta_i - \theta_j$, $\phi_{ij} = \phi_i - \phi_j$ e $r_{ij} = r_i - r_j$. Para a origem de nosso sistema foi utilizada a própria origem da caixa de simulação.

Este parâmetro assume seu valor máximo em uma fase cristalina, e diminui à medida que as posições das partículas vão se descorrelacionando. No caso do gás ideal, por exemplo, $Q_6 = 1/\sqrt{k}$. Este parâmetro deve aumentar com o aumento da densidade, já que um sistema mais denso, tende a ser mais estruturado. Vamos analisar aqui o que ocorre com a ordem estrutural no sistema a medida que é acrescentada uma matriz porosa no sistema.

5.2 Confinamento com $N_P = 100$

Analisamos os resultados para uma matriz porosa com 100 partículas fixas distribuídas aleatoriamente. Para esta concentração de matriz, os efeitos de volume excluído no sistema são tais, que a função de distribuição radial fluido-fluido $g_{ff}(r)$ tem um máximo mais pronunciado na primeira escala do potencial, como visto na figura 5.4 (B).

A figura 5.4 (A) ilustra a função de distribuição radial para diferentes densidades e a temperatura fixa. Como no caso sem partículas fixas a medida que a densidade aumenta,

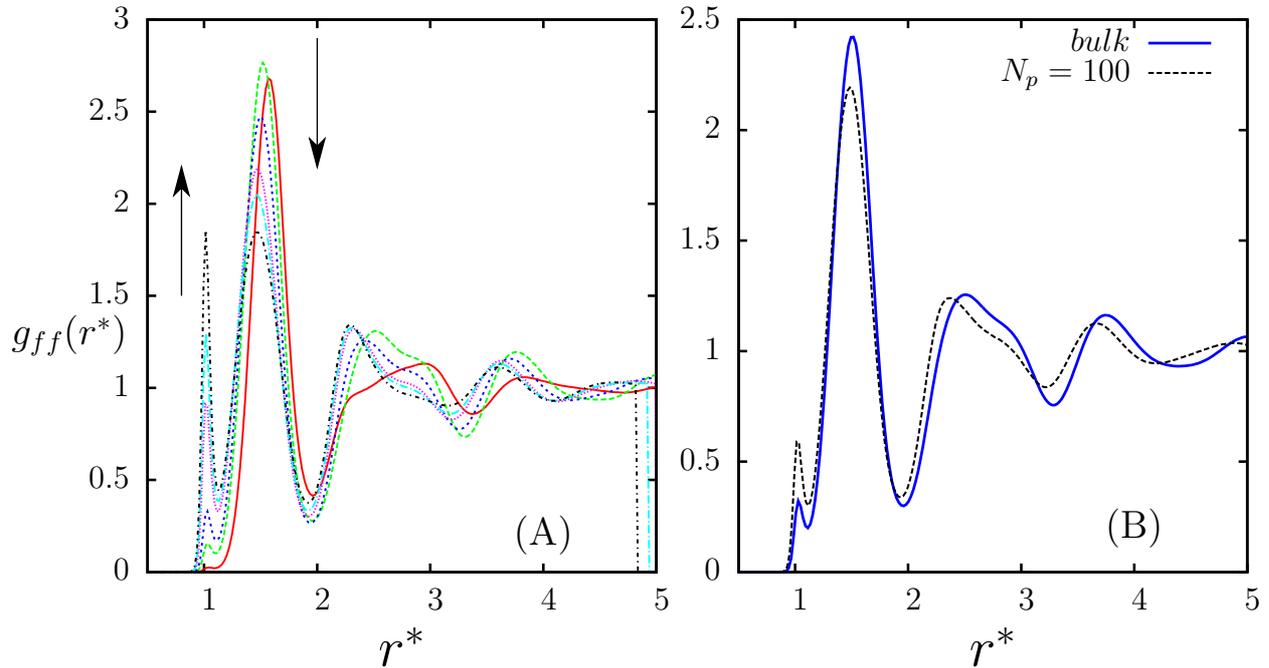


Figura 5.4: Função de distribuição radial para o modelo confinado. No gráfico (A) apresentamos a $g_{ff}(r)$ fluido-fluido para $T^* = 0.51$ e densidades $\rho^* = 0.300, 0.320, 0.400, 0.450, 0.470$ e 0.500 (baixo para cima). Na figura (B) gráfico da direita temos uma comparação da $g_{ff}(r)$ no caso confinado e no caso *bulk*, para mesma temperatura e densidades, no caso $\rho^* = 0.420$ e $T^* = 0.60$

as partículas se movem da escala em $r_2^* = 1.7$ para $r_1^* \sim 1$. Na figura 5.4 igualmente mostram a função de distribuição radial com e sem partículas fixas. A inclusão destes obstáculos aumenta o número de partículas do fluido mais próximas, na primeira escala, e diminui na segunda. Isto ocorre, pois o espaço acessível para a partícula do fluido se arranja de forma mais espaçada, diminui com a pressão das partículas fixas. A análise da $g_{ff}(r)$ indica que a inclusão de partículas fixas, diminui a região anômala. A diminuição da região de anomalia na densidade pode ser observada no diagrama $p^* \times T^*$ (ver figura 5.5). No diagrama $p^* \times T^*$ nota-se a linha de TMD visivelmente menor que no caso *bulk*. Aqui as isócoras que apresentam mínimo, são aquelas mostradas na figura 5.4, onde o picos no primeiro máximo da $g(r)$ começam a aumentar, em detrimento do segundo.

Tentando entender como a ordem estrutural é afetada na presença da matriz porosa, calculamos o parâmetro t^* definido na equação (3.17). Na figura 5.6 ilustramos t^* versus ρ^* para diversas temperaturas. Seu comportamento anômalo é ainda observado, como no sistema *bulk* apresentado no capítulo 5.1. Entretanto percebe-se que este comportamento anômalo tem início em densidades levemente menores e se prolonga, a também, densidades

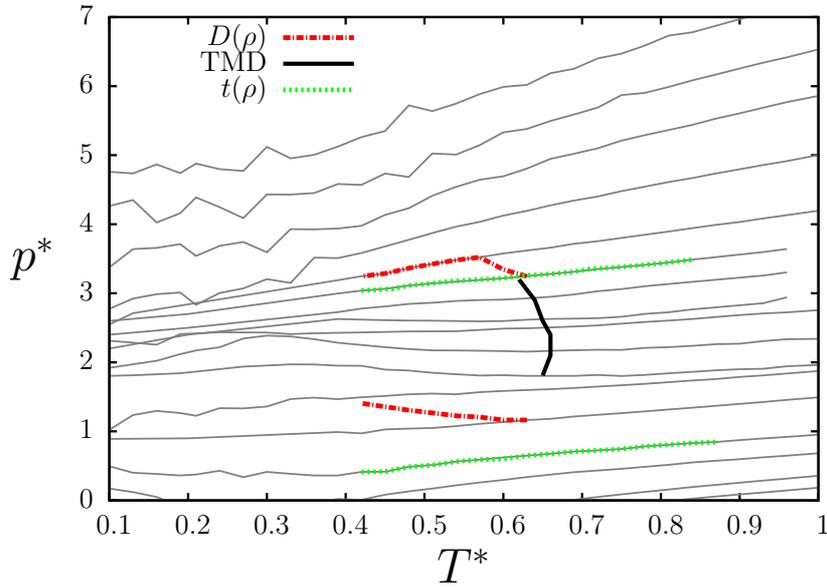


Figura 5.5: Aqui obtemos o diagrama pressão *versus* temperatura para o modelo confinado. As isócoras simuladas são $\rho^* = 0.22, 0.24, 0.26, \dots, 0.74$. O círculo preto representa o PCLL a linha sólida a TMD e as pontilhadas os máximos na difusão e a linha traço ponto representa o limite da região amorfa.

menores, quando comparada com o sistema sem poros ilustrados na figura 3.6.

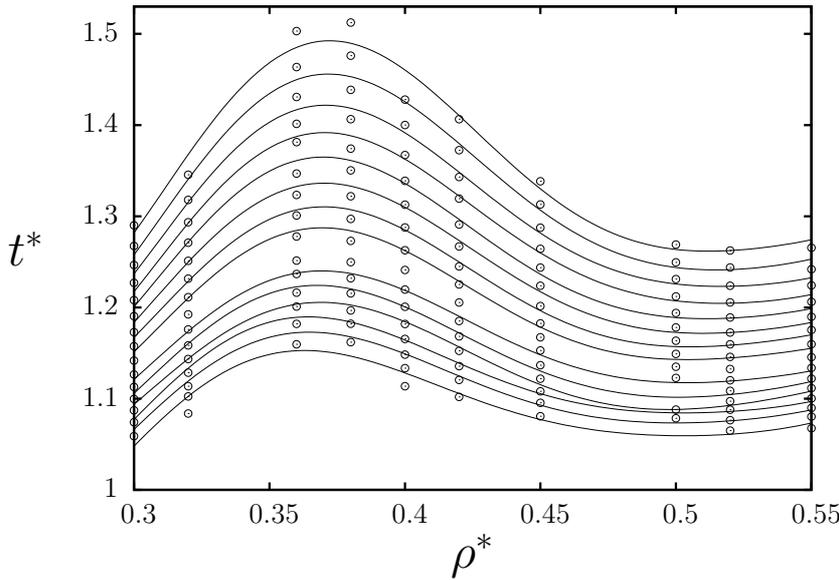


Figura 5.6: Parâmetro de ordem translacional t^* em função da densidade. Os círculos são soluções da equação 3.17 para $g_{ff}(r)$ na presença da matriz porosa, e as linhas são polinômios de décima ordem. As isotermas mostradas são $T^* = 0.48, 0.51, 0.54, 0.57, \dots, 1.00$

Outra medida da estruturação do sistema é a entropia de excesso. Na figura 5.7 ilustramos a entropia de excesso s_2^* em função da densidade. Vemos que esta ainda apresenta um comportamento anômalo na presença da matriz porosa. A região da anomalia ² também diminui em relação ao caso *bulk*, e é arrastada para menores densidades. No entanto, em s_2^* a influência da matriz é mais sutil.

²Entenda aqui região da anomalia como a distância entre os máximos e mínimos

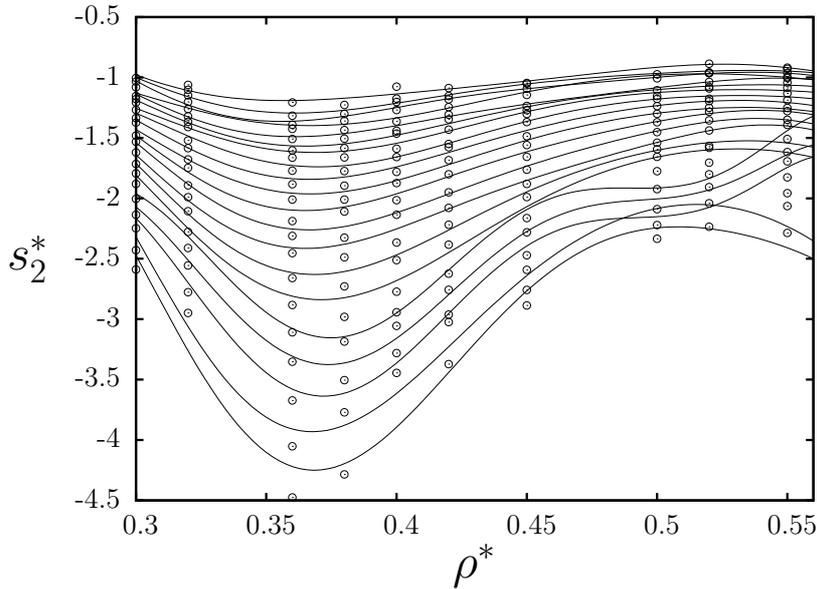


Figura 5.7: Entropia de excesso s_2 em função da densidade. Aqui pontos são resultados de simulação e linhas são ajustes polinomiais de de décima ordem. A isothermas vão de $T^* = 0.42, 0.45, 0.48, \dots, 1.00$

Neste capítulo, além do parâmetro de ordem translacional t^* , analisamos o orientacional Q_6 definido pelas equações (5.7) e (5.6). Aqui observamos que mesmo na presença da matriz, o sistema ainda apresenta características anômalas, em relação a ordem orientacional. Observe que com o aumento da densidade de partículas, a ordem estrutural ainda aumenta atingindo um valor máximo próximo de $\rho^* = 0.39$. A partir deste valor o sistema começa a perder ordenamento à medida que a densidade aumenta, comportamento contrário ao esperado para fluidos normais.

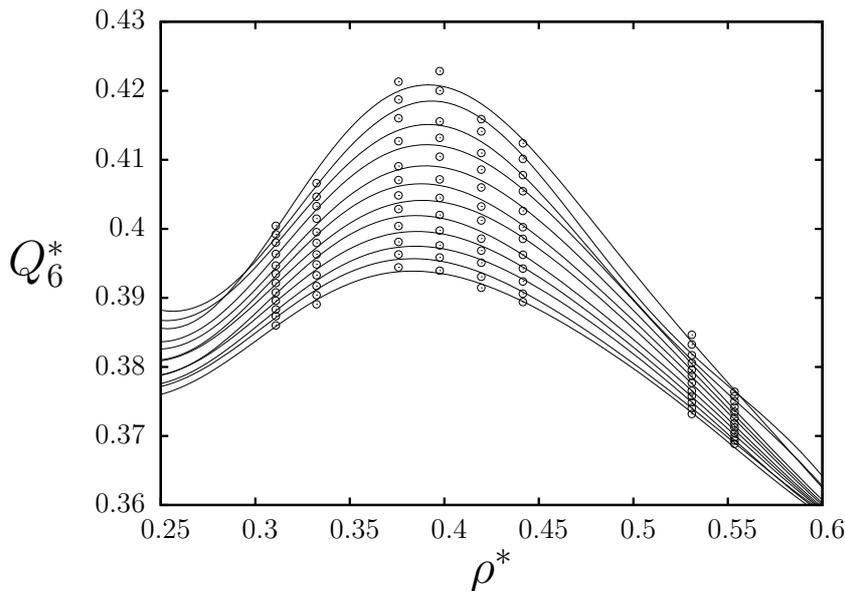


Figura 5.8: Parâmetro Q_6 na presença da matriz porosa, para diferentes temperaturas. O círculos são resultados de simulação de DM, e as linhas sólidas, ajuste polinomial de décima ordem. Foram usados aqui $T^* = 0.48, 0.51, 0.54, \dots, 0.81$ (de cima para baixo)

Este comportamento pode ser notado, observando que para maiores densidades, os máximos na $g_{ff}(r)$ se aproximam (ver figura 5.4), o que caracteriza uma estrutura mais organizada. Observamos aqui que a densidade $\rho^* = 0.45$ também é uma região de anomalia translacional onde t^* diminui com o aumento da densidade. As regiões onde ρ apresenta anomalia translacional e orientacional, damos o nome de região de domínio da anomalia estrutural.

Para terminar nossa análise a respeito dos sistema com uma matriz de 100 poros, nos resta observar a difusão. Vimos no capítulo 5.1 que este modelo apresenta anomalia na difusão, aumentando o deslocamento médio de partículas com o aumento da densidade. A idéia aqui, é estudar se tal comportamento é suprimido ou “estimulado” pela presença da matriz.

Intuitivamente, imagina-se que o $\langle r^2 \rangle$ do sistema irá diminuir do caso *bulk*, uma vez que agora temos obstáculos no caminho das partículas. Tal comportamento pode ser observado na figura 5.9 onde os seus respectivos coeficientes de difusão são $D^* = 0.029$, para o caso confinado, e $D^* = 0.058$ para o caso *bulk*.

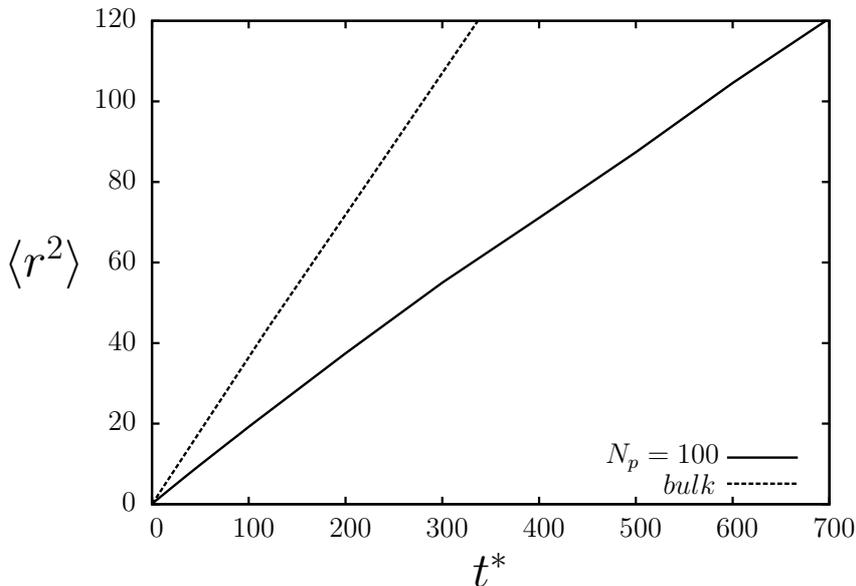


Figura 5.9: Desvio quadrático médio em função do tempo. A linha tracejada é resultado em *bulk*, e linha sólida na presença de uma matriz porosa, com 100 poros.

Visto que a difusão se reduz quase pela metade, nos cabe verificar se ainda haverá comportamento anômalo. Isso é feito, assim como no caso *bulk*, plotando o D^* para diferentes temperaturas, como pode ser observado na figura 5.10. Vemos que a difusão do sistema sofre forte influência da matriz. Primeiro os valores de coeficiente de difusão se reduzem consideravelmente, e segundo tendo uma região de anomalia bem reduzida. Vemos que no *bulk* a região anômala apresenta mínimos em $\rho^* \sim 0.43$ e máximos em

$\rho^* \sim 0.58$. No presente caso vemos mínimos $\rho^* \sim 0.45$ e máximos em $\rho^* \sim 0.52$.

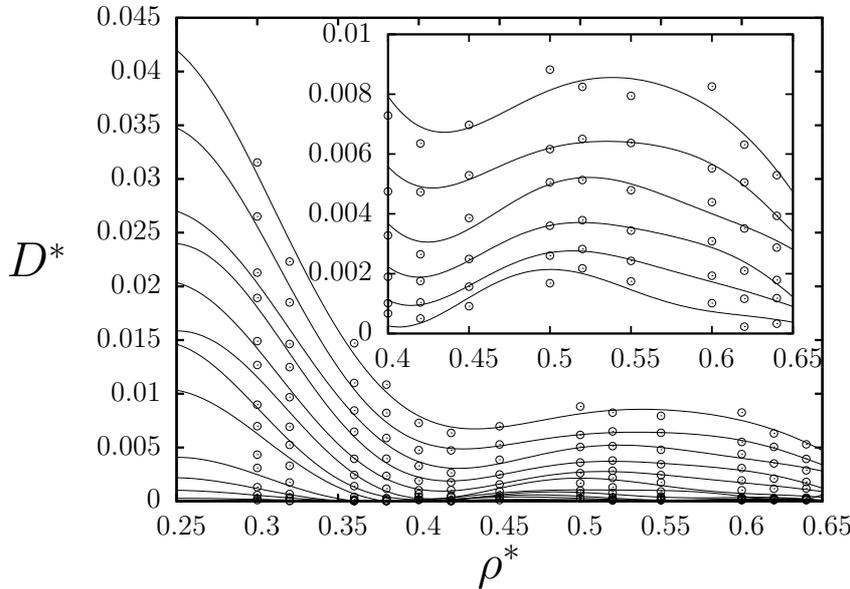


Figura 5.10: Coeficiente de difusão a temperatura constante em ambos os gráficos. No externo abrangemos uma região de densidades maiores, e no interno temos uma zoom da região da anomalia. As isothermas usadas foram $T^* = 0.24, 0.27, 0.30, \dots, 0.64$ e para o gráfico interno $T^* = 0.48, \dots, 0.64$

5.3 Resumo

Nesta seção observamos a influência de uma matriz porosa de $N_p = 100$ partículas fixas em um modelo contínuo tipo água. Observou-se que a presença da matriz porosa reduz a manifestação das anomalias, entretanto, ainda se observa um comportamento não usual em todas as propriedades.

Inicialmente observou-se as mudanças na função $g_{ff}(r)$, através de um aumento no pico referente a primeira escala do potencial. Argumentamos que este efeito é um reflexo dos fenômenos de volume excluído. Em seguida, observamos o diagrama pressão *versus* temperatura que para a mesma faixa de isócoras estudadas no *bulk*, onde observa-se pressões mais elevadas. (Observe o eixo y nos gráfico 3.2 e no gráfico 5.5). O movimento do ponto crítico líquido não foi abordado aqui, devido sua movimentação para uma região de temperaturas muito baixas, onde as simulações não são confiáveis.

Observamos também que o parâmetro de ordem translacional t^* , também têm sua abrangência levemente inibida, neste caso devido a quebra de simetria gerada pela matriz. A entropia de excesso não difere dos demais, em menor escala, também tem seu comportamento suprimido.

Calculamos ainda o parâmetro Q_6 , observando que o modelo também apresenta comportamento anômalo sob a influência da matriz. Vimos que mesmo no caso confinado o

sistema perde ordenamento com o aumento da densidade.

Por fim observamos o coeficiente de difusão. Vimos que este sofre fortes efeitos da matriz. Inicialmente observa-se que D^* decresce muito rapidamente com a densidade, diferente do caso *bulk*, e então sua região de anômala fica bastante reduzida com relação as densidades.

Conclusão

Nesta dissertação estudamos o comportamento de dois modelos tipo água sob confinamento em uma matriz porosa. No primeiro estudamos um gás de rede através de simulações de Monte Carlo, onde observou-se que os obstáculos quebram a simetria da fase do líquido de baixa densidade. Para baixas concentrações de obstáculos, $N_p = 100$, observa-se a fase líquido de baixa densidade ainda presente no sistema. Foi possível observar duas transições de fase de primeira ordem, sendo uma gás-líquido outra líquido-líquido. Observamos neste caso, que a colocação de obstáculos reduz a anomalia na densidade e desloca sua linha de TMD para menores temperaturas. Vimos que tanto os pontos críticos quanto a linha crítica são movidas para menores temperaturas. A colocação de obstáculos quebra as ligações de hidrogênio, entretanto, o sistema difunde menos, devido aos efeitos de volume excluído.

Para $N_p = 300$, observamos comportamentos similares aos apresentados para o caso $N_p = 100$. Contudo, não foi possível obter a linha de crítica λ . Observamos um segundo pico em c_v^* sugerindo o aparecimento de uma segunda linha crítica. Aqui o comportamento anômalo também é suprimido, ocorrendo em menores temperaturas. O coeficiente de difusão D^* também diminui ainda mais neste caso.

Para $N_p = 500$, vimos que a fase LBD é completamente destruída. Detectou-se que o sistema sai da fase de gás e sofre uma transição contínua para a fase LAD, sendo esta em densidades menores. Em concordância com a destruição da fase LBD, vimos que o comportamento anômalo da densidade desaparece. Aqui, assim como nos demais casos, o coeficiente de difusão do sistema também diminui, aqui para valores ainda menores.

Para o modelo contínuo foi estudado através de dinâmica molecular um fluido interagindo por um potencial de duas escalas, simetricamente esférico. O sistema foi confinado em uma matriz de 100 partículas fixas. Vimos neste caso que, os efeitos de volume excluído movem as partículas de segunda para a primeira escala do potencial. Isto resulta inibir a manifestação na anomalia na densidade. Vimos ainda o meio poroso não afeta substanci-

almente o parâmetro de ordem t^* e nem a entropia de excesso s_2 . Quanto ao ordenamento estrutural, vimos que ainda na presença da matriz porosa o sistema é anômalo. Com o aumento da densidade, o mesmo perde ordenamento. Dos comportamentos estudados o mais afetado pela matriz porosa é o coeficiente de difusão, vimos que este agora abrange regiões muito menores no diagrama pressão *versus* temperatura. Nossos resultados estão de acordo com simulações para sistemas contínuos [69, 79].

Na referência [69] foi obtido um deslocamento semelhante para a temperatura de máxima densidade e para o ponto crítico líquido-líquido. Na referência [79] foi observado a diminuição do deslocamento médio quadrático e do coeficiente de difusão, em acordo com nossas simulações.

Em resumo, podemos concluir que a influência de partículas fixas em sistemas com anomalias tipo água, é tal que, quebra a simetria das ligações, e logo, suprimindo o comportamento competitivo entre as duas fases líquidas resultando no enfraquecimento do comportamento anômalo. Tal resultado pôde ser melhor observado no modelo de gás de rede onde a anomalia na densidade foi completamente varrida do diagrama.

Apêndice A

TEORIA CLÁSSICA DE FLUIDOS

No estudo de gases imperfeitos, a obtenção da equação de estado, e logo, toda a informação do sistema, pode ser obtida através de uma expansão da pressão, em potências da densidade com coeficientes a serem determinados. Esta expansão, muito conhecida, recebe o nome de expansão do virial e tem a forma

$$\frac{p}{k_B T} = \rho + B_2(T)\rho^2 + B_3(T)\rho^3 + \dots, \quad (\text{A.1})$$

com os coeficientes

$$B_2(T) = -\frac{1}{2V} \iint f_{12} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad \text{onde} \quad f_{12} = e^{-\beta u(r_{12})} - 1, \quad (\text{A.2a})$$

$$B_3(T) = -\frac{1}{3V} \iiint f_{12} f_{13} f_{23} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3. \quad (\text{A.2b})$$

A função f_{ij} se anula no limite de baixas densidade ou $r \rightarrow \infty$, onde é possível recuperar o gás ideal a partir da equação (A.1). Devido sua importância esta função recebe o nome de função de Mayer. A obtenção dos valores de $B_2(T)$, $B_3(T)$, \dots , $B_N(T)$ para uma dado potencial são ainda muito custosos. Detalhes técnicos acerca dos coeficientes para maiores ordens na expansão, podem ser obtidos em [92].

Embora a expansão do virial tenha grande sucesso na determinação da equação de estado para gases imperfeitos, o mesmo não ocorre para líquidos. Nesta fase, onde moléculas se vêem em constante interação com seus numerosos vizinhos, tal expansão não representa a pressão do sistema. Isso se deve ao fato de que neste caso, não podemos escrever a pressão como uma sequência de interações de dois corpos, três corpos e assim por diante.

A idéia é que no tratamento de líquidos, novas técnicas devem ser desenvolvidas, de

modo que a expansão de virial, até mesmo em baixas ordens, representa a equação de estado do sistema. Um método de bastante sucesso tem sido os aproximantes de Padé, na qual se resume em escrever uma função $f(x)$ como uma razão de polinômios. Em [99], foi usado tal método para um sistema *hard-sphere*, resultando na seguinte equação de estado

$$\left(\frac{p}{\rho k_B T} - 1\right) = b_0 \rho \left(\frac{1 + 0.063507b_0\rho + 0.017329b_0^2\rho^2}{1 - 0.561493b_0\rho + 0.239465b_0^2\rho^2}\right). \quad (\text{A.3})$$

Esta aproximação é realmente muito boa, Entretanto, a estrutura do líquido acaba sendo suprimida, sem revelar a verdadeira natureza da interação nestes sistemas. Nesta fase a carência de modelos simplificados, assim como o gás ideal ou o sólido de Einstein, onde a possibilidade de tratamento analítico, nos permite conhecer todos os detalhes dos mesmos, faz com que muito da fase líquida da matéria, ainda não seja compreendido.

Frente a esta dificuldade, foi desenvolvida as funções de distribuição. Estas por sua vez, guardam toda a informação sobre a termodinâmica do sistema, e permite uma conexão direta, entre estrutura microscópica do líquido, propriedades termodinâmicas, e é nela que vamos nos concentrar agora.

A.1 Funções de distribuição

Considere uma espaço $\Omega(N)$ de volume V e temperatura T com N partículas. A probabilidade de encontrarmos a partícula 1, a $d\mathbf{r}_1$ de \mathbf{r}_1 , a 2, a $d\mathbf{r}_2$ de \mathbf{r}_2 e a N , a $d\mathbf{r}_N$ de \mathbf{r}_N é dada por

$$P^{(N)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N = \frac{1}{Q_N} e^{-\beta U(\mathbf{r}_N)} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N, \quad Q_N = \int_{\Omega(N)} e^{-\beta U(\mathbf{r}_N)} d\mathbf{r}_N, \quad (\text{A.4})$$

onde Q_N é a função partição de configuração canônica¹ e $U(\mathbf{r}_N)$ é potencial de interação entre partículas. Já a probabilidade de encontrarmos um conjunto n de partículas em suas respectivas posições $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n$ independente das demais $N - n$ partículas pode ser obtido integrando a equação (A.4) sob um espaço reduzido $\Gamma(n)$ de $\mathbf{r}_{n+1}, \dots, \mathbf{r}_N$

$$P^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{1}{Q_N} \int \dots \int e^{-\beta U(\mathbf{r}_N)} d\mathbf{r}_{n+1}, \dots, d\mathbf{r}_N. \quad (\text{A.5})$$

¹Usaremos aqui a função partição no *ensemble* canônico, porém a teoria pode ser facilmente estendida para os demais *ensembles*.

Da maneira como se apresenta $P^{(n)}$, é extremamente difícil de ser implementada, uma vez que requer a distinção de qual partícula está em que posição. Sabendo disso, lançamos mão de uma função de distribuição genérica. Esta por sua vez, é capaz de calcular a probabilidade de qualquer partícula ser encontrada em um elemento de volume em nosso espaço reduzido $\Gamma(n)$

$$\rho_N^{(n)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{N!}{(N-n)!} P^{(n)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n), \quad (\text{A.6})$$

onde o termo $N!/(N-n)!$ evita a dupla contagem de partículas. A fins de clareza vamos estudar o seu caso mais simples, onde $n = 1$. Logo a equação (A.6) fica

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) = \frac{N!}{(N-1)!} P^{(1)}(\mathbf{r}_1). \quad (\text{A.7})$$

Integrando ambos os lados em $d\mathbf{r}_1$ e atentando para o fato de que

$$\int P^{(1)}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = 1, \quad (\text{A.8})$$

as probabilidades são normalizadas à unidade, ficamos com

$$\frac{1}{V} \int \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = \frac{N(N-1)!}{V(N-1)!} = \frac{N}{V} = \rho. \quad (\text{A.9})$$

Este resultado é de fundamental importância no desenvolvimento da teoria. Ele nos permite definir uma função de correlação $g^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$. Se para um sistema a posição das partículas são independentes umas das outras, o gás ideal, por exemplo, $\rho^{(n)} = \rho^n$ ou seja $g^{(n)} = 1$. Neste caso diz-se que $g^{(n)}$ mede o quão correlacionado está o sistema, representamos por

$$g_N^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{V^n N!}{N^n (N-n)!} \left(\frac{1}{Q_N} \int \dots \int e^{-\beta U(\mathbf{r}_N)} d\mathbf{r}_{n+1}, \dots, d\mathbf{r}_N \right), \quad (\text{A.10})$$

e desenvolvendo o termo $N!$ é possível ainda aproximar a expressão para

$$g_N^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = V^n \left(1 + \mathcal{O}(N^{-1}) \right) \left[\frac{1}{Q_N} \int \dots \int e^{-\beta U(\mathbf{r}_N)} d\mathbf{r}_{n+1}, \dots, d\mathbf{r}_N \right]. \quad (\text{A.11})$$

A importância das funções de correlação não param aqui. A $g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ assume uma papel central na teoria de estado líquido, em primeiro lugar porque pode ser obtida experimen-

talmente, e em segundo, porque toda o comportamento termodinâmico do fluido pode ser calculado a partir dela. Para líquidos esféricamente simétricos a $g^{(2)}$ depende somente da distância entre as partículas r_{12} . Em vista disso, recebe o nome de função de distribuição radial e é comumente representada por $g(r)$.

Sua interpretação física está relacionada a probabilidade de encontrar pares de partículas separadas por uma distância r . Em particular $\rho g(r)dr$ é a probabilidade de encontrar uma segunda partícula a uma distância r de outra colocada na origem. Integrando a $g(r)$ somos capazes de saber quantas partículas existem em uma casca esférica de centro em uma dada partícula.

$$4\pi \int_0^\infty \rho g(r)r^2 dr = N - 1 \sim N \quad (\text{A.12})$$

A $g(r)$ ainda pode ser pensada como um fator multiplicativo da densidade *bulk*, apontando para uma densidade local de partículas. Um exemplo de uma função de distribuição radial pode ser visto em figura A.1. Para grandes distâncias $g(r) \sim 1$. Este comportamento

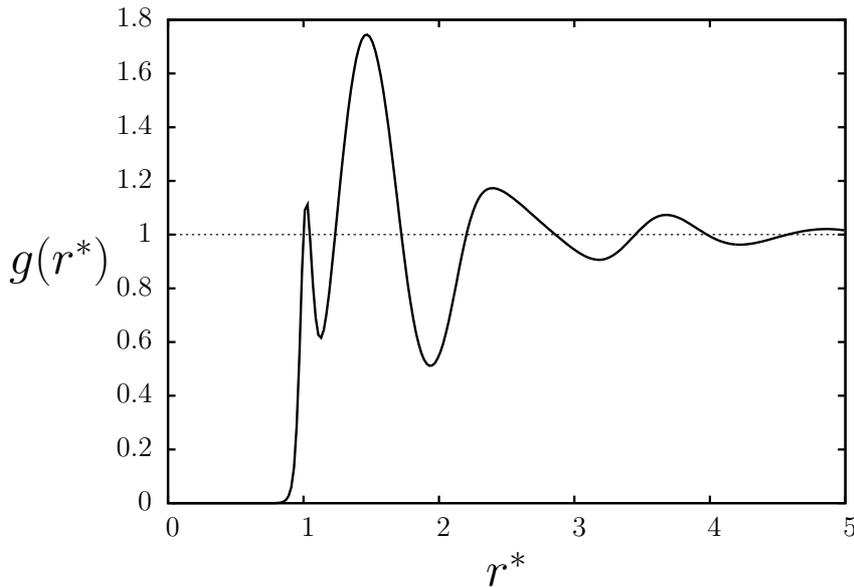


Figura A.1: Função de distribuição radial em unidades reduzidas, obtida a partir de simulações de dinâmica molecular, para uma sistema simetricamente esférico.

está relacionado com o fato de que a grandes distâncias a partícula colocada na origem não exerce nenhuma influência, logo não deve alterar a densidade *bulk*. Para pequenas distâncias observa-se que $g(r) = 0$. Isso se deve ao fato, de não ocorrer *overlap* entre as partículas, ou seja, a probabilidade de encontrar uma segunda partícula tão próximo daquela na origem, é nula.

A.2 Relação da $g(r)$ com as funções termodinâmicas

Nesta seção vamos obter as principais expressões que relacionam a $g(r)$ com propriedades termodinâmicas. A primeira grandeza de interesse será a energia do sistema. No contexto da mecânica estatística esta é dada por²

$$E = \frac{3}{2}Nk_B T + k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q_N}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{3}{2}Nk_B T + \langle U \rangle, \quad (\text{A.13})$$

ou

$$\langle U \rangle = \frac{1}{Q_N} \int \dots \int U e^{\beta U} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N. \quad (\text{A.14})$$

Observamos que o primeiro termo na equação (A.13) representa a energia cinética e o segundo, obviamente, o valor médio da energia potencial. Vamos agora usar a suposição de que nosso potencial é aditivo aos pares, o que faz com que a expressão (A.14) seja uma soma de $N(N-1)/2$ termos idênticos, resultando

$$\langle U \rangle = \frac{N(N-1)}{2Q_N} \int \dots \int e^{\beta U} u(r_{12}) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \quad (\text{A.15})$$

Agrupando os índices que aparecem no potencial ficamos com

$$\langle U \rangle = \frac{1}{2} \iint u(r_{12}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \left(\frac{N(N-1)}{Q_N} \int \dots \int e^{\beta U} d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \right). \quad (\text{A.16})$$

$$\langle U \rangle = \frac{1}{2} \iint u(r_{12}) \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (\text{A.17})$$

Fazendo $r = r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ ficamos com

$$\langle U \rangle = \frac{N^2}{2V} \int_0^\infty u(r) g(r) 4\pi r^2 dr, \quad (\text{A.18})$$

tal que, a energia total do sistema fica

$$\frac{E}{Nk_B T} = \frac{3}{2} + \frac{\rho^2}{2k_B T} \int_0^\infty u(r) g(r) 4\pi r^2 dr, \quad (\text{A.19})$$

Ou seja, obtivemos a energia do sistema como função da $g(r)$. O argumento da integral pode ser reconhecido como a energia potencial entre uma partícula colocada na origem, e

² Aqui estamos considerando $Z_N = Q_N/N!\Lambda^{3N}$

outra entre r e $r + dr$. Vamos agora fazer o mesmo procedimento para obter uma expressão para a pressão. Iniciamos da conhecida relação

$$p = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q_N}{\partial V} \right)_{N,T} = \frac{k_B T}{Q_N} \left(\frac{\partial Q_N}{\partial V} \right), \quad (\text{A.20})$$

aqui vamos considerar um fluido limitado por uma caixa cúbica. Sendo assim a função de partição de configuração fica

$$Q_N = \int_0^{V^{1/3}} \cdots \int_0^{V^{1/3}} e^{-\beta U} dx_1 dy_1 dz_1 \cdots dx_N dy_N dz_N. \quad (\text{A.21})$$

Fazendo a mudança $x_i = V^{1/3} x'_i$ a expressão (A.21) fica

$$Q_N = V^N \int_0^1 \cdots \int_0^1 e^{-\beta U} dx'_1 dy'_1 dz'_1 \cdots dx'_N dy'_N dz'_N. \quad (\text{A.22})$$

Para obter o valor de $(\partial Q_N / \partial V)_{N,T}$, mostrado na equação A.20, recorreremos novamente a aditividade de pares do potencial. Neste caso um potencial genérico tem a forma

$$U = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i} u(r_{ij}), \quad (\text{A.23})$$

tal que com a mudança de variáveis feita anteriormente, a distância entre dois pontos fica agora

$$r_{ij} = V^{1/3} [(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2]^{1/2}, \quad (\text{A.24})$$

portanto, teremos

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial Q_N}{\partial V} \right)_{N,T} &= N V^{N-1} \int_0^1 \cdots \int_0^1 e^{-\beta U} dx'_1 dy'_1 dz'_1 \cdots dx'_N dy'_N dz'_N - \\ &\quad - \beta V^N \int_0^1 \cdots \int_0^1 \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{N,T} e^{-\beta U} dx'_1 dy'_1 dz'_1 \cdots dx'_N dy'_N dz'_N \end{aligned} \quad (\text{A.25})$$

Precisamos determinar agora o que é a derivada do potencial que aparece na expressão (A.25). Com a ajuda da equação (A.24) ficamos com

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{N,T} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i} \frac{du}{dr_{ij}} \frac{dr_{ij}}{dV} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i} \frac{du}{dr_{ij}} \frac{r_{ij}}{3V}. \quad (\text{A.26})$$

Reunindo a equação A.26 com A.25 ficamos com

$$\left(\frac{\partial Q_N}{\partial V}\right)_{N,T} = NV^{N-1} \int_0^1 \cdots \int_0^1 e^{-\beta U} dx'_1 dy'_1 dz'_1 \cdots dx'_N dy'_N dz'_N - \frac{V^N}{k_B T} \int_0^1 \cdots \int_0^1 \frac{r_{ij}}{3V} e^{-\beta U} \frac{du}{dr_{ij}} dx'_1 dy'_1 dz'_1 \cdots dx'_N dy'_N dz'_N. \quad (\text{A.27})$$

Podemos obter a pressão substituindo (A.27) em (A.20). Ao fazer isso, observamos que o primeiro termo nos dá a densidade do sistema (como deveria ser) ao passo que no segundo aparece a própria definição de $\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{N}{V} - \frac{1}{6Vk_B T} \iint_V r_{12} \frac{du(r_{12})}{dr_{12}} \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (\text{A.28})$$

onde o termo $1/2$ aparece no segundo termo para evitar a dupla contagem. E por fim obtemos então a famosa equação da pressão

$$\frac{p}{k_B T} = \rho - \frac{\rho^2}{6k_B T} \int_0^\infty r u'(r) g(r) 4\pi r^2 dr \quad (\text{A.29})$$

Neste ponto é importante fazer uma observação. Embora a equação A.29 é de fácil implementação, seu uso se dá de maneira diferente. Nela fazemos algumas manipulações a fim de obter

$$pV = Nk_B T - \frac{1}{3} \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{F}(\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{r}_i \right\rangle. \quad (\text{A.30})$$

Esta equação é muito usada em simulações computacionais, devido sua adequabilidade computacional. Embora diferente, estas equações representam, rigorosamente, a mesma coisa.

Demonstração : Vou partir da equação (A.30). Para obter o valor médio de $\mathbf{F} \cdot \mathbf{r}$, vamos escrever a força como

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}) = -\nabla_i \left(\sum_{i>j} u(\mathbf{r}_{ij}) \right) = -\sum_{\substack{i=1 \\ j>i}}^N \nabla_i u(\mathbf{r}_{ij})$$

$$\langle \mathbf{F}(\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{r}_i \rangle = -\frac{1}{Q_N} \sum_{\substack{i=1 \\ j \neq i}} \int \exp \left[-\beta \sum_{i>j} u(\mathbf{r}_{ij}) \right] \nabla_i u(\mathbf{r}_{ij}) \cdot \mathbf{r}_j d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N$$

Vamos agora reescrever a expressão acima separando os termos relativos a uma dada partícula das demais

$$\langle \mathbf{F}(\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{r}_i \rangle = -\frac{N(N-1)}{Q_N} \int \nabla_1 u(\mathbf{r}_{12}) \cdot \mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \int \exp[-\beta u(\mathbf{r}_N)] d\mathbf{r}_3 \cdots d\mathbf{r}_N.$$

Usando a equação A.6 e $g^n(\{\mathbf{r}^N\})\rho^n = \rho^{(n)}(\mathbf{r}^n)$, ficamos com

$$\langle \mathbf{F}(\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{r}_i \rangle = -\frac{N(N-1)}{Q_N} \int \nabla_1 u(\mathbf{r}_{12}) \cdot \mathbf{r}_{12} \frac{(N-2)}{N!} \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2.$$

$$\langle \mathbf{F}(\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{r}_i \rangle = \rho^2 \int g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \frac{1}{2} [\nabla_{1,2} u(\mathbf{r}_{12}) \cdot \mathbf{r}_{12}] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2.$$

Fazendo $\mathbf{r}_{12} = r$ obtemos

$$\langle \mathbf{F}(\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{r}_i \rangle = \frac{\rho^2 V}{2} \int g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) [\nabla_{12} u(\mathbf{r})] \mathbf{r} d\mathbf{r},$$

$$\langle \mathbf{F}(\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{r}_i \rangle = 2\pi\rho^2 V \int g(r) \left(\frac{\partial u}{\partial r} \right) r^3 dr.$$

Substituindo na equação (A.30) ficamos com

$$p = \rho k_B T - \frac{2\pi\rho^2}{3} \int r^3 \left(\frac{\partial u}{\partial r} \right) g(r) dr, \quad (\text{A.31})$$

que é exatamente a mesma relação obtida na equação (A.29).

■

É comum encontrar na literatura a relação (A.31) para a obtenção da pressão. Nesta dissertação foi usada a expressão (A.30), contudo foi mostrado aqui sua equivalência.

Apêndice B

DINÂMICA MOLECULAR

Dinâmica molecular é uma técnica que nos permite obter propriedades macroscópicas como pressão, temperatura e difusão, a partir dos constituintes microscópicos do sistema. Isto é feito evoluindo as equações clássicas de movimento, [91, 97]

$$m\ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{F}_i = -\nabla U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \mathbf{F}_{ij}, \quad (\text{B.1})$$

onde \mathbf{F}_i é a força atuando na i -ésima partícula, $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ é o potencial de interação e m é a massa. Da equação (B.1) geramos um conjunto de $3N$ equações diferenciais de segunda ordem que serão integradas, a fim de obter posições e velocidades, para uma dado instante t^* .

Uma simulação de dinâmica molecular, tem seu início com a atribuição de posição e velocidade para todas as N partículas. Nesta dissertação, adotou-se como configuração inicial, um líquido *soft-core* em equilíbrio. Entretanto na literatura, encontra-se diversas configurações iniciais possíveis de serem implementadas [91, 98].

Da configuração inicial, evoluímos os sistema através da equação (B.1) t_{eq}^* passos de tempo, até que o mesmo atinja o equilíbrio. A partir desta etapa, a energia total do sistema flutua em torno de um valor médio. Usualmente as simulações ocorrem em caixa cúbica. Esta por sua vez, acarreta em fortes efeitos de borda, onde partículas próximas da parede da caixa, têm uma dinâmica diferente das centrais. A fim de contornar este problema, duas técnicas são largamente utilizadas. São elas:

- **Condições de contorno periódicas** - qualquer partícula que eventualmente saia da caixa de simulação, pela extremidade esquerda por exemplo, entra pela extremidade

direita. Sua posição é obtida, atribuindo a quantidade excedente, como nova posição em relação a extremidade de entrada.

- **Convenção de mínima imagem** - efetua-se cópias da caixa de simulação em todas as direções, transformando o sistema em uma rede infinita. Partículas na borda da caixa de simulação interagem com uma réplica, dentro da caixa cópia colocada ao seu lado.

Tais procedimentos não são exclusividade de simulações de DM. Em simulações de Monte Carlo os mesmos são usados. Entretanto sua aplicação é um tanto diferenciada. Sítios da extremidade de uma rede (uma rede bidimensional por exemplo) interagem com sítios da extremidade oposta. Seu movimento está vinculado a uma taxa de transição, e neste caso, se estatisticamente favorável, tal partícula é movida para outro sítio da rede (ver apêndice D).

Uma última aproximação ainda é realizada. Na implementação da convenção de mínima imagem, infinitas interações seriam necessárias, já que replicamos a caixa de simulação em todas as direções, um número infinito de vezes. Obviamente isto levaria um tempo infinito, e tornaria a simulação inviável. Resolvemos este problema definindo um raio de corte r_c , onde as interações ocorrem somente para partículas cujo $r < r_c$. Para as demais, $r > r_c$, aproximamos o potencial para zero $U(r > r_c) = 0$. Para que uma dada partícula não interaja com sua própria imagem, comumente escolhemos r_c menor que metade do lado da caixa de simulação ($r_c \leq \ell/2$). Uma representação das condições de contorno podem ser visualizadas na figura B.1.

B.1 Integração das equações de movimento

A evolução do sistema até sua configuração de equilíbrio se dá através da solução numérica das equações de movimento onde o algoritmo de *Verlet* [90] é frequentemente requisitado. Nesta técnica efetua-se uma expansão em série de Taylor da posição $\mathbf{r}(t)$ em torno de $t + \delta t$ e $t - \delta t$

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\delta t^2 + \frac{1}{6}\frac{d^3\mathbf{r}(t)}{dt^3}\delta t^3 + \mathcal{O}(\delta t^4), \quad (\text{B.2})$$

$$\mathbf{r}(t - \delta t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\delta t^2 - \frac{1}{6}\frac{d^3\mathbf{r}(t)}{dt^3}\delta t^3 + \mathcal{O}(\delta t^4), \quad (\text{B.3})$$

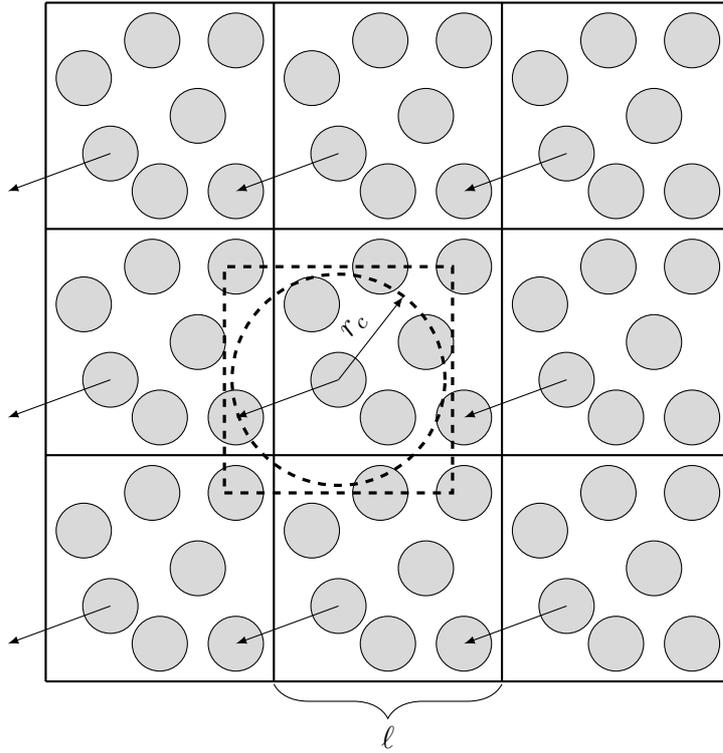


Figura B.1: Representação das condições de contorno, convenção de mínima imagem, e raio de corte r_c . O quadrado pontilhado representa a caixa de simulação centrada em uma dada partícula. O círculo de raio r_c , representa o alcance do potencial. As setas apontando para partículas de uma célula vizinha, denota o funcionamento das condições de contorno e convenção de mínima imagem. A mesma seta representa uma partícula que eventualmente saia por esta parte da caixa, é substituída por outra, entrando pela extremidade oposta, oriunda de uma caixa cópia.

que quando somadas resultam em

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \delta t) + \mathbf{a}(t)\delta t^2 + \mathcal{O}(\delta t^4), \quad (\text{B.4})$$

ou seja a obtenção de $\mathbf{r}(t + \delta t)$ não depende da velocidade e está sujeito a um erro da ordem de δt^4 . A obtenção da velocidade é feita subtraindo a equação (B.3) de (B.2),

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \delta t) - \mathbf{r}(t - \delta t)}{\delta t} + \mathcal{O}(\delta t^2). \quad (\text{B.5})$$

Apesar de sua simplicidade o algoritmo de *Verlet* gera uma inconveniência em sua implementação, onde as velocidades podem somente ser calculadas após obtido $\mathbf{r}(t + \delta t)$. A fim de obter um algoritmo que armazene posições e velocidades no mesmo instante de tempo t , propôs-se o algoritmo *Velocity Verlet*, [100] onde realiza-se uma expansão na posição em torno de $t + \delta t$ como em (B.2) e também na velocidade

$$\mathbf{v}(t + \delta t) = \mathbf{v}(t) + \mathbf{a}(t)\delta t + \frac{1}{2} \frac{d\mathbf{a}(t)}{dt} \delta t^2. \quad (\text{B.6})$$

Contudo

$$\frac{d\mathbf{a}(t)}{dt} = \frac{\mathbf{a}(t + \delta t) - \mathbf{a}(t)}{\delta t}, \quad (\text{B.7})$$

tal que a equação (B.6) se reduz para

$$\mathbf{v}(t + \delta t) = \mathbf{v}(t) + \left[\frac{\mathbf{a}(t + \delta t) + \mathbf{a}(t)}{2} \right] \delta t. \quad (\text{B.8})$$

O conjunto formado pelas equações (B.2) e (B.8) finalizam o algoritmo *Velocity-Verlet*. A implementação desta técnica envolve dois estágios, inicialmente calculamos via (B.2) as posições em $t + \delta t$ e então calcula-se a velocidade em $t + 1/2\delta t$ através de

$$\mathbf{v}\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\delta t, \quad (\text{B.9})$$

com o fim desta etapa computa-se as acelerações e então concluímos o processo de integração resolvendo novamente a equação (B.8) para mais $1/2\delta t$, finalizando assim o algoritmo *Velocity Verlet*.

B.2 O potencial de interação

As propriedades obtidas ao longo de uma simulação de DM, são consequência direta do potencial escolhido. Este pode assumir as mais diferentes formas dependendo da necessidade. Contudo, uma questão independe da escolha do mesmo. O cálculo do potencial, e logo da força, é a parte que demanda maior esforço computacional, onde $N(N - 1)$ operações são necessárias.

A forma geral de um potencial pode ser expressa como

$$U = \sum_i U_1(r_i) + \sum_i \sum_{j>i} U_2(r_i, r_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{\substack{k>j \\ j>i}} U_3(r_i, r_j, r_k) + \dots \quad (\text{B.10})$$

onde o primeiro termo representa um campo externo, o segundo representa uma interação entre pares de partículas i e j no caso. O terceiro termo uma interação entre três partículas i , j e k . A soma não para por ai, podendo ser acrescido termos de 4, 5, ..., N corpos. A implementação de potenciais com termos de mais altos nesta soma, faz com que a etapa de cálculo das forças se torne ainda mais custosa. Evitamos esta inconveniência estudando

potenciais de pares, onde a soma mostrada em (B.10) se prolonga até o segundo termo

$$\mathcal{U} = \sum_i U_1(r_i) + \sum_i \sum_{j>i} U_2(r_i, r_j), \quad (\text{B.11})$$

reduzindo assim o custo computacional. Observe que o potencial proposto na seção 5.1 depende somente da distância de partículas, tomadas aos pares. Tal classe de potenciais são chamados de *pairwise*.

Apêndice C

TERMOSTATO DE NOSÉ-HOOVER

Nesta seção damos uma introdução aos trabalhos de Nosé e Hoover [86,87] onde mostra-se a possibilidade da realização de uma dinâmica molecular determinística a temperatura constante. Esta possibilidade emerge do termostato de Nosé-Hoover. Nele propõe-se uma lagrangeana estendida, através da introdução de um grau de liberdade s , permitindo que a energia do sistema flutue. A escolha “correta” do potencial relacionado a coordenada s garante que as médias das quantidades estáticas sejam iguais as do *ensemble* canônico.

O grau de liberdade s atua como um reservatório de calor, e sua interação é feita através de $\mathbf{v}_i = s\dot{\mathbf{r}}_i$, onde \mathbf{v}_i é a velocidade real da partícula i . Interpretamos esta relação como sendo uma troca de calor entre o sistema físico e um reservatório de calor. A energia potencial do sistema é acrescida de $(f+1)k_B T_{eq} \ln s$ devido a contribuição do reservatório. Este termo de potencial terá sua justificativa posteriormente. A nova lagrangeana fica então

$$\mathcal{L} = \sum_i \frac{1}{2} m_i s^2 \dot{\mathbf{r}}_i^2 - U(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} Q \dot{s}^2 - (f+1)k_B T_{eq} \ln s, \quad (\text{C.1})$$

onde $1/2Q\dot{s}^2$ é o termo de energia cinética relacionado a variável s . A lagrangeana gera as equações de movimento,

$$\ddot{\mathbf{r}}_i = -\frac{1}{m_i s^2} \frac{\partial U(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}_i} - \frac{2\dot{s}}{s} \dot{\mathbf{r}}_i \quad (\text{C.2a})$$

$$Q\ddot{s} = m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2 s - \frac{(f+1)}{s} k_B T_{eq} \quad (\text{C.2b})$$

que tirando a média temporal, e atentando para o fato de que $\langle \ddot{s} \rangle = 0$ obtemos

$$\left\langle \frac{m_i \dot{\mathbf{r}}_i s^2}{s} \right\rangle = (f + 1) k_B T_{eq} \left\langle \frac{1}{s} \right\rangle,$$

que sugere uma igualdade entre a média temporal da energia cinética, com a média temporal da temperatura externa T_{eq} . Para os momenta conjugado às variáveis \mathbf{r}_i e s temos

$$\mathbf{p}_i \equiv \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{r}}_i} = m_i s^2 \dot{\mathbf{r}}_i \quad \text{e} \quad p_s \equiv \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{s}} = Q \dot{s}. \quad (\text{C.3})$$

O hamiltoniano \mathcal{H} fica

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \mathbf{p}\dot{\mathbf{r}} + p_s \dot{s} - \mathcal{L} \\ \mathcal{H} &= \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i s^2} + U(\mathbf{r}) + \frac{p_s^2}{2Q} + (f + 1) k_B T_{eq} \ln s \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

que é uma quantidade conservada assim como o momentum linear total e o momentum angular total. Nosso objetivo agora é mostrar que do lagrangeano extendido \mathcal{L} , e por consequência, do hamiltoniano (C.4), obtemos equações de movimento que produzem configurações no *ensemble* canônico. Para isso consideramos a função de partição canônica

$$Z = \frac{1}{N!} \int dp_s \int ds \int d^N \mathbf{p} \int d^N \mathbf{r} \delta \left[\sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i s^2} + U(\mathbf{r}) + \frac{p_s^2}{2Q} + (f + 1) \ln s - E \right], \quad (\text{C.5})$$

onde $\delta(x)$ representa a delta de Dirac $d^N \mathbf{p} = dp_1 dp_2 \dots dp_N$ e analogamente $d^N \mathbf{r} = dr_1 dr_2 \dots dr_N$. Fazendo a transformação $\mathbf{p}_i/s = \mathbf{p}'_i$ e portanto $d\mathbf{p} = s^f d\mathbf{p}'$ onde s^f é a variável s associada a todos os graus de liberdade do sistema, ficamos com

$$Z = \frac{1}{N!} \int dp_s \int d^N \mathbf{p}' \int d^N \mathbf{r} \int ds \ s^f \delta \left[\sum_i \frac{\mathbf{p}'_i{}^2}{2m_i} + U(\mathbf{r}) + \frac{p_s^2}{2Q} + (f + 1) \ln s - E \right] \quad (\text{C.6})$$

Usando

$$\delta[h(s)] = \delta(s - s_0)/h'(s), \quad (\text{C.7})$$

e reconhecendo que

$$\mathcal{H}(\mathbf{p}', \mathbf{r}) = \sum_i \frac{\mathbf{p}'_i{}^2}{2m_i} + U(\mathbf{r}), \quad (\text{C.8})$$

obtem-se facilmente s_0 zerando o termo da delta e $h'(s)$ derivando-o com relação a s ,

$$s_0 = \exp \left[-\frac{1}{(f+1)k_B T_{eq}} \left(\mathcal{H}(\mathbf{p}', \mathbf{r}) + \frac{p_s^2}{2Q} - E \right) \right] \quad \text{e} \quad h'(s) = \left(\frac{f+1}{s} \right) k_B T_{eq}$$

Observa-se então que s_0 tem uma forma semelhante ao fator $e^{-\beta \mathcal{H}}$ e isso ocorre pela dependência logaritmica do potencial associado a coordenada s . Neste ponto entendemos o porque de o potencial associado a variável s , ter dependência logaritmica. Com base na relação (C.7) reescrevemos a função partição como

$$Z = \frac{1}{N!(f+1)k_b T_{eq}} \int dp_s \int d^N \mathbf{p} \int d^N \mathbf{r} \int ds s^{(f+1)} \times \\ \times \delta \left\{ s - \exp \left[1 \frac{1}{(f+1)k_b T_{eq}} \left(\mathcal{H}(\mathbf{p}', \mathbf{r}) + \frac{p_s^2}{2Q} - E \right) \right] \right\}$$

Resolvemos inicialmente a integral em ds , e usando

$$\int x \delta(x-a) dx = a \Theta(x-a), \quad (\text{C.9})$$

transformando¹ a função partição em

$$Z = \frac{1}{N!(f+1)k_b T_{eq}} \int dp_s \int d^N \mathbf{p} \int d^N \mathbf{r} \exp \left[-\frac{1}{k_b T_{eq}} \left(\mathcal{H}(\mathbf{p}', \mathbf{r}) + \frac{p_s^2}{2Q} - E \right) \right].$$

A integral em dp_s é uma integral gaussiana e é tabelada. Após efetuarmos sua integração obtemos para a função partição

$$Z = \frac{1}{(f+1)} \left(\frac{2\pi Q}{k_B T_{eq}} \right)^{1/2} \exp \left(\frac{E}{k_B T_{eq}} \right) \underbrace{\frac{1}{N!} \int d\mathbf{p}' \int d\mathbf{r} \exp \left[-\frac{\mathcal{H}(\mathbf{p}', \mathbf{r})}{k_B T_{eq}} \right]}_{Z_c},$$

ou seja,

$$Z = \frac{1}{(f+1)} \left(\frac{2\pi Q}{k_B T_{eq}} \right)^{1/2} \exp \left(\frac{E}{k_B T_{eq}} \right) Z_c. \quad (\text{C.10})$$

Observe então que a média de qualquer quantidade que seja uma função de \mathbf{p}'_i e \mathbf{r}_i no sistema estendido (sistema físico + reservatório) é também uma média canônica. Em outras palavras, o termostato de Nosé-Hoover é capaz de nos “jogar” no *ensemble* canônico

¹onde $\Theta(x-a)$ em (C.9) é a função de Heaviside ou impulso unitário.

(NVT). Nele a temperatura, após termalizado o sistema, flutua em torno de uma valor médio, como mostra a figura C.1

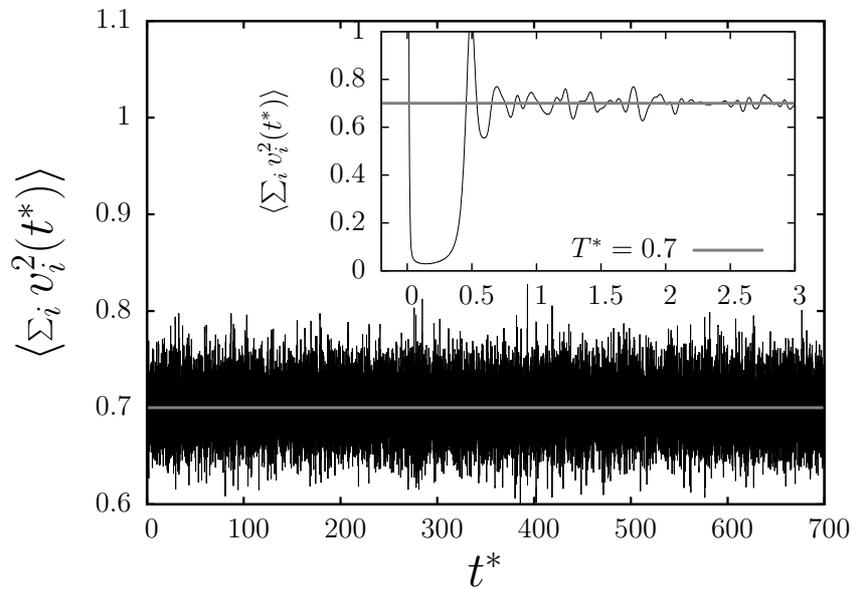


Figura C.1: No gráfico externo temos a temperatura cinética do sistema ao longo dos passos de integração para $T^* = 0.7$. No gráfico interno vemos o processo de termalização do sistema, onde as flutuação em torno do valor médio são maiores.

Apêndice D

MÉTODO DE MONTE CARLO

Em Mecânica Estatística estamos interessados em calcular observáveis através de

$$\langle A \rangle = \frac{\int d\mathbf{p}^N \int d\mathbf{r}^N A(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N) \exp[-\beta \mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)]}{\int d\mathbf{p}^N \int d\mathbf{r}^N \exp[-\beta \mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)]} \quad \text{onde} \quad \beta \equiv \frac{1}{k_B T}, \quad (\text{D.1})$$

onde \mathcal{H} é o hamiltoniano do sistema e A é o observável que desejamos obter a média. A integral sobre os momenta \mathbf{p}^N pode ser resolvida sem muita dificuldade em vista da dependência quadrática de \mathbf{p} , em \mathcal{H} . A dificuldade reside então na determinação das médias de funções como $A(\mathbf{r}^N)$, onde exceto raras exceções, a solução analítica não é possível. Poderíamos então contornar o problema realizando uma integração numérica da expressão, D.1, ou equivalentemente gerando numericamente todas as possíveis configurações do sistema. Entretanto isso é inviável, já que o número de operações necessárias para resolvê-la seria de ordem astronômica [91, 97, 101].

Frente a incapacidade de resolver expressões como (D.1) por técnicas numéricas conhecidas, na década de 50 [84] foi desenvolvido um método de amostragem por importância ou, como é mais conhecido, Método de Monte Carlo. Este é capaz de resolver expressões como

$$\langle A \rangle = \int d\mathbf{r}^N A(\mathbf{r}^N) \exp[-\beta U(\mathbf{r}^N)] / \int d\mathbf{r}^N \exp[-\beta U(\mathbf{r}^N)]. \quad (\text{D.2})$$

Nele escolhemos pontos no espaço de configuração com importância $e^{-\beta \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})}$. Dessa forma, pontos ou, equivalentemente, configurações microscópicas com maior peso são mais geradas, ao passo que configurações com menor peso, são menos geradas.

Para formação das configurações fazemos uso de uma cadeia de Markov, onde a de

ocorrência de um evento qualquer depende apenas da probabilidade de ocorrência do evento imediatamente anterior, e de sua taxa de transição $\mathcal{W}_{\sigma_i \rightarrow \sigma_j}$. $\sigma_i = \{\mathbf{p}_i, \mathbf{q}_i\}$ e $\sigma_j = \{\mathbf{p}_j, \mathbf{q}_j\}$ são duas configurações microscópicas quaisquer, sobre as quais a medida dos observáveis são realizadas. Nesta etapa a probabilidade de se encontrar uma configuração arbitrária σ_i é proporcional ao peso de Boltzmann.

D.1 Algoritmo de Metropolis

Para a obtenção de configurações de equilíbrio utilizamos o famoso algoritmo de Metropolis. Nele novas configurações são obtidas a partir da diferença de energia entre configurações prévias. Mostra-se [101] que o algoritmo satisfaz as condições necessárias e suficientes para formação de configurações que resultem em macroestados de equilíbrio. São elas

- (i) Normalização: a probabilidade de obter qualquer microestado tem que ser no máximo 1.

$$\sum_{\sigma_i} P(\sigma_i) = \sum_{\sigma_i} \left[\frac{n(\sigma_i) \exp[-\beta \mathcal{H}(\sigma_i)]}{\sum_{\sigma_i} n(\sigma_i) \exp[-\beta \mathcal{H}(\sigma_i)]} \right] = 1 \quad \text{onde } \sigma_i = \{\mathbf{p}_i, \mathbf{q}_i\} \quad (\text{D.3})$$

onde $n(\sigma_i)$ é o número de estados com configurações σ_i

- (ii) Ergodicidade: Uma configuração arbitrária σ_i deve ser acessada em um número finito de transições, ou equivalentemente, qualquer ponto do espaço de configuração pode ser acessado.
- (iii) Balanço detalhado: A probabilidade de realizar a transição de uma configuração σ_i para outra σ_j tem que ser preservada no “sentido” contrário.

$$P(\sigma_i) \mathcal{W}_{i \rightarrow j} = P(\sigma_j) \mathcal{W}_{j \rightarrow i}, \quad \forall \quad i \neq j. \quad (\text{D.4})$$

O algoritmo em questão fornece a taxa de transição \mathcal{W} condizente com os requisitos acima, em particular, o balanço detalhado, gerando corretamente as configurações de equilíbrio. Sua prescrição é dada por

$$\mathcal{W}_{i \rightarrow j} = \begin{cases} e^{-\beta \Delta E} & \text{se } \Delta E > 0 \\ 1 & \text{se } \Delta E < 0 \end{cases} \quad (\text{D.5})$$

onde $\Delta E = E(\sigma_j) - E(\sigma_i)$. Na prática a taxa de transição (D.5) é implementada comparando o fator $e^{-\beta\Delta E}$ com números aleatórios $\mathcal{R} \in [0, 1]$. Se $\Delta E < 0$ implementamos a troca da configuração atual σ_i por σ_j , caso contrário a nova configuração só será aceita se $e^{-\beta\Delta E} > \mathcal{R}$. Se $e^{-\beta\Delta E} < \mathcal{R}$ então σ_j é rejeitada [97]. Observe que se $\Delta E < 0$ estamos gerando uma cadeia de Markov de estados com energia decrescente. Realizando-se o procedimento repetidas vezes alcançamos a situação de equilíbrio.

Referências Bibliográficas

- [1] KELL, G. S. Density, thermal expansivity, and compressibility of liquid water from 0°C to 150°C. correlations and tables for atmospheric pressure and saturation reviewed and expressed on 1968 temperature scale. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 20, n. 1, p. 97–105, 1975. [1](#), [8](#)
- [2] ANGELL, C. A.; FINCH, E. D.; BACH, P. Spin–echo diffusion coefficients of water to 2380 bar and -20°C. *The Journal of Chemical Physics*, v. 65, n. 8, p. 3063–3066, 1976. [1](#), [7](#), [9](#)
- [3] STANLEY, H.; BARBOSA, M.; MOSSA, S.; NETZ, P.; SCIORTINO, F.; STARR, F.; YAMADA, M. Statistical physics and liquid water at negative pressures. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, v. 315, n. 1–2, p. 281 – 289, 2002. Slow Dynamical Processes in Nature. [1](#), [8](#), [9](#)
- [4] CHAPLIN, M. Water: structure and science. <http://www.lsbu.ac.uk/water>. Acessado em: 15/11/2012. [1](#), [2](#), [3](#), [4](#)
- [5] DE OLIVEIRA, A. B.; BARBOSA, M. C.; NETZ, P. A. Interplay between structure and density anomaly for an isotropic core-softened ramp-like potential. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, v. 386, n. 2, p. 744 – 747, 2007. [1](#), [3](#), [12](#), [13](#), [28](#)
- [6] DE OLIVEIRA, A. B.; FRANZESE, G.; NETZ, P. A.; BARBOSA, M. C. Waterlike hierarchy of anomalies in a continuous spherical shouldered potential. *The Journal of Chemical Physics*, v. 128, n. 6, p. 064901, 2008. [3](#), [12](#), [13](#), [15](#), [28](#)
- [7] NEY M. BARRAZ, J.; SALCEDO, E.; BARBOSA, M. C. Thermodynamic, dynamic, structural, and excess entropy anomalies for core-softened potentials. *The Journal of Chemical Physics*, v. 135, n. 10, p. 104507, 2011. [3](#), [16](#), [28](#), [30](#)

- [8] POOLE, P. H.; SCIORTINO, F.; ESSMANN, U.; STANLEY, H. E. Phase behaviour of metastable water. *Nature*, London, v. 360, p. 324–328, 1992. [4](#), [5](#)
- [9] MISHIMA, O.; STANLEY, H. E. Decompression-induced melting of ice iv and the liquid-liquid transition in water. v. 392, p. 164–198, 1998. [5](#)
- [10] POOLE, P. H.; SCIORTINO, F.; ESSMANN, U.; STANLEY, H. E. Spinodal of liquid water. *Phys. Rev. E*, v. 48, p. 3799–3817, 1993. [5](#)
- [11] KANNO, H.; MIYATA, K. The location of the second critical point of water. *Chemical Physics Letters*, Amsterdam, v. 422, n. 4–6, p. 507 – 512, 2006. [5](#)
- [12] MISHIMA, O. Liquid-liquid critical point in heavy water. *Phys. Rev. Lett.*, v. 85, p. 334–336, 2000. [5](#)
- [13] STANLEY, H. E.; BULDYREV, S. V.; FRANZESE, G.; GIOVAMBATTISTA, N.; STARR, F. W. Static and dynamic heterogeneities in water. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, v. 363, n. 1827, p. 509–523, 2005. [5](#)
- [14] MISHIMA, O. Reversible first-order transition between two H₂O amorphs at ~ 0.2 GPa and ~ 135 K. *The Journal of Chemical Physics*, v. 100, n. 8, p. 5910–5912, 1994. [6](#)
- [15] STANLEY, H. E.; TEIXEIRA, J. Interpretation of the unusual behavior of H₂O and D₂O at low temperatures: Tests of a percolation model. *The Journal of Chemical Physics*, v. 73, n. 7, p. 3404–3422, 1980. [6](#)
- [16] SASTRY, S.; DEBENEDETTI, P. G.; SCIORTINO, F.; STANLEY, H. E. Singularity-free interpretation of the thermodynamics of supercooled water. *Phys. Rev. E*, v. 53, p. 6144–6154, 1996. [6](#)
- [17] SVISHCHEV, I. M.; KUSALIK, P. G.; WANG, J.; BOYD, R. J. Polarizable point-charge model for water: Results under normal and extreme conditions. *The Journal of Chemical Physics*, v. 105, n. 11, p. 4742–4750, 1996. [6](#), [11](#)
- [18] ANGELL, C. A.; BRESSEL, R. D.; HEMMATI, M.; SARE, E. J.; TUCKER, J. C. Water and its anomalies in perspective: tetrahedral liquids with and without liquid-liquid phase transitions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 2, p. 1559–1566, 2000. [6](#)

- [19] SHELL, M. S.; DEBENEDETTI, P. G.; PANAGIOTOPOULOS, A. Z. Molecular structural order and anomalies in liquid silica. *Phys. Rev. E*, v. 66, p. 011202, 2002. [6](#), [9](#)
- [20] STANLEY, H.; KUMAR, P.; XU, L.; YAN, Z.; MAZZA, M.; BULDYREV, S.; CHEN, S.-H.; MALLAMACE, F. The puzzling unsolved mysteries of liquid water: Some recent progress. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, v. 386, n. 2, p. 729–743, 2007. [7](#)
- [21] SPEEDY, R. J.; ANGELL, C. A. Isothermal compressibility of supercooled water and evidence for a thermodynamic singularity at -45°C . *The Journal of Chemical Physics*, v. 65, n. 3, p. 851–858, 1976. [8](#)
- [22] TOMBARI, E.; FERRARI, C.; SALVETTI, G. Heat capacity anomaly in a large sample of supercooled water. *Chemical Physics Letters*, Amsterdam, v. 300, n. 5–6, p. 749 – 751, 1999. [8](#)
- [23] PRIELMEIER, F. X.; LANG, E. W.; SPEEDY, R. J.; LÜDEMANN, H.-D. Diffusion in supercooled water to 300 mpa. *Phys. Rev. Lett.*, v. 59, p. 1128–1131, 1987. [7](#)
- [24] ERRINGTON, J. R.; DEBENEDETTI, P. G. Relationship between structural order and the anomalies of liquid water. *Nature*, London, v. 409, p. 318–321, 2001. [7](#), [8](#), [9](#), [10](#), [12](#), [35](#), [36](#), [37](#)
- [25] P. A. NETZ, F. STARR, M. C. B. H. E. S. Translational and rotational diffusion in stretched water. v. 101, p. 159–168, 2002. [7](#)
- [26] STANLEY, H. E. Liquid water: A very complex fluid. *Pramana, A Journal of the Indian Academy of Sciences*, v. 53, p. 53–83, 1999. [7](#)
- [27] NETZ, P. A.; STARR, F. W.; STANLEY, H. E.; BARBOSA, M. C. Static and dynamic properties of stretched water. *The Journal of Chemical Physics*, v. 115, n. 1, p. 344–348, 2001. [7](#), [8](#), [9](#), [11](#)
- [28] NETZ, P.; STARR, F.; BARBOSA, M. C.; STANLEY, H. Relation between structural and dynamical anomalies in supercooled water. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, v. 314, n. 1–4, p. 470 – 476, 2002. Horizons in Complex Systems. [7](#)

- [29] GIOVAMBATTISTA, N.; MAZZA, M. G.; BULDYREV, S. V.; STARR, F. W.; STANLEY, H. E. Dynamic heterogeneities in supercooled water†. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, n. 21, p. 6655–6662, 2004. [7](#)
- [30] SZORTYKA, M. M.; BARBOSA, M. C. Diffusion anomaly in an associating lattice gas model. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, v. 380, n. 0, p. 27 – 35, 2007. [7](#), [12](#), [17](#), [44](#)
- [31] DE OLIVEIRA, A.; NETZ, P.; BARBOSA, M. Which mechanism underlies the water-like anomalies in core-softened potentials? *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, v. 64, p. 481–486, 2008. 10.1140/epjb/e2008-00101-6. [7](#), [12](#), [13](#), [28](#)
- [32] MAHONEY, M. W.; JORGENSEN, W. L. A five-site model for liquid water and the reproduction of the density anomaly by rigid, nonpolarizable potential functions. *The Journal of Chemical Physics*, v. 112, n. 20, p. 8910–8922, 2000. [8](#), [11](#)
- [33] BERENDSEN, H. J. C.; GRIGERA, J. R.; STRAATSMA, T. P. The missing term in effective pair potentials. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 91, n. 24, p. 6269–6271, 1987. [8](#)
- [34] STARR, F. W.; SCIORTINO, F.; STANLEY, H. E. Dynamics of simulated water under pressure. *Phys. Rev. E*, v. 60, p. 6757–6768, 1999. [9](#)
- [35] STARR, F. W.; HARRINGTON, S.; SCIORTINO, F.; STANLEY, H. E. Slow dynamics of water under pressure. *Phys. Rev. Lett.*, v. 82, p. 3629–3632, 1999. [9](#)
- [36] STEINHARDT, P. J.; NELSON, D. R.; RONCHETTI, M. Bond-orientational order in liquids and glasses. *Phys. Rev. B*, v. 28, p. 784–805, 1983. [9](#), [58](#)
- [37] YAN, Z.; BULDYREV, S. V.; KUMAR, P.; GIOVAMBATTISTA, N.; DEBENEDETTI, P. G.; STANLEY, H. E. Structure of the first- and second-neighbor shells of simulated water: Quantitative relation to translational and orientational order. *Phys. Rev. E*, v. 76, p. 051201, 2007. [9](#), [10](#)
- [38] GUILLOT, B. A reappraisal of what we have learnt during three decades of computer simulations on water. *Journal of Molecular Liquids*, v. 101, n. 1–3, p. 219 – 260, 2002. *Molecular Liquids. Water at the New Millenium*. [11](#)

- [39] TOUKAN, K.; RAHMAN, A. Molecular-dynamics study of atomic motions in water. *Phys. Rev. B*, v. 31, p. 2643–2648, 1985. [11](#)
- [40] JORGENSEN, W. L.; CHANDRASEKHAR, J.; MADURA, J. D.; IMPEY, R. W.; KLEIN, M. L. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. *The Journal of Chemical Physics*, v. 79, n. 2, p. 926–935, 1983. [11](#)
- [41] FRANZESE, G. Differences between discontinuous and continuous soft-core attractive potentials: The appearance of density anomaly. *Journal of Molecular Liquids*, v. 136, n. 3, p. 267 – 273, 2007. [12](#)
- [42] SCALA, A.; REZA SADR-LAHIJANY, M.; GIOVAMBATTISTA, N.; BULDYREV, S. V.; STANLEY, H. E. Waterlike anomalies for core-softened models of fluids: Two-dimensional systems. *Phys. Rev. E*, v. 63, p. 041202, 2001. [12](#)
- [43] BULDYREV, S.; FRANZESE, G.; GIOVAMBATTISTA, N.; MALESCIO, G.; SADR-LAHIJANY, M.; SCALA, A.; SKIBINSKY, A.; STANLEY, H. Models for a liquid–liquid phase transition. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, v. 304, n. 1–2, p. 23 – 42, 2002. [12](#)
- [44] BULDYREV, S. V.; STANLEY, H. A system with multiple liquid–liquid critical points. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, v. 330, n. 1–2, p. 124 – 129, 2003. RANDOMNESS AND COMPLEXITY: Proceedings of the International Workshop in honor of Shlomo Havlin’s 60th birthday. [12](#)
- [45] FRANZESE, G.; MALESCIO, G.; SKIBINSKY, A.; BULDYREV, S. V.; STANLEY, H. E. Metastable liquid-liquid phase transition in a single-component system with only one crystal phase and no density anomaly. *Phys. Rev. E*, v. 66, p. 051206, 2002. [12](#)
- [46] BALLADARES, A. L.; BARBOSA, M. C. Density anomaly in core-softened lattice gas. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Bristol, v. 16, n. 49, p. 8811, 2004. [12](#)
- [47] DE OLIVEIRA, A. B.; BARBOSA, M. C. Density anomaly in a competing interactions lattice gas model. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Bristol, v. 17, n. 3, p. 399, 2005. [12](#)
- [48] HENRIQUES, V. B.; BARBOSA, M. C. Liquid polymorphism and density anomaly in a lattice gas model. *Phys. Rev. E*, v. 71, p. 031504, 2005. [12](#), [16](#)

- [49] HENRIQUES, V. B.; GUISONI, N.; AURÉLIO BARBOSA, M.; THIELO, M.; BARBOSA, M. C. Liquid polyamorphism and double criticality in a lattice gas model. *Molecular Physics*, v. 103, n. 21-23, p. 3001–3007, 2005. [12](#)
- [50] SKIBINSKY, A.; BULDYREV, S. V.; FRANZESE, G.; MALESCIO, G.; STANLEY, H. E. Liquid-liquid phase transitions for soft-core attractive potentials. *Phys. Rev. E*, v. 69, p. 061206, 2004. [12](#)
- [51] OMELYAN, I. P.; MRYGLOD, I. M.; FOLK, R.; FENZ, W. Ising fluids in an external magnetic field: An integral equation approach. *Phys. Rev. E*, v. 69, p. 061506, 2004. [12](#)
- [52] CAMP, P. J. Dynamics in a two-dimensional core-softened fluid. *Phys. Rev. E*, v. 71, p. 031507, 2005. [12](#)
- [53] JAGLA, E. A. Liquid-liquid equilibrium for monodisperse spherical particles. *Phys. Rev. E*, v. 63, p. 061501, 2001. [12](#)
- [54] JAGLA, E. A. Core-softened potentials and the anomalous properties of water. *The Journal of Chemical Physics*, v. 111, n. 19, p. 8980–8986, 1999. [12](#)
- [55] XU, L.; KUMAR, P.; BULDYREV, S. V.; CHEN, S.-H.; POOLE, P. H.; SCIORTINO, F.; STANLEY, H. E. Relation between the widom line and the dynamic crossover in systems with a liquid–liquid phase transition. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, Washington, v. 102, n. 46, p. 16558–16562, 2005. [12](#)
- [56] JAGLA, E. A. Phase behavior of a system of particles with core collapse. *Phys. Rev. E*, v. 58, p. 1478–1486, 1998. [12](#)
- [57] JAGLA, E. A. Minimum energy configurations of repelling particles in two dimensions. *The Journal of Chemical Physics*, v. 110, n. 1, p. 451–456, 1999. [12](#)
- [58] WILDING, N. B.; MAGEE, J. E. Phase behavior and thermodynamic anomalies of core-softened fluids. *Phys. Rev. E*, v. 66, p. 031509, 2002. [12](#)
- [59] KUMAR, P.; BULDYREV, S. V.; SCIORTINO, F.; ZACCARELLI, E.; STANLEY, H. E. Static and dynamic anomalies in a repulsive spherical ramp liquid: Theory and simulation. *Phys. Rev. E*, v. 72, p. 021501, 2005. [12](#)

- [60] FRANZESE, G.; MALESCIO, G.; SKIBINSKY, A.; BULDYREV, S. V.; STANLEY, H. E. Generic mechanism for generating a liquid-liquid phase transition. *Nature*, London, v. 409, p. 692–695, 2001. [12](#)
- [61] JAGLA, E. A. Low-temperature behavior of core-softened models: Water and silica behavior. *Phys. Rev. E*, v. 63, p. 061509, 2001. [12](#)
- [62] SMITH, S. W.; HALL, C. K.; FREEMAN, B. D. Molecular dynamics for polymeric fluids using discontinuous potentials. *Journal of Computational Physics*, v. 134, n. 1, p. 16 – 30, 1997. [12](#)
- [63] CHAPELA, G.; MARTÍNEZ-CASAS, S.; ALEJANDRE, J. Molecular dynamics for discontinuous potentials. *Molecular Physics*, v. 53, p. 139–159, 1984. [12](#)
- [64] NETZ, P. A.; RAYMUNDI, J. F.; CAMERA, A. S.; BARBOSA, M. C. Dynamic anomalies of fluids with isotropic doubled-ranged potential. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, v. 342, p. 48–53, 2004. [13](#)
- [65] ROMERO-VARGAS CASTRILLÓN, S.; GIOVAMBATTISTA, N.; AKSAY, I. A.; DEBENEDETTI, P. G. Effect of surface polarity on the structure and dynamics of water in nanoscale confinement. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 113, n. 5, p. 1438–1446, 2009. PMID: 19143545. [13](#)
- [66] JU, S.-P.; CHANG, J.-G.; LIN, J.-S.; LIN, Y.-S. The effects of confinement on the behavior of water molecules between parallel au plates of (001) planes. *The Journal of Chemical Physics*, v. 122, n. 15, p. 154707, 2005. [13](#)
- [67] TRUSKETT, T. M.; DEBENEDETTI, P. G.; TORQUATO, S. Thermodynamic implications of confinement for a waterlike fluid. *The Journal of Chemical Physics*, v. 114, n. 5, p. 2401–2418, 2001. [13](#), [14](#)
- [68] KROTT, L. B.; BARBOSA, M. C. B. Anomalies in a waterlike model confined between plates. *arXiv*, v. physics.chem-ph/1212.3484v1, 2012. [13](#), [14](#)
- [69] STREKALOVA, E. G.; LUO, J.; STANLEY, H. E.; FRANZESE, G.; BULDYREV, S. V. Confinement of anomalous liquids in nanoporous matrices. *Phys. Rev. Lett.*, v. 109, p. 105701, 2012. [13](#), [14](#), [53](#), [67](#)

- [70] PAGE, K. S.; MONSON, P. A. Monte carlo calculations of phase diagrams for a fluid confined in a disordered porous material. *Phys. Rev. E*, v. 54, p. 6557–6564, 1996. [13](#), [15](#), [42](#)
- [71] LIU, L.; CHEN, S.-H.; FARAONE, A.; YEN, C.-W.; MOU, C.-Y. Pressure dependence of fragile-to-strong transition and a possible second critical point in supercooled confined water. *Phys. Rev. Lett.*, v. 95, p. 117802, 2005. [14](#), [54](#)
- [72] MALLAMACE, F.; BROCCIO, M.; CORSARO, C.; FARAONE, A.; LIU, L.; MOU, C.-Y.; SOW-HSINCHEN. Dynamical properties of confined supercooled water: an nmr study. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Bristol, v. 18, n. 36, p. S2285, 2006. [14](#)
- [73] ERKO, M.; FINDENEGG, G. H.; CADE, N.; MICHETTE, A. G.; PARIS, O. Confinement-induced structural changes of water studied by raman scattering. *Phys. Rev. B*, v. 84, p. 104205, 2011. [14](#)
- [74] FARAONE, A.; LIU, L.; MOU, C.-Y.; YEN, C.-W.; CHEN, S.-H. Fragile-to-strong liquid transition in deeply supercooled confined water. *The Journal of Chemical Physics*, v. 121, n. 22, p. 10843–10846, 2004. [14](#)
- [75] GAO, J.; LUEDTKE, W. D.; LANDMAN, U. Layering transitions and dynamics of confined liquid films. *Phys. Rev. Lett.*, v. 79, p. 705–708, 1997. [14](#)
- [76] SCHEIDLER, P.; KOB, W.; BINDER, K. Cooperative motion and growing length scales in supercooled confined liquids. *EPL (Europhysics Letters)*, v. 59, n. 5, p. 701, 2002. [14](#)
- [77] KUMAR, P.; BULDYREV, S. V.; STARR, F. W.; GIOVAMBATTISTA, N.; STANLEY, H. E. Thermodynamics, structure, and dynamics of water confined between hydrophobic plates. *Phys. Rev. E*, v. 72, p. 051503, 2005. [14](#)
- [78] GALLO, P.; ROVERE, M. Structural properties and liquid spinodal of water confined in a hydrophobic environment. *Phys. Rev. E*, v. 76, p. 061202, 2007. [14](#)
- [79] PATSAHAN, T.; TROKHYMCHUK, A.; HOLOVKO, M. The structure and dynamical properties of the simple fluid in porous media. *Journal of Molecular Liquids*, v. 92, n. 1–2, p. 117 – 124, 2001. [14](#), [67](#)

- [80] KAMINSKY, R. D.; MONSON, P. A. The influence of adsorbent microstructure upon adsorption equilibria: Investigations of a model system. *The Journal of Chemical Physics*, v. 95, n. 4, p. 2936–2948, 1991. [14](#)
- [81] DOMINGUEZ, HECTOR, P. O. P. L. S. S. The structural properties and diffusion of a three-dimensional isotropic core-softened model fluid in disordered porous media. molecular dynamics simulation. *Adsorption Science & Technology*, v. 25, p. 479–491. [15](#)
- [82] WEEKS, J. D.; CHANDLER, D.; ANDERSEN, H. C. Role of repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids. *The Journal of Chemical Physics*, v. 54, n. 12, p. 5237–5247, 1971. [16](#), [56](#)
- [83] SZORTYKA, M. M.; HENRIQUES, V. B.; GIRARDI, M.; BARBOSA, M. C. Dynamic transitions in a two dimensional associating lattice gas model. *The Journal of Chemical Physics*, v. 130, n. 18, p. 184902, 2009. [17](#), [23](#), [25](#), [26](#), [44](#), [48](#)
- [84] METROPOLIS, N.; ROSENBLUTH, A. W.; ROSENBLUTH, M. N.; TELLER, A. H.; TELLER, E. Equation of state calculations by fast computing machines. *Journal of Chemical Physics*, New York, v. 21, p. 1087–1092, 1953. [19](#), [41](#), [85](#)
- [85] NEY M. BARRAZ, J.; SALCEDO, E.; BARBOSA, M. C. Thermodynamic, dynamic, and structural anomalies for shoulderlike potentials. *The Journal of Chemical Physics*, v. 131, n. 9, p. 094504, 2009. [27](#), [38](#), [39](#)
- [86] HOOVER, W. G. Constant-pressure equations of motion. *Phys. Rev. A*, v. 34, p. 2499–2500, 1986. [27](#), [81](#)
- [87] HOOVER, W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A*, v. 31, p. 1695–1697, 1985. [27](#), [81](#)
- [88] HEAD-GORDON, T.; STILLINGER, F. H. An orientational perturbation theory for pure liquid water. *The Journal of Chemical Physics*, v. 98, n. 4, p. 3313–3327, 1993. [28](#)
- [89] JONES, J. E. On the determination of molecular fields. ii. from the equation of state of a gas. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, v. 106, n. 738, p. 463–477, 1924. [28](#)

- [90] VERLET, L. Integral equations for classical fluids. *Molecular Physics*, v. 41, n. 1, p. 183–190, 1980. [29](#), [77](#)
- [91] FRENKEL, D.; SMIT, B. *Understanding molecular simulation : from algorithms to applications*. 2. ed. Academic Press, 2002. [34](#), [76](#), [85](#)
- [92] MCQUARRIE, D. A. *Statistical mechanics*. Harper & Row, New York :, 1975. [34](#), [68](#)
- [93] LIMMER, D. T.; CHANDLER, D. The putative liquid-liquid transition is a liquid-solid transition in atomistic models of water. *The Journal of Chemical Physics*, v. 135, n. 13, p. 134503, 2011. [36](#)
- [94] WALLACE, D. C. On the role of density fluctuations in the entropy of a fluid. *The Journal of Chemical Physics*, v. 87, n. 4, p. 2282–2284, 1987. [36](#)
- [95] ROSENFELD, Y. A quasi-universal scaling law for atomic transport in simple fluids. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Bristol, v. 11, n. 28, p. 5415, 1999. [38](#)
- [96] BALLADARES, A. L.; HENRIQUES, V. B.; BARBOSA, M. C. Liquid polymorphism, density anomaly and h-bond disruption in associating lattice gases. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Bristol, v. 19, n. 11, p. 116105, 2007. [43](#)
- [97] ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford science publications. Oxford University Press, USA, 1989. [57](#), [76](#), [85](#), [87](#)
- [98] PRESS, W. H.; TEUKOLSKY, S. A.; VETTERLING, W. T.; FLANNERY, B. P. *Numerical recipes in fortran 90 (2nd ed.): the art of parallel scientific computing*. New York, NY, USA: Cambridge University Press, 1996. [58](#), [76](#)
- [99] REE, F. H.; HOOVER, W. G. Fifth and sixth virial coefficients for hard spheres and hard disks. *The Journal of Chemical Physics*, v. 40, n. 4, p. 939–950, 1964. [69](#)
- [100] SWOPE, W. C.; ANDERSEN, H. C.; BERENS, P. H.; WILSON, K. R. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters. *The Journal of Chemical Physics*, v. 76, n. 1, p. 637–649, 1982. [78](#)
- [101] LANDAU, D. P.; BINDER, K. *A guide to monte carlo simulations in statistical physics*. Cambridge: Cambridge University Press, 2000. [85](#), [86](#)