



Universidade de Brasília  
Instituto de Física

# Anomalias Termodinâmica e Dinâmica da Água num Modelo em Rede Unidimensional

Fernando Barbosa V. da Silva

Orientador: Dr. Fernando Albuquerque de Oliveira

Co-orientador: Dr. Marco Aurélio Alves Barbosa

Dissertação de mestrado  
apresentado ao Instituto de Física  
da Universidade de Brasília (UnB).

Brasília

2013

À Sarah, filha querida,  
cujo sorriso encanta, inspira  
e faz minha vida mais feliz.

*"Felix aquele que transfere o  
que sabe e aprende o que ensina."  
Cora Coralina.*

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos que me deram apoio nesta etapa da minha vida. Em especial ao meu co-orientador, Dr. Marco Aurélio, pois, sem sua colaboração e empenho eu não poderia ter feito este trabalho, obrigado pela dedicação e paciência que demonstrou todo esse tempo.

Agradeço à minha mãe, que me mostrou um mundo cheio de oportunidades, sempre me fazendo seguir em frente quando tropeçava pelo caminho. Mulher guerreira, cuidou de quatro filhos e apesar de todas as dificuldades enfrentadas nos deu educação e ensinamento com muito amor e carinho. Meu irmão, Fabio, que esteve ao meu lado desde minha vinda para Brasília, início da graduação, sempre me apoiou e ajudou em tudo que precisei. Minhas irmãs, Georgia e Kamila, exemplos de determinação e esforço que procurei seguir no meu dia dia.

Aos meus amigos que tornaram essa jornada um pouco mais agradável, Alison e Ulisses, dois grandes companheiros em tudo, nas noites de estudos e nas discussões filosóficas regadas a cerveja.

E finalmente agradeço ao meu orientador, Dr. Fernando Albuquerque, que acreditou em mim quando nem eu acreditava mais, me acolheu no momento mais difícil de minha vida e fez tudo isso que esta acontecendo hoje se tornar realidade. Mais que um professor dedicado tem sido um pai para mim.

Agradeço à CAPES pelo apoio financeiro durante todo mestrado.

# RESUMO

Nesta dissertação, desenvolvemos um modelo de fluido em rede com intuito de estudar as anomalias termodinâmicas e dinâmicas da água. O modelo foi proposto com vista à simplificação de modelos já existentes, portanto, nosso trabalho principal foi demonstrar que um modelo com potencial que apresenta somente uma interação repulsiva entre primeiros vizinhos pode reproduzir as anomalias conhecidas da água.

Realizamos simulações computacionais, utilizando o Método de Monte Carlo, com código do programa escrito em linguagem C, para estudarmos a dinâmica do modelo. Com isso fomos capazes de ver o comportamento anômalo na difusão, onde temos um aumento da difusão quando aumentamos a densidade do sistema. Esse tipo de comportamento é semelhante ao encontrado nos outros modelos com outras formas de interação mais complexas.

A termodinâmica foi estudada através de cálculos analíticos e, para tal, fizemos uso da técnica da matriz de transferência, a qual nos possibilitou encontrarmos as soluções exatas das funções de resposta, da densidade e da entropia do sistema. As funções respostas estudadas foram: a compressibilidade isotérmica e o coeficiente de expansão térmica, pois elas são as de maior interesse no estudo de fluidos. Todas as propriedades termodinâmicas apresentaram comportamento típico de água, tal comportamento é considerado anômalo quando comparado à de outros fluidos considerados normais.

# ABSTRACT

In this dissertation, we developed a lattice fluid model with intention to study the thermodynamic and dynamic anomalies of water. The model was proposed to simplify the existing models, so our main job was demonstrate that a model with the potential to produce only a repulsive interaction between first neighbours can reproduce the known anomalies of water.

We performed computer simulations using the Monte Carlo Method, with program code written in C language, to study the dynamics of the model. With that we were able to see the behavior anomalous dissemination, where we have increased the spread when we increase the density of the system. This type of behaviour is similar to that found in other models with other forms of interaction more complex.

Thermodynamics was studied using analytical calculations, and for that we use of the transfer matrix technique, which allowed us to find exact solutions of the response functions, density and entropy of the system. The functions responses were studied: the isothermal compressibility and coefficient of thermal expansion as they are of major interest in the study of fluid. All thermodynamic properties of water had typical behavior, such behavior is considered anomalous compared to other fluids considered normal.

# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>TERMODINÂMICA</b>	<b>13</b>
2.1	Relações Termodinâmicas . . . . .	13
2.1.1	Potenciais Termodinâmicos . . . . .	15
2.1.2	Funções Resposta . . . . .	16
2.2	Ensemble Grande Canônico . . . . .	17
2.3	Técnica da Matriz de Transferência. . . . .	18
<b>3</b>	<b>MODELOS DE FLUIDO EM REDE</b>	<b>20</b>
3.1	Motivação . . . . .	20
3.2	O Gás de Rede . . . . .	21
3.2.1	Gás de Rede com “Caroço Duro” . . . . .	22
3.2.2	Gás de Rede Atrativo . . . . .	24
3.3	Modelos de água em rede . . . . .	25
3.3.1	Modelo unidimensional com interação repulsiva entre primeiros vizinho	26
3.3.2	Pressão crítica e Densidade . . . . .	30
3.3.3	Cálculo da Entropia . . . . .	32
3.3.4	Coefficiente de Expansão Térmica e Compressibilidade Isotérmica .	33
3.3.5	Estrutura líquida . . . . .	36
<b>4</b>	<b>DINÂMICA</b>	<b>38</b>
4.1	Método de Monte Carlo . . . . .	38
4.2	Algoritmo de Metropolis . . . . .	40
4.3	Resultados da simulação . . . . .	41
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>46</b>
<b>A</b>	<b>Anexo I</b>	<b>53</b>

# Capítulo 1

## INTRODUÇÃO

Desde os primeiros anos escolares aprendemos sobre a água e sua importância para todo o meio ambiente. Também aprendemos que esta substância é um líquido incolor, inodora e insípida, ou seja, uma substância sem cor, cheiro e sem gosto. Sua importância é reconhecida desde a antiguidade, sendo um dos quatro elementos aristotélicos, juntamente com fogo, terra e ar, a água é um elemento essencial para sobrevivência de todas as formas conhecidas de vida. Sua distribuição pelo planeta terra, que tem aproximadamente 70% da superfície coberta por água [3], nos faz entender uma preocupação constante sobre uma possível falta para o consumo, pois a grande maioria esta localizada nos oceanos, que concentram aproximadamente 97% da água, as calotas polares e glaciais armazenam 1,74% na forma de gelo, restando então apenas 1% de água doce e líquida, sendo que estima-se somente 0,02% do total, de fácil acesso para consumo. Ela pode ser encontrada no meio ambiente em três fases, quais sejam, na forma líquida (rios, lagos), sólida (calotas polares, lagos congelados) e gasosa (nuvens, atmosfera terrestre). Na sua fase sólida, a água apresenta diversas estruturas diferentes para o gelo [1], marcadas com algarismos romanos, como pode ser visto no diagrama de fases P vs T figura 1.2, e também duas fases marcadas com Ic (ice cubic) gelo cúbico e Ih (ice hexagonal) gelo hexagonal. A existência destas configurações para o gelo é uma pista que indica haver alguma competição entre formas de interação molecular.

A água também é uma das menores moléculas, formada por somente um oxigênio e dois hidrogênios, figura 1.1, resultando na fórmula molecular  $H_2O$ . O ângulo  $H\hat{O}H$  da molécula de água é de  $104.5^\circ$ , (figura 1.1) e a distância entre o oxigênio e o hidrogênio é de  $0,957 \text{ \AA}$  [1]. Na formação da molécula o átomo de hidrogênio compartilha seu elétron com um elétron do átomo de oxigênio afim de torna-se mais estável, então os eletrons ficam numa região próxima a ambos os núcleos, caracterizando uma ligação covalente. Como o oxigênio é mais eletronegativo que o hidrogênio temos uma distribuição eletrônica não

homogênea na molécula, sendo formada uma densidade de carga positiva sobre o átomo de hidrogênio e negativa no átomo de oxigênio. Devido a essa distribuição assimétrica das cargas e o tamanho do ângulo de ligação HÔH, a molécula de água torna-se uma molécula polar, ou seja ela pode ser orientada com a aplicação de um campo elétrico [4].

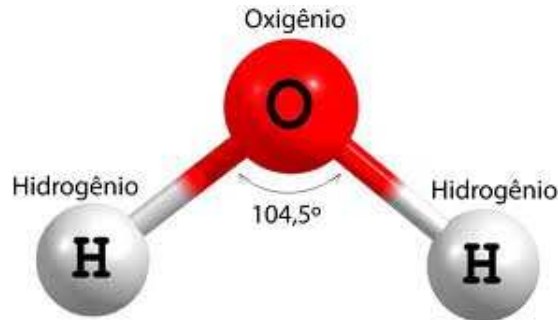


Figura 1.1: Molécula de água.

Porém, apesar da simplicidade aparente a água é uma substância que apresenta uma gama de propriedades que desperta o interesse de vários cientistas pelo mundo, sendo catalogadas mais de 60 anomalias [2] em suas propriedades físico-química. São consideradas propriedades anômolas da água aqueles que apresentam um comportamento bem diferente dos outros líquidos considerados normais.

Na estrutura da molécula de água o átomo de oxigênio possui com dois orbitais eletrônicos fora do plano de ligação HOH na direção oposta aos átomos de hidrogênio, como a densidade de carga do hidrogênio é positiva e no oxigênio negativa, temos a formação de um dipolo. Com isso uma forte ligação direcional é formada entre o átomo de oxigênio e o átomo de hidrogênio, a qual chamamos de ligações de hidrogênio essa configuração forma uma distribuição tetraédrica nas moléculas de água, como mostrado na figura 1.3

Entre as anomalias da água, a mais fácil de se perceber é a anomalia na densidade. Enquanto usualmente a densidade aumenta, nos líquidos considerados “simples”, quando diminuimos a temperatura, a água apresenta um máximo de densidade na temperatura em torno de 4 °C, na pressão ambiente, passando então a diminuir com a temperatura [6]. O ponto onde a água apresenta seu máximo de densidade em função da temperatura, para uma dada pressão, é conhecido como a temperatura de máximo de densidade (TMD). Em um gráfico de temperatura vs. pressão a TMD apresenta uma inclinação negativa, e entra numa região de líquido metaestável em altas pressões [7]. Um gráfico da densidade em função da temperatura é mostrado na figura 1.4. Podemos perceber na figura que a variação na densidade é muito pequena, o que não deixa de ser importante. Como consequência desse comportamento anômolo, eventualmente encon-



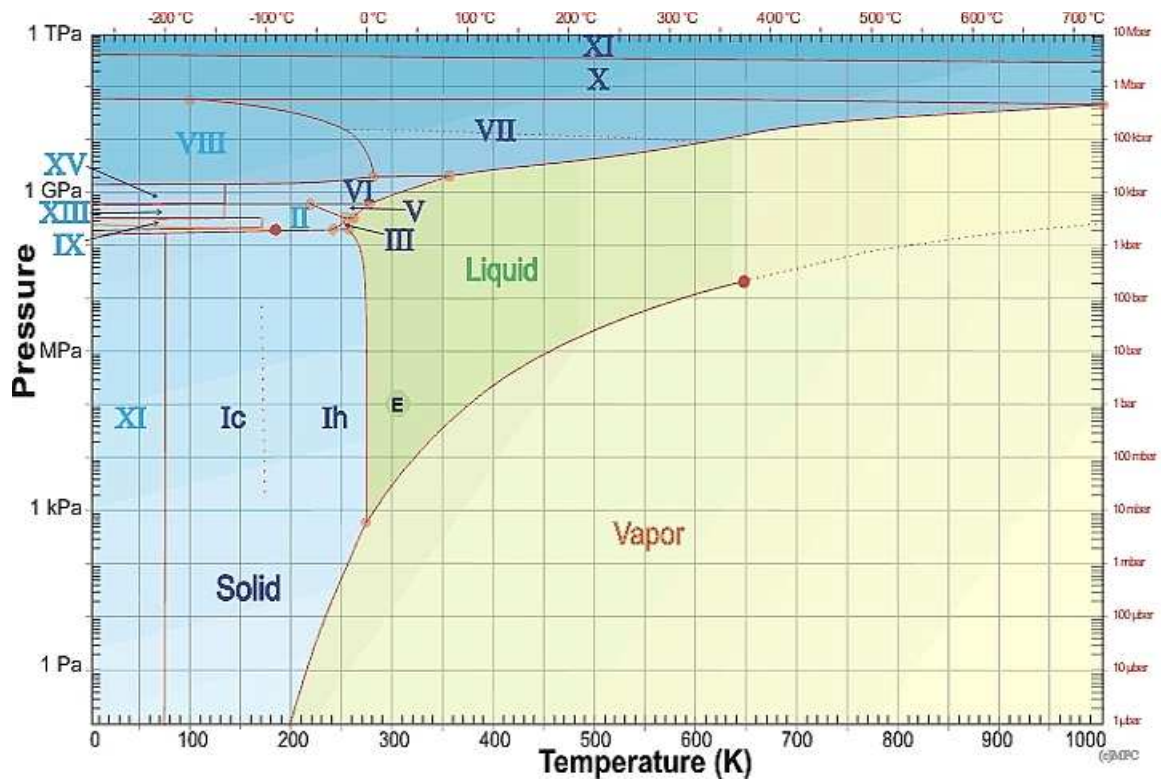


Figura 1.2: Diagrama de fases P vs T da água. Retirado da referência [2]

tramos em nosso refrigerador uma garrafa de água estourada, isso pode ser explicado pelo aumento do volume causado pela diminuição da densidade, visto que a densidade é inversamente proporcional ao volume. Outra consequência importante é o congelamento da superfície dos lagos, rios e mares. Como o gelo é menos denso que a água líquida, ele fica flutuando por cima desta, então o congelamento acontece primeiro na superfície, garantido a existência de vida na camada abaixo, formada por água com temperatura entre 0 e 4 °C.

A água também apresenta um comportamento anômalo na difusão [8–11]. Estranhamente o coeficiente de difusão, quando em baixas temperaturas, aumenta com o aumento da densidade, apresentando um máximo  $D_{max}$ , como podemos ver na figura 1.5, (dados de Angell [12]). Diversos modelos em rede [13, 14], apresentam essa propriedade característica da água. Na figura 1.6 além de um máximo também podemos ver um mínimo  $D_{min}$  de difusão, esse mínimo é encontrado somente em simulações.

Outra característica importante da água é seu elevado calor específico, que tem o segundo maior valor dentre os compostos químicos conhecidos, ficando atrás apenas da amônia [5]. Esta propriedade faz com que a água possa absorver grandes quantidades de calor, graças a essa capacidade o clima da terra se torna mais estável, pois a absorção de calor pela água diminui as flutuações de temperatura. O calor específico

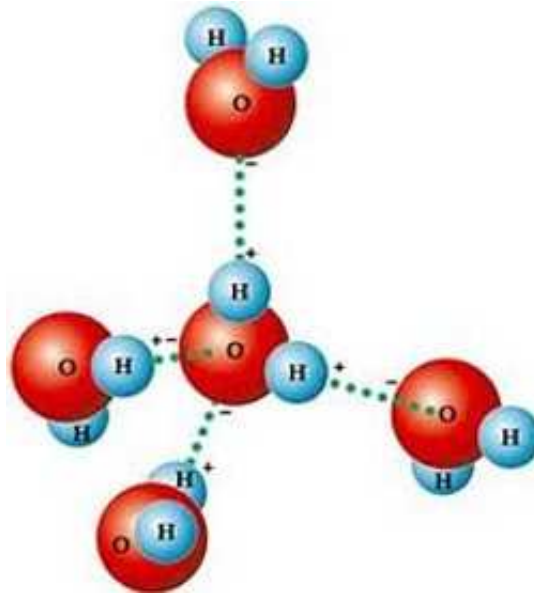


Figura 1.3: Estrutura tetraédrica da molécula de água. Formação de pontes de hidrogênio com as moléculas vizinhas. Retirado de [5]

da água apresenta um crescimento elevado para temperaturas abaixo de  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ , que tem influência direta na anomalia na densidade [16]. Na figura 1.7 Debenedetti compara algumas propriedades da água com as mesmas propriedades de um líquido comum. Podemos observar que enquanto para um líquido simples a compressibilidade isotérmica, o coeficiente de expansão térmica e o calor específico a pressão constante apresentam um comportamento monotômico, a água apresenta, na mesma região; pontos de mínimo para a compressibilidade isotérmica e o calor específico e uma inversão de sinal para o coeficiente de expansão térmica.

Quando se diminui a temperatura da água abaixo do ponto de congelamento, adentrando no estado de líquido super resfriado, as anomalias desse líquido metaestável tem seu comportamento mais acentuado. Nessa região a compressibilidade isotérmica, o coeficiente de expansão térmica e o calor específico a pressão constante aumentam quando a temperatura diminui, indicando que pode existir uma relação entre alguma criticalidade na região metaestável e as anomalias apresentadas na água.

Devido a sua importância fundamental, entender todas as propriedades da água tem sido um grande desafio para a ciência. Diversos trabalhos, tanto experimentais [17–19] como teóricos [7, 10, 12, 20], foram publicados, fazendo o entendimento dessa substância tão singular ser cada vez melhor. Algumas teorias foram propostas para tentar explicar as estranhas propriedades desse fluido, como por exemplo o rápido aumento da compressibilidade isotérmica e do calor específico, com a diminuição da temperatura [20]. No entanto, ainda que o número de trabalhos publicados seja grande, nenhum deles foram

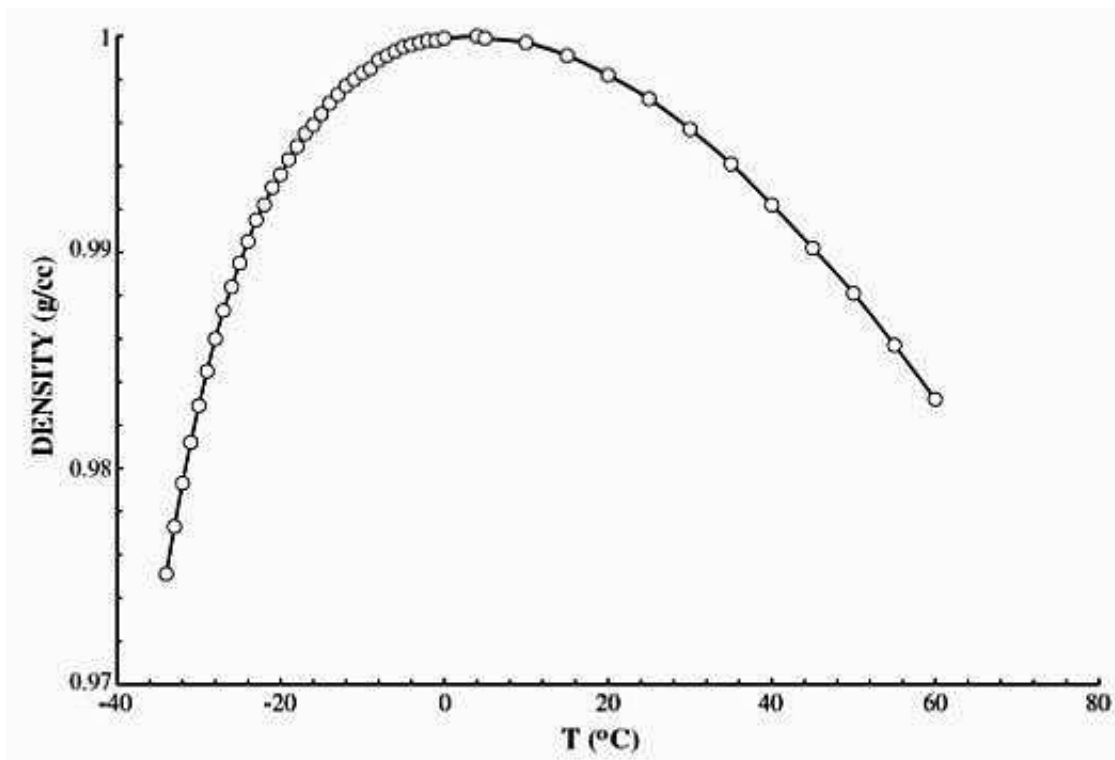


Figura 1.4: Dependência da densidade em função da temperatura a pressão ambiente. Figura retirada da referência [1]

confirmados definitivamente, devido, principalmente, à dificuldade de acessar regiões de baixa temperatura sem que ocorra o congelamento da água. Dessas hipóteses destaca-se, o cenário da singularidade livre [17, 21], e a hipótese do segundo ponto crítico [22–25].

No cenário da singularidade livre as funções respostas não divergem na região anômala, porém, aumentam quando a temperatura diminui, até um valor máximo. Este comportamento pode ser associado a linha de temperatura de máxima densidade (TMD), que aparece no plano pressão vs temperatura.

Na hipótese do segundo ponto crítico, além da transição líquido-gás, um novo ponto crítico aparece no final de uma linha que separa duas estruturas líquidas diferentes, uma de alta densidade e outra de baixa densidade. Este ponto aparece na região de líquido super resfriado, que é de difícil acesso experimental pois está abaixo da temperatura de nucleação espontânea. Contudo várias simulações computacionais foram feitas, tanto em modelos com detalhe atômico (TIP4P e TIP5P) [26,27] como em rede [14,28,29], obtendo o segundo ponto crítico. Este cenário é ilustrado na figura 1.8, onde podemos ver o ponto crítico líquido-gás marcado com  $C'$ , no final da linha de transição líquido-gás, e  $C''$  que marca o segundo ponto crítico no final da linha de transição entre um líquido de baixa densidade (LDL), estrutura mais aberta em que prevalece as pontes de

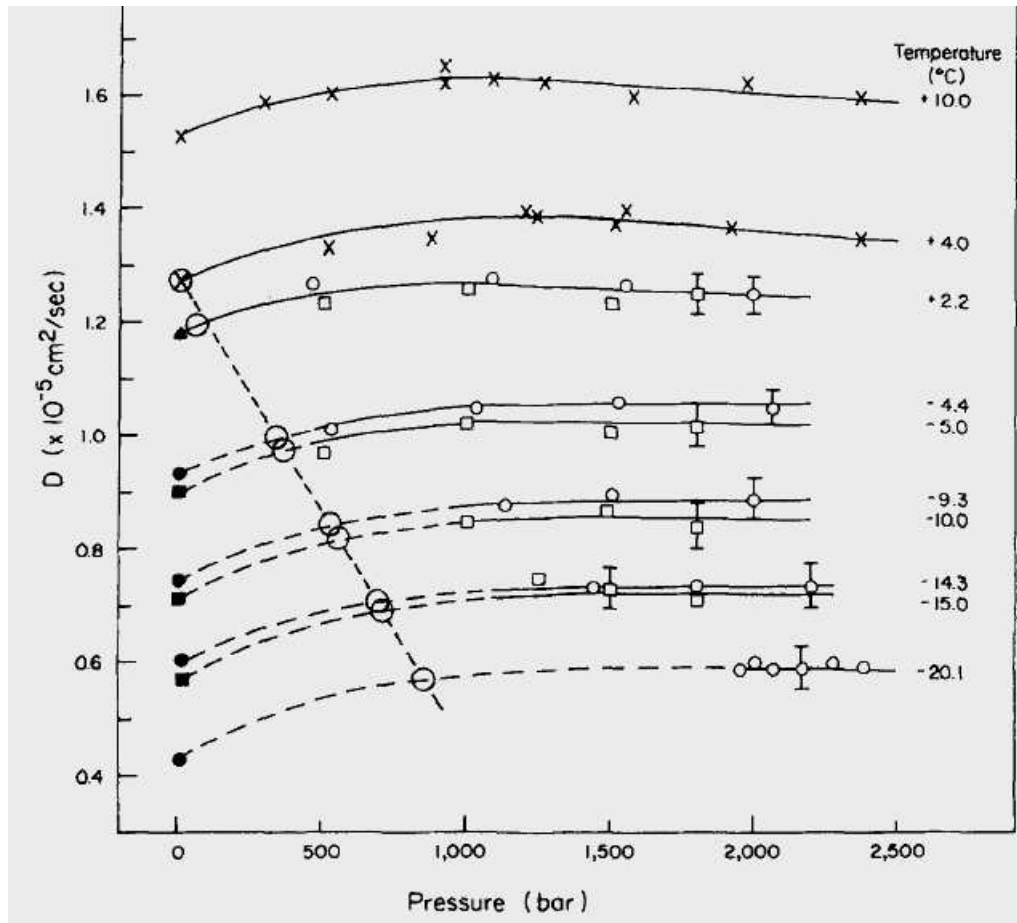


Figura 1.5: Coeficiente de difusão pela pressão obtido de dados experimentais por Angell et al. [12]

hidrogênio, e outro de alta densidade (HDL), nesse caso as pontes de hidrogênio são quebradas prevalecendo as ligações de Van der Waals [30]. Esta hipótese é a que possui mais evidências, dentre as apresentadas aqui, porém ainda existem dúvidas sobre o comportamento metaestável da água na sua fase líquida. Nessa dissertação trabalhamos com esse cenário, e as simulações feitas com o modelo proposto apresentam tanto a anomalia na densidade, quanto a criticalidade, o que corrobora à hipótese do segundo ponto crítico.

Defendeu-se ainda em uma terceira hipótese conhecida como conjectura do limite de estabilidade [32]. Nessa conjectura as anomalias termodinâmicas da água estão relacionadas à linha de estabilidade do líquido. Esta linha tem início no ponto de coexistência gás-líquido e envolve as regiões de líquido super aquecido, esticado e super-resfriado (fig. 1.9). Nessa conjectura há um aumento das funções respostas na região anômala, isso deve acontecer devido a proximidade com uma linha espinal, onde a compressibilidade diverge como consequência do fim da estabilidade termodinâmica do fluido. A pressão da linha espinal diminui quando a temperatura abaixa, até alcançar um ponto de mínimo,

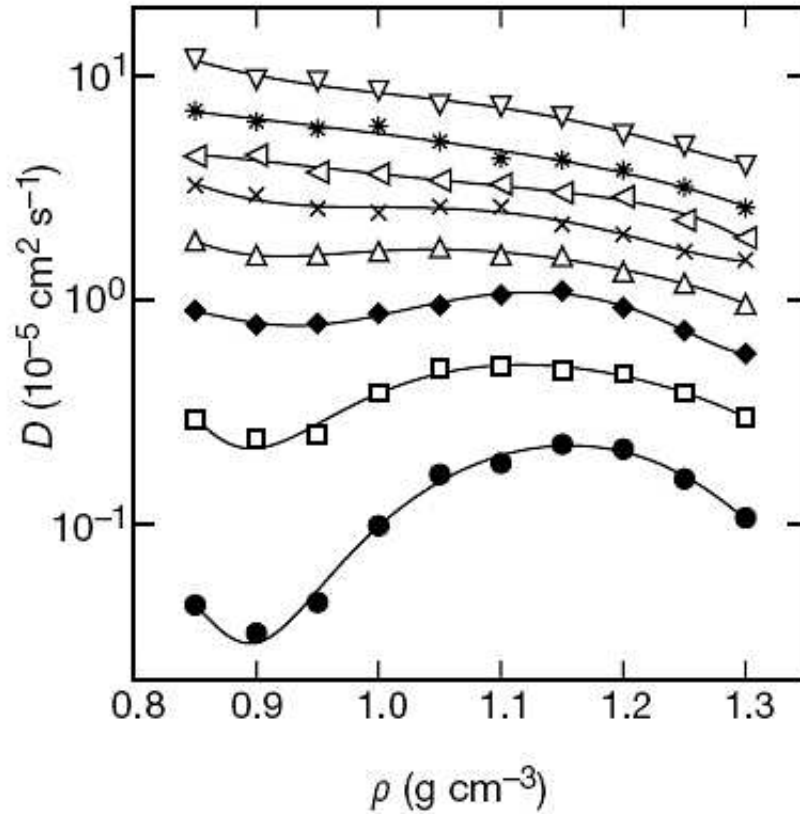


Figura 1.6: Dependência do coeficiente difusão com a densidade, oito isotérmicas são mostradas. De cima para baixo as temperaturas  $T$  (K) são, 400, 350, 320, 300, 280, 260, 240 and 220. Retirado de [15]

que esta na região negativa, aumentando em seguida. Quando ela entra novamente na região de pressão positiva no diagrama de fases  $P$ - $T$  causaria uma linha de singularidades nessa região.

Como visto anteriormente, a água líquida apresenta anomalia na termodinâmica, a densidade aumenta quando a temperatura aumenta; anomalia dinâmica, aumento da difusão com aumento da pressão. Além dessas anomalias a água apresenta também anomalia estrutural. A estrutura da água é quantificada utilizando dois parâmetros, um orientacional  $q$  e um translacional  $t$ , [35,36]. Tanto o parâmetro de ordem orientacional quanto o translacional decrescem com a densidade para água líquida [15], como podemos ver na figura 1.10.

As anomalias termodinâmica, dinâmica e estrutural da água aparecem relacionadas no diagrama de fases de temperatura pela densidade, essa relação é conhecida como hierarquia de anomalias. A região onde ocorre o máximo da difusão engloba a

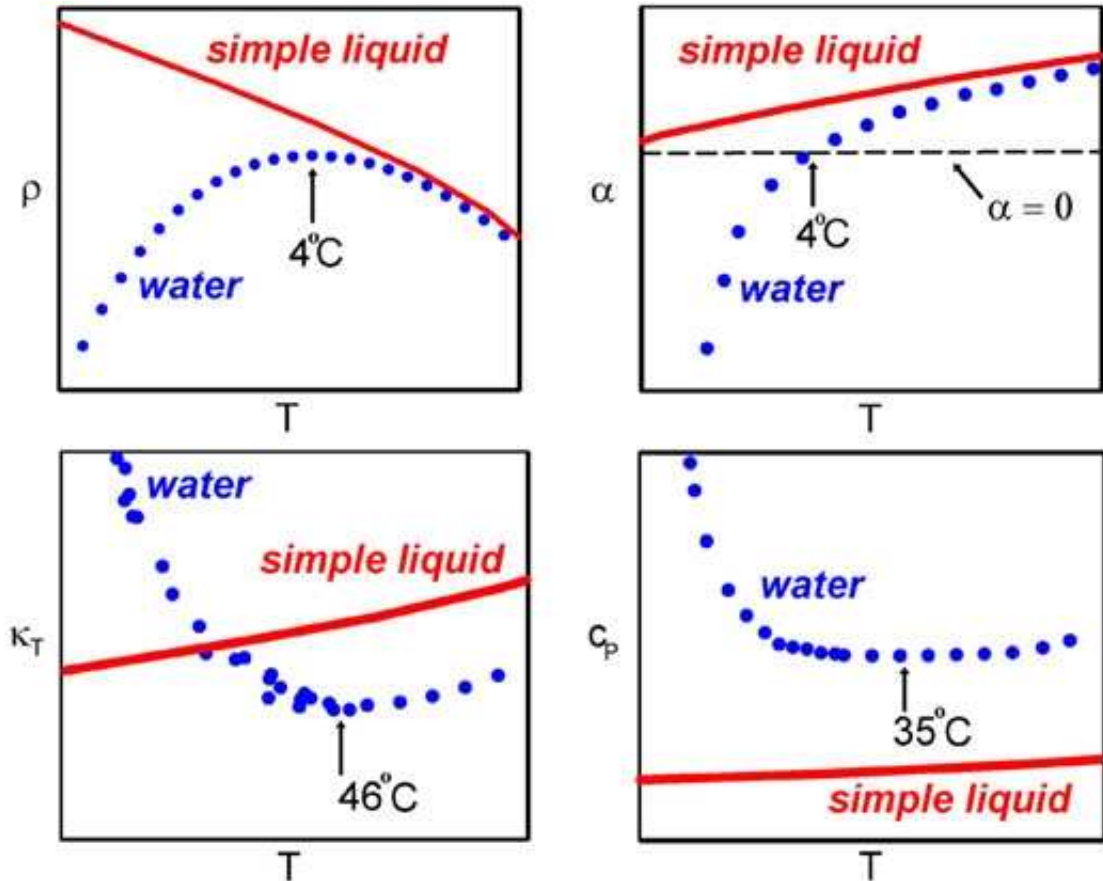


Figura 1.7: Compara o comportamento da densidade, do coeficiente de expansão térmica, da compressibilidade isotérmica, e da capacidade térmica a pressão constante, de um fluido simples com a água. Extraído de [1].

região onde acontece o máximo na densidade. Errington e Debenedetti [15], mostraram utilizando dinâmica molecular e simulações no modelo SPC/E que as anomalias dinâmica e termodinâmica aparecem na forma de uma cascata, em um diagrama de temperatura pela densidade, como mostrado na figura 1.11. Podemos observar também uma região de anomalia estrutural que envolve externamente as regiões de anomalia termodinâmica e dinâmica. Yan e outros, usando simulações no modelo de água TIP5P [35], também observaram o mesmo comportamento de hierarquia entre as anomalias (figura 1.12). Modelos computacionais usando potenciais efetivos de duas escalas, também apresentaram esse tipo de hierarquia [37,38]. A água não é a única a apresentar este tipo de hierarquia, sendo observado comportamento semelhante para  $SiO_2$  [39,40],  $BeF_2$  [40] e silício [41].

Nesta dissertação vamos investigar a relação existente entre as anomalias dinâmicas e termodinâmicas da água, olhando para modelos em rede unidimensional. Modelos desse tipo foram propostos em 1969 por Bell [42] e mais recente por Ben-Naim [43,44] e outros [29,45].

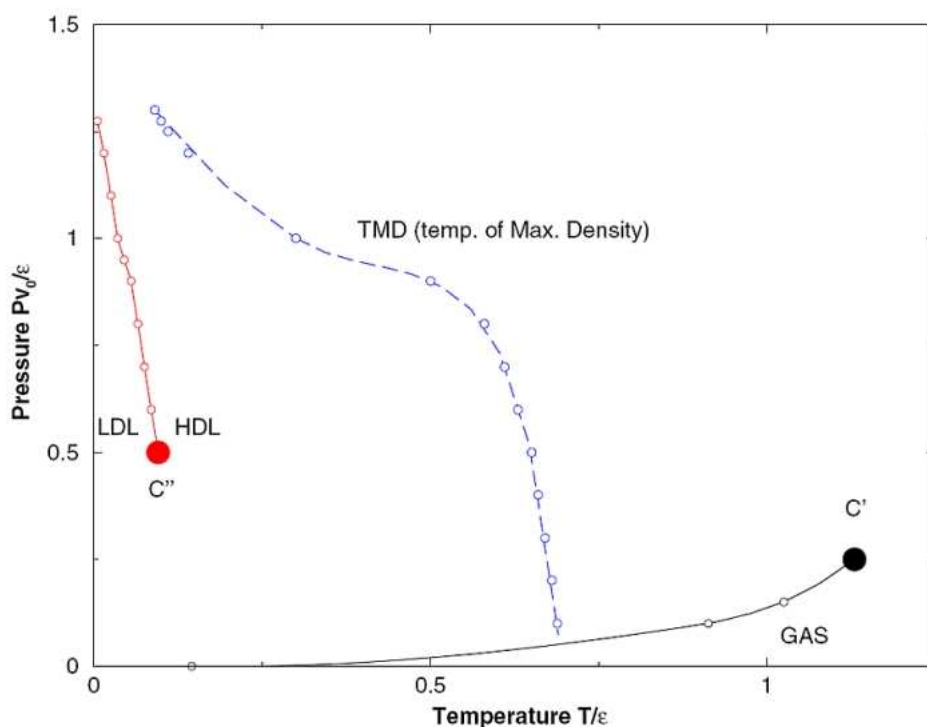


Figura 1.8: Diagrama de fase P-T (unidades reduzidas). Hipótese do segundo ponto crítico. Retirado da referência [31]

Propomos um modelo de água em rede unidimensional com um potencial de interação bastante simples, visto que, apresenta somente uma interação repulsiva entre sítios vizinhos, devido a essa simplicidade pudemos obter soluções analíticas do sistema. Para resolvermos a termodinâmica utilizamos a técnica conhecida como técnica da matriz de transferência, que possibilitou o cálculo das funções de partição. Calculamos então a densidade, que apresentou um aumento com a temperatura, de acordo com o comportamento anômalo apresentado na água [1]. Utilizando simulações de Monte Carlo investigamos a dinâmica dos modelos, que apresentaram o comportamento anômalo na difusão, que tem um ponto de máximo e um ponto de mínimo no diagrama de fases da difusão pela densidade, como esperado para esse fluido [22, 46].

Esta dissertação está organizada da seguinte forma: No segundo capítulo faremos uma breve revisão dos conceitos termodinâmicos mais relevantes para nosso trabalho, mostramos algumas relações termodinâmicas e funções resposta de maior interesse no estudo de fluidos. Nesse capítulo vamos também mostrar como fazer a ligação entre a mecânica estatística e a termodinâmica, através do ensemble grande canônico. Por fim mostramos a técnica da matriz de transferência, que será utilizada para encontrar a solução analítica do modelo proposto.

No terceiro capítulo descrevemos os modelos de fluido em rede, apresentando

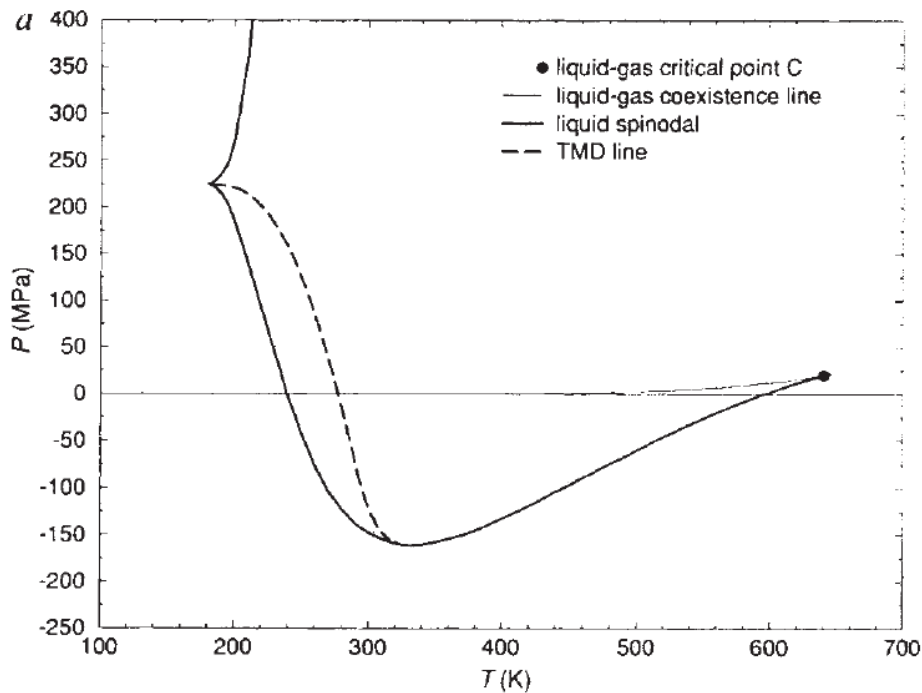


Figura 1.9: Conjectura da estabilidade limite. Retirado de [33]

o cenário atual dos modelos de água. Começando com uma revisão do gás de rede, mostramos como esse modelo pode ser aplicado para representar as anomalias apresentada pela água. Em seguida mostramos nosso modelo de água em rede unidimensional, descrevemos como é feita a interação entre vizinhos a partir de um potencial simples. Encerramos este capítulo mostrando as anomalias termodinâmicas do modelo com todas as soluções de forma analítica.

Começamos o quarto capítulo descrevendo o método de Monte Carlo e o algoritmo de Metropolis, técnica de simulação que foi empregada para resolvermos a dinâmica do nosso modelo. Em seguida mostramos como foi realizada toda parte de simulação computacional do trabalho, então mostramos que para um modelo simples como proposto nesta dissertação é possível simular a anomalia da difusão, mostrando um gráfico do coeficiente de difusão pela densidade.

No quinto capítulo apresentamos nossas principais conclusões deste trabalho.



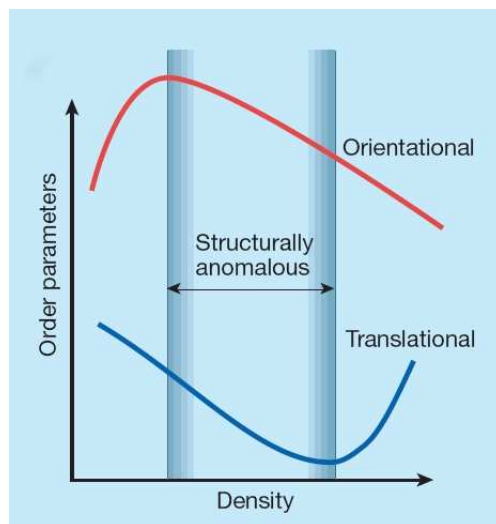


Figura 1.10: Anomalia na estrutura. Retirado de [34]

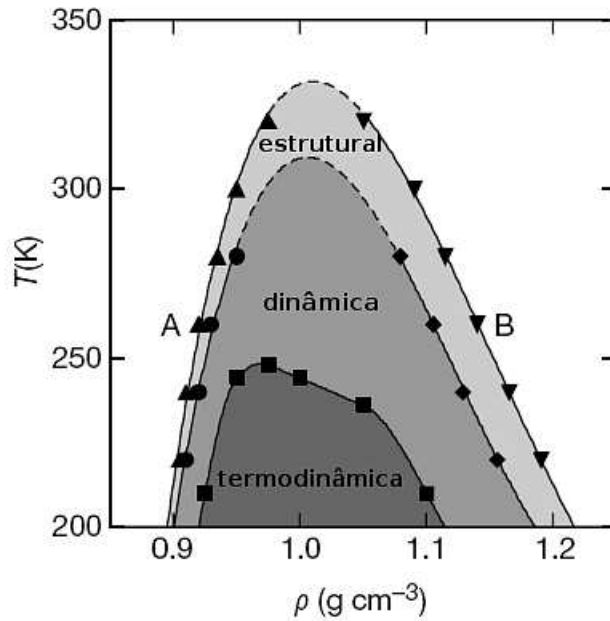


Figura 1.11: Relação entre as anomalias no plano  $T$  vs  $\rho$  no modelo SPC/E. Anomalia estrutural é localizada por uma região entre o parâmetro de ordem orientacional máximo  $q_{max}$  (triângulos para cima) e parâmetro de ordem translacional mínimo  $t_{min}$  (triângulo para baixo). Na água dentro dessa região encontra-se a região de anomalia da difusão, localizada entre a difusão máxima  $D_{max}$  ( ) e mínima  $D_{min}$  (círculos). Logo abaixo vemos a região de anomalia na densidade, localizada pela linha de Temperatura de Máximo de Densidade (TMD) (quadrados). Modificado da referência [15]

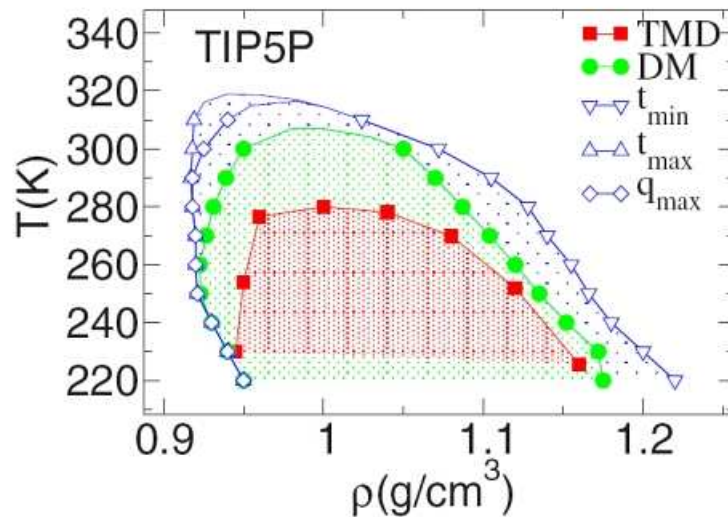


Figura 1.12: Hierarquia de Anomalias no modelo TIP5P. Observamos a região de anomalia estrutural envolvendo a região de anomalia na difusão, que por sua vez envolve a região de anomalia na densidade. Retirado de [35].

# Capítulo 2

## TERMODINÂMICA

Neste capítulo vamos relembrar algumas das propriedades termodinâmicas de interesse, com intuito de fixar os principais conceitos no tocante ao estudo dos fluidos. Mostraremos as equações de estado para sistemas em equilíbrio, relacionadas as variáveis de estado independentes. Em seguida descrevemos o ensemble grande canônico, que será de grande importância na descrição do nosso modelo. No outro tópico apresentamos a técnica da Matriz de Transfêrencia, a qual é muito utilizada para soluções de problemas que envolve o gás de rede. Essa é utilizada para resolvermos nosso modelo, achando a solução exata para função de grande partição.

### 2.1 Relações Termodinâmicas

Para descrevermos o estado macroscópico de um sistema, devemos especificar algumas variáveis de estado, como por exemplo seu volume,  $V$ , número de partículas,  $N$ , e entropia,  $S$ , que são variáveis extensivas, ou seja, seu valor depende do tamanho do sistema. Outras variáveis como temperatura,  $T$ , e o potencial químico,  $\mu$ , são variáveis intensivas, as quais o valor não dependem do tamanho do sistema.

As variáveis de estado de um sistema em equilíbrio não dependem da forma como esse estado foi alcançado, portanto, o processo termodinâmico que foi seguido pelo sistema fechado não é importante para sua descrição no equilíbrio. Isso pode ser expresso matematicamente por diferenciais exatas como:  $dF(x, y) = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x dy$ . Então a equação de um fluido puro na representação da energia  $U(S, V, N)$  e dado por,

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} dN. \quad (2.1)$$

Algumas vezes podemos achar mais conveniente utilizarmos a representação da

entropia,  $S(U,V,N)$ , de tal forma que ficamos com:

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} dU + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} dV + \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V} dN. \quad (2.2)$$

A primeira lei da termodinâmica para sistemas fechados é expressa da forma,

$$dU = dQ - Pdv + \mu dN, \quad (2.3)$$

onde  $dQ$  é a variação de calor e  $Pdv$  é o trabalho realizado pelo sistema. Para um processo reversível temos  $dQ = TdS$ , então podemos reescrever (2.3)

$$dU = TdS - Pdv + \mu dN, \quad (2.4)$$

A partir desta equação podemos ver imediatamente que

$$\begin{aligned} T &= \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N}, \\ P &= - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N}, \\ \mu &= \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V}. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Que são as relações de estado na representação da energia. Comparando as equações (2.4) com a equação (2.2), obtemos as seguintes equações de estado na representação da entropia:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N}, \\ \frac{P}{T} &= \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N}, \\ \frac{\mu}{T} &= - \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V}; \end{aligned} \quad (2.6)$$

Temos então um conjunto de variáveis independentes que na representação da energia são  $S, V, N$ ; e na representação da entropia são  $U, V, N$ . No entanto, às vezes se torna mais útil trabalhar com variáveis independentes que podem ser medidas experimentalmente de forma mais fácil, como a temperatura e a pressão. Esse processo pode

ser feito usando as transformadas de Legendre da energia [47]. Essas transformadas dão origem aos potenciais termodinâmicos.

### 2.1.1 Potenciais Termodinâmicos

Potenciais termodinâmicos são de grande importância na física estatística, uma vez que através deles podemos montar as equações de estado e conseqüentemente obtermos toda a descrição do sistema em estudo. Além disso ele também serve como uma ligação entre a física estatística e a termodinâmica.

Para se estudar um sistema com temperatura, volume e número de partículas fixos é conveniente realizar uma transformada de Legendre na equação da energia  $U(S, V, N)$ , com relação a entropia  $S$ . Então usando a expressão para temperatura dada em (2.5), encontra-se:

$$F(T, V, N) = U - TS, \quad (2.7)$$

Conhecido como energia livre de Helmholtz.

Para sistemas com pressão, temperatura e potencial químico fixos, realiza-se duas transformadas de Legendre em relação às variáveis  $S$  e  $V$ . Obtendo a energia livre de Gibbs,

$$G(T, p, N) = U - TS + pV. \quad (2.8)$$

Para sistemas com temperatura, potencial químico e volume fixos, a transformada de Legendre é feita com relação às variáveis  $S$  e  $N$ , então:

$$\Phi(T, V, \mu) = U - TS - \mu N. \quad (2.9)$$

Conhecido como potencial grande canônico. Podemos diferenciar essa equação que resulta em,

$$d\Phi = dU - TdS - SdT - \mu dN - Nd\mu. \quad (2.10)$$

Comparando essa expressão com a equação 2.3 obtem-se:

$$d\Phi = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial V} \right)_{T, \mu} dV + \left( \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_{V, \mu} dT + \left( \frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right)_{T, V} d\mu. \quad (2.11)$$

A partir desta expressão pode-se forma as seguintes equações de estado:

$$P = - \left( \frac{\partial \Phi}{\partial V} \right)_{T, \mu}, \quad (2.12)$$

$$S = - \left( \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_{V, \mu}, \quad (2.13)$$

$$N = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right)_{T, V}. \quad (2.14)$$

Portanto temos a pressão, a entropia e o número de partículas, expressos por meio do potencial grande canônico.

### 2.1.2 Funções Resposta

As funções resposta são derivadas termodinâmicas que estão relacionadas com um procedimento experimental, sendo obtidas de maneira simples. Para um fluido puro, as funções que despertam maior interesse são: o calor específico, a compressibilidade isotérmica e o coeficiente de expansão térmica.

O calor específico mede o quanto a temperatura varia quando uma quantidade de calor é fornecida ao sistema, e pode ser medido mantendo a pressão ou o volume fixo, por essa razão tem-se duas definições a saber.

(a) Calor específico a volume constante  $c_V$ .

$$c_V = \frac{1}{N} \left( \frac{dQ}{dT} \right)_{V, N} = \frac{T}{N} \left( \frac{dS}{dT} \right)_{V, N}. \quad (2.15)$$

(b) Calor específico a pressão constante  $c_p$

$$c_p = \frac{1}{N} \left( \frac{dQ}{dT} \right)_{P, N} = \frac{T}{N} \left( \frac{dS}{dT} \right)_{P, N}. \quad (2.16)$$

A compressibilidade isotérmica indica quanto o sistema varia seu volume quando é submetido a um pressão, mantendo a temperatura fixa. Ele é definido por:

$$K_T = - \frac{1}{V} \left( \frac{dV}{dP} \right)_{T, N}. \quad (2.17)$$

O coeficiente de expansão térmica mede quanto varia o volume do sistema quando variamos a temperatura, mantendo a pressão constante. Sua definição é,

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{dV}{dT} \right)_{p,N}. \quad (2.18)$$

## 2.2 Ensemble Grande Canônico

O ensemble Grande Canônico é definido na mecânica estatística para modelar sistemas em que a temperatura e potencial químico são mantidos fixos. Define-se uma função conhecida como: função de grande partição, cuja demonstração pode ser encontrada em livros de física estatística, o resultado para um sistema de  $N$  partículas será a soma ponderada de todas as funções de partição, logo temos:

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Q_n(T, V, N) \quad (2.19)$$

o fator de ponderação  $e^{\beta\mu} = z$  é conhecido como fugacidade. A conexão com a termodinâmica é feita através do potencial Grande Canônico, dado por:

$$\Phi(T, V, \mu) = -\frac{1}{\beta} \ln [\Xi(\mu, V, T)], \quad (2.20)$$

lembrando a equação (2.9) para o potencial grande canônico.

$$\Phi = U - TS - \mu N.$$

Comparando essa expressão com a equação fundamental da Termodinâmica ou equação de Euler.

$$U = TS - PV + \mu N. \quad (2.21)$$

Podemos então facilmente identificar o potencial Grande Canônico com a pressão vezes o volume, ou seja:

$$\Phi = -PV \quad (2.22)$$

Multiplicando por  $\beta$  e tirando a exponencial em ambos os lados na equação 2.20, então substituindo  $\Phi$  dado pela equação (2.22), ficamos com:

$$\Xi(\mu, V, T) = e^{\beta PV}. \quad (2.23)$$

## 2.3 Técnica da Matriz de Transferência.

Essa técnica, muito utilizada para obter soluções exatas de problemas na física estatística, consiste em obter os autovalores de uma matriz montada a partir de uma função de partição. Para ilustrar, suponha uma função de partição dada por:

$$Z = \sum_{\{s\}} e^{\beta E(s_1 s_2 + s_2 s_3 + \dots + s_N s_{N+1}) + \beta J(s_1 + s_2 + \dots + s_{N+1})}, \quad (2.24)$$

onde  $\{s\}$  indica todos os estados possíveis do sistema, com  $s_k$  assumindo apenas os valores 0 ou 1, ou seja

$s_k = \begin{cases} 1 \\ 0 \end{cases}$ . Impomos também uma condição de contorno periódica com,  $s_{N+1} = s_1$  para que possamos reescrever a eq. (2.24) como:

$$Z = \sum_{\{s\}} e^{\beta E s_1 s_2 + \beta J(s_1 + s_2)/2} e^{\beta E s_2 s_3 + \beta J(s_2 + s_3)/2} \dots e^{\beta E s_N s_1 + \beta J(s_N + s_1)/2}. \quad (2.25)$$

Agora, vamos definir uma matriz P como:

$$P = e^{\beta E s_i s_{i+1} + \beta J(s_i + s_{i+1})/2}. \quad (2.26)$$

Para ficar mais claro o entendimento vamos escrever P como sendo um operador atuando no seu autoestado  $|s\rangle$ , assim a equação (2.25) assume a forma:

$$Z = \sum_{\{s\}} \langle s_1 | P | s_2 \rangle \langle s_2 | P | s_3 \rangle \dots \langle s_N | P | s_1 \rangle, \quad (2.27)$$

usando então a relação de completeza ou completude

$$\sum_s |s\rangle \langle s| = \hat{1}, \quad (2.28)$$

ficamos com :

$$Z = \sum_{\{s\}} \langle s_1 | P^N | s_1 \rangle. \quad (2.29)$$

Agora fica fácil ver que a função de partição Z é o traço de uma matriz P definida em (2.26). Portanto:

$$Z = Tr (P^N). \quad (2.30)$$



Como a matriz é simétrica, por construção, ela pode ser diagonalizada por uma transformação unitária na forma,  $UTU^{-1} = D$ , onde D é uma matriz diagonal. Então reduzimos o problema de encontrar a solução da soma em (2.25), a um problema de autovalor que, para sistemas simples, pode ser resolvido mais facilmente, bastando para isso encontrar os autovalores  $\lambda_i$ . Logo temos de (2.30) que,

$$Z = \sum_i \lambda_i^N . \quad (2.31)$$

Quando N é grande o suficiente, no limite termodinâmico, a equação (2.31) se reduz ao maior autovalor. Para vermos isso, vamos escrever a função de partição colocando o maior autovalor em evidência,

$$Z = (\lambda_{max})^N \left( 1 + \left( \frac{\lambda_i}{\lambda_{max}} \right)^N + \left( \frac{\lambda_j}{\lambda_{max}} \right)^N + \dots \right), \quad (2.32)$$

então, quando tomamos o limite para N muito grande, os termos da divisão torna-se desprezíveis restando somente o maior autovalor.

# Capítulo 3

## MODELOS DE FLUIDO EM REDE

Neste capítulo vamos descrever o modelo de Gás de Rede simples, suas propriedades e aplicações no estudo de fenômenos físicos. Na próxima seção faremos uma introdução aos modelos de fluido em rede e, por fim, apresentamos nosso modelo de água em rede, mostramos o seu Hamiltoniano e calculamos a função de partição grande canônica a qual nos permite obter a solução analítica do sistema. No que se segue a pressão e a temperatura serão definidas como variáveis reduzidas adimensionais como:

$$t = \frac{K_B T}{\epsilon},$$
$$p = \frac{Pl}{\epsilon}.$$

Onde  $K_B$  é a constante de Boltzmann,  $\epsilon$  é a energia de interação entre as partículas e  $l$  é o tamanho do sítio.

### 3.1 Motivação

Atualmente existem na literatura diversos modelos de água que apresentam tanto as anomalias dinâmicas quanto as termodinâmicas. Porém a maioria desses modelos são muito complexos implicando na falta de soluções analíticas. Então resolvemos procurar por um modelo que seja ao mesmo tempo simples e apresente características similares à água. Acredita-se que essas anomalias estejam associadas à ligações de hidrogênio, que geram uma competição entre duas estruturas, uma de alta densidade e outra de baixa densidade. Com esta visão em mente passamos a investigar um potencial de interação entre as moléculas que fosse simples e que apresentasse uma transição de fase, gerado

por essa competição, mesmo em um modelo unidimensional.<sup>1</sup>

Em um trabalho anterior estudamos, através de simulação computacional e cálculos analíticos, as anomalias dinâmica e termodinâmica da água em um modelo de gás de rede unidimensional [48]. Esse modelo é formado por uma rede linear cujo os sítios podem estar vazios ou ocupados por moléculas. Definimos um potencial com duas interações atrativas entre as partículas, além do “caroço duro”, uma interação entre primeiros vizinhos  $\epsilon_{vdw}$ , a qual associamos com a atração de Van der Waals, e outra entre segundos vizinhos, com sítio intermediário vazio,  $\epsilon_{hb}$ , que associamos com a ligação de hidrogênio. Sendo ambos positivos e  $\epsilon_{vdw} < \epsilon_{hb}$ .

Nesse modelo simples, foram encontradas anomalias na densidade e na difusão, também foi possível identificar duas estruturas líquidas as quais chamamos de *bonded fluid* (BF), onde temos maioria de ligações de hidrogênio (segundos vizinhos) e um *dense fluid*(DF), onde a atração de Van der Waals (primeiros vizinhos) é dominante. Investigando a compressibilidade isotérmica e o coeficiente de expansão térmica, identificamos a região onde ocorrem as anomalias termodinâmicas e verificamos que esta se encontra na vizinhança de transição DF-BF. Nessa região, com temperatura baixa, o coeficiente de expansão térmica apresenta um comportamento divergente quando aproximamos do ponto  $P = P_c$  (figura 3.1), onde  $P_c$  é a pressão crítica. A temperatura nula, identificamos o ponto onde ocorre a transição DF-BF como sendo o segundo ponto crítico.

Através desse modelo investigamos a relação existente entre as anomalias termodinâmicas e dinâmicas da água, que foram encontradas na região de transição entre as duas estruturas líquidas, contudo, ele não apresentou uma *hierarquia de anomalias* bem definida, pois a região de anomalia dinâmica penetra a região de anomalia termodinâmica em baixa temperatura, como pode ser visto na figura 3.2. Mais detalhes sobre esse modelo pode ser visto no anexo I.

Com sucesso obtido utilizando um modelo simples, fizemos a seguinte pergunta: é possível simplificar ainda mais a forma do potencial e ainda assim obter propriedades similares à água ?

## 3.2 O Gás de Rede

O modelo de gás de rede é muito utilizado na física da matéria condensada, tendo uma gama de aplicações em simulações de processos físicos e biológicos [49–51], como por exemplo no estudo de absorção e supercondutividade. Em sua forma mais simples é

---

<sup>1</sup>Note que a transição de fase ocorre em  $T=0$ .

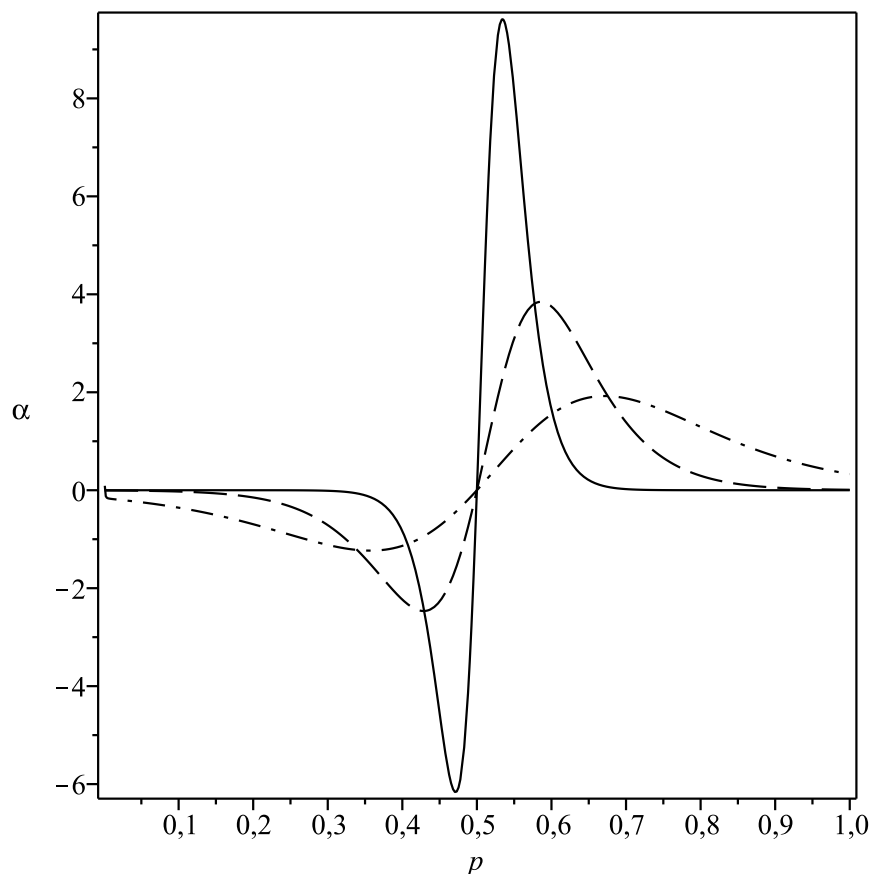


Figura 3.1: Coeficiente de expansão térmica em função da pressão com temperatura fixa.  $t=0.02$ (linha cheia),  $t=0.05$ (linha tracejada),  $t=0.1$ (linha ponto-tracejada)

composto por uma rede com  $V$  sítios, cada sítio podendo ter somente uma partícula, ou estar vazio. Uma variável de ocupação  $\eta$  é definida para cada sítio assumindo os valores 0 caso o sítio esteja vazio e 1 se estiver ocupado. Para completar a descrição da rede é preciso descrever um potencial de interação entre as partículas.

### 3.2.1 Gás de Rede com “Caroço Duro”

Para o gás de rede com interação entre as partículas dada somente por uma barreira infinita em uma distância igual ao tamanho do sítio, o potencial tem uma forma conhecida como “caroço duro”, ou seja, duas partículas não podem ocupar o mesmo sítio na rede. Este tipo de interação tem sido usado como base para modelar diversos tipos sistemas, como fluidos e magnetos. Em modelos que utilizam potenciais como esse, onde a interação é somente da forma de caroço duro a temperatura não é importante na descrição termodinâmica do sistema, que é conhecido como atérmico. Para esse modelo simples podemos calcular analiticamente sua função de partição e a partir dela todas

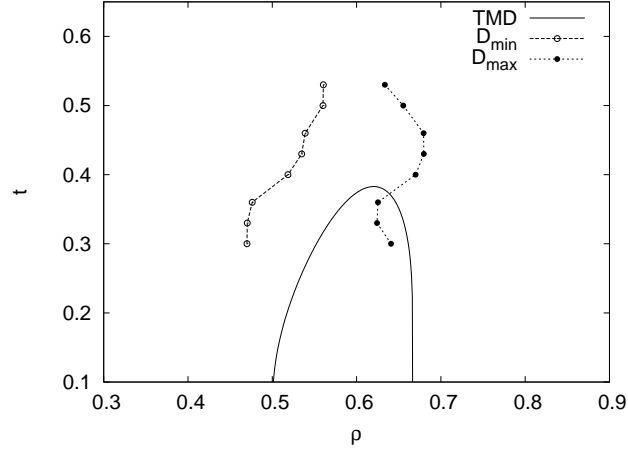


Figura 3.2: hierarquia de anomalias no diagrama de fase  $t$  vs  $p$ .

funções termodinâmicas de interesse. Assumindo uma condição periódica de contorno, o Hamiltoniano é dado por

$$H = -\mu \sum_{i=1}^{V+1} \eta_i, \quad (3.1)$$

e então temos o peso de Boltzmann de uma configuração:

$$Q = e^{-\beta H} = \prod_i e^{\beta \mu \eta_i}, \quad (3.2)$$

a partir deste peso podemos calcular a função de partição grande canônica, obtendo:

$$\Xi = \sum_{\{\eta_i\}} \prod_i e^{\beta \mu \eta_i} = (1 + e^{\beta \mu})^V, \quad (3.3)$$

onde  $\mu$  é o potencial químico,  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ ,  $V$  é o número de sítios na rede e  $k_B$  é a constante de Boltzmann. Vamos calcular o potencial grande-canônico, que é dado por:

$$\Phi = -k_B T \ln \Xi,$$

logo, usando (3.3)

$$\Phi = -k_B T V \ln(1 + e^{\beta \mu}).$$

considerando a identidade dada por,

$$\Phi = U - TS - \mu N,$$

calculamos a entropia  $S$  e o número de partículas  $N$ , através das relações,

$$S = -\frac{\partial\Phi}{\partial T},$$

$$N = -\frac{\partial\Phi}{\partial\mu}.$$

Por fim, Calculamos a densidade e a entropia por sítio do sistema:

$$\rho = \frac{N}{V} = -\frac{1}{V} \frac{\partial\Phi}{\partial\mu} = \frac{e^{\beta\mu}}{1 + e^{\beta\mu}}, \quad (3.4)$$

$$s = -\frac{1}{V} \frac{\partial\Phi}{\partial T} = -\rho \ln \rho - (1 - \rho) \ln (1 - \rho). \quad (3.5)$$

De acordo com estes cálculos, vemos que a densidade apresenta o comportamento esperado para fluidos simples, diminuindo a densidade quando há um aumento de temperatura. Obviamente, este modelo simples não apresenta transição de fase. Um modelo, em uma dimensão, onde podemos encontrar transição de fase se apresenta quando os primeiros vizinhos da rede podem interagir de maneira repulsiva ou atrativa. Com isso podemos encontrar uma transição do tipo líquido-gás como acontece na água.

### 3.2.2 Gás de Rede Atrativo

Modelos de gás de rede com interação atrativa estabelecem uma correspondência direta com as variáveis termodinâmicas de um sistema magnético de spin na rede, podendo então utilizarmos os resultados conhecidos de um sistema para outro. Nesse caso onde temos um gás de rede atrativo podemos mapear o modelo de Ising ferromagnético, que tem soluções analíticas para uma e duas dimensões [47].

No modelo de Ising, tem-se uma rede formada por  $N$  sítios, cada sítio é ocupado apenas por um *spin* que pode ser *up* ou *down*, a representação desses estados na rede é feito pela variável  $\sigma_i$  que pode assumir os valores  $\sigma = 1$  e  $\sigma = -1$ , para *spin up* e *spin down* respectivamente. O hamiltoniano para esse sistema é dado por:

$$\mathcal{H} = -J \sum_{i,k} \sigma_i \sigma_k - H \sum_i \sigma_i, \quad (3.6)$$

onde a soma é feita sobre todos sítios vizinhos  $(i, k)$  da rede,  $J$  e  $H$  representam a intensidade de interação entre os primeiros vizinhos e entre um sítio e o campo magnético externo, respectivamente. Sendo o volume e o número de partículas bem definidos, podemos trabalhar com ensemble canônico, que melhor se encaixa na solução deste tipo de problema. Portanto, podemos escrever a probabilidade de equilíbrio como

$$P_{eq}(\sigma) = \frac{1}{Z(T)} e^{-\beta\mathcal{H}(\sigma)}, \quad (3.7)$$

onde  $Z(T)$  é a função de partição.

A solução para esse modelo em uma dimensão foi apresentada por Ising em 1924, e duas dimensões por Onsager em 1944.

Para fazermos a ligação entre o modelo de Ising e o modelo de gás em rede, basta que se faça uma troca da variável de spin  $\sigma$  por uma variável de ocupação  $\eta$ , definida como:

$$\eta_i = \frac{\sigma_i + 1}{2}, \quad (3.8)$$

então  $\eta$  assume os valores 0 caso o sítio esteja vazio e 1 caso esteja ocupado. Com isso a equação (3.6) pode ser reescrita como,

$$\mathcal{H} = -4J \sum_{i,k} \eta_i \eta_k + 8J \sum_i \eta_i - 2H \sum_i \eta_i - NH, \quad (3.9)$$

Podemos fazer  $\epsilon = 4J$ , então podemos reescrever a equação (3.9), a menos de uma constante, como:

$$\mathcal{H} = -\epsilon \sum_{i,k} \eta_i \eta_k - 2(H - \epsilon) \sum_i \eta_i. \quad (3.10)$$

Podemos então mapear a solução do modelo de Ising em um gás de rede, definindo as variáveis

$$\mu \equiv 2(H - J),$$

onde  $\mu$  é o potencial químico e  $\epsilon$  é a interação entre os primeiros vizinhos.

No próximo tópico apresentamos as soluções para um gás de rede com interação repulsiva entre primeiros vizinhos, bastando uma troca do sinal na equação do potencial para termos então a solução para esse modelo com gás rede com potencial atrativo, com o hamiltoniano dado por (3.9).

### 3.3 Modelos de água em rede

Com intuito de simular o comportamento da água e sua estrutura diversos modelos computacionais foram implementados, dentre eles temos modelos com detalhes atômicos, como com exemplo, TIP5P (Five Point Transferable Intermolecular Potential) [52], SPC (Simple Point Change) [27] e SPC/E (Extended Simple Point Change) [35]. Estes modelos são capazes de reproduzir a maioria das propriedades anômalas da água líquida a temperatura e pressão ambiente, contudo, eles são bastante complicados o que dificulta

a compreensão física das anomalias apresentadas, outra grande dificuldade enfrentada por esses modelos é a falta de soluções exatas. Neste sentido, modelos em rede surgem como alternativa para estudar algumas das anomalias presentes na água líquida, no entanto, mesmo os modelos em rede em duas e três dimensões não possuem soluções exatas.

Um modelo em rede unidimensional que apresentou anomalia na densidade foi proposto por Bell [42]. Nesse modelo as ligações de hidrogênio podem ou não ocorrer entre segundos vizinhos, quando o sítio entre eles estiver vazio. Em baixa temperatura e pressão esse modelo apresentava uma competição entre duas estruturas, uma configuração local aberta e outra mais fechada de alta energia. Cho *et al.* propuseram um modelo [53] que pode ser considerado uma generalização do modelo de Bell. Foram estudados a relação entre as anomalias termodinâmicas e o segundo ponto crítico que aparece no final da linha de transição líquido-líquido. Nesse modelo as pontes de hidrogênio tem sua energia reduzida com a aproximação de uma terceira molécula na ligação, e um conjunto  $q$  de estados foram adicionados as moléculas.

Em um trabalho pioneiro, Stell e Hemmer introduzem um potencial para o gás de rede formado por um “caroço duro” mais uma parte negativa, a qual suaviza seu caroço duro [54, 55]. Este potencial, que ficou conhecido como *core-softened*, é capaz de reproduzir duas transições de fase de primeira ordem, uma transição líquido-gás e outra líquido-líquido. Frank Stillinger e Teresa Head-Gordon mostraram que o *core-softened* pode ser considerado uma aproximação realística de primeira ordem da interação real entre as moléculas de água [56, 57]. Debenedetti e colaboradores usando argumentos termodinâmicos, demonstraram que potenciais *core-softened* podem apresentar uma região onde há instabilidade do fluido e confirmaram a existência de um coeficiente de expansão térmica negativo  $\alpha_T < 0$  [58].

### 3.3.1 Modelo unidimensional com interação repulsiva entre primeiros vizinho

Nosso modelo é formado por uma rede linear de comprimento  $L$  dividida em  $N$  sítios idênticos, cada um podendo estar ocupado por uma partícula ou vazio (Figura 3.3). Como o número de moléculas distribuídas na rede é igual a  $n$ , a densidade é  $\rho = \frac{n}{L}$ .

Definimos então uma variável de ocupação  $\eta_k$  que assume os valores 0 se o sítio estiver vazio ou 1 se ele estiver ocupado. A simplicidade do modelo, além do fato de ser em uma dimensão, esta no seu potencial de interação (figura 3.4) que, ao contrário da maioria dos modelos em rede encontrados na literatura [42, 59], possui somente um “núcleo duro” e uma interação repulsiva entre primeiros vizinhos.





Figura 3.3: rede linear. As partículas são representadas por círculos pretos

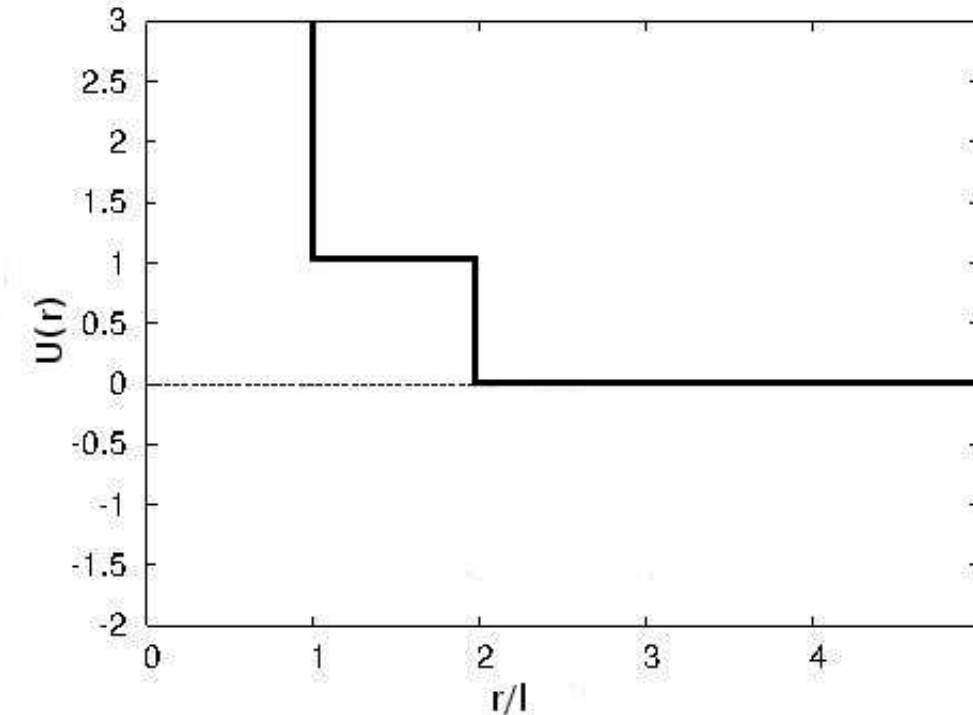


Figura 3.4: Representação do potencial de interação entre as moléculas da rede no modelo aqui investigado.

A grande vantagem do nosso modelo é que podemos utilizar cálculos simples para obtermos as soluções exatas de todas as funções termodinâmicas e além disso, o desenvolvimento de códigos de Monte Carlo, para investigar a cinética, é bastante simples e barato computacional, que nos permite acessar regiões com temperaturas mais baixas. Para investigarmos o caso com interação atrativa basta uma troca de sinal na equação (3.12).

### O Hamiltoniano

O Hamiltoniano representa a energia total do sistema, no caso do modelo proposto para calcularmos seu valor basta fazer uma contagem sobre todos os sítios da rede, contando as partículas e os contatos entre primeiros vizinhos, com o potencial de interação entre as moléculas dado por:

$$U(R) = \begin{cases} \infty, & R \leq r_1 \\ \epsilon, & r_1 < R \leq r_2 \\ 0, & R > r_2 \end{cases} . \quad (3.11)$$

Onde  $r_1$  e  $r_2$  são as distâncias entre o primeiro e o segundo vizinho do sítio, respectivamente, com  $\epsilon > 0$  a energia de ligação entre vizinhos.

Então, uma partícula que tem osítio subsequente, ou seja, seu primeiro vizinho, ocupado por outra partícula, irá contribuir para energia total do sistema com uma energia de interação  $\epsilon$ , e seu potencial químico  $\mu$ . Se o vizinho estiver desocupado, a contribuição será somente do seu potencial químico. A fim de obtermos a solução analítica do sistema, nos utilizaremos o ensemble grade canônico que é o mais apropriado para esse tipo de modelo, então, usando a variável de ocupação definida anteriormente obtemos o Hamiltoniano efetivo:

$$\mathcal{H} = \epsilon \sum_{i=1}^{N+1} \eta_i \eta_{i+1} - \mu \sum_{i=1}^{N+1} \eta_i, \quad (3.12)$$

Nesse caso assumimos a condição periódica de contorno, ou seja  $\eta_{N+1} = \eta_1$ .  $\mu$  é o potencial químico.

Agora calculamos o peso de Boltzmann utilizando o hamiltoniano dado e a equação (3.12), assim temos:

$$Q_n = e^{-\beta \mathcal{H}} = \prod_i e^{-\beta(\epsilon \eta_i \eta_{i+1} - \mu \eta_i)} \quad (3.13)$$

então com isso calculamos a função de grande partição como:

$$\Xi(\mu, n, T) = \sum_{\{\eta\}} Q_n. \quad (3.14)$$

Substituindo (3.13) em (3.14) temos:

$$\Xi(\mu, n, T) = \sum_{\{\eta\}} \prod_i e^{-\beta(\epsilon \eta_i \eta_{i+1} - \mu \eta_i)}. \quad (3.15)$$

Para calcularmos a solução exata desta função vamos usar à Técnica da Matriz de Transferência (TMT), apresentada anteriormente na seção (2.3). Em nosso modelo temos a função de Grande Partição dada pela equação (3.15), onde assumimos uma condição periódica de contorno. Definimos uma matriz  $P(\eta_i \eta_{i+1})$ , tal que,

$$P(\eta_i \eta_{i+1}) = e^{-\beta(\epsilon \eta_i \eta_{i+1} - \mu \eta_i)}. \quad (3.16)$$

Como visto anteriormente, podemos escrever a equação (3.15) como o traço da matriz  $P^N$  logo:

$$\Xi(\mu, n, T) = \text{Tr}(P^N), \quad (3.17)$$

lembrando que a variável de ocupação  $\eta$  assume os valores 0 ou 1, assim podemos ter as seguintes combinações: P(0,0) ; P(0,1) ; P(1,0) e P(1,1). Fazendo  $a = e^{-\beta\epsilon}$  e  $z = e^{\beta\mu}$  temos a partir da eq. 3.16.

$$P(1,1) = az ; \quad P(0,1) = 1$$

$$P(1,0) = z ; \quad P(0,0) = 1.$$

Então podemos montar nossa matriz na forma:

$$P = \begin{pmatrix} az & 1 \\ z & 1 \end{pmatrix}$$

Para encontrarmos uma solução não trivial é necessário que:

$$\text{Det}(P - I\lambda) = 0, \quad (3.18)$$

que nos dá o polinômio característico, logo temos:

$$\text{Det} \begin{pmatrix} az - \lambda & 1 \\ z & 1 - \lambda \end{pmatrix} = 0.$$

Resolvendo esse determinante ficamos com

$$(az - \lambda)(1 - \lambda) - z = 0. \quad (3.19)$$

Colocando  $z$  em função de  $\lambda$  temos:

$$z = \frac{\lambda(1 - \lambda)}{a(1 - \lambda) - 1}. \quad (3.20)$$

Como no limite termodinâmico somente o maior autovalor tem uma contribuição significativa para a função de grande partição, a equação (3.15) é resulta em

$$\Xi(\mu, n, T) = \lambda^L = e^{\beta PL} . \quad (3.21)$$

Portanto, obtemos  $\lambda = e^{\beta P}$ . Com isso podemos encontrar a solução exata de todas as funções termodinâmicas indicadas na seção anterior.

### 3.3.2 Pressão crítica e Densidade

Seguindo a referência [29], calculamos a pressão crítica a partir da minimização da energia livre de Gibbs (eq. 2.8). Tomando o valor  $T = 0$ , temos

$$P_c = -\frac{(U_a - U_d)}{(r_a - r_d)}, \quad (3.22)$$

onde  $U_a$  e  $U_d$  são os valores da energia para uma estrutura aberta (baixa densidade) e outra fechada (alta densidade), respectivamente. Fazendo as substituições  $U_a = 0$ ,  $U_d = \epsilon$ ,  $r_a = l$  e  $r_b = 2l$ , de acordo com a representação do potencial na figura 3.4, ficamos com

$$P_c = \frac{\epsilon}{l}, \quad (3.23)$$

que é a pressão crítica.

A densidade do modelo pode ser calculada em função de  $\lambda$ , partindo da equação (2.14) e realizando alguns cálculos chegamos a seguinte expressão:

$$\rho = \frac{z}{L} \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial z} \right) = \frac{z}{\lambda} \left[ \left( \frac{\partial z}{\partial \lambda} \right) \right]^{-1}, \quad (3.24)$$

então substituindo o valor de  $z$  dado pela equação (3.20), temos:

$$\rho = \frac{(1 - \lambda) [a(1 - \lambda) - 1]}{a(1 - \lambda)^2 - 1 + 2\lambda}. \quad (3.25)$$

Um gráfico da densidade pela temperatura, com pressão constante, é mostrado na figura 3.5. Podemos observar um aumento na densidade com a temperatura, com  $P < P_c$ , até que seja alcançado um ponto de máximo, reproduzindo um comportamento anômolo da água, nessa região temos  $\alpha < 0$ , indicando um aumento da densidade. Após o ponto máximo da densidade, esta começa a diminuir quando temperatura aumenta, como esperado para fluidos “normais”. Para esse caso temos, portanto, uma inversão no sinal do coeficiente de expansão termica  $\alpha$ .

Quando  $P > P_c$  não observamos a anomalia na densidade, assim independente da temperatura  $\alpha$  é sempre positivo, visto que a pressão esta fora da região onde ocorre

o comportamento não usual das propriedades termodinâmicas da água.

Quando  $P = P_c$  a curva de densidade é praticamente constante para uma faixa de baixa temperatura, nessa região temos  $\alpha \approx 0$ . Para temperaturas mais elevadas, a densidade se comporta como esperado em sistemas normais.

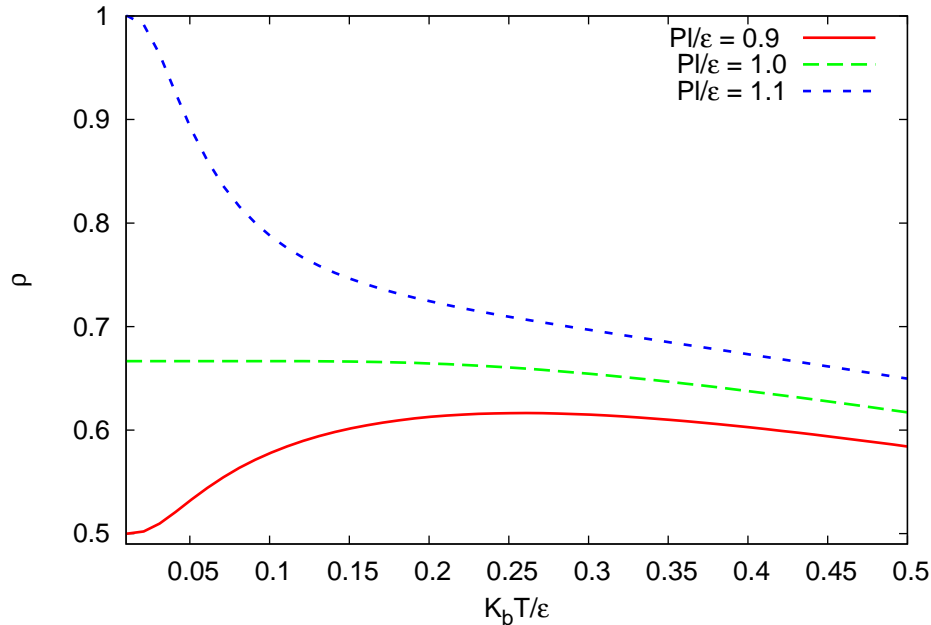


Figura 3.5: Densidade em função da temperatura para três pressões distintas. Para  $P=1.1$ , observamos um comportamento de um fluido normal, com a densidade diminuindo com aumento da temperatura.

Este tipo de comportamento da densidade é geralmente relacionado às quebras das ligações de hidrogênio, que provoca a contração do volume molecular do sistema, visto que a distância entre as moléculas é maior nas ligações de hidrogênio que nas ligações de Van der Waals.

No caso do modelo em estudo, esse comportamento tem origem na variação do número de primeiros vizinhos. Quando aumentamos a temperatura ocorre um aumento da entropia, assim mantendo a pressão constante e abaixo da pressão crítica, pode ocorrer a penetração das partículas na região repulsiva do potencial, aumentando o número de primeiros vizinhos, ou seja, elas se ligam com outras partículas vizinhas formando uma estrutura fechada, mais densa. Ao continuarmos aumentando a temperatura, aumentamos a energia do sistema, que favorece o afastamento das partículas, diminuindo o número de primeiros vizinhos e portanto diminuindo a densidade.

### 3.3.3 Cálculo da Entropia

Nesta seção vamos encontrar, analiticamente, a entropia para modelo proposto, e apresentamos o seu gráfico em função da pressão para duas temperaturas diferentes, uma dentro da região onde ocorre as anomalias ( $T$  baixo) e outra fora dessa região ( $T$  elevado).

Podemos relacionar este aumento ao comportamento anômolo da densidade, que diminui com a temperatura ( $\alpha < 0$ ), causando então um aumento de volume e consequentemente um aumento na entropia. Isto pode ser visto, sabendo que  $(\partial V/\partial T)_P = -(\partial S/\partial P)_T$ . Portanto se  $\alpha = (\partial V/\partial T)_P$  for negativo, então

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T > 0, \quad (3.26)$$

portanto, temos uma região onde acontece um aumento da entropia com a pressão, mantendo-se a temperatura fixa. Sabemos que a entropia pode ser expressa como

$$s = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P, \quad (3.27)$$

sendo,

$$\ln(z) = \beta\mu \quad \rightarrow \quad \mu = K_b T \ln(z), \quad (3.28)$$

portanto temos:

$$s = -\left(\frac{\partial [K_B T \ln(z)]}{\partial T}\right)_P. \quad (3.29)$$

Usando  $z$  dado pela equação (3.20), encontramos:

$$s = -K_b \ln(z) + \frac{1}{Tz} \left[ Pz - \frac{P\lambda^2}{a(1-\lambda)-1} + z\epsilon \frac{a(1-\lambda) + P\lambda}{a(1-\lambda)-1} \right]. \quad (3.30)$$

Um gráfico da entropia pela pressão é mostrado na figura 3.6, plotamos duas isotermas, com  $T = 0.2$  (linha cheia) e  $T = 0.4$  (linha tracejada), podemos ver que a entropia apresenta um ponto de máximo e mínimo local, para  $T = 0.2$ . Com  $T = 0.4$  a entropia comporta-se como um fluido normal, pois para essa temperatura já não observamos anomalias termodinâmicas, como pode ser visto no gráfico da densidade (fig. 3.5), onde o aumento da densidade com a temperatura vai até aproximadamente  $T = 0.25$ , passando a se comportar como esperado. O ponto de máximo da entropia

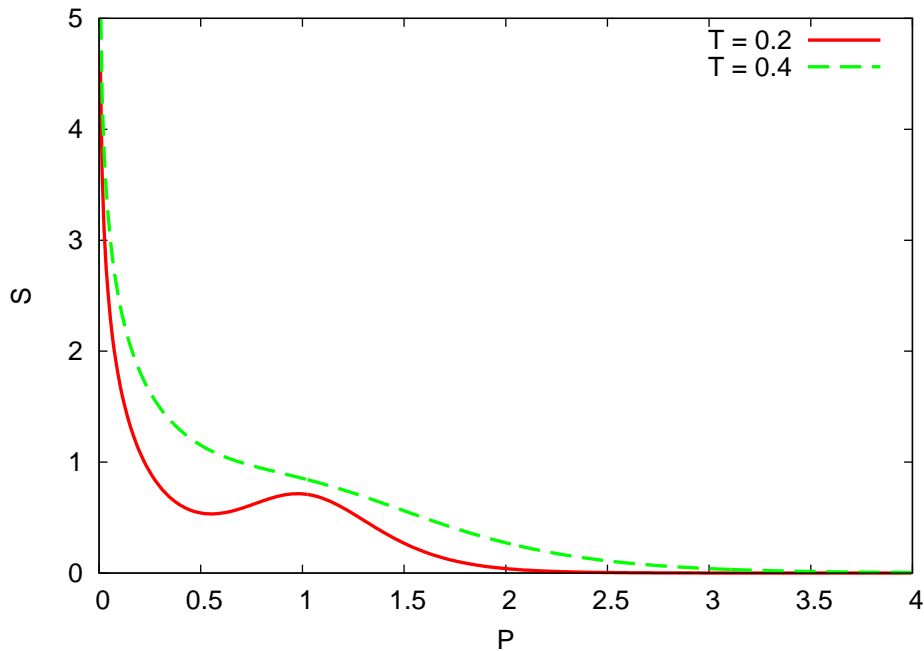


Figura 3.6: Entropia pela pressão com temperatura fixa. Duas isotérmicas são mostradas  $T=0.2$ (linha cheia) e  $T=0.4$  (linha tracejada). Para  $T=0.2$  e  $\epsilon = 1$ . Podemos notar um máximo na entropia no ponto onde  $P = P_c$ , sendo  $P_c = \epsilon$

ocorre onde  $P = P_c$ .

Este comportamento para entropia é considerado anômalo, pois é natural que ao comprimirmos o sistema, mantendo sua temperatura constante, a entropia diminua. Comportamento que não acontece na água na região onde  $P < P_c$ .

### 3.3.4 Coeficiente de Expansão Térmica e Compressibilidade Isotérmica

Nesta sub-seção iremos analisar o comportamento do nosso modelo em rede para duas importantes funções resposta do sistema; o coeficiente de expansão térmica  $\alpha$  e a compressibilidade isotérmica  $K_T$ . Mostraremos como esse comportamento pode ser relacionado com as anomalias dessas funções na água líquida.

#### Coeficiente de Expansão Térmica

O coeficiente de expansão térmica ( $\alpha$ ) a pressão constante, pode ser expresso em termos da densidade por

$$\alpha = -\frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P. \quad (3.31)$$

Ele mede a capacidade de um corpo aumentar o diminuir suas dimensões com a variação da temperatura, por isso também é conhecido como coeficiente de dilatação térmica. A sua unidade é o inverso da temperatura, no sistema internacional ( $K^{-1}$ ). Quanto maior for  $\alpha$  maior será a variação do tamanho do sistema com a flutuação na temperatura. Para a maioria dos materiais, que são considerados “normais”, o volume aumenta com aumento da temperatura, isso ocorre pois, ao ser aquecido os materiais absorvem energia na forma de calor, que resulta em um aumento da energia cinética dos átomos e consequentemente um maior afastamento entre eles.

No caso da água essa propriedade apresenta um comportamento diferente do usual, pois na região de 0 a 4 °C o volume da água diminui com aumento da temperatura, o que caracteriza um coeficiente de expansão negativo.

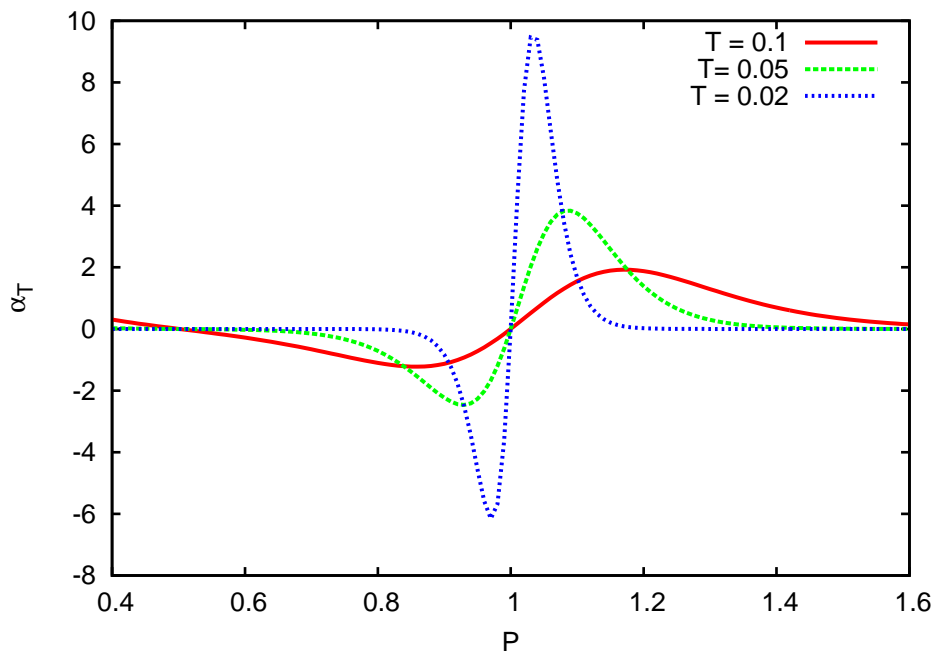


Figura 3.7: Coeficiente de expansão térmica em função da pressão com temperatura fixa.

A divergência no comportamento do coeficiente de expansão térmica pode ser melhor entendido quando visto em função da pressão com temperatura fixa, figura 3.7. Pode-se notar que  $\alpha$  apresenta uma variação abrupta na região de transição entre LDL-HDL que depende de como nos aproximamos do segundo ponto crítico ( $T = 0, P = P_c$ ). Quando tomamos o limite  $T \rightarrow 0$ , com  $P \rightarrow P_c$  pela direita (altas pressões), temos

$$\alpha \sim \frac{1}{T}. \quad (3.32)$$



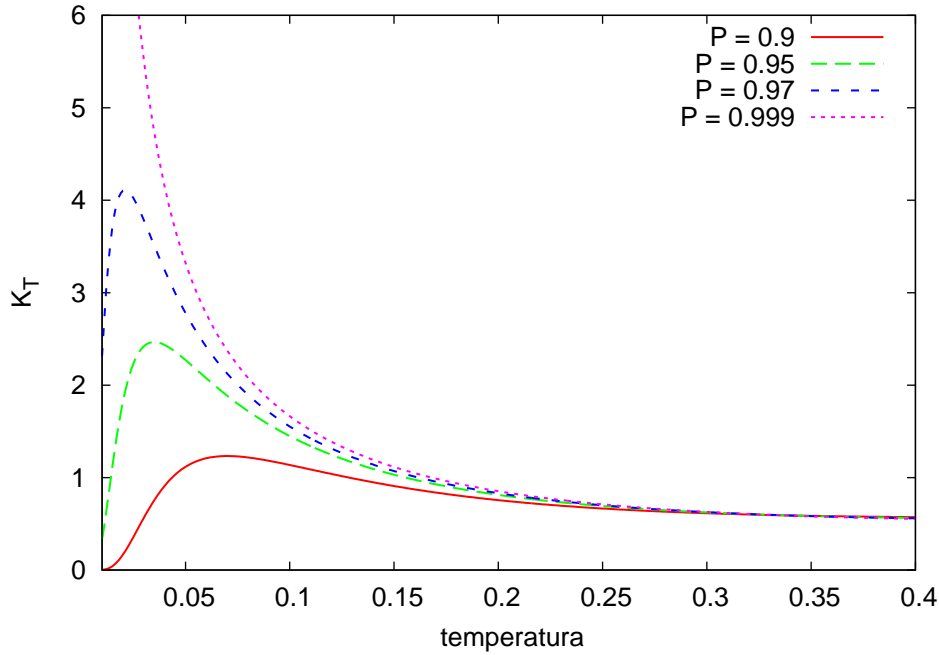


Figura 3.8: Compressibilidade isotérmica em função da temperatura

Quando o limite é tomado com  $P \rightarrow P_c$  pela esquerda (baixa pressões), temos

$$\alpha \sim -\frac{1}{T}. \quad (3.33)$$

### Compressibilidade Isotérmica

A compressibilidade isotérmica ( $K_T$ ), é a medida da variação do volume em resposta a uma variação na pressão, mantendo a temperatura constante. Em termos da densidade podemos expressar  $K_T$  como,

$$K_T = \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T. \quad (3.34)$$

O comportamento esperado para a compressibilidade é a diminuição do volume com o aumento da pressão. Em todos os sistemas termodinâmicos estáveis temos  $(\partial K_T / \partial T)_P > 0$ . Visto que,  $K_T \propto \langle (\Delta V)^2 \rangle$ , então, para esses sistemas temos uma diminuição da flutuação volumétrica quando abaixamos a temperatura. No caso da água, existe uma região onde a compressibilidade diminui com o aumento da temperatura, apresentando um ponto de mínimo. Para  $P = 1 \text{ atm}$  o mínimo acontece em torno de  $T = 46^\circ \text{C}$  [60].

Na figura 3.8 a compressibilidade isotérmica do nosso modelo é mostrada em função da temperatura para quatro valores de pressão distintos. Na vizinhança da região de transição entre as duas estruturas líquidas observa-se um aumento da compres-

bilidade quando a temperatura diminui, comportamento atípico, como encontrado em outros modelos em rede para água [29, 48]. Pode-se notar ainda, que ao se aproximar da pressão crítica, a baixa temperatura, a compressibilidade apresenta uma divergência característica de um ponto crítico. Podemos observar que, quando  $T \rightarrow 0$  com  $P = P_c$ , temos

$$K_T \sim \frac{1}{T}. \quad (3.35)$$

Tanto  $K_T$  quanto  $\alpha$ , apresentam um comportamento anômalo, similar ao apresentado pela água líquida. Também esta presente uma linha de transição líquido-líquido, a qual termina em um ponto crítico, estando de acordo com a hipótese do segundo ponto crítico. Esse tipo de comportamento é bem conhecido na literatura, já sendo encontrado em outros modelos tipo água.

### 3.3.5 Estrutura líquida

Às anomalias na compressibilidade isotérmica e na expansão térmica podem ser relacionadas a uma existência de duas estruturas líquidas, HDL e LDL, como visto anteriormente. Na figura 3.9 apresentamos o diagrama de fase de pressão pela temperatura, onde é visto a linha de máximo de densidade (TMD). Essa linha tem início em  $T = 0$  e  $P = P_c$ , ponto onde ocorre a transição entre os dois fluidos, HDL-LDL, marcada com um triângulo.

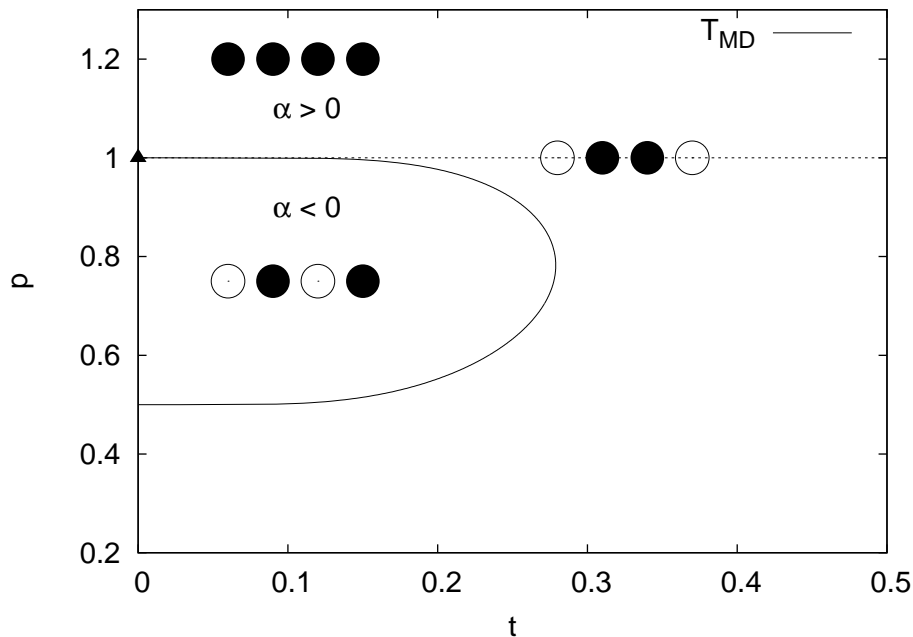


Figura 3.9: Temperatura de máximo de densidade TMD

Seguindo a referência [61], vamos relacionar as anomalias termodinâmicas da água à competição entre duas estruturas locais, uma de baixa densidade LDL (segundos vizinhos) e outra de alta densidade (primeiros vizinhos) HDL. No ensemble de Gibbs as configurações são determinadas pela minimização do potencial de Gibbs (2.8). Na figura 3.10 é mostrado  $G$  em função da distância entre as moléculas  $l$ , em uma dimensão e  $T = 0$ , para dois valores de  $P$ , um valor acima e outro abaixo da pressão crítica. Note que assumimos que o sistema (no limite termodinâmico) será caracterizado pela repetição de uma célula unitária contendo uma única molécula posicionada no mesmo sítio. No equilíbrio a distância  $l(P)$  é determinada pelo mínimo absoluto de  $G$ , quando a pressão está abaixo da pressão crítica,  $P < P_c$ , esse mínimo é localizado no segundo vizinho  $l = 2$  e para  $P > P_c$  o mínimo se encontra no primeiro vizinho  $l = 1$ .

Na figura 3.9 podemos notar também, as regiões onde o coeficiente de expansão térmica é positivo ou negativo, sendo separados por uma linha onde temos  $\alpha = 0$ . Essa linha começa exatamente no ponto  $(T = 0, P = P_c)$  que é, também o início da linha TMD e marca a transição HDL-LDL.

A região onde temos  $\alpha < 0$ , cercada pela linha TMD, é a região onde o modelo apresenta a anomalia na densidade. Fora dessa linha, onde  $\alpha > 0$ , o comportamento da densidade do fluido é normal.

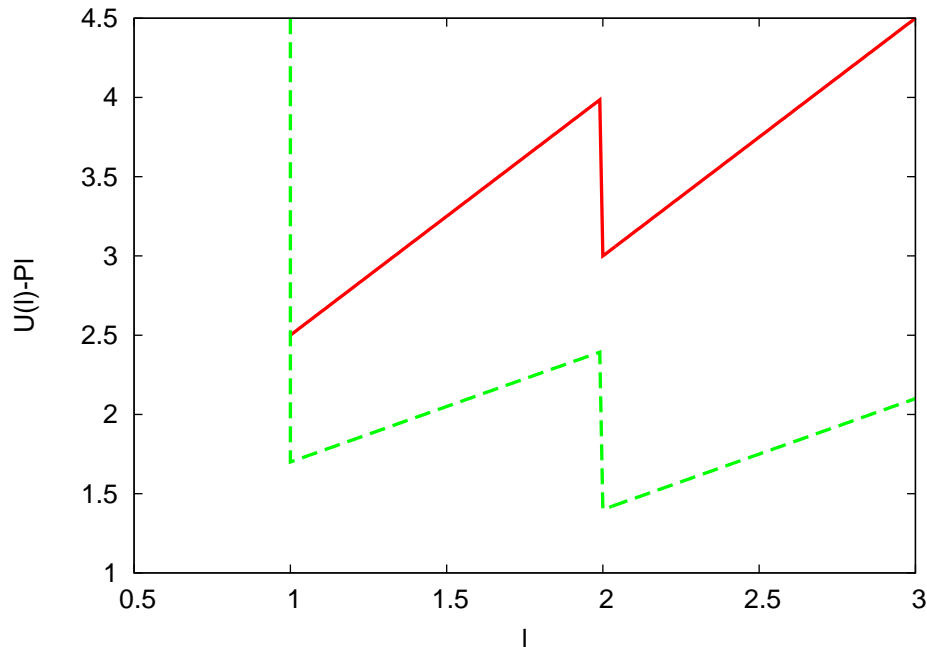


Figura 3.10: Potencial de Gibbs em uma dimensão em função da distância entre as moléculas da rede com  $T=0$ , com potencial de interação discreto dado por (3.11). ( $P=1.5$  Linha cheia,  $P=0.7$  linha tracejada)

# Capítulo 4

## DINÂMICA

Neste capítulo estudamos a dinâmica do nosso modelo e descrevemos o procedimento adotado para a obtenção dos dados, apresentando os resultados das simulações. Antes de descrevermos o modelo em si, iremos explicar o Método de Monte Carlo(MMC) que, juntamente com a dinâmica molecular, é uma das principais ferramentas para o estudo de sistemas físicos. Mostraremos também o Algoritmo de Metropolis, ferramenta muito importante para o MMC, no contexto das simulações desenvolvidas neste trabalho. As simulações computacionais nos permitem fazer uma conexão entre as propriedades macroscópicas e microscópicas do sistema e podem servir para calcular quantidades de sistemas físicos em regiões onde a obtenção experimental se torna muito complicada, como no caso da água super resfriada abaixo da temperatura de nucleação espontânea, onde o tempo de vida do líquido metastável vai a zero.

### 4.1 Método de Monte Carlo

O Método de Monte Carlo(MMC) é um método estocástico, que permite a simulação de problemas envolvendo um número muito grande de variáveis aleatórias. Esse método foi batizado por Ulam e Von Neumann [62], durante o Projeto Manhattan na Segunda Guerra Mundial, por ser muito similar a jogos de azar: eles fizeram uma referência à Monte Carlo, distrito de Mônaco, que é famoso por ter grandes cassinos.

O MMC é alimentado por um gerador de números aleatórios (algoritmo matemático que gera um número randomico) e, junto com uma função densidade de probabilidade que caracteriza o processo, fornece uma maneira direta de simular processos físicos sem a necessidade de explicitar todas as equações matemáticas envolvidas para descrever o comportamento do sistema em estudo. Portanto, podemos dizer que o MMC utiliza uma simulação estocástica para escolher os estados que participam na distribuição de

probabilidade do sistema.

A probabilidade que caracteriza um sistema físico em equilíbrio é definida de acordo com o ensemble adotado, por exemplo o micro-canônico, canônico ou grande-canônico. Obviamente essa técnica pode ser usada em outros sistemas, não somente sistemas físicos, bastando que as quantidades de interesse sejam ponderadas por uma distribuição de probabilidade bem definida.

Na mecânica estatística, a média de uma determinada grandeza é calculada definindo-se inicialmente o ensemble apropriado para melhor descrever o sistema no estado de equilíbrio. Então, se  $f(x)$  for uma função de estado no ensemble canônico sua média será dada por

$$\langle f(x) \rangle = \frac{\int f(x)e^{-\beta H(x)} dx}{\int e^{-\beta H(x)} dx} \quad (4.1)$$

onde o termo  $e^{-\beta H(x)}$ , é o peso de Boltzmann.

O método de Monte Carlo consiste em resolver a integral acima transformando-a em uma soma discreta, o que pode ser feito levando em consideração a probabilidade  $P(x)$  de cada estado do sistema. Assim podemos escrever a média de  $f(x)$  como

$$\langle f(x) \rangle = \frac{\sum_x f(x)e^{-\beta H(x)}}{Z}, \quad (4.2)$$

onde

$$Z = \sum_x e^{-\beta H(x)}, \quad (4.3)$$

é função de partição do sistema.

A probabilidade  $P(x)$  do sistema ser encontrado em um estado microscópico  $x$  é, portanto,

$$P(x) = \frac{1}{Z} e^{-\beta H(x)}. \quad (4.4)$$

Essa expressão, conhecida como distribuição de Boltzmann, estabelece uma relação entre a termodinâmica e a estatística de um sistema termodinâmico em equilíbrio.

Para calcular a média da função  $f(x)$  devemos imaginar um certo número  $N$  de estados que seja gerado de acordo com a probabilidade  $P(x)$ . Assim, a média aritmética de  $f(x)$ ,

$$F_N = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f(x_i) \quad (4.5)$$

será uma estimativa para o valor da grandeza física em questão. Quanto maior for  $N$

melhor será essa estimativa para essa função.

Para encontramos o valor de  $f(x)$  no equilíbrio termodinâmico, podemos simular computacionalmente um sistema físico que tenha  $N$  partículas distribuídas em um volume  $V$  com temperatura fixa  $T$  e um conjunto de estados  $x$  usando o MMC, que pode ser resumido nos seguintes passos:

1. Distribua aleatoriamente as  $N$  partículas no volume  $V$ .
2. Escolha aleatoriamente uma partícula, que pode assumir uma nova posição no sistema.
3. Usando uma taxa de transição definida testar se o novo estado é aceito.
4. Repetir os passos 2 e 3  $N$  vezes, isso corresponde a 1 passo de Monte Carlo (PMC). No fim de cada passo calcular a quantidade física desejada.
5. Depois de um numero de PMC  $t$  escolhido inicialmente, essa escolha deve ser suficientemente grande para o sistema entre em equilíbrio termodinâmico, obtemos todos os dados de interesse físico.

Em seguida apresentamos o algoritmo de Metropolis, o qual usamos para definir a taxa transição do nosso modelo.

## 4.2 Algoritmo de Metropolis

O algoritmo de Metropolis é um dos métodos muito utilizado dentro do Método de Monte Carlo. Ele define como o sistema evolui no tempo através das mudanças de energia causadas por uma nova configuração que define um novo estado, e assim definindo se o estado permanece inalterado ou passa para o novo (passo 3 do esquema de monte carlo apresentado acima). Para realizar esse procedimento, o algoritmo de Metropolis gera variáveis aleatórias seguindo uma taxa de transição  $W(x_i \rightarrow x_j)$ , que segue um processo de Markov [63]. A probabilidade de mudança de estado pode ser definida escolhendo-se uma variável para de distribuição  $P(x)$ , que no caso é a distribuição de Boltzmann, dada em 4.4. Além disso, temos que garantir que o processo para gerar números aleatórios seja decorrelacionado, ou seja, que as variáveis aleatórias geradas não tenha memória. Essa condição é satisfeita desde que

$$P(x_i) W(x_i \rightarrow x_j) = P(x_j) W(x_j \rightarrow x_i). \quad (4.6)$$

Essa condição é conhecida como balanceamento detalhado, a taxa de transição  $W(x_i \rightarrow x_j)$  é pode ser definida da seguinte forma: se a variação de energia  $\Delta E = E(x_j) - E(x_i)$  for menor que 0, o novo estado é aceito automaticamente, é a energia da nova configuração e é a energia da configuração antiga. Caso contrário para que o novo estado seja aceito faz-se o seguinte, sorteia-se aleatoriamente um número entre 0 e 1, caso esse número seja menor que  $e^{-\beta \Delta E}$ , conhecido como peso de Boltzmann, a nova configuração é aceita, se não o sistema volta para configuração original. Esta taxa de transição garante que uma cadeia de Markov irá gerar uma distribuição de probabilidades única, para tempos suficientemente longos, que corresponde à condição de equilíbrio estacionária.

Podemos dizer que o Algoritmo de Metropolis leva o sistema para um estado de menor energia livre, permitindo que os estados mais prováveis tenham maior chance de ocorrer. O funcionamento do algoritmo de Metropolis pode ser representado no seguinte esquema:

1. Dada uma nova configuração do sistema (passo 2 do esquema de Monte Carlo), calcular a variação de energia.  $\Delta E = E(x_j) - E(x_i)$
2. Se  $\Delta E < 0$ , então a nova configuração é aceita automaticamente.
3. Se  $\Delta E > 0$ , sorteia-se um número  $A$  aleatoriamente no intervalo  $[0,1]$ , caso seja  $A < e^{-\beta \Delta E}$ , o sistema permanece na nova configuração, caso contrário o sistema retorna a configuração anterior.

Esse esquema para o algoritmo de Metropolis é substituído no passo 3 no esquema de Monte Carlo. Para mais detalhes sobre o MMC e o Algoritmo de Metropolis, é recomendado a leitura de livros textos na área de simulação computacional.

### 4.3 Resultados da simulação

Utilizando o Método de Monte Carlo obtemos a dinâmica do nosso modelo, descrito na seção 3.3.1. Todas as simulações foram feitas no ensemble canônico, para tal, uma configuração inicial é gerada distribuindo-se  $N$  partículas aleatoriamente nos  $V$  sítios da rede, que nesta dissertação é composta por  $V = 1000$  sítios e condições de contorno periódicas.

A cinética das partículas do fluido é definida da seguinte maneira: uma partícula é escolhida aleatoriamente e em seguida ela realiza um salto que pode ser de um ou dois sítios à direita ou à esquerda em relação à posição atualmente ocupada. Quando o salto

for de dois sítios ela não olha para o sítio intermediário, que pode estar ocupado ou vazio. Esta condição foi aplicada para que pudéssemos obter a difusão, visto que, para uma rede unidimensional as partículas ficariam sempre na mesma ordem inicialmente arranjadas se não houvesse a possibilidade de saltos através de outra partícula.

Após a montagem da rede com uma configuração inicial, atribuímos a um vetor  $\vec{X}(0)$  a posição de cada uma das partículas. Em seguida escolhemos aleatoriamente uma delas para realizar um salto, então olhamos para posição para qual a partícula irá ser deslocada, caso esse sítio esteja ocupado ela não pode realizar o salto permanecendo na posição que ocupava originalmente, em seguida escolhemos outra partícula e testamos novamente a possibilidade de que seja realizado o salto. Quando uma partícula salta para um sítio vazio, usamos o algoritmo de Metropolis para testarmos se a nova configuração é aceita, de acordo com a seção anterior. Ao repetirmos esse procedimento  $N$  vezes obtemos um passo de Monte Carlo (PMC) [64] e ao final de cada PMC calculamos o deslocamento médio das partículas.

Quando é atingido um tempo de equilíbrio  $\tau_{eq}$  estipulado inicialmente, passamos a calcular o deslocamento quadrado médio, que é salvo em um arquivo a cada  $10^3$  PMC. Terminada a simulação, obtemos a constante de difusão interpolando a relação de Einstein, dado por:

$$D(t, \rho) = \left\langle \frac{1}{2N\tau} \sum_{j=1}^N [X_j(\tau) - X_j(0)]^2 \right\rangle. \quad (4.7)$$

onde  $t$  é a temperatura reduzida,  $\rho$  é a densidade,  $N$  é o número de partículas e  $\tau$  é o tempo de simulação.

Com o intuito de descobrir se nosso modelo apresentava também anomalia na difusão  $D$ , analisamos o comportamento da variação de  $D$  em função da densidade  $\rho$ , com temperatura fixa. Para cada temperatura realizamos cinco simulações, partindo de configurações iniciais diferentes, sobre as quais tomamos a média. Com isso obtemos a média expressa na equação (4.7). Foram obtidos dados para temperaturas reduzidas entre 0.2 a 0.7 e densidades reduzidas de 0.15 até 0.85. Em todos os casos o tempo para cada simulação, dado em passos de Monte Carlo, foi de  $10^6$  PMC.

Na figura 4.1 apresentamos dois gráficos do deslocamento quadrado médio em função do tempo com a temperatura fixa. No lado esquerdo exibimos os valores para  $T = 0.8$ . Nessa temperatura, que pode ser considerada elevada, observamos uma maior mobilidade das partículas quando reduzimos a densidade. Assim, o coeficiente de difusão, que é calculado usando a equação (4.7), onde  $\langle \Delta r^2 \rangle$  é obtido via simulação, é reduzido com o aumento da densidade, como pode ser visto da figura 4.2. Esse é o comportamento esperado para fluidos simples. Para  $T = 0.3$  (figura 4.1 lado direito) podemos observar



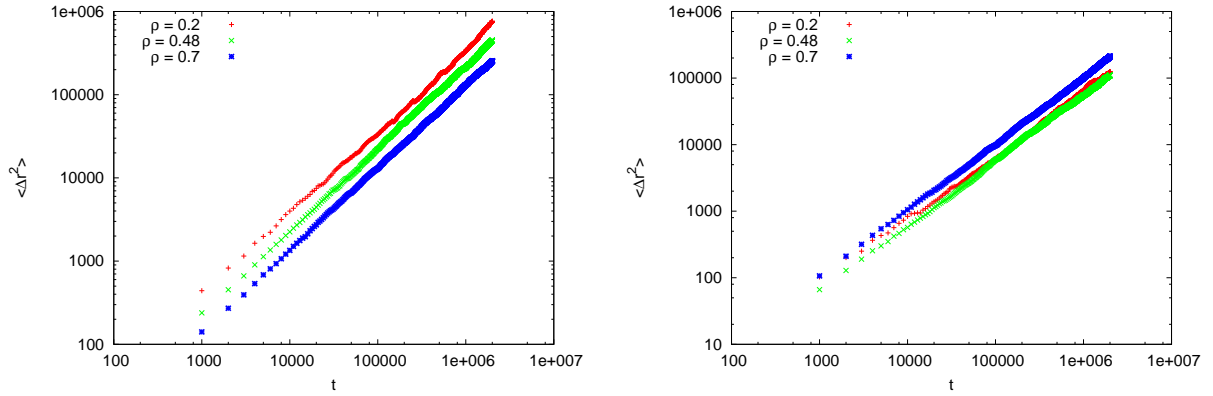


Figura 4.1: Deslocamento quadrado médio em função do tempo (passos de monte carlo) na escala logarítmica. Do lado direito a temperatura é igual 0.3, do lado esquerdo a temperatura é igual a 0.8

um coportamento diferente do deslocamento quadrado com a densidade. Para  $\rho = 0.7$  a mobilidade é maior que para  $\rho = 0.2$ , indicando um aumento peculiar da difusão quando aumentamos a densidade.

Na figura 4.2 mostramos um gráfico da difusão em função da densidade para diversas temperaturas. Podemos ver que para temperaturas acima de 0.55 a difusão apresenta um comportamento esperado para líquidos normais, decrescendo quando há um aumento da densidade. Para  $T < 0.46$  observamos uma região onde ocorre um máximo e um mínimo para difusão, caracterizando um comportamento anômalo, como apresentado em outros modelos de fluidos com propriedades similares à água [14, 15, 65].

Essa anomalia na difusão, assim como a anomalia na densidade, pode ser explicada através da quebra de ligações de hidrogênio, causada pelo aumento de pressão. Como as ligações de hidrogênio apresentam uma interação de maior intensidade entre as partículas, quando elas são destruídas ocorre um aumento da mobilidade molécula, ocasionando então um aumento da difusão.

Outra interpretação dada por Scala e colaboradores [66], relaciona a difusão com o volume livre por partícula, e o volume livre é definido como:

$$v_l = v - v_{ex}, \quad (4.8)$$

onde  $v_{ex}$  é o volume excluído por partícula, que resulta do potencial de caroço duro. Quando aumentamos a pressão, podemos reduzir ou aumentar o valor de  $v$ , isso vai depender de qual termo será dominante,  $\Delta v_{ex}$  ou  $\Delta V$ , visto que ambos decrescem com o aumento de  $P$ . Essa dominância pode ser relacionada a duas estruturas líquidas HDL e

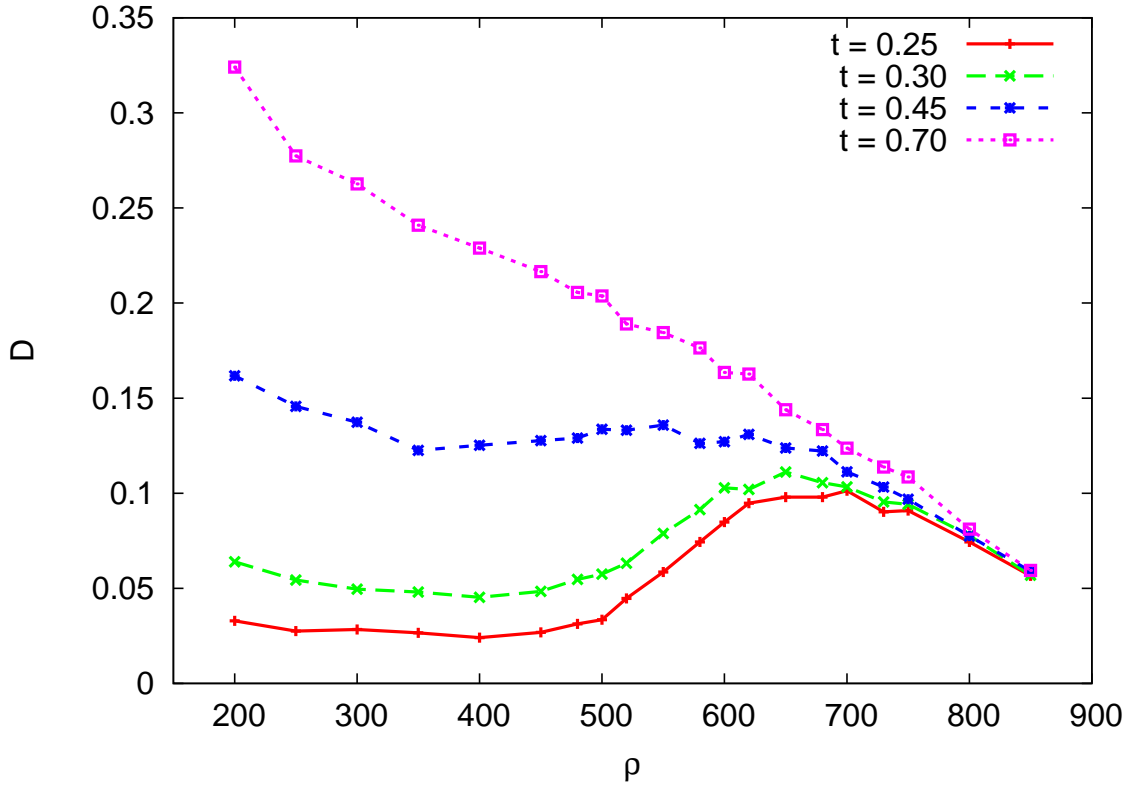


Figura 4.2: Difusão pela densidade, para modelo unidimensional com interação repulsiva entre primeiros vizinhos

LDL e, quando ocorre a transição HDL-LDL ocorre também a troca do termo dominante.

Para investigarmos qual a relação existente entre as anomalias termodinâmica e dinâmica do nosso modelo construímos a figura 4.3, onde comparamos os pontos de máximo e mínimo de difusão com a linha TMD, no diagrama de fases temperatura vs densidade. Os pontos de máximo  $D_{max}$  e mínimo  $D_{min}$  de difusão foram obtidos fazendo um ajuste na região de máximo e mínimo, respectivamente, usando a equação:

$$D(t, \rho) = a\rho^4 + b\rho^3 + c\rho^2 + d\rho + e,$$

onde  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  e  $e$  são parâmetros de ajuste da curva, então, derivando esta equação obtemos os pontos  $D_{min}$  e  $D_{max}$ , que delimitam a região com anomalia na difusão.

A área cercada pela linha TMD é onde ocorrem a anomalia termodinâmica na densidade, que também é caracterizada por apresentar um coeficiente de expansão térmica negativo,  $\alpha < 0$ . Ao longo da TMD  $\alpha$  se anula, passando a ter um valor positivo,  $\alpha > 0$ , fora da região envolvida pela TMD.

Podemos ver na figura 4.3 que região onde ocorre a anomalia na difusão, entre  $D_{max}$  e mínimo  $D_{min}$ , cerca externamente a região de anomalia na densidade, linha TMD.

Nosso modelo apresenta a região de anomalias dinâmicas envolvendo a região de

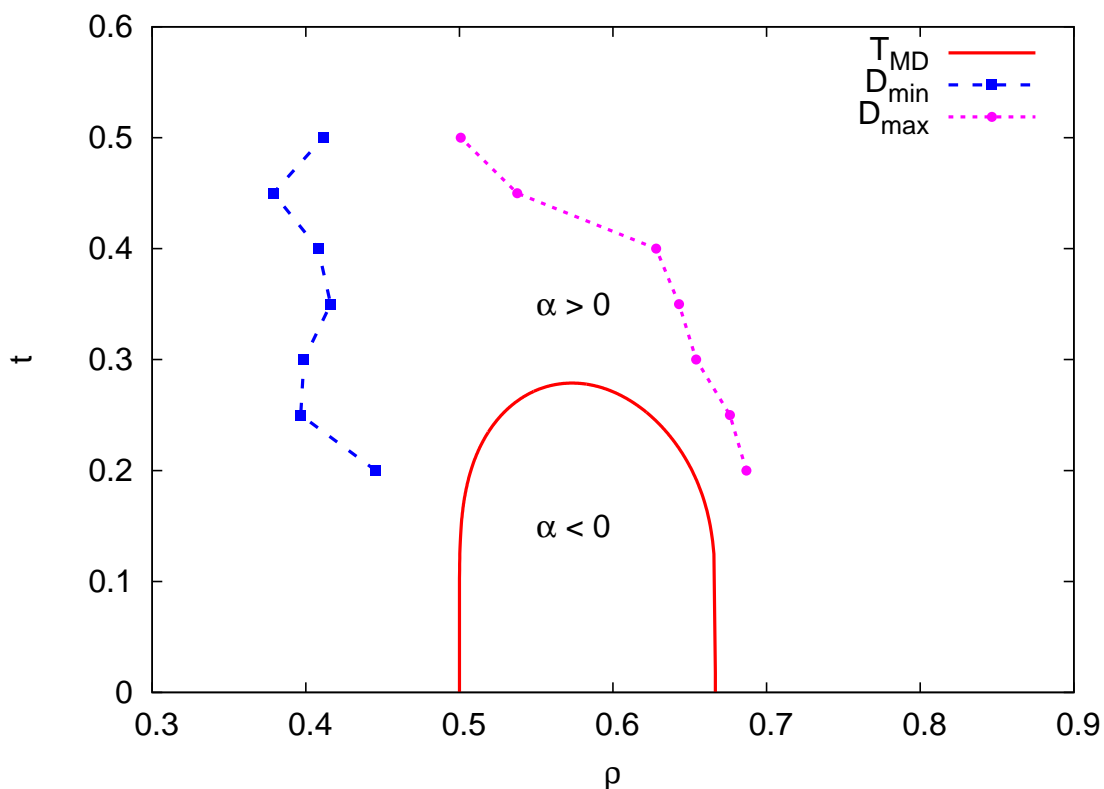


Figura 4.3: Hierarquia de anomalias no diagrama temperatura vs densidade. Máximo (círculos) e mínimo (quadrados) de difusão comparado com a TMD (linha contínua)

anomalias termodinâmica, um fenômeno usualmente conhecido como hierarquia de anomalias. Tal hierarquia foi encontrada também em outros modelos de água com detalhes atômicos, discutidos na introdução, os quais apresentaram a mesma ordem encontrada nesse modelo para as anomalias. Contudo, modelos de rede bidimensional apresentaram uma inversão nesse comportamento, sendo que a TMD envolvia a região de anomalia na difusão [10, 13]. Além disso em nosso modelo anterior [48](anexo I) não observamos uma hierarquia de anomalias bem definida, pois naquele caso, a linha de extremos de difusão cruza a TMD entrando na região de anomalia na densidade,(seção 3.1).

Comparando o modelo aqui estudado com os outros apresentados nessa dissertação podemos concluir que a hierarquia de anomalias depende da forma do potencial de interação entre as partículas. Para modelos em rede além da dependência na forma do potencial, também existe uma dependência com a dimensionalidade do sistema.

# Capítulo 5

## CONCLUSÕES

Estudamos, por meio de simulação computacional, as anomalias apresentadas pela água onde procuramos por uma forma de simplificar ao máximo o potencial de interação molecular e, com essa forma de interação, reproduzir o comportamento anômalo da água.

Com isso em mente, propusemos um modelo simplificado de água em rede unidimensional com interação repulsiva entre primeiros vizinhos da rede. Com esse modelo reproduzimos as anomalias dinâmica e termodinâmica presentes na água. Assim como outros modelos [43, 52] que utilizam formas de interação mais complexas, nosso modelo apresenta uma transição do tipo líquido-líquido em  $T=0$ . Esse resultado está de acordo com a hipótese do segundo ponto crítico [24].

Em razão da simplicidade do modelo, calculamos todas as funções termodinâmicas analiticamente, utilizando a técnica da matriz de transferência. Mostramos o comportamento da densidade, que apresenta um aumento com a temperatura (figura 3.5) assim como acontece na água em temperaturas abaixo de 4 °C e em outros modelos que simulam o comportamento desse líquido.

Estudamos também, o comportamento da entropia do modelo proposto, que apresentou um comportamento atípico, se comparado com fluidos normais, onde podemos observar, no diagrama  $S$  vs  $P$  (figura 3.6), uma região onde ocorre um aumento da entropia com a pressão. Tal comportamento foi observado por outros modelos com interação tipo “core-softened” e é conhecido como anomalia na entropia. Termodinamicamente, a anomalia na entropia está relacionada à anomalia na densidade através de uma transformação de Maxwell (seção 2.1).

Para discutirmos a transição de fase entre duas estruturas líquidas, estudamos o comportamento das funções resposta  $\alpha_T$  e  $K_T$ , notamos que ambas apresentaram uma divergência, típica de uma transição. Quando tomamos o limite com  $T = 0$  e  $P \rightarrow P_c$ ,

observamos que tanto a compressibilidade, quanto o coeficiente de expansão termica, divergem, indicando a presença de um ponto crítico. Tal ponto é previsto na hipótese do segundo ponto crítico, sendo localizado no final de uma linha de transição entre um líquido de baixa densidade e outro de alta densidade em sistemas com a dimensão maior que um.

Finalmente, usando o método de Monte Carlo, obtemos a dinâmica do modelo. Estudamos o comportamento da difusão e notamos que essa propriedade também apresenta um comportamento anômalo, como observado em outros modelos. Diferentemente do modelo investigado no anexo I, o modelo aqui estudado apresentou uma hierarquia de anomalias similar à de água, com a região anômala na difusão encobrindo a região anômala na densidade.

Podemos concluir que apesar do nosso modelo ter somente uma interação repulsiva entre primeiros vizinhos (o que representa uma simplificação dos modelos tipo “core-softened”) ele pode ser usado para representar fluidos com características anômalas, com ênfase na água. Com ele conseguimos reproduzir as anomalias nas propriedades termodinâmicas e na dinâmica, que também está presente em outros modelos desenvolvidos para investigar as propriedades anômalas de água.

# Referências Bibliográficas

- [1] Debenedetti, P. G. *Journal of Physics: Condensed Matter* **1669** (2003).
- [2] Chaplin, M. (<http://www.lsbu.ac.uk/water/phase.html>). [Online; acessado em 20 de janeiro de 2013].
- [3] Clavio, A. S. G. . E. *Propriedades Físico-Químicas da Água*. Universidade Federal Fluminense Departamento de Biologia Marinha, (2005).
- [4] Zhao, H.-X., Kong, X.-J., Li, H., Jin, Y.-C., Long, L.-S., Zeng, X. C., Huang, R.-B., and Zheng, L.-S. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **108**(9), 3481–6 March (2011).
- [5] (<http://ntevaiaescolaestadualazevedofernanandes.blogspot.com.br/2008/12/pesquisa-sobre-ligaes-qumicas-inica-e.html>). [Online; acessado em 08 de janeiro de 2013].
- [6] Cho, C., Singh, S., and Robinson, G. *Physical review letters* **76**(10), 1651–1654 March (1996).
- [7] Mainar, P. V. *The Journal of Chemical Physics* , 1–7 (2009).
- [8] Netz, P. a., Starr, F. W., Stanley, H. E., and Barbosa, M. C. *The Journal of Chemical Physics* **115**(1), 344 (2001).
- [9] Kumar, P., Buldyrev, S., Starr, F., Giovambattista, N., and Stanley, H. *Physical Review E* **72**(5), 051503 November (2005).
- [10] Szortyka, M. M., Fiore, C. E., Henriques, V. B., and Barbosa, M. C. *The Journal of chemical physics* **133**(10), 104904 September (2010).
- [11] Netz, P. A., Starr, F. W., Barbosa, M. C., and Stanley, H. E. *Physica A* **314**, 470–476 (2002).
- [12] Angell, C. a. *The Journal of Chemical Physics* **65**(8), 3063 (1976).

- [13] Szortyka, M. M. and Barbosa, M. C. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **380**, 27–35 July (2007).
- [14] Girardi, M., Szortyka, M., and Barbosa, M. C. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **386**(2), 692–697 December (2007).
- [15] Errington, J. R. and Debenedetti, P. G. *Nature* **409**(6818), 318–21 January (2001).
- [16] Stanley, H., Kumar, P., Xu, L., Yan, Z., Mazza, M., Buldyrev, S., Chen, S.-H., and Mallamace, F. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **386**(2), 729–743 December (2007).
- [17] Stanley, H. E. and Teixeira, J. *The Journal of Chemical Physics* **73**(7), 3404 (1980).
- [18] Bellissent-Funel, M. C., Bosio, L., Hallbrucker, a., Mayer, E., and Sridi-Dorbez, R. *The Journal of Chemical Physics* **97**(2), 1282 (1992).
- [19] Mishima, O. and Stanley, H. E. *Nature* (1998).
- [20] Stanley, H. E. *Pramana* **53**(1), 53–83 July (1999).
- [21] Rebelo, L. P. N., Debenedetti, P. G., Sastry, S., and Introduction, I. *Journal of Chemical Physics* **109**(2) (1998).
- [22] Salcedo, E., de Oliveira, A. B., Barraç, N. M., Chakravarty, C., and Barbosa, M. C. *The Journal of Chemical Physics* **135**(4), 044517 July (2011).
- [23] Bellissent-Funel, M.-C. *Europhyscs Letters* **161** (1998).
- [24] O. Mishima and H. E. Stanley. *Nature* , 164–168 (1998).
- [25] Brovchenko, I., Geiger, A., and Oleinikova, A. *The Journal of chemical physics* **123**(4), 044515 July (2005).
- [26] Jorgensen, W. L., Chandrasekhar, J., Madura, J. D., Impey, R. W., and Klein, M. L. *The Journal of Chemical Physics* **79**(2), 926 (1983).
- [27] Berendsen, H. J. C., Postma, J. P. M., van Gunsteren, W. F., DiNola, a., and Haak, J. R. *The Journal of Chemical Physics* **81**(8), 3684 (1984).
- [28] Jagla, E. a. *The Journal of Chemical Physics* **111**(19), 8980 (1999).
- [29] Sadr-Lahijany, M. R., Scala, a., Buldyrev, S. V., and Stanley, H. E. *Physical review. E, Statistical physics, plasmas, fluids, and related interdisciplinary topics* **60**(6 Pt A), 6714–21 December (1999).

- [30] Soper, A. and Ricci, M. *Physical Review Letters* **84**(13), 2881–4 March (2000).
- [31] Franzese, G. and Stanley, H. E. *Journal of Physics: Condensed Matter* **14**(9), 2201–2209 March (2002).
- [32] Andersson, J.-O. *Calphad* **9**(no 1), 153–276 July (1987).
- [33] Peter H. Poole, Francesco Sciortino, U. E. . H. E. S. *Nature* **360**(25), 324–328 (1992).
- [34] Jones, D. *Nature* **409**(January), 300–301 (2001).
- [35] Yan, Z., Buldyrev, S. V., Kumar, P., Giovambattista, N., Debenedetti, P., and Stanley, H. *Physical Review E* **76**(5), 051201 November (2007).
- [36] Tanaka, H. *The Journal of Chemical Physics* **111**(7), 3163 (1999).
- [37] Barraz, N. M., Salcedo, E., and Barbosa, M. C. *The Journal of chemical physics* **131**(9), 094504 September (2009).
- [38] de Oliveira, A. B., Netz, P. a., Colla, T., and Barbosa, M. C. *The Journal of chemical physics* **124**(8), 084505 February (2006).
- [39] Sharma, R., Chakraborty, S. N., and Chakravarty, C. *The Journal of chemical physics* **125**(20), 204501 November (2006).
- [40] Agarwal, M. and Chakravarty, C. *Physical Review E* **79**(3), 030202 March (2009).
- [41] Sastry, S. and Austen Angell, C. *Nature materials* **2**(11), 739–43 November (2003).
- [42] Bell, G. M. *Journal of Mathematical Physics* **10**(9), 1753 (1969).
- [43] Ben-Naim, A. *The Journal of Chemical Physics* **128**(2), 024505 January (2008).
- [44] Ben-Naim, A. *The Journal of chemical physics* **128**(2), 024506 January (2008).
- [45] Buldyrev, S., Franzese, G., Giovambattista, N., Malescio, G., Sadr-Lahijany, M., Scala, a., Skibinsky, a., and Stanley, H. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **304**(1-2), 23–42 February (2002).
- [46] Yan, Z., Buldyrev, S. V., Kumar, P., Giovambattista, N., Debenedetti, P. G., and Stanley, H. E. *Phys. Rev. E* **76**, 051201 Nov (2007).
- [47] Salinas, S. *Introdução à física estatística*. Edusp, (1997).



- [48] Barbosa, M. A. a., Barbosa, F. V., and Oliveira, F. A. *The Journal of chemical physics* **134**(2), 024511 January (2011).
- [49] Dasgupta, C. and Halperin, B. I. *Phys. Rev. Lett.* **47**, 1556–1560 Nov (1981).
- [50] Abkevich, V., Gutin, A., and Shakhnovich, E. *Biochemistry* **33**(33), 10026–10036 (1994).
- [51] Vaia, R. and Giannelis, E. *Macromolecules* **30**(25), 7990–7999 (1997).
- [52] Mahoney, M. W. and Jorgensen, W. L. *The Journal of Chemical Physics* **112**(20), 8910 (2000).
- [53] Cho, C. H., Singh, S., and Robinson, G. W. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1651–1654 Mar (1996).
- [54] and G., P. C. H. and Stell. (1970).
- [55] Stell, G. *The Journal of Chemical Physics* **56**(9), 4274 (1972).
- [56] Stillinger, F. H., Head-gordon, T., Laboratories, T. B., and Hill, M. *Physical Review E* **47**(4), 2484–2490 (1993).
- [57] Head-Gordon, T. and Stillinger, F. H. *The Journal of Chemical Physics* **98**(4), 3313 (1993).
- [58] Debnetletti, P. G., Raghavan, V. S., and Borick, S. S. *The Journal of Chemical Physics* (1), 4540–4551 (1991).
- [59] Roberts, C., Panagiotopoulos, A., and Debenedetti, P. *Physical review letters* **77**(21), 4386–4389 November (1996).
- [60] Debenedetti, P. G. *Metastable liquids: concepts and principles*. Princeton University Press, (1996).
- [61] Sadr-Lahijany, M., Scala, A., Buldyrev, S., and Stanley, H. *Physical Review Letters* **81**(22), 4895–4898 November (1998).
- [62] Eckhardt, R. *Stan Ulam, John Von Neumann and the Monte Carlo Method*. Los Alamos Science Special, (1987).
- [63] Landau, D. and Binder, K. *A guide to Monte Carlo simulations in statistical physics*. Cambridge university press, (2005).

- [64] Chubynsky, M. and Slater, G. *Physical Review E* **85**(1), 016709 January (2012).
- [65] Campo, M. G. *Papers in Physics* **2**(December 2009), 1–7 (2010).
- [66] Scala, A., Sadr-lahijany, M. R., Giovambattista, N., Buldyrev, S. V., and Stanley, H. E. *Physical Review E* **63**(October 2000), 1–8 (2001).
- [67] Xu, L., Kumar, P., Buldyrev, S. V., Chen, S.-H., Poole, P. H., Sciortino, F., and Stanley, H. E. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **102**(46), 16558–62 November (2005).

# Anexo I

# Thermodynamic and dynamic anomalies in a one-dimensional lattice model of liquid water

Marco Aurélio A. Barbosa,<sup>1,a)</sup> Fernando Vito Barbosa,<sup>2</sup>  
and Fernando Albuquerque Oliveira<sup>2,b)</sup>

<sup>1</sup>Faculdade UnB Planaltina, Universidade de Brasília, 73300-000 Planaltina-DF, Brazil

<sup>2</sup>Instituto de Física, Universidade de Brasília, 70910-970 Brasília-DF, Brazil

(Received 24 September 2010; accepted 10 November 2010; published online 11 January 2011)

We investigate the occurrence of waterlike thermodynamic and dynamic anomalous behavior in a one dimensional lattice gas model. The system thermodynamics is obtained using the transfer matrix technique and anomalies on density and thermodynamic response functions are found. When the hydrogen bond (molecules separated by holes) is more attractive than the van der Waals interaction (molecules in contact) a transition between two fluid structures is found at null temperature and high pressure. This transition is analogous to a ‘critical point’ and intimately connects the anomalies in density and in thermodynamic response functions. Monte Carlo simulations were performed in the neighborhood of this transition and used to calculate the self diffusion constant, which increases with density as in liquid water. © 2011 American Institute of Physics. [doi:10.1063/1.3522772]

## I. INTRODUCTION

Liquid water has many properties which are recognized as being anomalous when compared to other, nonbonded liquids, with similar molecular size. As an example, the isothermal compressibility and the constant pressure heat capacity present minimum as a function of temperature at ambient pressure. In addition, the thermal expansion coefficient is negative below 4 °C, indicating that density increases anomalously with temperature.<sup>1,2</sup> Besides thermodynamic anomalies, water present dynamic anomalies. For temperatures below 283 °C there is a region where the self-diffusion constant increases as a function of pressure.<sup>1,3</sup>

The thermodynamic anomalies seems to be inter-related and different thermodynamic scenarios were proposed to describe these relations.<sup>1</sup> Here we will focus our discussion on the second critical point scenario,<sup>4</sup> that is supported by the model studied here (as will be shown latter). According to this scenario, the diverging thermodynamic behavior of the response functions is associated with the critical point arising from metastable liquid–liquid phase transition that occurs in the supercooled regime, in an experimentally unaccessible temperature below the homogeneous nucleation temperature. This scenario was originally observed and proposed by means of computer simulations of atomistic models for liquid water,<sup>4</sup> but there are indirect experimental evidences for the existence of a liquid–liquid phase transition in supercooled water on amorphous<sup>5,6</sup> and confined water.<sup>7</sup>

The relation between thermodynamic and dynamic anomalies have been subject of discussion in the literature.<sup>7–10</sup> Using atomistic models of water, Errington and Debenedetti found that the anomalously diffusive region surrounds the region of density anomaly in the temperature versus density

plane.<sup>8</sup> In addition, measures of translational and rotational structure also reveals unexpected behavior, that could be connected to the anomalies on density and diffusion.<sup>8</sup> These relations, usually called *hierarchy of anomalies*, are not restricted to water models and where observed in computer simulations of SiO<sub>2</sub> (Refs. 11 and 12), BeF<sub>2</sub> (Ref. 12), and core-softened models of fluids.<sup>10,13,14</sup>

With the aim of investigating the relation between thermodynamic and dynamic anomalies of water we propose a one-dimensional lattice model of water. Lattice and off-lattice one-dimensional models of water were proposed by Ben-Naim,<sup>15–17</sup> Bell,<sup>18</sup> and others,<sup>19,20</sup> to investigate the so-called thermodynamic anomalies and even the unusual solvation behavior presented by water. Nevertheless, and as far as we know, the behavior of the equilibrium diffusion constant of these models were not investigated.

The thermodynamics of our model is obtained exactly using transfer matrix technique and its dynamics is investigated through Monte Carlo simulations. A waterlike anomalous behavior is found both on density and self-diffusion constant, as observed in water<sup>1</sup> and atomistic models of water.<sup>3,21</sup>

This paper is organized as follows. In Sec. II we build the model’s Hamiltonian and investigate its ground state. In Sec. III the thermodynamics of the model is analyzed and discussed. Monte Carlo simulations are used to calculate the self-diffusion constant on Sec. IV and the relation between thermodynamics and kinetics is explored on Sec. IV A. Final remarks are made on the last section.

## II. THE MODEL

The model consists of a linear lattice whose sites can be either occupied by molecules or empty. Two interactions are defined: A short-range van der Waals attraction between nearest neighbors and a hydrogen bond between second nearest neighbors separated by holes. An occupation variable

<sup>a)</sup>Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: aureliobarbosa@unb.br.

<sup>b)</sup>Electronic mail: fao@fis.unb.br.

$\eta_k$  is assigned to each site  $k$  to indicate the presence ( $\eta_k = 1$ ) or the absence ( $\eta_k = 0$ ) of a molecule. With these definitions the effective Hamiltonian in the grand canonical ensemble is written as:

$$\mathcal{H} = - \sum_i [\epsilon_{vdw} \eta_i \eta_{i+1} + \epsilon_{hb} \eta_i (1 - \eta_{i+1}) \eta_{i+2}] - \mu \sum_i \eta_i, \quad (1)$$

where  $\epsilon_{vdw} > 0$  defines the strength of the van der Waals attraction,  $\epsilon_{hb} > 0$  the strength of the hydrogen bond, and  $\mu$  is the chemical potential.

In order to obtain a preliminary insight about the model we investigate the ground state by looking at three states putative states at null temperature: a gas (G), a bonded fluid (BF), and a dense fluid (DF). The gas phase is an empty lattice which ‘‘coexists’’ with the fluid phase of lower free energy at null pressure. The bonded fluid is a half filled and fully bonded lattice, while the dense fluid is a filled lattice without bonds. For a lattice with size  $L$  and periodic boundary conditions, the grand canonical free energies of the fluid phases are  $\Phi_{BF} = -(\epsilon_{hb} + \mu)L/2$  and  $\Phi_{DF} = -(\epsilon_{vdw} + \mu)L$ . We will only consider parameters that correspond to the hydrogen bond being more attractive than the van der Waals interaction, i.e.,  $\epsilon_{hb} < \epsilon_{vdw}$ , in consistence with real water. In fact, this condition also ensures the predominance of a bonded fluid at low temperatures and pressures in the range  $0 < P < P_c$ , with  $P_c = \epsilon_{hb} - \epsilon_{vdw}$ . At null temperature, a transition between the BF and the DF happens at  $P_c$ , as observed by Sadr-Lahijany *et al.* in a similar continuous model.<sup>20</sup> Here we follow Ref. 20 on calling this null temperature transition as the ‘‘second critical point,’’ in addition to the ‘‘critical point’’ found at  $T = 0$  and  $P = 0$ . Further discussions about the ‘‘second critical point’’ of this system will be made on Sec. III A.

### III. THERMODYNAMICS

We use the transfer matrix technique to exactly calculate the grand canonical partition function (more details can be found on Appedix A) of Hamiltonian Eq. (1) as

$$\Xi(T, L, \mu) = \lambda^L = e^{\beta PL}, \quad (2)$$

where  $T$ ,  $L$ ,  $\mu$ , and  $P$  are, respectively, the thermodynamic variables temperature, system’s length, chemical potential and pressure, and  $\beta = 1/kT$ , with  $k$  the Boltzmann constant. From  $\Xi(T, L, \mu)$  the density  $\rho$  becomes:

$$\rho = \frac{(\lambda - 1)[(a\lambda + b)(\lambda - 1) + 1]}{(\lambda - 1)^2(a\lambda + 2b) + 3\lambda - 2}, \quad (3)$$

where  $a = e^{\beta\epsilon_{vdw}}$  and  $b = e^{\beta\epsilon_{hb}}$ .

In addition to the density  $\rho$ , the densities (per site) of hydrogen bonds ( $\rho_{hb}$ ) and nearest neighbors ( $\rho_{nn}$ ) are also important to relate the liquid structure to the anomalous behavior and are calculated in Appendix A. The mean number of hydrogen bonds ( $n_{hb}$ ) and nearest neighbors ( $n_{nn}$ ) per particle can be calculated from those expressions as  $n_{hb} = \rho_{hb}/\rho$  and  $n_{nn} = \rho_{nn}/\rho$ .

The thermodynamic response functions are important to characterize waterlike behavior, particularly because they in-

dicade the possibility of a critical behavior on the supercooled regime (as is expected to occur in liquid water). Here we investigate the thermal expansion coefficient ( $\alpha$ ) and isothermal compressibility ( $\kappa$ ), defined as:

$$\alpha = -\frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P, \quad (4a)$$

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T. \quad (4b)$$

Expressions for these functions are lengthy and they will not be presented here.

#### A. Low temperature limit

Let us note that for  $P = 0$  expression (3) results in a null density  $\rho = 0$ . Nevertheless, at null temperature the limiting value of the density depends on how ‘‘first critical point’’ ( $T = 0, P = 0$ ) is approached. While approached *from positive pressures*, the density on the point ( $T = 0, P = 0$ ) is compatible with the BF ground state. In addition, both  $\alpha$  and  $k_T$  diverge while approaching the ‘‘first critical point’’ (not shown). An equivalent behavior was previously obtained by Sadr-Lahijany *et al.* in a similar continuous model.<sup>20</sup>

Even more interesting is the low-temperature behavior of the system in the neighborhood of the ‘‘second critical point’’ ( $T = 0, P = P_c$ ). In what follows, we analyze this behavior focusing on density  $\rho$  and its derivative  $\alpha$ . From now on we assume  $P > 0$ . Using this one obtains the low temperature limit of Eq. (3) as

$$\rho \approx \frac{a\lambda + b}{a\lambda + 2b}, \quad (5)$$

where it was assumed that  $\lambda \gg 1$  at small temperatures. Now, we note that  $\lambda_c = e^{\beta P_c} = b/a$  in the neighborhood of the fluid–fluid transition at

$$T = T_c = 0, \quad P = P_c = \epsilon_{hb} - \epsilon_{vdw}$$

and define

$$P = P_c + \Delta, \quad \lambda = \lambda_c \delta, \quad \delta = e^{\beta \Delta},$$

in order to simplify Eq. (5). While approaching this transition it can be found that  $\delta \rightarrow 0$  for  $\Delta < 0$ ,  $\delta = 1$  for  $\Delta = 0$ , and  $\delta^{-1} \rightarrow 0$  when  $\Delta > 0$ . Using these definitions, Eq. (5) is written as

$$\rho = \frac{1 + \delta}{2 + \delta}. \quad (6)$$

The low-temperature limits of the density and the derivatives of Eq. (6) are obtained in a straightforward manner (see Table I). It is particularly interesting to note that the values expected from Sec. II are reobtained when the critical pressure is approached from below or from above, see Table I. Nevertheless, when the null temperature limit is approached with  $P = P_c$  one finds  $\rho \rightarrow 2/3$ , which is different from both BF and DF. This is an indication of a new liquid structure, which can be represented through a series of two neighboring water molecules surrounded by empty sites, as shown in Fig. 1. By comparing the expected grand canonical free energies, it was verified *a posteriori* that this state coexists with

TABLE I. Value of various quantities while approaching the transition at ( $T_c = 0$ ,  $P_c = \epsilon_{hb} - \epsilon_{vdw}$ ) through different limits. Only the temperature dependence is presented for  $\alpha$  and  $k_T$ .

	$P \rightarrow P_c^-$	$P = P_c$	$P \rightarrow P_c^+$
$\rho$	1/2	2/3	1
$\rho_{hb}$	1/2	1/3	0
$\rho_{nn}$	0	1/2	1
$\alpha \sim$	$-1/T$	0	$1/T$
$k_T \sim$	$1/T$	$1/T$	$1/T$

both BF and DF exactly at  $P_c$ . The existence of such a hidden state make the analysis of the ground state limit more complex. Nevertheless, a simple derivation similar to the one presented above, was used for obtaining the low-temperature limiting values of the densities of hydrogen bonds Eq. (A9) and nearest neighbors Eq. (A10) presented in Table I.

We finish this analysis noting that the behavior of the thermal expansion coefficient in the neighborhood of the fluid–fluid phase transition changes qualitatively depending on how the second critical point is approached. For a linear approach  $\Delta = kT \tan \theta$  we find  $\alpha \propto \tan \theta/T$ , which is reasonable since the density anomalous increase with temperature in region dominated by BF fluid structure, for  $\Delta < 0$  or equivalently  $P < P_c$ .

## B. Liquid structure

In what follows we analyze the thermodynamic liquid structure in the pressure versus temperature phase diagram for the parameter  $\epsilon_{hb}/\epsilon_{vdw} = 3/2$ . Similar features are found for other parameter values, provided that  $\epsilon_{vdw} < \epsilon_{hb}$ .

Figure 1 shows that the line of temperature of maximum density (TMD) starts at  $T = 0$  exactly at the BF-DF transition, which has the peculiar property that

$$\alpha(0, P_c) = \lim_{T \rightarrow 0, P = P_c} \alpha(T, P) \rightarrow 0.$$

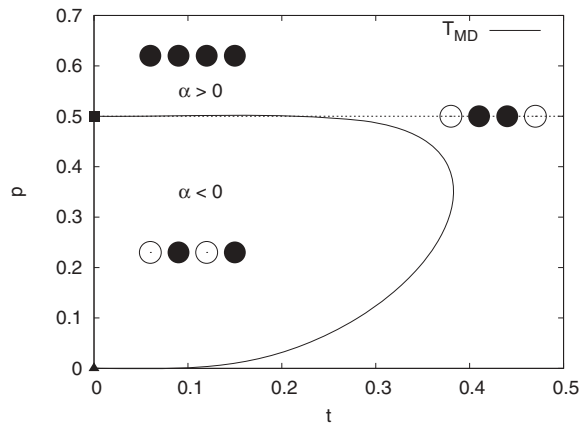


FIG. 1. Temperature of maximum density (TMD) in the  $p = P/\epsilon_{vdw}$  vs  $t = kT/\epsilon_{vdw}$  phase diagram, for  $\epsilon_{hb}/\epsilon_{vdw} = 3/2$ . Note that the TMD starts in the low pressure critical point at (0,0) and ends in the high temperature second critical point at (0,0.5).

This line reaches its maximum temperature at  $t = kT/\epsilon_{vdw} \approx 0.388(1)$  and then its temperature decreases with pressure until reaching the G-BF transition located at ( $T_c = 0$ ,  $P_c = 0$ ). As discussed previously by Sadr-Lahjany *et al.*,<sup>20</sup> the G-BF transition is a remanent of a gas–liquid phase transition of a system with higher dimensionality, and can be found in simple 1D fluids with attractive short-range interactions. The very fact that the TMD connects two transitions (G-BF and BF-DF) seems to be a peculiar property of some 1D models, since a similar feature also occurs in the 1D lattice model proposed by Bell<sup>18</sup> and for some parameters in Ref. 20, but not the continuous models studied in Refs. 15 and 18.

In Fig. 2 the behavior of density, number of hydrogen bonds and number of nearest neighbors per particle is compared as a function of temperature and pressure. Figure 2(a), 2(c), and 2(e) show that the anomalous increase in density with temperature (for  $P < P_c$ ) is followed by a decrease on the number of hydrogen bonds and by an increase on the number of first nearest neighbors. For  $P = P_c$ , not only  $\alpha \approx 0$  is persistent for a wide range of temperatures, but  $(\partial n_{hb}/\partial T)_P \approx (\partial n_{nn}/\partial T)_P \approx 0$  is also found in the same region. Figure 2(b), 2(d), and 2(f) show that the continuous transition between BF and DF progressively becomes more abrupt as the temperature is lowered. From these figures, it is also evident that  $\rho$ ,  $n_{hb}$ , and  $n_{nn}$  are essentially not changing with temperature at  $P = P_c$ , since different isotherms cross at this point. These results indicate that the intermediate fluid structure discussed in the previous section is well populated in a borderline separating a BF-like region from a DF-like region. It is possible that this population occurs because the intermediate structure is an unavoidable intermediate step for changing between the BF and DF liquid structures. A last comment about Fig. 2(b), 2(d), and 2(f) is appropriate at this point: It is evident from the high temperature curves that a fast transition between the G and BF structures takes place at low pressures. This is associated with the low- $T$  and low- $P$  part of the TMD, which happens with a fast but small increase in density with temperature, as also observed in Figs. 5 and 6 from Ref. 18.

The isothermal compressibility  $\kappa$  is presented in Fig. 3 as a function of temperature, at the same pressures as Fig. 2(a), 2(c), and 2(e). Note that  $\kappa$  increases with decreasing temperature in the neighborhood of the BF-DF transition, and that it diverges when approaching this transition with  $P = P_c$ . The diverging behavior of  $\alpha$  can be more easily understood as a function of pressure with fixed temperature, as in Fig. 4. Note that, while approaching the BF-DF transition through a pressure decrease,  $\alpha$  is diverging to  $-\infty$  in the BF side and to  $+\infty$  on the DF side, as discussed in the previous section.

In the next section we turn our attention to Monte Carlo simulations used to study the anomalous behavior of the diffusion constant of this model.

## IV. MONTE CARLO SIMULATIONS

Monte Carlo simulations were performed in the canonical ensemble using jumps to nearest and next-nearest neighbor sites. Next-nearest neighbor jumps are necessary to observe diffusion in one dimensional lattice fluids since it is impossible for the particles to *turn around* their neighbors.

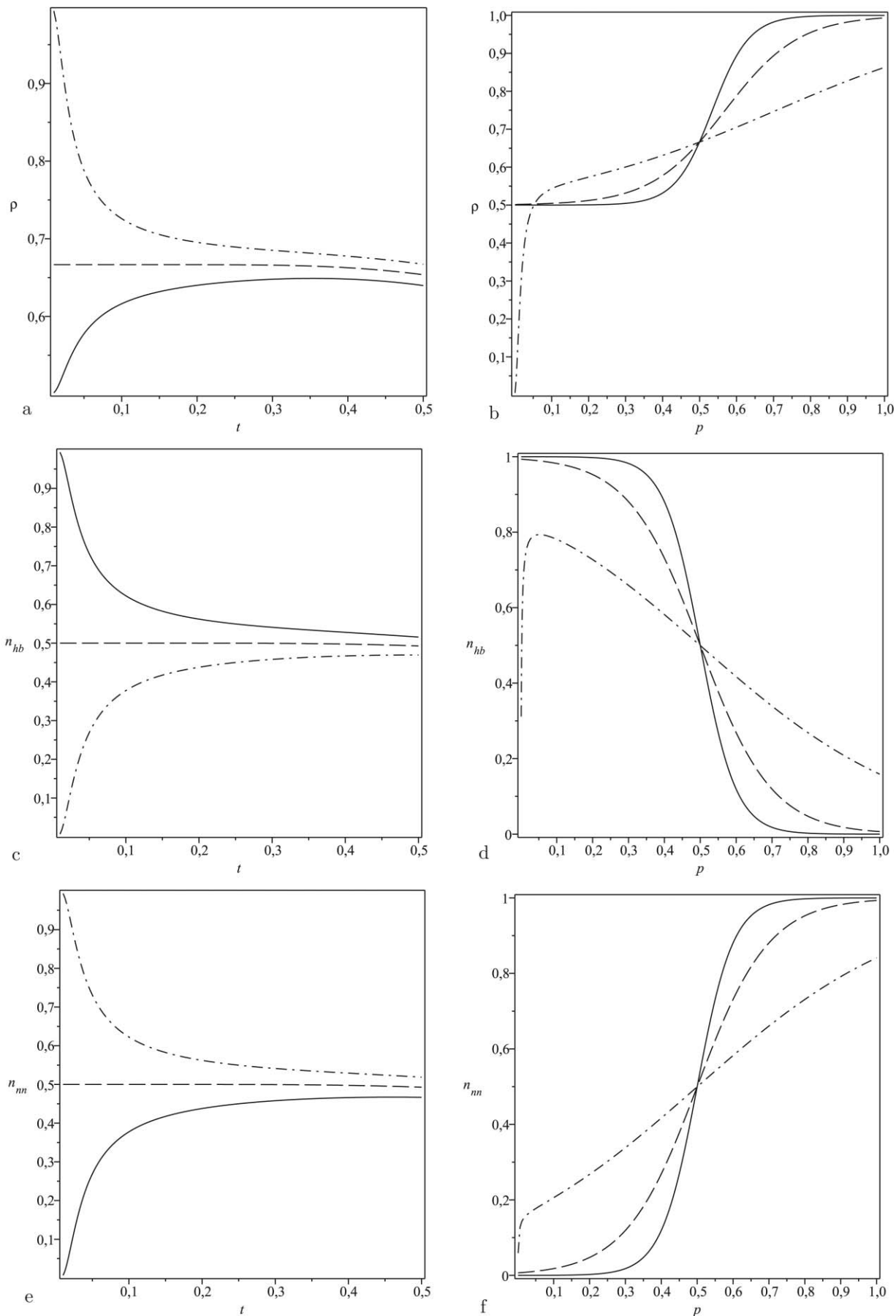


FIG. 2. The temperature dependence of  $\rho$  (a),  $n_{hb}$  and  $n_{nm}$  is shown on the left side for  $p = 0.45$  (dashdot), 0.50 (dash), and 0.55 (solid). The pressure dependence of the same quantities is shown on right side for  $t = 0.05$  (solid), 0.1 (dash), and 0.3 (dashdot). Units are the same used in Fig. 1.

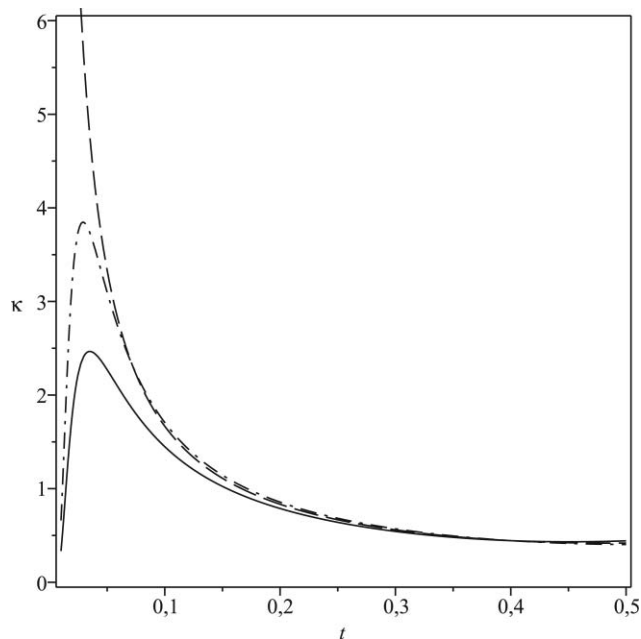


FIG. 3. Isothermal compressibility  $\kappa$  as a function of temperature at same pressures as in Fig. 2:  $p = 0.45$  (solid),  $0.50$  (dashed), and  $0.55$  (dashdot).

Each simulation starts with  $N$  particles placed randomly along  $V$  sites of a linear lattice with periodic boundary contour, at temperature  $t$ . The initial configuration is recorded in a vector  $\vec{X}(0)$  with the position of each molecule. On each MC timestep  $N$  particles are randomly selected to jump and, in the absence of a collision, the Metropolis algorithm is applied to test the acceptance of the movement.<sup>22</sup> After an equilibration time  $\tau_{\text{eq}}$  the mean square displacements in relation to the initial configuration is calculated and recorded at

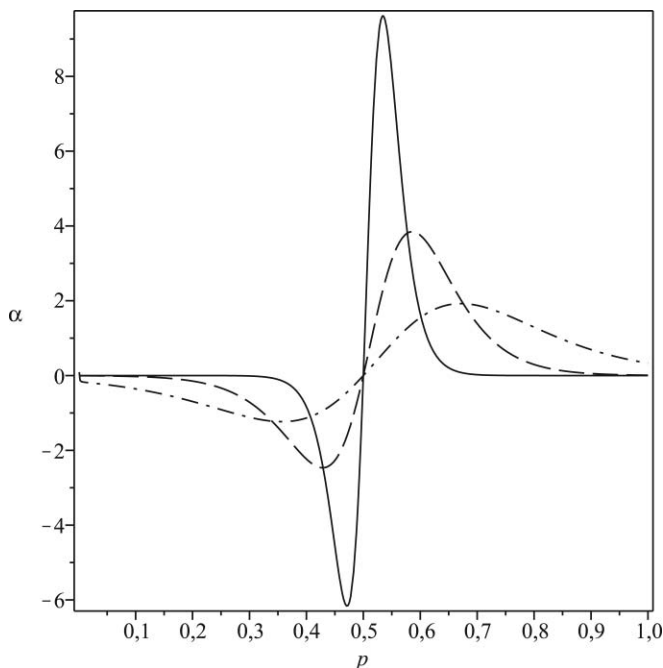


FIG. 4. Thermal expansion coefficient  $\alpha$  as a function of pressure at temperatures  $t = 0.02$  (solid),  $0.05$  (dashed), and  $0.1$  (dashdot).

every  $\tau_r$  timesteps until the simulation time  $\tau_f$ . A number  $\mathcal{R}$  of different simulations is performed to avoid dependences on initial conditions. The diffusion constant is then obtained by interpolating the Einstein equation:

$$\left\langle \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N [X_k(\tau) - X_k(0)]^2 \right\rangle_{\mathcal{R}} = 2D(t, \rho)\tau, \quad (7)$$

where the average is performed over the  $\mathcal{R}$  initial conditions.

This protocol was used to simulate a system of size  $V = 1000$ , with the temperature  $t$  ranging from 0.30 to 0.90 and the density in the interval  $0.18 \leq \rho \leq 0.9$ . The simulation times used for this system was  $\tau_f = 10^7$ ,  $\tau_{\text{eq}} = 1.2 \times 10^6$  and  $\tau_r = 5 \times 10^3$ ; and a number  $\mathcal{R} = 10$  of different initial configurations were performed on each point. The error on the diffusion constant was smaller than 0.5% in all cases.

### A. Anomalous diffusion and hierarchy of anomalies

The self-diffusion is shown in Fig. 5 as a function of density for five different temperatures. At high temperatures, and particularly for  $t = 0.7$  in Fig. 5, the diffusion decreases with density, as expected in a system with simple hard core particles. For temperatures below  $t \approx 0.55$  it is possible to observe points of minimum ( $D_{\text{min}}$ ) and maximum ( $D_{\text{max}}$ ) diffusion, as a function of density. Between  $D_{\text{min}}$  and  $D_{\text{max}}$  the self-diffusion constant anomalously increase with density, as happens for water in a region of the phase diagram.<sup>1</sup> The presence of a minimum in diffusion was observed in atomistic<sup>8</sup> models of liquid water, as well as continuous<sup>13,23</sup> and lattice<sup>24-26</sup> models with waterlike behavior but, as far as we know, this is the first time that this behavior is observed in a one-dimensional lattice model.

In order to locate  $D_{\text{min}}$  and  $D_{\text{max}}$  points on the neighborhood of minimum and maximum diffusion were fitted with the function:

$$D(t, \rho) = (a\rho^3 + b\rho^2 + c\rho + d) \exp(e\rho^2 + f\rho + g), \quad (8)$$

with  $a, b, c, d, e, f$ , and  $g$  as numerically adjustable parameters. At low temperatures ( $t \leq 0.43$ ), two parameter sets were

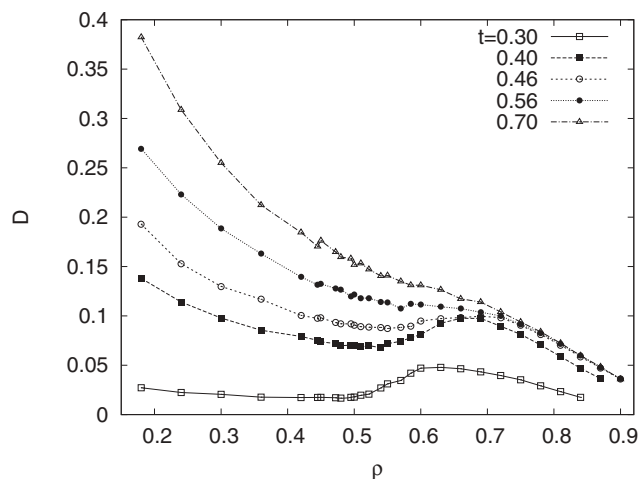


FIG. 5. Self-diffusion constant as a function of density at fixed temperature.



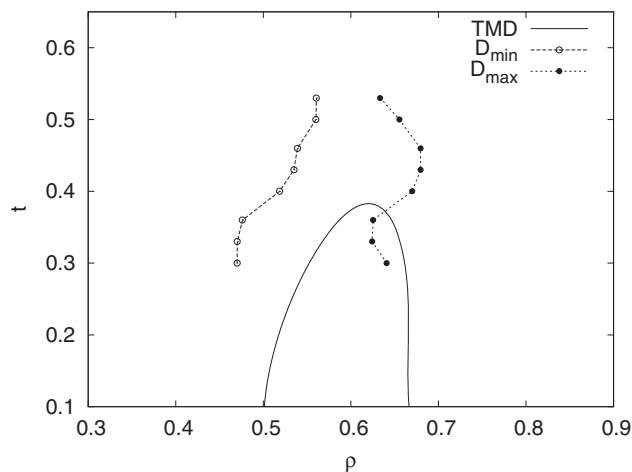


FIG. 6. The location of the maximum (filled circles) and minimum (empty circles) values of the self-diffusion constant are compared to the line of temperature of maximum density (line) in the  $t$  vs  $\rho$  phase diagram.

used to fit  $D(t, \rho)$ , with at least 10 points around each extrem. For temperatures higher than  $t = 0.43$  a single function was used to fit at least 17 points covering both extrem. Maximum and minimum values of diffusion were calculated through the derivative of Eq. (8). Points of extremum diffusion are compared to the exact TMD line in the density versus temperature phase diagram on Fig. 6. Even though not reaching the typically lower temperatures of the region anomalous in density, the simulations indicate that for less dense states ( $\rho \lesssim 0.6$ ) the line of minimum diffusion occurs at temperatures higher than the TMD line. For higher densities, the line of maximum diffusion presents a reentrance and it crosses the TMD line, indicating that a strict *hierarchy of anomalies* is absent on this simplified model (at least for  $\epsilon_{vdw}/\epsilon_{hb} = 2/3$ ).

By comparing Fig. 6 and similar results from other lattice models<sup>24–26</sup> one observes an overall tendency of overlap between regions of anomalous diffusion and density. Nevertheless, the so-called hierarchy of anomalies does not always occur in simple hierarchical structure, as found in atomistic models of water.<sup>8,21</sup> In two-dimensional lattice models with waterlike behavior a hierarchy of anomalies was found in a reversed order, i.e., with the TMD line covering the anomalously diffusive region.<sup>25,26</sup> On the other side, a three-dimensional lattice model also presents a line of extremum diffusion crossing the TMD, as in this work, but with the region of diffusion anomaly covering the TMD at low densities.<sup>24</sup> Considering these models and the results presented on this paper it is possible to conclude that there is an overall tendency for the concomitant occurrence of density and diffusion anomalies but the existence of an hierarchical order between these anomalies depends on dimensionality and even on possibly on the detailed nature of the interactions between molecules.

## V. CONCLUSION

We introduced a simple one dimensional lattice-gas model that reproduces waterlike anomalies on its thermodynamics and dynamics through transfer matrix technique and

Monte Carlo simulations. Although other models were used to investigate water's peculiar properties,<sup>15,18–20</sup> (as far as we know) this is the first time this type of model is used to investigate the inter-relations between thermodynamic and dynamic waterlike anomalies.

Our results show that the region of thermodynamic anomalies is located in the neighborhood of the transition between two structured fluids: a bonded fluid (BF) and a dense fluid (DF). The null temperature second critical point is linked to this transition and the relation between the criticality and the temperature of maximum density can be understood from the behavior of the thermal expansion coefficient in the vicinity of the critical point.

An increase on the diffusion coefficient with density (at fixed temperature) was also found in the neighborhood of BF-DF transition. Even though existing an overall tendency for the concomitant occurrence of the regions of anomalous diffusion and density, a strict *hierarchy of anomalies* is absent on this model.

As final remark we mention that the simplicity of the current model makes it an ideal prototype for more detailed investigations on the inter-relations between waterlike thermodynamic and dynamic anomalies. We are now working on analytical approaches to the diffusion constant of this model using techniques from nonequilibrium statistical mechanical. Another approach that is currently under investigation involves the calculation of the diffusion constant through the Kubo relation to understand the connection between memory and diffusion in more complex topologies.<sup>27</sup>

## ACKNOWLEDGMENTS

We acknowledge B. Widom for useful discussions and C. E. Fiore dos Santos for carefully reading the original manuscript of this paper. This work has been supported by the CNPq, FAPDF, and FINATEC. MAAB acknowledges financial support from the National Science Foundation via grant CHE-0842022 during part of this work.

## APPENDIX: TRANSFER MATRIX TECHNIQUE

Here we use the transfer matrix technique to calculate the grand canonical partition function of linear chain with Hamiltonian Eq. (1). More detailed survey of the technique can be found on textbooks of statistical mechanical.<sup>17,28</sup> Since our model does present interactions up to three neighboring lattice sites, we will rewrite the Hamiltonian as

$$\mathcal{H} = \sum_i h(\eta_{i-1}, \eta_i, \eta_{i+1}), \quad (\text{A1})$$

where periodic boundary conditions are assumed implicitly. The three-site interaction Hamiltonian  $h(\eta_{i-1}, \eta_i, \eta_{i+1})$  is defined as

$$h(\eta_{i-1}, \eta_i, \eta_{i+1}) = -\frac{1}{2}\epsilon_{vdw}(\eta_{i-1}\eta_i + \eta_i\eta_{i+1}) - \epsilon_{hb}\eta_{i-1}(1 - \eta_i)\eta_{i+1} - \mu\eta_i. \quad (\text{A2})$$

A simple procedure to represent the transfer matrix of in a one-dimensional system with first and second nearest-neighbor interactions is described by Ben-Naim.<sup>17</sup> Following this procedure, the grand canonical partition function can be written as

$$\Xi(T, L, \mu) = \sum_{\vec{\eta}} \prod_i Q(\eta_{i-1}, \eta_i, \eta_{i+1}), \quad (\text{A3})$$

where the sum is made over all lattice states  $\vec{\eta} \equiv \{\eta_0, \dots, \eta_{L-1}\}$  and  $Q(\eta_{i-1}, \eta_i, \eta_{i+1}) \equiv e^{-\beta h(\eta_{i-1}, \eta_i, \eta_{i+1})}$ . Let us now define an auxiliary occupation variable  $\eta'_i$  and a new Boltzmann weight as

$$P(\eta_{i-1}, \eta_i, \eta'_i, \eta_{i+1}) = \begin{cases} Q(\eta_{i-1}, \eta_i, \eta_{i+1}), & \eta_i = \eta'_i \\ 0, & \eta_i \neq \eta'_i. \end{cases} \quad (\text{A4})$$

It is not difficult to use  $P(\eta_{i-1}, \eta_i, \eta'_i, \eta_{i+1})$  to write Eq. (A3) as trace of a matrix:

$$\Xi(T, L, \mu) = \text{Tr} \{ \mathcal{P}^L \}, \quad (\text{A5})$$

where the elements of matrix  $\mathcal{P}$  are ordered through binary numbers whose *bits* are occupation variables, and are given by:

$$[\mathcal{P}]_{\eta\eta', \eta''\eta'''} = P(\eta, \eta', \eta'', \eta''').$$

In the thermodynamic limit, only the largest eigenvalue ( $\lambda$ ) of  $\mathcal{P}$  contributes to the right-hand side of Eq. (A5), and this equation becomes

$$\Xi = \lambda^L = \exp(\beta PL), \quad (\text{A6})$$

where the characteristic polynomial of  $\mathcal{P}$  is

$$\lambda^3 - (1 + za)\lambda^2 + z(a - b)\lambda + z(b - 1) = 0. \quad (\text{A7})$$

By solving together Eqs. (A6) and (A7) one can obtain either  $P \equiv P(T, \mu)$  or  $\mu \equiv \mu(T, P)$ . Here we follow Bell in Ref. 18, who noted that  $z = e^{\beta\mu}$  can be rearranged from Eq. (A7) as a function of  $\lambda$ ,  $a$ , and  $b$ ; leaving the possibility of calculating the density as

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{z}{\lambda L} \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial z} \right)_{a,b} \\ &= \frac{z}{\lambda} \left[ \left( \frac{\partial z}{\partial \lambda} \right)_{a,b} \right]^{-1} \\ &= \frac{(\lambda - 1)[(a\lambda + b)(\lambda - 1) + 1]}{(\lambda - 1)^2(a\lambda + 2b) + 3\lambda - 2}. \end{aligned} \quad (\text{A8})$$

Finally, the same procedure can be used to calculate the densities of hydrogen bonds and nearest neighbors (per site) as

$$\rho_{hb} = \frac{b(\lambda - 1)}{\lambda [3\lambda^2 - 2(1 + za)\lambda + z(a - b)]}, \quad (\text{A9})$$

$$\rho_{nn} = \frac{za}{\lambda [1 + bz/\lambda^2 + z(2\lambda - 1)[\lambda(\lambda - 1)]^{-2}]}. \quad (\text{A10})$$

<sup>1</sup>P. G. Debenedetti, *J. Phys.: Cond. Matter* **15**, 1669 (2003).

<sup>2</sup>F. Franks, *Water: A Matrix for Life*, 2nd ed. (Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2000).

<sup>3</sup>P. A. Netz, F. W. Starr, H. E. Stanley, and M. C. Barbosa, *J. Chem. Phys.* **115**, 344 (2001).

<sup>4</sup>P. H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann, and H. E. Stanley, *Nature* **360**, 324 (1992).

<sup>5</sup>O. Mishima and H. E. Stanley, *Nature* **396**, 329 (1998).

<sup>6</sup>O. Mishima and H. E. Stanley, *Nature* **392**, 164 (1998).

<sup>7</sup>F. Mallamace, C. Branca, M. Broccio, C. Corsaro, N. Gonzalez-Segredo, J. Spooen, H. E. Stanley, and S.-H. Chen, *Eur. Phys. J. Special Topics* **161**, 19 (2008).

<sup>8</sup>J. R. Errington and P. G. Debenedetti, *Nature* **409**, 318 (2001).

<sup>9</sup>J. R. Errington, T. M. Truskett, and J. Mittal, *J. Chem. Phys.* **127**, 244502 (2007).

<sup>10</sup>J. Mittal, J. R. Errington, and T. M. Truskett, *J. Phys. Chem. B* **111**, 10054 (2007).

<sup>11</sup>R. Sharma, S. N. Chakraborty, and C. Chakravarty, *J. Chem. Phys.* **125**, 204501 (2006).

<sup>12</sup>M. Agarwal and C. Chakravarty, *Phys. Rev. E* **79**, 030202(R) (2009).

<sup>13</sup>A. B. Oliveira, G. Franzese, P. A. Netz, and M. C. Barbosa, *J. Chem. Phys.* **128**, 064901 (2008).

<sup>14</sup>J. Mittal, J. R. Errington, and T. M. Truskett, *J. Chem. Phys.* **125**, 076102 (2006).

<sup>15</sup>A. Ben-Naim, *J. Chem. Phys.* **128**, 024505 (2008).

<sup>16</sup>A. Ben-Naim, *J. Chem. Phys.* **128**, 024506 (2008).

<sup>17</sup>A. Ben-Naim, *Statistical Mechanics for Chemists and Biochemists* (Plenum, New York, 1992).

<sup>18</sup>G. M. Bell, *J. Math. Phys.* **10**, 1753 (1969).

<sup>19</sup>C. H. Cho, S. Singh, and G. W. Robinson, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1651 (1996).

<sup>20</sup>M. R. Sadr-Lahijany, A. Scala, S. V. Buldyrev, and H. E. Stanley, *Phys. Rev. E* **60**, 6714 (1999).

<sup>21</sup>Z. Yan, S. V. Buldyrev, P. Kumar, N. Giovambattista, P. G. Debenedetti, and H. E. Stanley, *Phys. Rev. E* **76**, 051201 (2007).

<sup>22</sup>K. Binder and D. W. Heermann, *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics* (Springer, Berlin, 1988).

<sup>23</sup>J. N. M. Barraç, E. Salcedo, and M. C. Barbosa, *J. Chem. Phys.* **131**, 094504 (2009).

<sup>24</sup>M. Girardi, M. Szortyka, and M. C. Barbosa, *Physica A* **386**, 692 (2007).

<sup>25</sup>M. Szortyka and M. C. Barbosa, *Physica A* **380**, 27 (2007).

<sup>26</sup>M. M. Szortyka, C. E. Fiore, V. B. Henriques, and M. C. Barbosa, *J. Chem. Phys.* **133**, 104904 (2010).

<sup>27</sup>R. Morgado, F. A. Oliveira, G. G. Batrouni, and A. Hansen, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 100601 (2002).

<sup>28</sup>S. R. A. Salinas, *Introduction to Statistical Physics* (Springer-Verlag, New York, 2001), Chap. 13.