

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE FÍSICA

# **Anomalia na Densidade em um Gás de Rede com potencial repulsivo atenuado.**

Aline Lopes Balladares

Dissertação realizada sob orientação da  
Dra. Marcia C. B. Barbosa e apresentada ao  
Instituto de Física da UFRGS em preenchi-  
mento parcial dos requisitos para a obtenção  
do título de Mestre em Física.

Porto Alegre

Março - 2004

*Ao meu pai, meu maior incentivador..  
Pelo seu exemplo de força, determinação e luta.*

# Agradecimentos

- À minha orientadora, Marcia Barbosa, pela atenção dispensada no acompanhamento desta dissertação.
- Aos meus pais pelo apoio incondicional e pelo esforço feito para que eu pudesse chegar até aqui.
- Aos meus irmãos, pela amizade e conforto.
- Aos colegas do IF-UFRGS pela ajuda indispensável.
- Pela infinita amizade, histórias, lágrimas, sorrisos, churrascos..., a todos meus amigos.
- A todos que direta ou indiretamente, contribuíram de alguma forma para que eu pudesse realizar esta dissertação.

*Muito Obrigada.*

*“De tudo ficaram três coisas:  
A certeza de que estamos sempre começando...  
A certeza de que precisamos continuar...  
A certeza de que seremos interrompidos antes de terminar...  
Portanto, devemos  
Fazer da interrupção, um novo caminho...  
Da queda, um passo de dança...  
Do medo, uma escada...  
Do sonho uma ponte...  
Da procura um encontro... ”*

*Fernando Sabino.*

# Resumo

Apesar de ser um líquido comum na natureza, muitas dúvidas ainda pairam sobre várias características da água. A existência de uma relação comum entre o tipo de potencial intermolecular, criticalidade e as várias formas de anomalia existentes nessa substância ainda é uma questão em aberto, apesar da intensa pesquisa que têm-se feito ao longo dos anos sobre esse assunto .

Nesta dissertação, propomos a hipótese de que a anomalia na densidade está correlacionada à presença de multicriticalidade, e que ambos os fenômenos surgem de um potencial de duas escalas. Para dar suporte a esta hipótese, além de trabalhos anteriores, usamos e estudamos um gás de rede com interações que competem (primeiros vizinhos  $V_1$  repulsivos e segundos vizinhos  $V_2$  atrativos). Construímos para este sistema um diagrama de fases  $\mu$  vs.  $T$  usando dois métodos: aproximação de campo médio e simulações. Encontramos na aproximação de campo médio duas linhas críticas, uma das quais encontra a linha de 1ª ordem separando duas fases líquidas, e um ponto tricrítico. Com a aproximação de campo médio não encontramos anomalia na densidade.

Os resultados obtidos com as simulações alteram qualitativamente o diagrama de fases. Tanto as linhas críticas quanto os pontos tricríticos tem suas posições modificadas com relação ao campo médio. Neste caso encontramos um comportamento anômalo na densidade.

Concluimos que o potencial de duas escalas competitivas é um ingrediente necessário ao aparecimento de anomalia na densidade e coexistência entre duas fases líquidas. Ainda, mostramos que essa anomalia pode estar associada não apenas a dois pontos críticos, como se espera para a água, mas a uma multicriticalidade em geral, tal como linhas críticas.

# Abstract

Although water is ubiquitous in nature, its characteristics are not well understood. The existence of a common relation between the shape of the intermolecular potential, the existence of multicriticality and the anomalies in this substance is still an open question.

In this work, we propose the hypothesis that the density anomaly is correlated with multicriticality and that both phenomena can be described by a two scale potential. To give support to our hypothesis, besides a set of complex models developed by other authors, we used and studied a lattice gas model with competing interactions (nearest neighbors repulsion  $V_1$  and next nearest neighbors attraction  $V_2$ ). We build up a  $\mu$  vs.  $T$  phase diagram based on two methods: mean field approximation and simulations. In the mean field approximation, we find two critical lines. One of them meets a liquid-liquid first order phase transition at a tricritical point. In the mean field approximation no density anomaly is found.

The simulations modify the phase diagram qualitatively. Both the critical lines and the tricritical points have their positions changed when compared with the mean field results. In this case, we find density anomaly.

We conclude that a two scale potential is an important ingredient to the development of the density anomaly and to the appearance of a coexistence between two liquid phases. We also show that the presence of the density anomaly is not only associated with two critical points, as expected for water, but to multicriticality in general, such as critical lines.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>Descrição do Modelo e a Aproximação de Campo Médio</b>	<b>20</b>
2.1	Motivação . . . . .	20
2.2	O Modelo . . . . .	28
2.2.1	Descrição, Hamiltoniano e as condições de contorno . . . . .	28
2.2.2	As Diferentes Fases do Sistema . . . . .	31
2.2.3	Propriedades da Rede no Estado Fundamental . . . . .	35
2.3	Descrição de Campo Médio . . . . .	39
2.4	Diagrama de Fase na Teoria de Campo Médio . . . . .	47
2.5	Resumo . . . . .	52
<b>3</b>	<b>Simulações de Monte Carlo</b>	<b>55</b>
3.1	A Mecânica Estatística . . . . .	55
3.2	Simulação de Monte Carlo . . . . .	57
3.3	Algoritmo para o Gás de Rede . . . . .	62
3.4	Transição de Fase . . . . .	73
3.5	Diagrama de Fases . . . . .	83
3.6	Resumo . . . . .	88
<b>4</b>	<b>Conclusões</b>	<b>90</b>

<b>A</b>	<b>Crescimento do virial acima da Temperatura de Boyle</b>	<b>93</b>
<b>B</b>	<b>Probabilidade Condicionada - Regra de Bayes</b>	<b>95</b>



# Capítulo 1

## Introdução

Por sua importância indiscutível para a vida, a água é uma das substâncias mais estudadas no mundo. Porém muitas de suas propriedades ainda não foram compreendidas, o que leva ao surgimento de muitos modelos que procuram respostas à estas questões [1, 2, 3].

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

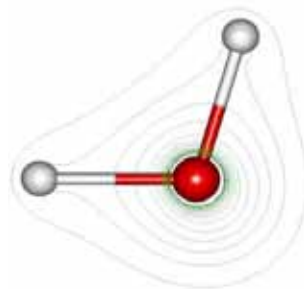


Figura 1.1: Molécula de água.

Atualmente são conhecidos 40 tipos diferentes de anomalias para a água e por causa delas é possível a existência da vida. A mais fácil de ser percebida é a anomalia na densidade. Um exemplo comum é quando encontramos uma garrafa de água congelada estourada no congelador. Isto acontece porque, diferente dos demais fluidos, a água diminui sua densidade para temperaturas menores que 4<sup>o</sup>C. Nesta temperatura, encontramos seu

máximo na densidade (ver fig. 1.2). Portanto o gelo, por ser menos denso que a água em sua forma líquida, pode flutuar sobre ela. Por isso é que apenas a superfície dos rios, lagos e mares congelam, possibilitando a vida aquática em regiões muito frias do planeta.

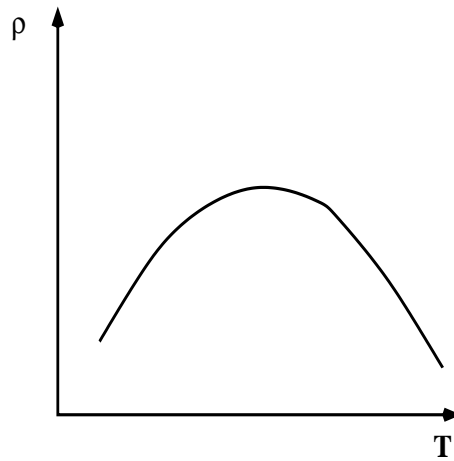


Figura 1.2: Anomalia na densidade.

Outro fenômeno igualmente interessante é a anomalia na difusão. À baixas temperaturas e sob tensão de estiramento, a água apresenta um coeficiente de difusão ( $D$ ) que aumenta com o aumento da densidade ( $\rho$ ) (ver fig. 1.3) [4, 5, 6, 7]. Isto permite o fluxo de líquidos ao longo de canais das plantas [8, 9].

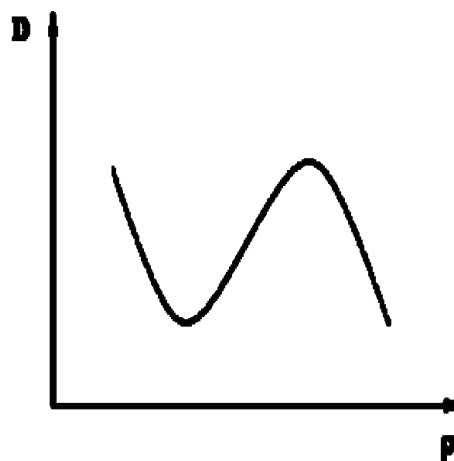


Figura 1.3: Anomalia na difusão.

Outras anomalias bastante estudadas são as da compressibilidade a temperatura fixa,  $K_T$ , e o calor específico à pressão constante,  $c_P$ . À medida que diminuimos a temperatura, a maioria dos fluidos tende a diminuir o seu volume, ficando mais compactos, fazendo

com que seja mais difícil comprimí-los. Uma exceção é a água onde, a partir de  $45.6^{\circ}\text{C}$ , sua compressibilidade aumenta quando se diminui a temperatura. Nesse sentido, é mais fácil nadar em água abaixo de  $45.6^{\circ}\text{C}$ . Obviamente, esse fato está ligado a sua anomalia na densidade (volume), mas este não é o único fator, pois, se fosse, o mínimo da compressibilidade seria a  $4^{\circ}\text{C}$  e não em  $45.6^{\circ}\text{C}$ . A compressibilidade, na verdade, é a medida da flutuação da densidade do sistema e é tanto maior quanto mais flutuar o volume, o que ocorre a temperaturas mais altas do que o máximo da densidade. O calor específico, por sua vez, mede a flutuação da energia do sistema, que está ligada à flutuação da entropia. Ao contrário do que ocorre em outros fluidos, ao diminuirmos a temperatura, o calor específico da água aumenta a partir de  $T = 36^{\circ}\text{C}$ , onde possui um mínimo. Isso pode ser explicado pelo fato de que quando se diminui a temperatura da água, blocos de moléculas passam a formar pontes de hidrogênio, agregando-se em estruturas mais abertas e organizadas, havendo uma mistura de dois tipos de aglomerados nessas condições, uns mais densos e outros menos densos, gerando uma entropia adicional de mistura. Como o sistema passa de uma a outra forma, este aumento na flutuação da energia aumenta o calor específico. Diminuindo ainda mais a temperatura, ao passar pelos  $4^{\circ}\text{C}$ , o calor específico experimenta um aumento muito grande do seu valor. Isso pode ser entendido pela sua expressão, que é

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

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

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

e  $T$  a temperatura.  $U$  refere-se à energia interna do sistema,  $P$  a pressão externa e  $V$  seu volume. Das Eqs. (1.1) e (1.2) vemos que  $c_P$  sofre influência direta do comportamento anômalo da densidade (logo, do volume) abaixo de  $4^{\circ}\text{C}$  explicando o grande aumento do seu valor abaixo dessa temperatura.[10]

A causa de muitas dessas anomalias está ligada à estrutura da água, ou seja, pela

formação ou não de pontes de hidrogênio. Esta ponte se forma quando temos um átomo de hidrogênio entre dois átomos de oxigênio, como mostram as figuras (1.4) e (1.5). A

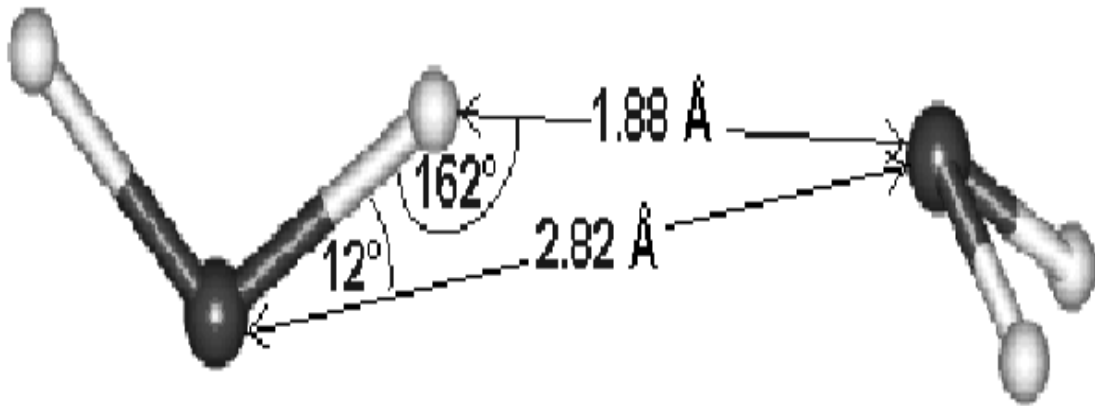


Figura 1.4: Uma ponte de hidrogênio.

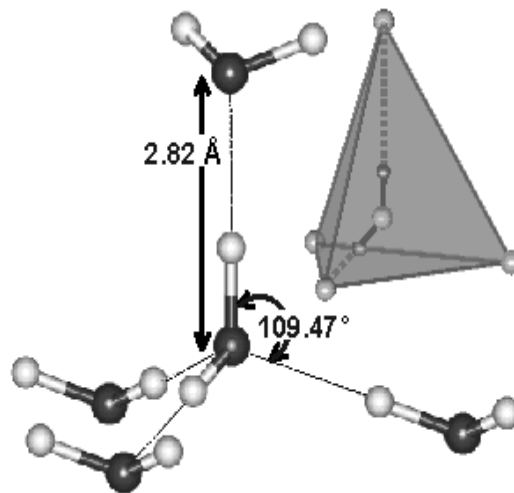


Figura 1.5: Estrutura tetraédrica resultante das pontes de hidrogênio.

ponte de hidrogênio é caracterizada por dois átomos de oxigênio atraindo um átomo de hidrogênio, onde este é considerado uma ponte entre os oxigênios. A energia que une dois átomos de hidrogênio e um de oxigênio, formando uma molécula de água, é algo em torno de  $492\text{KJ/mol}$ . Além disso, cada hidrogênio apresenta uma força atrativa de  $23,3\text{KJ/mol}$  com relação ao oxigênio de uma molécula vizinha. Cabe ressaltar que esta energia é igual a 10 vezes a energia média das flutuações térmicas. A energia de pontes de

hidrogênio é igualmente superior à interação de van der Waals entre as moléculas, a qual é cerca de  $5.5 \text{ KJ/mol}$ . A distância entre o oxigênio e o hidrogênio na ligação covalente é de  $0.96 \text{ \AA}$ , enquanto que na ponte de hidrogênio é de cerca de  $1.88 \text{ \AA}$ . O ângulo entre OHO é de  $120^\circ$  (ver fig 1.4). Esta distribuição angular permite que cada oxigênio faça duas ligações covalentes com o hidrogênio e duas pontes de hidrogênio conforme ilustrado na figura (1.5). Essas pontes causam a junção de pequenos grupos de quatro moléculas, chamados **tetrâmeros** para formar os **octâmeros bicíclicos** que podem ser vistos na figura (1.6).

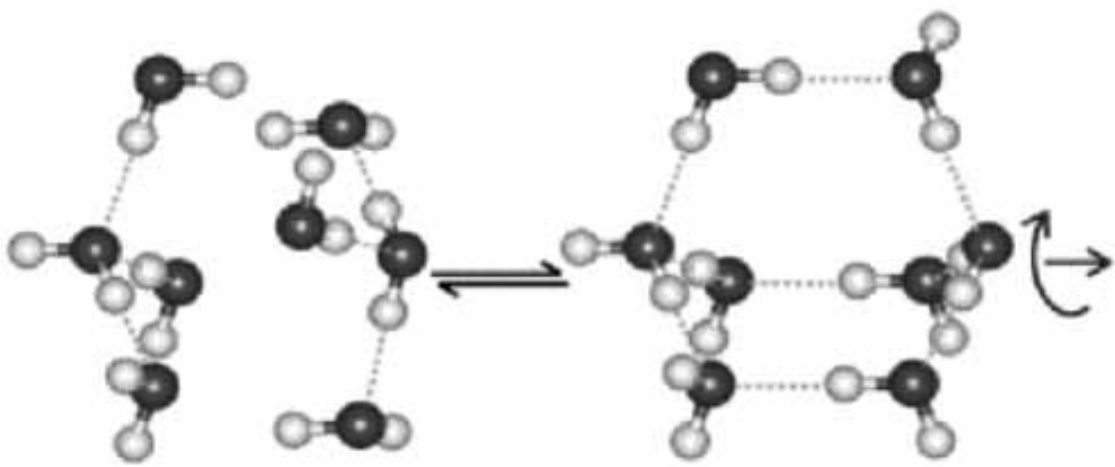


Figura 1.6: Octâmeros bicíclicos.

Podemos ter duas configurações de moléculas no octâmero, dependendo das pontes de hidrogênio: uma de mais baixa densidade e outra de mais alta densidade. Podemos modelar a interação entre os tetrâmeros como um potencial de duas escalas mostrado na figura (1.7). Neste potencial temos em **(a)** um mínimo devido às interações sem pontes de hidrogênio que possuem densidade maior que as configurações do estado de energia **(b)**, onde são contabilizadas as contribuições das pontes de hidrogênio. No mínimo local **(a)**, temos o sistema num estado metaestável de alta densidade e pode passar para o mínimo absoluto **(b)** com baixa densidade se o sistema ganhar energia. Um exemplo disso é quando encontramos a água em estado líquido abaixo de  $0^\circ\text{C}$ , que se solidifica rapidamente quando sacudimos o recipiente, cedendo energia para a transição ao estado de

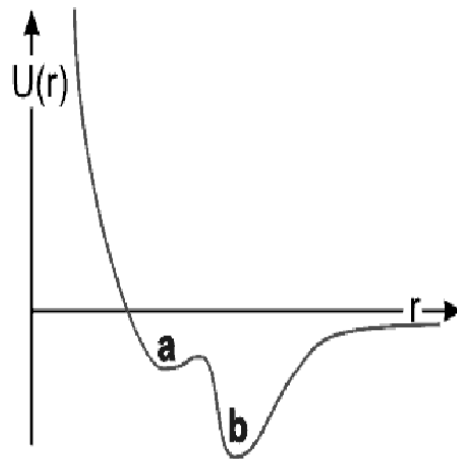


Figura 1.7: Potencial entre tetrâmeros.

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

Os octâmeros bicíclicos podem se aglomerar e formar estruturas mais complexas formando conjuntos **icosaédricos** que podem se interligar com outros através do espaço. A estrutura icosaédrica pode também ser formada por uma mistura de **pentâmeros cíclicos** e **decâmeros tricíclicos**, mostrados na figura (1.8).

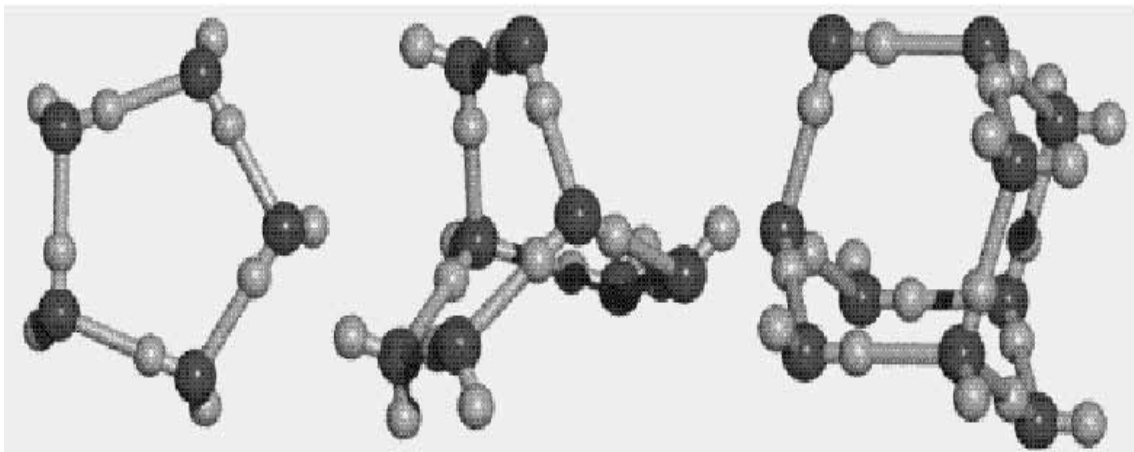


Figura 1.8: Estruturas formadas pelas moléculas de água.

Esses conjuntos podem formar dinamicamente uma rede contínua com estruturas abertas que podem ser condensadas ou de baixa densidade, como mostradas na figura (1.9). Isto é associado ao potencial de duas escalas da figura (1.7).

A presença de uma competição entre estas estruturas abertas e fechadas é responsá-

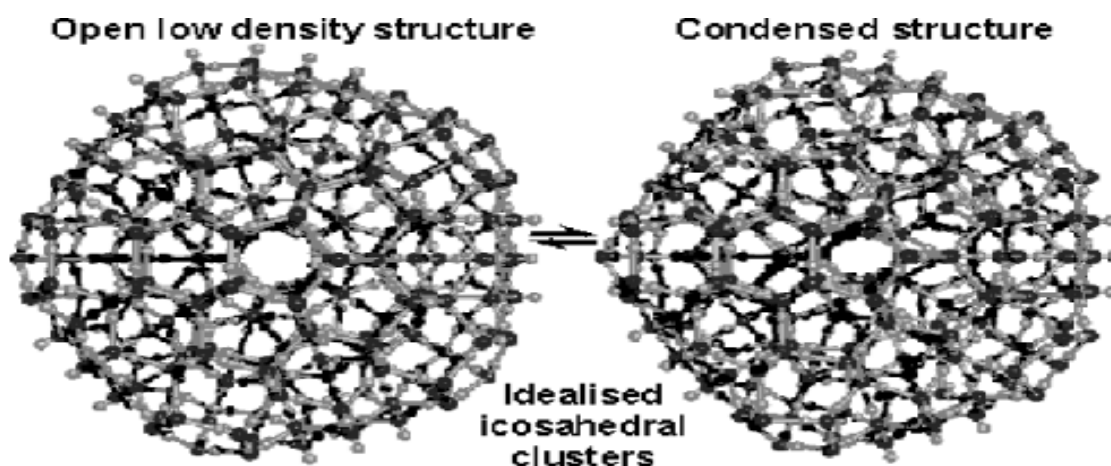


Figura 1.9: Agrupamentos icosaédricos.

vel pela anomalia na densidade. Para tentar explicar a presença do crescimento no calor específico e da compressibilidade isotérmica, há três hipóteses:

- Pela hipótese da estabilidade limite, a pressão da linha espinodal deve diminuir ao baixar a temperatura, tornando-se negativa e voltando a crescer depois de um mínimo. Reentrando na região positiva da pressão do diagrama de fases a uma temperatura muito baixa, causando assim, uma linha de singularidades na região de pressão positiva e, conseqüentemente o aumento das funções respostas na região anômala, é devido a esta reentrancia do espinodal <sup>12</sup> ;
- A hipótese do ponto crítico propõe um novo ponto no término de uma linha de 1ª ordem que separa duas fases líquidas com densidades diferentes. O aumento anômalo do calor específico, compressibilidade, e expansão do volume, são interpretados nos termos deste novo ponto crítico [11]-[17];
- A hipótese da singularidade livre propõe que realmente não existe nenhuma divergência perto da região anômala; as funções respostas crescem ao baixar a temperatura mas continuam finitas, atingindo um valor máximo [10, 18, 19].

Tendo em vista que recentemente [4] mostrou-se que a espinodal não é reentrante, excluimos uma das hipóteses. A crença na presença de criticalidade entre duas fases, de

<sup>1</sup>SPEEDY, R. J. J, *Chem. Phys.* v. 86, p. 982, 1982.

<sup>2</sup>SPEEDY, R. J. J, *Chem. Phys.* v. 91, p. 3354, 1987.

alta e baixa densidade, está alicerçada no fato de que, a baixas temperaturas, duas fases amorfas já foram observadas. A existência de um segundo ponto crítico associado a estas duas fases, embora não tenha sido comprovado experimentalmente, tem sido amplamente explorada através de simulações e será igualmente analisada nesta dissertação.

O diagrama de fases da água é bastante complexo. A figura (1.10), mostra-o de uma forma esquemática. No ponto da figura (1.10) marcado por um “x”, a água se encontra

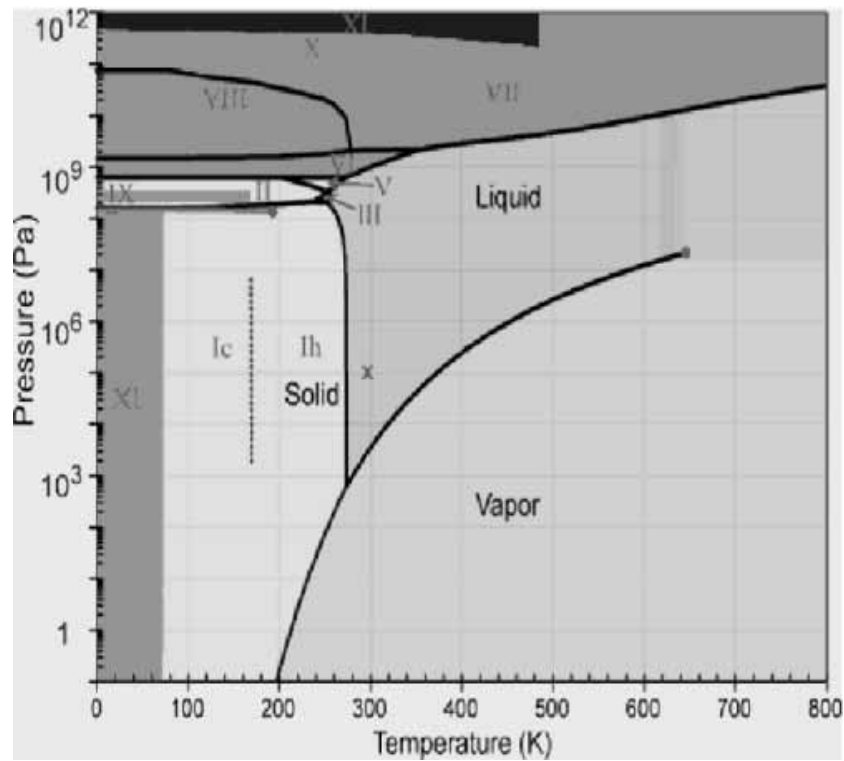


Figura 1.10: Diagrama de fases da água.

à pressão e temperatura típica, ou seja, está em sua forma líquida, podendo se transformar em sólida (gelo), se sua temperatura baixar de  $273K$  ou passar para o estado gasoso (vapor) se sua temperatura exceder  $373K$ , ambos a uma mesma pressão. As linhas do diagrama representam a coexistência de duas fases pois, se houver uma variação na pressão ou na temperatura haverá uma transição abrupta para uma ou outra fase. Os pontos onde três linhas se juntam é chamado ponto triplo. O ponto crítico é onde as propriedades de duas fases se tornam indistinguíveis, havendo transição contínua entre elas variando-se a temperatura ou a pressão. Esse tipo de transição é chamado transição de segunda ordem. Além do ponto crítico no final da linha de coexistência entre líquido e vapor, acredita-se



que exista um outro ponto crítico que separa duas fases líquidas superfrias de alta e de baixa densidade, metaestáveis, ilustrado na figura (1.10) por um ponto preto na fase sólida. A razão de se acreditar na existência do segundo ponto crítico para a água é o fato de haver naquela região anomalias, como analisamos acima, na compressibilidade e no calor específico, que devem divergir neste ponto. Como as funções respostas crescem ao longo da linha crítica, é natural que se associe a presença de criticalidade às anomalias em  $c_P$  e  $K_T$  [20].

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

A fim de se descobrir a estrutura e o comportamento da água, um grande número de modelos 'hipotéticos' para simulações computacionais foram desenvolvidos. Dentre eles podemos citar o *SPC* [21], *SPC/E* [22, 23] e o *TIP5P* [24, 2]. A diferença entre elas está na forma como os hidrogênios e os ângulos que eles formam com o oxigênio são representados. Estes modelos apresentam algumas das anomalias da água. O *SPC/E* é capaz de reproduzir a maioria das propriedades da água, mas subestima as temperaturas, enquanto outros, como o *SPC*, superestimam. Recentemente, descobriu-se através de simulações com *SPC/E* que a difusão da água é anômala [4]. Este comportamento foi posteriormente confirmado por experimentos.

A discussão a respeito da ligação entre a criticalidade, anomalia na densidade e tipo de potencial de interação ainda é bastante confusa na literatura. Embora o assunto seja amplamente explorado, várias questões estão sem respostas. Um exemplo é a questão se a presença de dois pontos críticos em um sistema simples implica na existência de anomalia na densidade. Outras questões em aberto seriam se a presença de anomalia na densidade implica em criticalidade e se todo potencial de duas escalas apresenta anomalia da densidade.

G. Francese *et al.* [25, 26] propuseram um modelo contínuo, usando um potencial

de poço duplo com duas escalas. Encontraram transições líquido-líquido com dois pontos críticos, mas não obtiveram anomalia na densidade. Stell [27] propôs um modelo também contínuo de duas escalas sem parte atrativa. Este modelo foi resolvido exatamente em uma dimensão e não apresentou dois pontos críticos, mas verificou anomalia na densidade. Inspirado nesse trabalho, Jagla [28] propôs diversas combinações de potenciais contínuos de duas escalas, mas com uma parte atrativa que, dentro de certas condições de balanço entre as partes atrativa e repulsiva do potencial, apresentam dois pontos críticos e anomalia na densidade. Anomalias dinâmicas em modelos contínuos também foram encontradas no trabalho desenvolvido por M. Barbosa *et al.*<sup>3</sup> [5, 6, 7].

Dentre os modelos de rede, S. S. Borick, P. G. Debenedetti e S. Sastry [29], usaram um modelo de rede tridimensional bastante complexo onde as pontes de hidrogênio são ligações direcionais cujo potencial apresenta duas escalas, encontraram anomalia na densidade, mas não encontraram a presença do segundo ponto crítico. Outro modelo de duas escalas, porém mais simples, é de um gás de rede proposto por S. Sastry, F. Sciortino e H. Stanley [30]. Neste modelo, as pontes de hidrogênio são representadas por variáveis de Potts nas ligações entre os vizinhos. Cada vez que dois vizinhos apresentam a sua variável de Potts no mesmo estado, forma-se uma ponte de hidrogênio e o modelo impõem um aumento no volume. Este modelo, na aproximação de campo médio, apresenta anomalia na densidade, porém somente com um ponto crítico. A ausência do segundo ponto crítico pode ser explicado aqui pela falta de correlação entre as ligações. Para solucionar esse defeito, G. Franzese e H. E. Stanley [31, 32] elaboraram um modelo onde as variáveis de Potts relacionadas às pontes de hidrogênio têm correlação. Esse modelo apresentou anomalia na densidade e dois pontos críticos. No entanto, a maneira como surge a anomalia, através da dilatação do sistema cada vez que uma ponte de hidrogênio se forma, é artificial e não elucida a relação entre a forma do potencial e a presença de anomalia.

Os modelos aqui citados não esgotam a lista de propostas para o tema. Porém nenhuma delas foi conclusiva em relação à ligação entre criticalidade, anomalia e forma do potencial intermolecular.

---

<sup>3</sup>NETZ, P. A.; RAYMUNDI, J. F.; CAMERA, A. S.; BARBOSA, M. C. Dynamic anomalies of fluids with isotropic double - ranged potencial. *Physica A*. (Aceito), 2004.

Neste trabalho investigamos o diagrama de fases de um gás de rede com interação repulsiva entre os primeiros vizinhos e atrativas entre os segundos, buscando saber se existe ou não associação entre um potencial de duas escalas e anomalia na densidade. Nosso objetivo é entender as origens das anomalias para podermos analisar, além da água, o comportamento de uma série de líquidos, tais como S, Se, Te, Cs, Si, Ge, I, C, P,  $SiO_2$  e  $BeF_2$  que, em maior ou menor grau, apresentam anomalias. Igualmente testamos se há uma relação entre a presença de anomalia na densidade e criticalidade. Fizemos a análise através da aproximação de campo médio (capítulo 2) e, através da realização de simulações de Monte Carlo (capítulo 3), obtivemos os diagramas de fases para o sistema em questão. Um resumo do trabalho com resultados e conclusões é mostrado no último capítulo desta dissertação.

# Capítulo 2

## Descrição do Modelo e a Aproximação de Campo Médio

### 2.1 Motivação

Com a finalidade de buscar um modelo que apresente anomalias em funções termodinâmicas como apresenta a água, e associada à criticalidade, deve-se procurar responder a seguinte questão: qual a forma um potencial deve ter para possuir duas fases líquidas? Consideremos um fluido com interação entre as  $N$  moléculas via forças centrais entre pares,  $f_{ij}$ . Para esse fluido podemos escrever uma equação de estado da forma:

$$P = \rho \left[ kT + \left( \frac{\Psi}{6} \right) \right] \quad (2.1)$$

onde,  $P$  é a pressão,  $\rho$  é a densidade uniforme e  $\Psi$  é o virial dado por:

$$\Psi = N \langle r_{ij} \cdot f_{ij} \rangle \quad (2.2)$$

com  $r_{ij} = r_i - r_j$  sendo a distância entre duas partículas  $i$  e  $j$ ,  $f_{ij}$  é a força na molécula  $i$  devida à presença em  $j$  de uma outra molécula, e o símbolo  $\langle \rangle$  representa a média

termodinâmica. Da equação Eq.(2.1) obtemos que a compressibilidade isotérmica é dada por:

$$K_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{6}{\rho^2 \left[ \frac{6P}{\rho^2} + \left( \frac{\partial \Psi}{\partial \rho} \right)_{T,N} \right]} \quad (2.3)$$

Para um fluido estável ou metaestável devemos ter  $K_T > 0$ , logo

$$\left( \frac{\partial \Psi}{\partial \rho} \right)_{T,N} > -\frac{6P}{\rho^2} \quad , \quad (2.4)$$

ou seja, a instabilidade ocorre para

$$\left( \frac{\partial \Psi}{\partial \rho} \right)_{T,N} < -\frac{6P}{\rho^2} \quad (2.5)$$

o que implica que:

- (I) para  $T$  e  $\rho$  tais que  $\Psi$  aumente sob compressão isotérmica, a perda de estabilidade ocorre somente sob tensão, ou seja,  $P < 0$ ;
- (II) para  $T$  e  $f$  tais que  $\Psi$  diminui sob compressão isotérmica, a perda de estabilidade ocorre sob pressão, ou seja,  $P > 0$ .

A primeira condição corresponde à perda de estabilidade em líquidos super aquecidos. Isto ocorre para temperaturas inferiores à da temperatura crítica das fases líquido-gás. A segunda corresponde à perda de estabilidade em vapores super frios ou para líquidos super aquecidos acima de  $T_c$  ou abaixo de  $\rho_c$ .

Que tipo de potencial apresenta as condições (I) e (II)? Analisando a estabilidade de um fluido cujas moléculas interagem através de um potencial de pares puramente repulsivo da forma:

$$\phi = \epsilon \left( \frac{\sigma}{r} \right)^n \quad (2.6)$$

onde  $r$  é a distância entre as partículas,  $\epsilon$  é a energia típica de interação e  $\sigma$  é uma distância característica, usualmente o diâmetro das partículas. Usando a equação Eq.(2.2) e o potencial de pares dado na Eq.(2.6), obtemos uma expressão para o virial dada por:

$$\Psi = Nn\epsilon \left\langle \left( \frac{\sigma}{r} \right)^n \right\rangle . \quad (2.7)$$

sendo que, neste caso, as expressões para a derivada do potencial com relação à densidade é dada por

$$\left( \frac{\partial \Psi}{\partial \rho} \right) = n\epsilon\sigma^n \left[ \frac{\partial N \langle r^{-n} \rangle}{\partial \rho} \right] > 0 \quad (2.8)$$

e para a pressão dada por

$$P = \rho \left[ kT + \frac{Nn\epsilon\sigma^n \langle r^{-n} \rangle}{6} \right] > 0 \quad (2.9)$$

são quantidades positivas. Neste caso, como nem a condição (I) nem a (II) são satisfeitas, não existe perda de estabilidade nas soluções. Portanto, este potencial não pode apresentar instabilidade e, conseqüentemente, não há transição de fase. A ausência de criticalidade está associada à inexistência de competição na interação molecular. Neste sentido, um potencial puramente repulsivo não pode exibir nenhuma transição de fase associada a criticalidade. A única transição possível é a de cristalização que não é crítica.

Tendo em vista o fato de ser necessária a presença de competição para haver região espinodal (metaestável), consideremos um fluido interagindo através de um potencial que contenha tanto uma parte atrativa como uma repulsiva. Este é o caso do potencial de Lennard-Jones dado por:

$$\phi = \epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^n - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^m \right] \quad n > m \quad (2.10)$$

onde  $n = 12$  e  $m = 6$ . Para este potencial o virial é dado por:

$$\Psi = N\epsilon \left[ n \left\langle \left( \frac{\sigma}{r} \right)^n \right\rangle - m \left\langle \left( \frac{\sigma}{r} \right)^m \right\rangle \right] . \quad (2.11)$$

A figura (2.1) ilustra o comportamento do virial  $\Psi/N\epsilon$ , de suas partes atrativa e repulsiva em função da densidade para uma temperatura baixa.

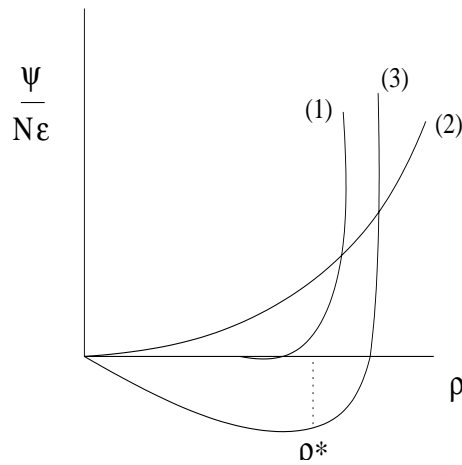


Figura 2.1: (1) ilustra a parte repulsiva do virial; (2) ilustra a parte atrativa do virial e (3) o virial  $\Psi/N\epsilon$ .

De acordo com a Eq. (2.1) um fluido só pode perder estabilidade sob pressão positiva, quando a densidade está abaixo de uma densidade crítica, ( $\rho^*$ ) pois, neste caso,  $\partial\Psi/\partial\rho < 0$ . Acima desta densidade, a instabilidade só ocorre sob tensão. A perda de estabilidade sob tensão corresponde à espinodal líquido- gás. Conseqüentemente, a espinodal líquido- líquido deve estar associada à condição (II), ou seja,  $P > 0$ . Para que a perda de estabilidade ocorra para  $P > 0$ ,  $\partial\Psi/\partial\rho < 0$  o que, segundo a figura (2.1) implica  $\rho < \rho^*$ . Como esta é a região superfria do sistema, para que  $\rho < \rho^*$  seja uma região onde fases líquidas possam existir, o sistema não pode cristalizar. Observamos, no entanto, que em  $kT/\epsilon = 0.68$ , ou seja, na temperatura do ponto triplo,  $\sigma^3\rho_{triplo} = 0.86$ . Nesta densidade o virial(ver fig.2.2) é crescente e não decrescente como deveria ser se estivéssemos na região em que  $\rho < \rho^*$ . Concluimos que,  $\rho_{triplo} < \rho^*$ , logo não existe líquido espinodal super frio nesta temperatura. Para temperaturas baixas a metaestabilidade para este potencial é alcançada por compressão enquanto que a perda de estabilidade, dada sob tensão, corresponde à espinodal líquido - gás. Para temperaturas mais altas, também não há líquido espinodal porque a região metaestável é atingida sob pressão e o virial aumenta por compressão conforme o ilustrado na fig.(2.3) (vide Apêndice A).

Em resumo, conforme é demonstrado no apêndice (A), fluidos interagindo através

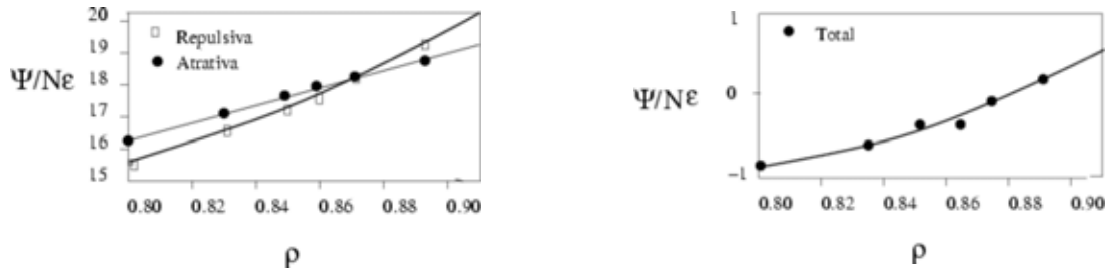


Figura 2.2: A parte atrativa e repulsiva do virial em função da densidade(esquerda) e a dependência do virial total com a densidade (direita) na temperatura do ponto triplo.  $kT/\epsilon = 0.68$

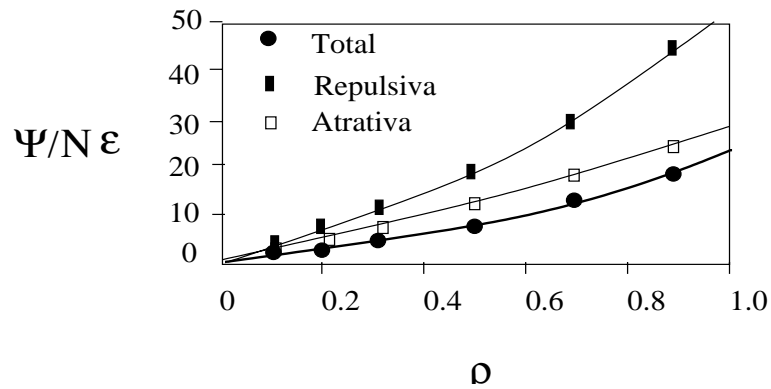


Figura 2.3: Dependência, à alta temperatura, da parte repulsiva, atrativa e o virial  $\Psi/N\epsilon$  com a densidade.

de um potencial de caroço duro que tenha curvatura positiva como o L-J:

- não pode ter uma espinodal na região superfria e temperatura acima da de Boyle (condição II);
- abaixo da temperatura de Boyle a espinodal compete com a cristalização (condição II);
- apresenta espinodal para  $P < 0$  que caracteriza a espinodal líquido-gás conseqüentemente devemos buscar um potencial que tenha a perda de estabilidade na região superfria.

Consideremos o potencial mostrado na figura (2.4), com dois pontos de inflexão dentro do caroço repulsivo, um em  $r_1$  e outro em  $r_2$ . Para  $r_2 > r > r_1$ , a força entre duas moléculas, mostrada na figura (2.5) e obtida a partir da derivada da Fig.(2.4) tomando  $-\nabla\phi = \vec{f}$ , diminui enquanto elas se aproximam. Na figura (2.4) observamos que a força



entre duas moléculas diminui a medida que elas se aproximam, para  $r_2 > r > r_1$ , sendo por isso, denominado de caroço atenuado.

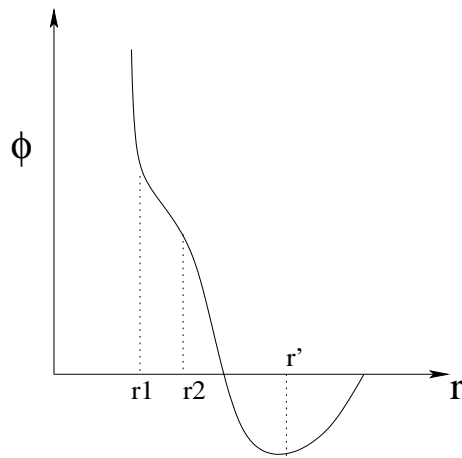


Figura 2.4: Potencial com caroço atenuado

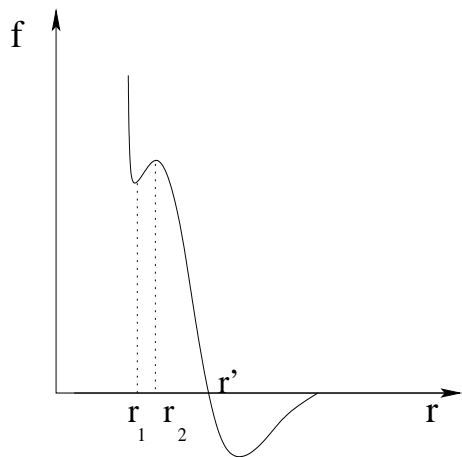


Figura 2.5: Força

A atenuação de um potencial repulsivo implica  $\Delta(f) < 0$  para  $\Delta r < 0$  (ver Fig.2.5) e conseqüentemente, a variação do virial,  $\Delta(rf) < 0$ , é negativa quando diminuimos a distância entre as partículas. Temos, então, a relação

$$\Delta(rf) < 0$$

$$r\Delta f + f\Delta r < 0 \quad .$$

Para  $\Delta r < 0$ , temos que

$$r f' + f < 0. \quad (2.12)$$

Como o potencial relaciona-se à força da forma

$$\nabla \phi \sim -f \quad \rightarrow \quad \phi' \sim -f \quad (2.13)$$

a Eq. (2.12) é dada por:

$$r \phi'' + \phi' > 0, \quad r_2 > r > r_1. \quad (2.14)$$

De forma similar obtemos que:

$$r f' + f < 0,$$

na região  $r > r_2$  e  $r < r_1$  implica,  $r \phi'' + \phi' > 0$ , ou seja

$$\phi'' > 0, \quad r < r_1 \quad e \quad r' > r > r_2. \quad (2.15)$$

já que  $\phi' < 0$  nesta região. Note que a Eq.(2.15) implica a existência do caroço atenuado. Estaria este caroço associado à presença de um espinodal na região superfria?

A contribuição para o virial total, devida a um par de moléculas que interagem através de um potencial de caroço atenuado não aumenta monotonicamente com a diminuição da separação entre as moléculas, pois abaixo de  $r'$  onde o potencial é mínimo. Conseqüentemente, sob pressão, o virial total não cresce monotonicamente com a densidade, e a condição de estabilidade pode, então, ser violada. Diferenciando a equação (2.1), obtemos o coeficiente de expansão térmica de um fluido com caroço repulsivo sua-

vizado:

$$\alpha = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_\rho = \rho \left[ k + \frac{1}{6} \left( \frac{\partial \Psi}{\partial T} \right)_\rho \right] \quad (2.16)$$

que será positivo, para um fluido estável ou metaestável, se

$$\left( \frac{\partial \Psi}{\partial T} \right)_\rho > -6k \quad . \quad (2.17)$$

Em um potencial com curvatura positiva em seu caroço repulsivo, a penetração de pares de moléculas energéticas no caroço, levam a um aumento no virial já que em uma colisão, o ponto onde a aproximação entre duas moléculas é máxima o virial entre pares é maior que para qualquer outra separação entre elas. A Eq. (2.17) é satisfeita para fluidos com interação via potencial cujo caroço repulsivo tem somente curvatura positiva, e tais fluidos não apresentam anomalias na densidade. Uma condição necessária para um fluido ter um coeficiente de expansão térmica negativo em algum lugar de seu diagrama de fase é que  $\partial \Psi / \partial T$  seja negativa para alguma condição de temperatura e pressão. A atenuação do caroço pode levar a esta circunstância. Com a atenuação do caroço podemos observar anomalias na densidade, pois o virial não é necessariamente maior para a aproximação máxima das moléculas durante a colisão. Assim um fluido com o caroço suavizado pode ter um coeficiente de expansão térmica negativo e pode tornar-se instável em alta densidade [33]. Então para termos a existência de duas fases líquidas e a presença de anomalia precisamos de um potencial com competição entre as moléculas. Portanto, este tipo de potencial com atenuação no caroço repulsivo é um bom candidato para representar o nosso modelo para a água.

Nesse trabalho usamos um potencial desse tipo, porém, por simplicidade, iremos trabalhar em uma rede, conforme o ilustrado na figura (2.6)

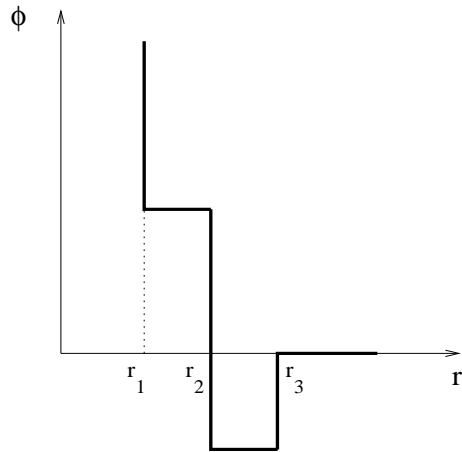


Figura 2.6: Potencial no espaço discreto

## 2.2 O Modelo

### 2.2.1 Descrição, Hamiltoniano e as condições de contorno

Consideramos aqui uma rede quadrada bidimensional de tamanho  $N=L \times L$ . Os sítios da rede podem estar ou não ocupados por moléculas, existindo interações entre primeiros e segundos vizinhos, como mostra nas *figuras (2.7) e (2.8)*. Notem que este potencial é o mesmo ilustrado na figura (2.6) para  $r_2 - r_1 = a$  e  $r_3 - r_1 = a\sqrt{2}$ .

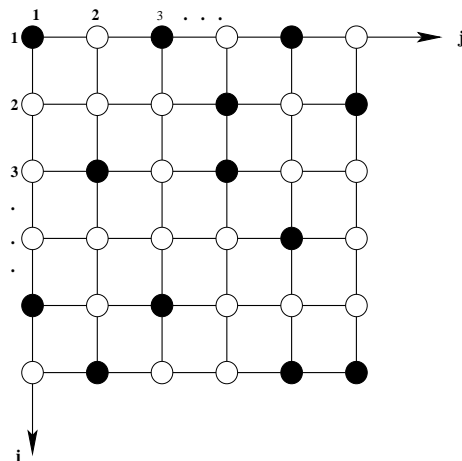


Figura 2.7: Rede Quadrada

Chamamos de  $i$  o eixo das linhas e de  $j$  o eixo das colunas. Sendo assim, um sítio qualquer  $(i, j)$  tem:

- como *primeiros vizinhos*, os sítios  $(i+1, j)$ ,  $(i-1, j)$ ,  $(i, j+1)$ ,  $(i, j-1)$  (ver *figura 2.8*)
- como *segundos vizinhos*, os sítios  $(i+1, j+1)$ ,  $(i-1, j-1)$ ,  $(i-1, j+1)$ ,  $(i+1, j-1)$  (ver *figura 2.8*).

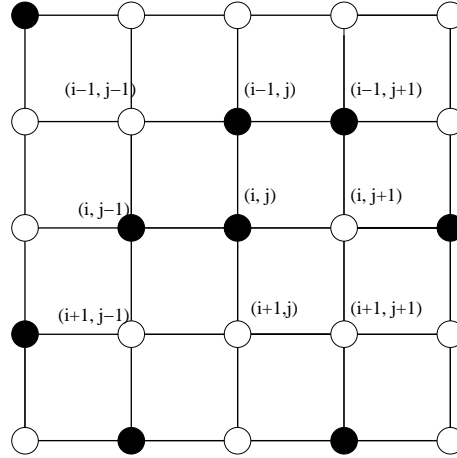


Figura 2.8: Os vizinhos do sítio  $(i, j)$ .

O hamiltoniano do sistema é dado por,

$$\tilde{\mathcal{H}} = -V_1 \sum_{\langle i, j \rangle} \sigma_i \sigma_j - V_2 \sum_{\langle i, j \rangle} \sigma_i \sigma_j \quad (2.18)$$

Para sistemas com o número de partículas variáveis devemos trabalhar no ensemble Grande canônico e no cálculo da função de grande partição introduzimos um fator de  $e^{\beta\mu N}$ . Podemos, por simplicidade, usar um hamiltoniano generalizado que englobe este fator ficando com

$$\mathcal{H} = \tilde{\mathcal{H}} - \mu \mathcal{N}$$

$$\mathcal{H} = -V_1 \sum_{\langle i, j \rangle} \sigma_i \sigma_j - V_2 \sum_{\langle i, j \rangle} \sigma_i \sigma_j - \mu \sum_i \sigma_i \quad (2.19)$$

que passaremos a denominar hamiltoniano. Nesta expressão  $-V_1$  é a energia de interação entre primeiros vizinhos e  $-V_2$  é a energia de interação entre segundos vizinhos, os sigmas

são os termos de ocupação dos sítios. O símbolo  $\langle i, j \rangle$  nos somatórios, significa que estamos somando sobre todos os respectivos vizinhos. Já no último termo temos a contribuição do  $\mu$  (potencial químico externo), portanto somamos sobre todos os sítios da rede. Utilizamos condições de contorno periódicas, ou seja, os sítios da linha 1 interagem com os sítios da linha L e vice-versa, e os sítios da coluna 1 interagem com os sítios da coluna L. Então, por exemplo, o sítio  $(L, L)$ , tem como vizinhos os seguintes sítios:

- *primeiros*:  $(L-1, L)$ ;  $(1, L)$ ;  $(L, L-1)$ ;  $(L, 1)$ ;
- *segundos*:  $(L-1, L-1)$ ;  $(L-1, 1)$ ;  $(1, 1)$ ;  $(1, L-1)$ .

Para o nosso problema, consideraremos o caso em que as interações entre as moléculas e seus primeiros vizinhos são *repulsivas* e entre os segundos vizinhos são *atrativas*, ou seja,

$$V_1 < 0$$

$$V_2 > 0.$$

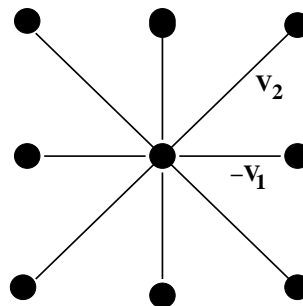


Figura 2.9: As interações

Ao calcularmos as relações deste modelo com a termodinâmica devemos ter em mente que somente os termos da expressão Eq.(2.19) são referentes à energia interna do sistema. Assim, definimos o potencial grande canônico, ou grande potencial como

$$\Phi = \langle \mathcal{H} \rangle - TS$$

onde  $\langle \mathcal{H} \rangle = \langle \tilde{\mathcal{H}} \rangle - \mu N$ .

## 2.2.2 As Diferentes Fases do Sistema

Antes de encontrarmos de uma forma geral as fases do sistema é interessante estudar o comportamento do sistema em  $T=0$ . Para tanto, devemos lembrar que em  $T=0$ , o grande potencial adquire a seguinte forma:

$$\Phi(T = 0) = \langle \tilde{\mathcal{H}} \rangle - \mu N. \quad (2.20)$$

Para visualizarmos qual a energia interna do sistema em suas diferentes fases é conveniente desenhar uma rede quadrada de  $N$  sítios. Contamos as interações entre primeiros vizinhos, de todos os sítios, e dividimos pelo número de sítios. O mesmo será feito para os segundos vizinhos. A contribuição do potencial químico é dada pela divisão do número de sítios ocupados pelo número total de sítios e completa a função grande potencial. A existência de interações entre primeiros e segundos vizinhos torna possível a formação de cinco fases. São elas:

- Líquido Denso: é o estado em que todos os sítios da rede estão ocupados por moléculas, como mostram as *figuras (2.10) e (2.11)*.

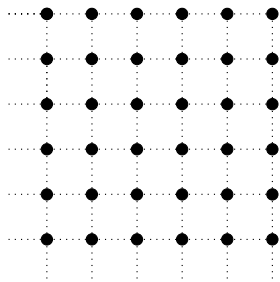


Figura 2.10: Líquido Denso

Interações de primeiros vizinhos

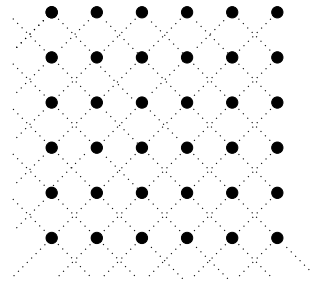


Figura 2.11: Líquido Denso

Interações de segundos vizinhos

Em uma rede quadrada de  $N$  sítios, há  $2N$  possíveis ligações entre sítios ocupados, portanto o termo da energia livre entre primeiros vizinhos é dado por:

$$\frac{U_{LD}^{1^0viz}}{N} = u_{LD}^{1^0viz} = -2V_1 \quad (2.21)$$

Como o hamiltoniano contém interação não nula entre segundos vizinhos e como o número de ligações entre segundos vizinhos é  $2N$ , adicionamos a energia acima um termo da forma:

$$\frac{U_{LD}^{2^0viz}}{N} = u_{LD}^{2^0viz} = -2V_2 \quad (2.22)$$

Como temos todos os sítios ocupados, a contribuição do potencial químico completa o grande potencial que assume a forma

$$\phi_{LD} = \frac{\Phi_{LD}}{N} = -2V_1 - 2V_2 - \mu \quad (2.23)$$

- Líquido Diluído Uniforme: Nesta fase, todas as linhas e colunas são favorecidas por sítios vazios seguidos de sítios cheios. As *figuras (2.12) e (2.13)* ilustram esta fase.

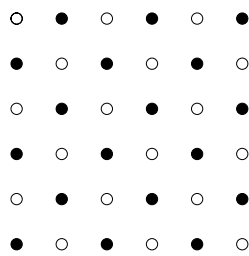


Figura 2.12: Líquido Diluído Uniforme

Interações de primeiros vizinhos

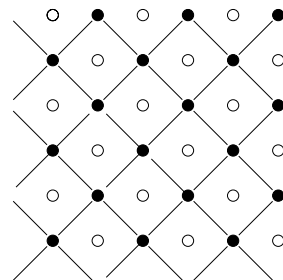


Figura 2.13: Líquido Diluído Uniforme

Interações de segundos vizinhos

Ainda numa rede de  $N$  sítios, vemos que não existem ligações entre primeiros vi-



zinhos ocupados (vide figura 2.12), então, o termo de energia interna entre primeiros vizinhos é nulo, ou seja,

$$\frac{U_{LDU}^{1^0 viz}}{N} = u_{LDU}^{1^0 viz.} = 0. \quad (2.24)$$

A energia interna referente aos segundos vizinhos, possui N termos referente às interações entre segundos vizinhos ocupados, logo

$$\frac{U_{LDU}^{2^0 viz}}{N} = u_{LDU}^{2^0 viz.} = -V_2. \quad (2.25)$$

Adicionando-se o potencial químico, obtemos

$$\frac{\Phi_{LDU}}{N} = \phi_{LDU} = -V_2 - \frac{1}{2}\mu. \quad (2.26)$$

- Líquido Diluído Estruturado: é a fase onde aparecem linhas ou colunas cheias intercaladas por linhas ou colunas vazias, como ilustrado nas *figuras (2.14) e (2.15)*.

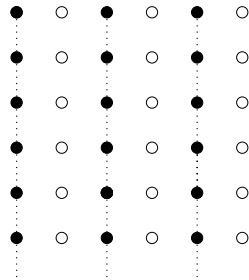


Figura 2.14: Líquido Diluído Estruturado

Interações de primeiros vizinhos

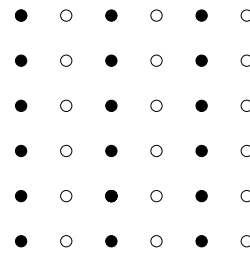


Figura 2.15: Líquido Diluído Estruturado

Interações de segundos vizinhos

Em uma rede N, há  $\frac{N}{2}$  ligações entre primeiros vizinhos de sítios ocupados logo

$$\frac{U_{LDE}^{1^0 viz}}{N} = u_{LDE}^{1^0 viz.} = -\frac{1}{2}V_1. \quad (2.27)$$

Como o ilustrado na figura (2.15), não há interação entre segundos vizinhos de sítios ocupados logo

$$u_{LDE}^{2^0 viz.} = 0. \quad (2.28)$$

Adicionando-se à energia interna total o potencial químico obtemos

$$\frac{\Phi_{LDE}}{N} = \phi_{LDE} = -\frac{1}{2}V_1 - \frac{1}{2}\mu. \quad (2.29)$$

- Líquido semi-diluído: De forma similar ao líquido diluído, a fase líquido semi-diluído, é dada por colunas ou linhas, totalmente ocupadas por moléculas, alternadas por colunas ou linhas com sítios intercalados por moléculas.

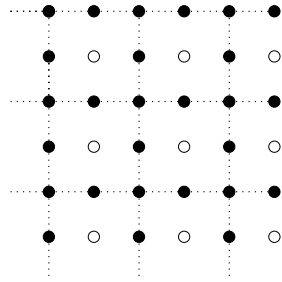


Figura 2.16: Líquido Semi-Diluído

Interações de primeiros vizinhos

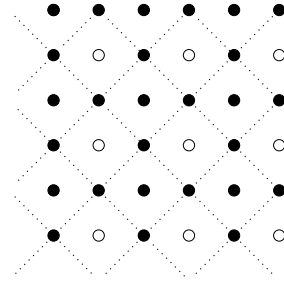


Figura 2.17: Líquido Semi-Diluído

Interações de segundos vizinhos

Novamente uma rede  $N$ , existem  $2N$  ligações entre primeiros vizinhos das quais  $N$  são entre sítios ocupados portanto

$$\frac{U_{Lsd}^{1^0 viz.}}{N} = u_{Lsd}^{1^0 viz.} = -V_1. \quad (2.30)$$

Existem igualmente  $N$  interações entre segundos vizinhos de sítios ocupados, logo

$$\frac{U_{Lsd}^{2^0 viz.}}{N} = u_{Lsd}^{2^0 viz.} = -V_2. \quad (2.31)$$

Adicionando-se a estas duas energias o termo de potencial químico obtemos

$$\frac{\Phi_{Lsd}}{N} = \phi_{Lsd} = -V_1 - V_2 - \frac{3}{4}\mu. \quad (2.32)$$

- Gás: essa é a fase que possui todos os sítios desocupados, assim sua energia total por sítio é

$$\phi_G = 0. \quad (2.33)$$

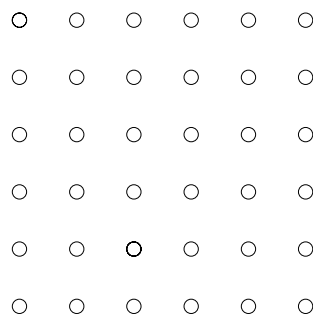


Figura 2.18: Gás

Podemos analisar o comportamento do sistema no estado fundamental ( $T=0$ ) comparando o grande potencial de cada uma destas fases.

### 2.2.3 Propriedades da Rede no Estado Fundamental

Vamos analisar agora como o sistema se comporta quando temos interações competitivas entre as moléculas em  $T=0$ , para  $V_1 < 0$  e  $V_2 > 0$ . No caso de potencial químico positivo e com valor elevado,  $\mu \rightarrow +\infty$ , a fase de menor energia é a fase de líquido denso. Portanto, esta é a fase mais estável. À medida que o valor do potencial químico diminui, as interações repulsiva entre primeiros vizinhos e atrativa entre segundos vizinhos se tornam relevantes e a fase líquido denso pode não ser mais a de menor energia, podendo então ocorrer uma *transição de fase*. Como o potencial químico ainda é elevado esta fase

deve ser ainda razoavelmente compacta. Uma boa candidata é a fase líquido semi-diluído. Para que a transição ocorra é necessário que:

$$\phi_{LD} > \phi_{Lsd} \quad (2.34)$$

ou seja, substituindo-se as equações Eq.(2.23) e Eq.(2.32) na expressão acima obtemos que para

$$\begin{aligned} -2V_1 - 2V_2 - \mu &> -V_1 - V_2 - \frac{3}{4}\mu \\ -V_1 - V_2 &> \frac{1}{4}\mu \end{aligned} \quad (2.35)$$

$$(2.36)$$

de onde sai a condição

$$\mu < -4V_1 - 4V_2 \quad (2.37)$$

para que a fase de líquido semi-diluído seja a mais estável. Em

$$\mu_{LD/Lsd} = -4V_1 - 4V_2 \quad (2.38)$$

ocorre a transição. Como o potencial tem um termo de curto alcance repulsivo, em princípio a transição poderia ser entre o líquido denso e o líquido diluído uniforme. Para que isto ocorresse seria necessário que:

$$\phi_{LD} > \phi_{LDU} \quad (2.39)$$

ou seja,

$$\begin{aligned} -2V_1 - 2V_2 - \mu &> -V_2 - \frac{1}{2}\mu \\ \mu &< -4V_1 - 2V_2, \end{aligned} \quad (2.40)$$

sendo que a transição ocorre quando

$$\mu_{LD/LDU} = -4V_1 - 2V_2. \quad (2.41)$$

Ainda podem ser possíveis as transições entre líquido denso e líquido diluído estruturado e líquido denso e gás respectivamente se

$$\phi_{LD} > \phi_{LDE} \quad (2.42)$$

$$\phi_{LD} > \phi_G. \quad (2.43)$$

Estas duas condições levam às relações

$$\begin{aligned} -2V_1 - 2V_2 - \mu &> -\frac{1}{2}V_1 - \frac{1}{2}\mu \\ \mu &< -3V_1 - 4V_2 \end{aligned} \quad (2.44)$$

para a transição líquido denso  $\rightarrow$  líquido diluído estruturado e

$$\begin{aligned} -2V_1 - 2V_2 - \mu &> 0 \\ \mu &< -2V_1 - 2V_2 \end{aligned} \quad (2.45)$$

para a transição líquido denso  $\rightarrow$  gás. Portanto a coexistência entre líquido denso e líquido diluído estruturado ocorre para

$$\mu_{LD/LDE} = -3V_1 - 4V_2 \quad (2.46)$$

enquanto que a transição entre líquido denso e gás aparece para

$$\mu_{LD/G} = -2V_1 - 2V_2 \quad (2.47)$$

Atingindo a fase gás, o sistema não pode passar para outra fase ao diminuirmos o potencial químico, uma vez que isso implicaria na fuga de moléculas do sistema, que na fase gás é impossível pois estamos no grau máximo de desocupação.

Como definir para qual fase o sistema vai ao baixarmos o potencial químico? Basta para tanto compararmos os potenciais químicos de transição.

Para o modelo que estamos estudando  $V_1 < 0$  e  $V_2 > 0$ , obtemos:

$$\mu_{LD/LDU} > \mu_{LD/Lsd} > \mu_{LD/LDE} > \mu_{LD/G} \quad (2.48)$$

ficando claro que a transição ocorre primeiro entre líquido denso e líquido diluído uniforme. O que ocorre se o potencial químico for diminuído ainda mais? Comparando  $\phi_{LDU}$  e  $\phi_{Lsd}$  observamos que uma transição entre estas fases ocorreria em  $\mu > -4V_1$ , uma região do diagrama de fases onde existe a fase líquido denso, portanto é uma transição não física. A comparação entre  $\phi_{LDU}$  e  $\phi_{LDE}$  mostra que a transição é igualmente não física, pois implicaria em  $-V_2 > -\frac{V_1}{2}$ . Conseqüentemente a única transição física ocorre entre líquido diluído uniforme e a fase de gás. Comparando  $\phi_{LDU}$  com  $\phi_G$  observamos que esta transição ocorre para

$$\mu = -2V_2 \quad (2.49)$$

conforme o ilustrado na tabela (2.1).

$V_1 < 0$ e $V_2 > 0$	
$\mu > -4V_1 - 2V_2$	Fase Líquido Denso
$-2V_2 < \mu < -4V_1 - 2V_2$	Fase Líquido Diluído Uniforme
$\mu < -2V_2$	Fase Gás

Tabela 2.1: Transição de Fases

## 2.3 Descrição de Campo Médio

Com a finalidade de estudar modelos descritos por hamiltonianos como o que estamos considerando, podemos usar a teoria de campo médio para chegar ao diagrama de fases do sistema. Como as interações entre as moléculas mais próximas são mais fortes que entre as moléculas mais afastadas, temos então um potencial dependente da distância entre elas. Substituímos, então, esse potencial por um potencial médio. Dessa forma, temos a nossa *descrição de campo médio*.

Para facilitar a identificação da fase em que o sistema se encontra, dividimos nossa rede em quatro sub-redes entrelaçadas do seguinte modo: escolhendo um quadrado qualquer da rede, atribuímos a um dos sítios o número um e percorremos os outros no sentido anti-horário marcando-os com os números 2, 3 e 4, e assim sucessivamente por toda a rede (vide *figura 2.19*).

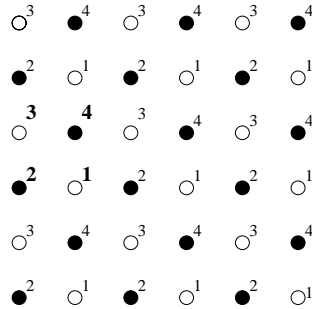


Figura 2.19: Divisão em subredes

Desse modo todos os sítios com o número 1 pertencem à sub-rede 1 e assim por diante. As densidades de cada sub-rede são definidas por

$$\rho_{\beta} = \frac{\nu}{N} \sum_{j \in \beta} \sigma_j \quad (2.50)$$

onde  $\nu$  é o número de sub-redes e  $N$  o número de *sítios*. A soma é feita sobre todos os sítios  $j$  da sub-rede  $\beta$ . Desta forma a densidade de cada sub-rede varia entre 0 e 1. Para sabermos em qual fase o sistema se encontra, analisamos as densidades de cada sub-rede.

No caso da figura (2.19) temos:

$$\rho_1 = \rho_3 = 0$$

$$\rho_2 = \rho_4 = 1$$

que nos mostra que o sistema está na fase líquido diluído uniforme, uma vez que a estrutura  $\begin{pmatrix} \circ & \bullet \\ \bullet & \circ \end{pmatrix}$  se repete por toda rede. Portanto identificamos cada uma das fases através dos valores das densidades das 4 sub-redes da forma:

- Fase Líquido Denso:

$$\rho_1 = \rho_2 = \rho_3 = \rho_4 = 1$$

- Fase Líquido Semi-Diluído:

$$\rho_1 = \rho_2 = \rho_3 = 1, \rho_4 = 0$$

$$\rho_1 = \rho_2 = \rho_4 = 1, \rho_3 = 0$$

$$\rho_1 = \rho_3 = \rho_4 = 1, \rho_2 = 0$$

$$\rho_2 = \rho_3 = \rho_4 = 1, \rho_1 = 0$$

- Fase Líquido Diluído Uniforme:

$$\rho_1 = \rho_3 = 1, \rho_2 = \rho_4 = 0$$

$$\rho_2 = \rho_4 = 1, \rho_1 = \rho_3 = 0$$

- Fase Líquido Diluído Estruturado:

$$\rho_1 = \rho_4 = 1, \rho_2 = \rho_3 = 0$$

$$\rho_2 = \rho_3 = 1, \rho_1 = \rho_4 = 0$$

$$\rho_1 = \rho_2 = 1, \rho_3 = \rho_4 = 0$$

$$\rho_3 = \rho_4 = 1, \rho_1 = \rho_2 = 0$$

- Fase Gás:

$$\rho_1 = \rho_2 = \rho_3 = \rho_4 = 0.$$

Como queremos descobrir o diagrama de fases de um gás de rede com interações competitivas, deveremos descobrir em que fase o sistema está para uma determinada temperatura e potencial químico. Para isso devemos relacionar as densidades das sub-redes



com estas duas grandezas via aproximação de campo médio. Começamos escrevendo o potencial químico como uma soma de potenciais que atuam em cada sub-rede, logo:

$$\mu = \frac{1}{\nu} \sum_{\alpha=1}^{\nu} \mu_{\alpha} \quad (2.51)$$

onde o sub índice  $\alpha$  permite que cada sub-rede tenha um potencial químico diferente. Isso serve para casos mais gerais onde podemos ter cada sub-rede composta por um tipo diferente de molécula. Mas para o nosso gás de rede, temos:

$$\mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \mu_4 \quad (2.52)$$

portanto podemos escrever

$$\mu = \mu_{\alpha} \quad \alpha = 1, \dots, \nu. \quad (2.53)$$

Reescrevemos agora o hamiltoniano dado pela equação (2.19) como

$$\mathcal{H} = - \sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{i \in \alpha} \mu_{\alpha}^{\text{eff}}(\{\sigma_i\}) \sigma_i \quad (2.54)$$

onde

$$\mu_{\alpha}^{\text{eff}}(\{\sigma_i\}) = \mu_{\alpha} + \sum_{\beta=1}^{\nu} \sum_{j \in \beta} J_{ij} \sigma_j \quad (2.55)$$

representa a contribuição efetiva do potencial químico e das interações de primeiro e segundos vizinhos de cada sub-rede. A seguir relacionamos  $J_{ij}$  com  $V_1$  e  $V_2$

$$\begin{aligned} J_{12} = J_{21} = J_{14} = J_{41} = J_{23} = J_{32} = J_{34} = J_{43} = V_1 \\ J_{13} = J_{31} = J_{42} = J_{24} = V_2. \end{aligned} \quad (2.56)$$

Para que todos os sítios de cada sub-rede  $\beta$  tenham o mesmo valor médio  $\langle \sigma_i \rangle$ , fazemos

nossa primeira e mais importante aproximação, substituindo  $\mu_\alpha^{eff}$  por seu valor médio,

$$\bar{\mu}_\alpha^{eff}(\{\sigma_i\}) = \mu_\alpha + \sum_{\beta=1}^{\nu} \sum_{i \in \beta} J_{ij} \langle \sigma_j \rangle. \quad (2.57)$$

Seja

$$\rho_\beta = \frac{\nu}{N} \sum_{j \in \beta} \langle \sigma_j \rangle \quad (2.58)$$

como o valor médio  $\langle \sigma_j \rangle$  independe de  $j$ , temos

$$\rho_\beta = \frac{\nu}{N} \langle \sigma_j \rangle \sum_{j \in \beta} 1, \quad (2.59)$$

onde

$$\sum_{j \in \beta} 1 = \frac{N}{\nu}$$

é a soma de todos os sítios de uma sub-rede. Logo a equação Eq.(2.59) pode ser substituída por:

$$\rho_\beta = \langle \sigma_j \rangle. \quad (2.60)$$

Reescrevendo o parâmetro de interação como

$$\epsilon_{\alpha\beta} = \sum_{j(\neq i)} J_{ij}, \quad i \in \alpha, \quad j \in \beta, \quad (2.61)$$

obtemos que

$$\bar{\mu}_\alpha^{eff} = \mu_\alpha + \sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_\beta. \quad (2.62)$$

Finalmente o hamiltoniano pode ser escrito como

$$\mathcal{H} = - \sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{i \in \alpha} \left( \sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_\beta + \mu_\alpha \right) \sigma_i, \quad (2.63)$$

que ainda não é o hamiltoniano final, pois conta duas vezes cada interação entre as molé-

culas. Se tomarmos  $\alpha = 1$  e  $\beta = 2$ , por exemplo, somamos as interações das sub-redes 1 e 2, e quando considerarmos  $\alpha = 2$  e  $\beta = 1$  estaremos fazendo novamente a mesma soma. A fim de resolver isso, subtrairemos do hamiltoniano metade dessas contribuições, ou seja,

$$\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{\nu} \frac{N}{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} \rho_{\alpha}. \quad (2.64)$$

Fizemos agora uma segunda aproximação pois estamos introduzindo a média do termo de interação da equação Eq.(2.63). Agora podemos escrever corretamente nosso hamiltoniano na teoria de campo médio:

$$\mathcal{H}^{TCM} = - \sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{i \in \alpha} \left( \sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} + \mu_{\alpha} \right) \sigma_i - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{\nu} \frac{N}{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\alpha} \rho_{\beta}. \quad (2.65)$$

Definiremos agora o Grande Potencial por sítio do sistema. Primeiro escrevemos nosso hamiltoniano como

$$\mathcal{H}^{TCM} = - \sum_{\alpha=1}^{\nu} \left[ \sum_{i \in \alpha} \left( \sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} + \mu_{\alpha} \right) \sigma_i + \frac{1}{2} \frac{N}{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\alpha} \rho_{\beta} \right] \quad (2.66)$$

$$\mathcal{H}^{TCM} = - \sum_{\alpha=1}^{\nu} \mathcal{H}_{\alpha}. \quad (2.67)$$

Finalmente podemos calcular a Grande Função de partição (Grand Canônica) como

$$\Xi = \sum_{\{\sigma_i\}} e^{-\beta \mathcal{H}^{TCM}} \quad (2.68)$$

com

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann, T a temperatura e a soma em  $\{\sigma_i\}$  é uma soma sobre todas as configurações. Usando a equação Eq.(2.67) reescrevemos a função de

grande partição como:

$$\Xi = \sum_{\{\sigma_i\}} \exp \left( \beta \sum_{\alpha=1}^{\nu} \mathcal{H}_{\alpha} \right) \quad (2.69)$$

$$\Xi = \prod_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\{\sigma_i\}} e^{\beta \mathcal{H}_{\alpha}}. \quad (2.70)$$

Substituindo  $\mathcal{H}_{\alpha}$

$$\Xi = \prod_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\{\sigma_i\}} \exp \left[ \beta \sum_{i \in \alpha} \left( \sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} + \mu_{\alpha} \right) \sigma_i + \frac{\beta N}{2\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\alpha} \rho_{\beta} \right] \quad (2.71)$$

$\sigma_i$  assume valores 0 ou 1, independente de  $i$ , portanto podemos usar  $\sigma_i = \sigma$  ficando com:

$$\begin{aligned} \Xi &= \prod_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\{\sigma_i\}} \exp \left[ \frac{N}{\nu} \beta \left( \sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} + \mu_{\alpha} \right) \sigma \right] \exp \left[ \frac{\beta N}{2\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\alpha} \rho_{\beta} \right] \\ \Xi &= \prod_{\alpha=1}^{\nu} \left\{ 1 + \exp \left[ \beta \left( \sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} + \mu_{\alpha} \right) \right] \right\}^{\frac{N}{\nu}} \exp \left[ \frac{\beta N}{2\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\alpha} \rho_{\beta} \right]. \end{aligned} \quad (2.72)$$

Usando a relação  $e^x + 1 = e^{\frac{x}{2}} (e^{-\frac{x}{2}} + e^{\frac{x}{2}}) = 2e^{\frac{x}{2}} \cosh(\frac{x}{2})$ , ficamos com

$$\begin{aligned} \Xi &= \prod_{\alpha=1}^{\nu} \left\{ 2 \exp \left[ \frac{\beta}{2} \left( \sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} + \mu_{\alpha} \right) \right] \cosh \left[ \frac{\beta}{2} \left( \sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} + \mu_{\alpha} \right) \right] \right\}^{\frac{N}{\nu}} \\ &\quad \exp \left[ \frac{\beta N}{2\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\alpha} \rho_{\beta} \right], \end{aligned} \quad (2.73)$$

que é a função de grande partição na teoria de campo médio. Neste contexto, o grande potencial por sítio é definido como:

$$\phi = \frac{\Phi}{N} = -\frac{1}{\beta N} \ln \Xi. \quad (2.74)$$

Substituindo  $\Xi$ , da equação Eq.(2.73), na equação Eq.(2.74), obtemos:

$$\begin{aligned}
\phi &= -\frac{1}{\beta N} \ln \left\{ \prod_{\alpha=1}^{\nu} \left\{ 2 \exp \left[ \frac{\beta}{2} \left( \sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} + \mu_{\alpha} \right) \right] \cosh \left[ \frac{\beta}{2} \sum_{\beta=1}^{\nu} (\epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} + \mu_{\alpha}) \right] \right\}^{\frac{N}{\nu}} \right. \\
&\quad \left. \exp \left[ \frac{\beta N}{2\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\alpha} \rho_{\beta} \right] \right\} \\
&= -\frac{1}{\beta N} \sum_{\alpha=1}^{\nu} \left\{ \ln \left\{ \left\{ 2 \exp \left[ \frac{\beta}{2} \left( \sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} + \mu_{\alpha} \right) \right] \cosh \left[ \frac{\beta}{2} \sum_{\beta=1}^{\nu} (\epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} + \mu_{\alpha}) \right] \right\}^{\frac{N}{\nu}} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. \exp \left[ \frac{\beta N}{2\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\alpha} \rho_{\beta} \right] \right\} \right\} \\
&= -\frac{1}{\beta N} \sum_{\alpha=1}^{\nu} \frac{N}{\nu} \ln \left\{ 2 \exp \left[ \frac{\beta}{2} \left( \sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} + \mu_{\alpha} \right) \right] \cosh \left[ \frac{\beta}{2} \sum_{\beta=1}^{\nu} (\epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} + \mu_{\alpha}) \right] \right\} \\
&\quad - \frac{1}{\beta N} \sum_{\alpha=1}^{\nu} \ln \exp \left[ \frac{\beta N}{2\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\alpha} \rho_{\beta} \right] \\
&= -\frac{1}{\beta N} \sum_{\alpha=1}^{\nu} \frac{N}{\nu} \left\{ \ln 2 + \frac{\beta}{2} \left( \sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} + \mu_{\alpha} \right) + \ln \cosh \left[ \frac{\beta}{2} \left( \sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} + \mu_{\alpha} \right) \right] \right\} \\
&\quad - \frac{1}{\beta N} \sum_{\alpha=1}^{\nu} \left( \frac{\beta N}{2\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\alpha} \rho_{\beta} \right) \\
&= -\frac{1}{\beta N} \sum_{\alpha=1}^{\nu} \ln 2 - \frac{1}{2\nu} \sum_{\alpha=1}^{\nu} \left( \sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} + \mu_{\alpha} \right) \\
&\quad - \frac{1}{\beta\nu} \ln \cosh \left[ \frac{\beta}{2} \left( \sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} + \mu_{\alpha} \right) \right] + \frac{1}{2\nu} \sum_{\alpha=1}^{\nu} \left( \sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\alpha} \rho_{\beta} \right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \phi^{TCM} = & -k_B T \ln 2 - \frac{k_B T}{\nu} \ln \cosh \left[ -\frac{\beta}{2} \sum_{\beta=1}^{\nu} (\epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} + \mu_{\alpha}) \right] \\ & - \frac{1}{2\nu} \sum_{\alpha=1}^{\nu} \left( \sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} + \mu_{\alpha} \right) - \frac{1}{2\nu} \sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\alpha} \rho_{\beta}. \end{aligned} \quad (2.75)$$

Para determinarmos as densidades de cada sub-rede do sistema, fazemos:

$$\Phi = U - TS - \sum_{\alpha=1}^{\nu} \mu_{\alpha} n_{\alpha} \quad (2.76)$$

com U sendo a energia interna do sistema, S a entropia e  $n_{\alpha}$  o número de sítios ocupados em uma determinada sub-rede  $\alpha$ , ou seja,

$$n_{\alpha} = \sum_{i \in \alpha} \sigma_i \quad . \quad (2.77)$$

Dado que da equação Eq.(2.60),  $\rho_{\alpha} = \langle \sigma_i \rangle$ , obtemos

$$\rho_{\alpha} = \langle \sigma_i \rangle = \frac{\nu \sum_{i \in \alpha} \sigma_i}{N} \quad (2.78)$$

com isso a equação Eq.(2.77) fica da forma:

$$n_{\alpha} = \rho_{\alpha} \frac{N}{\nu} \quad . \quad (2.79)$$

Substituindo a expressão acima em Eq.(2.76), obtemos

$$\Phi = U - TS - \frac{N}{\nu} \sum_{\alpha=1}^{\nu} \mu_{\alpha} \rho_{\alpha} \quad . \quad (2.80)$$

Dividindo o grande potencial pelo número de sítios, N, obtemos o grande potencial por sítio dado por:

$$\phi = u - Ts - \frac{1}{\nu} \sum_{\alpha=1}^{\nu} \mu_{\alpha} \rho_{\alpha} \quad . \quad (2.81)$$

Derivando essa expressão em relação a  $\mu_\alpha$  uma vez, temos que

$$\left( \frac{\partial \phi}{\partial \mu_\alpha} \right)_{T, \mu_{\alpha \neq \beta}} = -\frac{1}{\nu} \rho_\alpha$$

$$\rho_\alpha = -\nu \left( \frac{\partial \phi}{\partial \mu_\alpha} \right)_{T, \mu_{\alpha \neq \beta}} \quad \alpha = 1, \dots, \nu. \quad (2.82)$$

Portanto as densidades de cada sub-rede tem a seguinte forma:

$$\rho_\alpha = -\frac{1}{2} \tanh \left[ \frac{\beta}{2} \sum_{\beta=1}^{\nu} (\epsilon_{\alpha\beta} \rho_\beta + \mu_\alpha) \right] - \frac{1}{2} \quad (2.83)$$

que nos leva ao conjunto de equações que definem a densidade do sistema

$$\begin{aligned} \rho_1 &= -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \tanh \left[ \frac{\beta}{2} (2V_1\rho_2 + 4V_2\rho_3 + 2V_1\rho_4 + \mu_1) \right] \\ \rho_2 &= -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \tanh \left[ \frac{\beta}{2} (2V_1\rho_1 + 4V_2\rho_4 + 2V_1\rho_3 + \mu_2) \right] \\ \rho_3 &= -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \tanh \left[ \frac{\beta}{2} (2V_1\rho_2 + 4V_2\rho_1 + 2V_1\rho_4 + \mu_3) \right] \\ \rho_4 &= -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \tanh \left[ \frac{\beta}{2} (2V_1\rho_1 + 4V_2\rho_2 + 2V_1\rho_3 + \mu_4) \right] \end{aligned} \quad (2.84)$$

## 2.4 Diagrama de Fase na Teoria de Campo Médio

Considerando as equações Eq.(2.84), podemos montar o diagrama de fases do gás de rede na teoria de campo médio. Para isso, primeiramente, fixamos os valores das interações entre primeiros e segundos vizinhos que se deseja estudar, então se resolve as equações Eq.(2.84) para vários valores de temperatura e potencial químico. De posse do conjunto solução  $(\rho_1, \rho_2, \rho_3, \rho_4)$  para cada  $(T, \mu)$ , descobrimos em que fase o sistema se encontra analisando este conjunto e comparando com as informações sobre as densidades de cada sub-rede em cada fase, dada na seção (2.3). É interessante resolver as equações (2.84) de forma que tenhamos grandezas adimensionais, ou seja:

$$\begin{aligned}
\rho_1 &= -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \tanh \left[ \frac{V_1}{k_B T} \left( \rho_2 + 2\frac{V_2}{V_1} \rho_3 + \rho_4 + \frac{\mu_1}{V_1} \right) \right] \\
\rho_2 &= -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \tanh \left[ \frac{V_1}{k_B T} \left( \rho_1 + 2\frac{V_2}{V_1} \rho_4 + \rho_3 + \frac{\mu_2}{V_1} \right) \right] \\
\rho_3 &= -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \tanh \left[ \frac{V_1}{k_B T} \left( \rho_2 + 2\frac{V_2}{V_1} \rho_1 + \rho_4 + \frac{\mu_3}{V_1} \right) \right] \\
\rho_4 &= -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \tanh \left[ \frac{V_1}{k_B T} \left( \rho_1 + 2\frac{V_2}{V_1} \rho_2 + \rho_3 + \frac{\mu_4}{V_1} \right) \right].
\end{aligned} \tag{2.85}$$

Lembrando que estamos estudando o caso em que  $V_1 < 0$  e  $V_2 > 0$ , consideramos:

$$\begin{aligned}
V_1 &= -1 \\
V_2 &= 1.
\end{aligned} \tag{2.86}$$

Chegamos, então, à expressão

$$\begin{aligned}
\rho_1 &= -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \tanh \left[ \frac{1}{X} (-\rho_2 + 2Y\rho_3 - \rho_4 + Z) \right] \\
\rho_2 &= -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \tanh \left[ \frac{1}{X} (-\rho_1 + 2Y\rho_4 - \rho_3 + Z) \right] \\
\rho_3 &= -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \tanh \left[ \frac{1}{X} (-\rho_2 + 2Y\rho_1 - \rho_4 + Z) \right] \\
\rho_4 &= -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \tanh \left[ \frac{1}{X} (-\rho_1 + 2Y\rho_2 - \rho_3 + Z) \right]
\end{aligned} \tag{2.87}$$

onde

$$\begin{aligned}
X &= \frac{k_B T}{|V_1|} \\
Y &= \frac{V_2}{|V_1|} \\
Z &= \frac{\mu}{|V_1|}, \quad \mu = \mu_\alpha, \quad \alpha = 1, \dots, \nu
\end{aligned} \tag{2.88}$$

Remontando a tabela (2.1), ficamos com

Agora já podemos fazer um esboço do diagrama de fase que estamos procurando



$V_1 = -1$ e $V_2 = 1$	
$\mu > 2$	Fase Líquido Denso
$\mu = 2$	LD $\rightarrow$ LDU
$-2 < \mu < 2$	Fase Líquido Diluído Uniforme
$\mu = -2$	LDU $\rightarrow$ Gás
$\mu < -2$	Fase Gás

Tabela 2.2: Transição de Fases para  $V_1 = -1$  e  $V_2 = 1$  e  $T = 0$ .

(vide Fig.2.20):

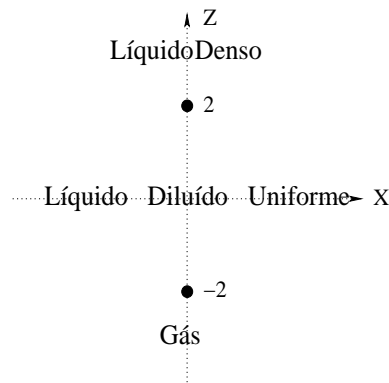


Figura 2.20: Esboço do diagrama de fases

Podemos definir a densidade da fase líquido diluído uniforme como

$$\rho_{LDU} = \frac{\rho_1 - \rho_2 + \rho_3 - \rho_4}{2} \quad (2.89)$$

com  $\rho_1, \rho_2, \rho_3$  e  $\rho_4$  dadas pelas equações Eq.(2.87). Assim, temos que:  $\rho_{LDU} = 1$  quando o sistema estiver nessa fase e  $\rho_{LDU} \simeq 0$  quando estiver na fase fluida (desordenada) pois  $\rho_1 = \rho_2 = \rho_3 = \rho_4 \simeq \frac{1}{2}$ , já que o sistema se distribui de forma homogênea, porém aleatoriamente.

Fixando um valor para  $Z$ , utilizamos o software *Mathematica* para graficar a curva de  $\rho_{LDU}$ , dada pelas equações Eq.(2.87) e pela equação Eq.(2.89), contra o parâmetro  $X$  (dado por Eq.2.88) que está relacionado com a temperatura.

A figura (2.21), mostra que a transição da fase fluida para a fase líquido diluído uniforme, ocorre em  $X_t$ , para este determinado  $Z$ . Fazendo variar os valores de  $Z$ , encontramos um conjunto de  $X_t$  críticos um para cada valor de  $Z$ . Com esses pontos podemos

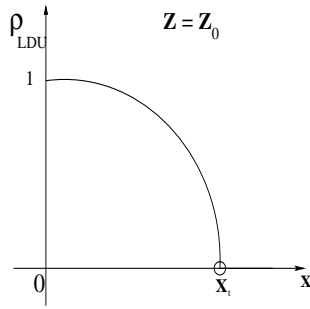


Figura 2.21: Transição de Fase

montar uma parte do diagrama de fases para  $Y=1$ , como mostra a *figura (2.22)* que possui uma linha de pontos críticos limitada em  $X_t=0.924$ . Para valores de  $Z$  maiores que 2 e

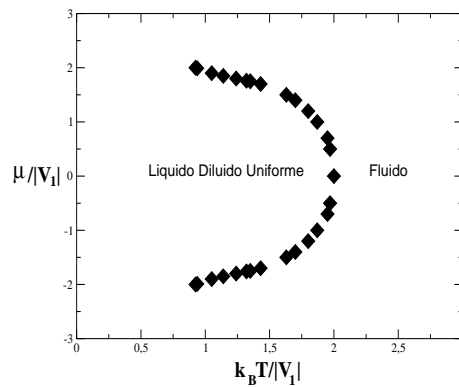


Figura 2.22: Diagrama de fases incompleto  $Y=1$ .

menores que -2 notamos que não existe transição de fase, como mostra a *figura (2.23)*. A *figura (2.22)*, ilustra a transição  $LDU \rightarrow LD$  se  $Z > 2$ . A transição  $LDU \rightarrow G$  para

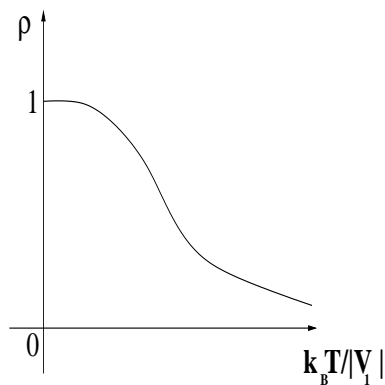


Figura 2.23: Ausência de transição de fase.

$Z > -2$ . Afim de estudar o que acontece na região onde  $0 < X < 0.924$  e desco-

brir como se dão estas duas transições, trabalharemos com o grande potencial, dado pela equação Eq.(2.75), reescrita em termos de X, Y e Z, sendo  $V_1 = -1$  e  $V_2 = 1$ ,

$$\begin{aligned}
\frac{\phi^{TCM}}{|V_1|} = & -X \ln 2 - \frac{X}{4} \ln \cosh \frac{1}{X} \left[ \left( -\rho_2 + 2Y\rho_3 - \rho_4 + \frac{Z}{2} \right) \right] \\
& - \frac{X}{4} \ln \cosh \frac{1}{X} \left[ \left( -\rho_1 + 2Y\rho_4 - \rho_3 + \frac{Z}{2} \right) \right] \\
& - \frac{X}{4} \ln \cosh \frac{1}{X} \left[ \left( -\rho_2 + 2Y\rho_1 - \rho_4 + \frac{Z}{2} \right) \right] \\
& - \frac{X}{4} \ln \cosh \frac{1}{X} \left[ \left( -\rho_1 + 2Y\rho_2 - \rho_3 + \frac{Z}{2} \right) \right] \\
& - \frac{1}{8} [-2(\rho_1 + \rho_2 + \rho_3 + \rho_4) + Y(\rho_1 + \rho_2 + \rho_3 + \rho_4) + 12Z] \\
& - \frac{1}{8} [-\rho_1\rho_2 + 2Y\rho_1\rho_3 - \rho_1\rho_4 - \rho_2\rho_3 + 2Y\rho_2\rho_4 - \rho_3\rho_4]. \quad (2.90)
\end{aligned}$$

Chamando  $\phi^{TCM}/|V_1|$  de potencial, podemos defini-lo, usando a equação Eq.(2.89), para as fases líquido diluído uniforme, líquido denso e gás. Substituindo os valores das densidades de cada sub-rede nas diferentes fases, temos,  $\rho_1 = \rho_2 = \rho_3 = \rho_4 = 1$  para LD,  $\rho_1 = \rho_3 = 0$  e  $\rho_2 = \rho_4 = 1$  para LDU e  $\rho_1 = \rho_2 = \rho_3 = \rho_4 = 0$  para G. Com isso, fazemos um gráfico do potencial das fases LDU e LD em função de Z para  $0 < X < 0.924$ . No ponto onde as duas energias grandes potenciais se cruzam, determinamos a transição de primeira ordem entre a fase LDU e LD, como podemos ver na figura (2.24):

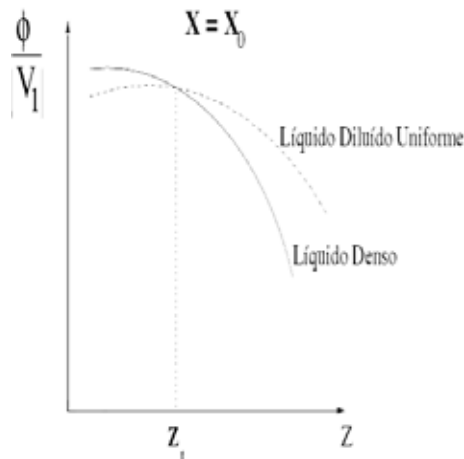


Figura 2.24: Transição de fase pelos potenciais

Para valores de Z entre 0 e  $Z_t$ , a fase mais estável é a líquido diluído uniforme, para

$Z > Z_t$  a fase mais estável é a líquido denso. Para  $Z > Z_t$ , existe a fase líquido denso e a transição ocorre em  $(Z_t; X_0)$  do diagrama de fases. Repetindo o processo para vários valores de  $X$  entre 0 e 0.924, vimos que  $Z_t = 2$ .

Para investigar a transição LDU→gás refizemos o processo graficando agora o potencial da fase gás e da líquido diluído uniforme e descobrimos  $Z_t = -2$  para  $0 < X < 0.924$ . A linha de primeira ordem encontra a linha crítica em  $(Z_t, X_t)$ , onde  $X_t = 0.924$ . Finalmente, temos nosso diagrama de fases completo que pode ser visto na figura (2.25), com

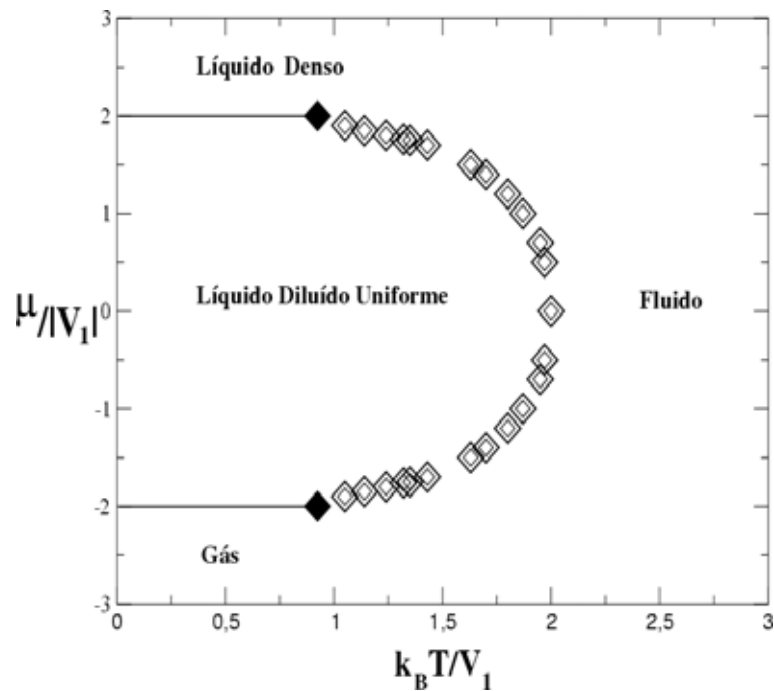


Figura 2.25: Diagrama de fase para  $Y=1$

*Os diamantes são transições de segunda ordem, a linha contínua é uma linha de primeira ordem e o diamante cheio é um ponto tricrítico.*

a presença de dois pontos tricríticos  $(0.924; 2)$  e  $(0.924; -2)$ . Refizemos todos os passos agora para  $Y=0.5$  e mostramos na figura (2.26) o respectivo diagrama de fases.

## 2.5 Resumo

A fim de estudar um sistema com o número de partículas variável, apresentamos um modelo de rede que o representasse. Com isso, os sítios dessa rede estariam ora ocupados, ora desocupados. Escrevemos o seguinte hamiltoniano para descrever o sistema:

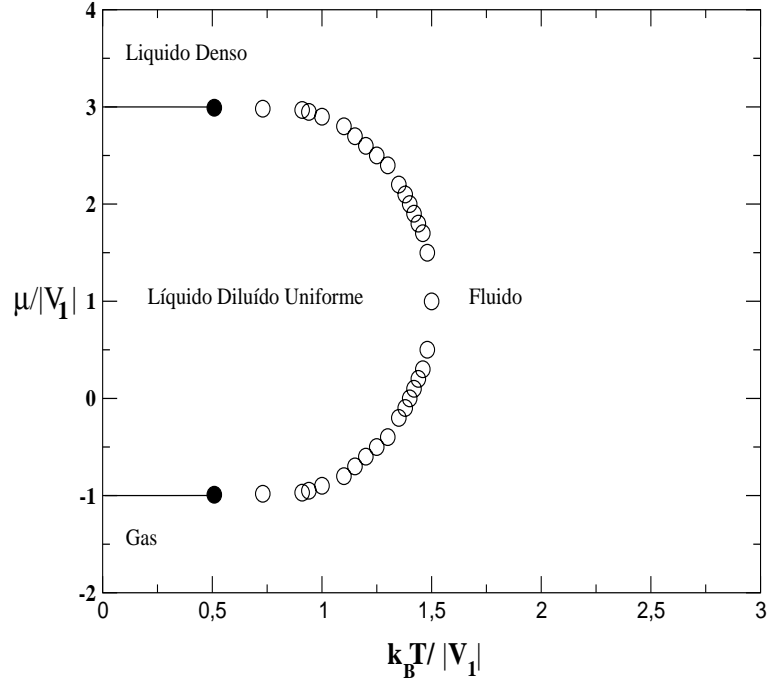


Figura 2.26: Diagrama de fase para  $Y=0.5$   
 Os círculos são transições de segunda ordem, a linha sólida uma linha de primeira ordem e o ponto escuro um ponto tricrítico.

$$\mathcal{H} = -V_1 \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - V_2 \sum_{ij} \sigma_i \sigma_j - \mu \sum_i \sigma_i \quad (2.91)$$

O termo de potencial químico,  $\mu$ , é que determina a variação das partículas. Os outros dois termos são a energia livre do sistema e representam as interações competitivas entre primeiros e segundos vizinhos. Estudamos como o sistema se comporta no estado fundamental ( $T=0$ ) para saber o que acontece quando  $T \neq 0$ . Para facilitar a identificação da fase em que o sistema se encontra, dividimos nossa rede em 4 sub-redes entrelaçadas que interagem uma com as outras, como pode ser visto na figura (2.19).

Para resolvermos o problema analiticamente fizemos uma aproximação de campo médio, e reescrevemos nosso hamiltoniano da seguinte forma:

$$\mathcal{H}^{TCM} = - \sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{i \in \alpha} \left( \sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} + \mu_{\alpha} \right) \sigma_i - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{\nu} \frac{N}{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\alpha} \rho_{\beta} \quad (2.92)$$

onde o segundo termo corrige a recontagem e  $\rho_\alpha = \langle \sigma_i \rangle$  é o valor médio da densidade de ocupação de cada sub-rede. Deste novo hamiltoniano escrevemos o grande potencial por sítio do sistema dado pela equação Eq.(2.75) e então determinamos as densidades de cada sub-rede dadas pelas equações Eq.(2.84). Com essas equações foi possível montar o diagrama de fase do nosso sistema, resolvendo-as para vários valores de temperatura e potencial químico. Fixando  $V_1 = -1$  e  $V_2 = 1$  e com o conjunto solução  $(\rho_1, \rho_2, \rho_3, \rho_4)$  verificamos em qual fase nosso gás de rede se encontrava através das informações na seção (2.3). O diagrama de fases pode ser observado através da figura (2.25). Depois montamos o diagrama de fases para  $\frac{V_2}{V_1} = 0.5$  (vide Fig.2.26) e não percebemos nenhuma mudança qualitativa no sistema para qualquer valor da razão  $\frac{V_2}{V_1}$ . Encontramos uma transição entre duas fases líquidas quando se considera um potencial com duas escalas competitivas, sendo  $V_1 < 0$  e  $V_2 > 0$ . Essa transição depende de um limiar do termo repulsivo.

# Capítulo 3

## Simulações de Monte Carlo

Neste capítulo estudaremos o nosso modelo através do método de Monte Carlo (MC), que é muito utilizado. O método de MC obtém os observáveis físicos através do cálculo do valor médio de grandezas físicas. No cálculo destas médias, usa-se somente as configurações mais prováveis. Apesar disto representar uma aproximação, dela se obtém resultados compatíveis com a solução exata.

### 3.1 A Mecânica Estatística

Supondo que nosso sistema esteja num certo estado de ocupação chamado  $\alpha$ , dependendo da temperatura e do potencial químico, ele pode passar para uma outra configuração de ocupação que chamamos  $\nu$ . Passado algum tempo de observação definimos a taxa de transição de um certo estado  $\alpha$  para um outro  $\nu$ , tomada independente do tempo, como:

$$R(\alpha \rightarrow \nu). \tag{3.1}$$

Definiremos a probabilidade com que o sistema passa do estado  $\alpha$  para um outro  $\nu$  por:

$$\sum_{\alpha} \omega_{\alpha}(t) R(\alpha \rightarrow \nu), \quad (3.2)$$

onde  $\omega_{\alpha}$  é a probabilidade do sistema estar num estado  $\alpha$  em um certo instante de tempo e obedece a condição:

$$\sum_{\alpha} \omega_{\alpha}(t) = 1. \quad (3.3)$$

A variação temporal da probabilidade do sistema estar no estado  $\alpha$ , é dada pela diferença entre a taxa de transição de um estado  $\nu$  para um estado  $\alpha$  vezes a probabilidade do sistema estar no estado  $\nu$  e a taxa de transição de  $\alpha$  para  $\nu$  vezes a probabilidade de estar no estado  $\alpha$ , ou seja:

$$\frac{d\omega_{\alpha}}{dt} = \sum_{\nu} \omega_{\nu}(t) R(\nu \rightarrow \alpha) - \sum_{\alpha} \omega_{\alpha}(t) R(\alpha \rightarrow \nu) \quad (3.4)$$

conhecida como *equação mestra*.

O equilíbrio térmico ocorre quando a probabilidade de encontrarmos um certo sistema em um estado  $\alpha$  se torna independente do tempo, ou seja,

$$\frac{d\omega_{\alpha}}{dt} = 0 \quad (3.5)$$

o que geralmente ocorre para tempo muito grande. Podemos então definir, a partir de  $\omega_{\alpha}$ , a probabilidade de ocupação no equilíbrio, dada por:

$$p_{\alpha} = \lim_{t \rightarrow \infty} \omega_{\alpha}(t). \quad (3.6)$$

Um sistema como o que estamos estudando que esteja em contato com um reservatório térmico a uma temperatura  $T$ , e com um reservatório de partículas, a um potencial químico  $\mu$ , deve ser estudado no ensemble grande canônico onde a probabilidade de ocu-



pação no equilíbrio é dada por:

$$p_\alpha = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(E_\alpha - \mu N_\alpha)} \quad (3.7)$$

onde  $E_\alpha$  é a energia interna,  $\beta = 1/k_B T$  sendo  $k_B$  a constante de Boltzmann. Na Eq.(3.7)  $\mu$  é o potencial químico e  $N_\alpha$  é o número de partículas no estado  $\alpha$ . A função de grand partição  $\Xi$  é a constante de normalização dada por:

$$\Xi = \sum_{\alpha} e^{-\beta(E_\alpha - \mu N_\alpha)}. \quad (3.8)$$

No equilíbrio, o valor esperado de uma grandeza  $A$  é:

$$\langle A \rangle = \sum_{\alpha} p_\alpha A_\alpha, \quad (3.9)$$

ou seja,

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_{\alpha} A_\alpha e^{-\beta(E_\alpha - \mu N_\alpha)}}{\sum_{\alpha} e^{-\beta(E_\alpha - \mu N_\alpha)}}. \quad (3.10)$$

## 3.2 Simulação de Monte Carlo

O método de *Monte Carlo* tem por finalidade calcular o valor dos observáveis termodinâmicos. Em Mecânica Estatística, este cálculo requer obter o valor da equação (3.9), o que implica somar sobre todos estados  $\alpha$  do sistema. Isto não é viável computacionalmente pelo tempo que levaria estabelecendo a energia de cada uma das configurações. Uma forma mais simples de realizar este cálculo seria calculando o valor médio indicado na Eq.(3.10) usando somente as configurações mais prováveis. O método de *Monte Carlo* tem, também, como finalidade encontrar os estados mais prováveis.

Como encontrar as configurações mais prováveis? Podemos usar a seguinte estratégia. Seleccionamos vários estados ao acaso, um determinado estado  $\alpha$  será aceito para formar o conjunto de estados com uma probabilidade  $p_\alpha$ . Repetimos o processo de sor-

teio e aceitação até completarmos o conjunto de estados relacionados com  $M$  elementos. Deste procedimento decorre que a probabilidade de encontrarmos o sistema numa configuração  $\alpha_i (i = 1, \dots, M)$ , é dada pela regra de Bayes (vide Apêndice B). [41]

$$\Gamma_{\alpha_i} = \frac{\eta_{\alpha_i}^{-1} e^{-\beta(E_{\alpha_i} - \mu N_{\alpha_i})}}{\sum_{i=1}^M \eta_{\alpha_i}^{-1} e^{-\beta(E_{\alpha_i} - \mu N_{\alpha_i})}} \quad (3.11)$$

que obedece à regra de conservação

$$\sum_{\alpha_i} \Gamma_{\alpha_i} = 1. \quad (3.12)$$

Podemos então descobrir a média das medidas de A pelo valor médio, que é a soma tomada sobre todos os  $M$  estados selecionados com uma probabilidade de se encontrar o sistema numa das configurações  $\alpha_i$ , dada pela equação Eq.(3.11), logo:

$$A_M = \frac{\sum_{i=1}^M A_{\alpha_i} \eta_{\alpha_i}^{-1} e^{-\beta(E_{\alpha_i} - \mu N_{\alpha_i})}}{\sum_{i=1}^M \eta_{\alpha_i}^{-1} e^{-\beta(E_{\alpha_i} - \mu N_{\alpha_i})}}. \quad (3.13)$$

Como saber quais os estados são realmente relevantes e devem fazer parte do grupo de  $M$  medidas? Como a probabilidade de aceitar um estado  $p_{\alpha}$  deve ser construída para não desprezar um estado importante e aceitarmos um outro que não contribua significativamente para os valores de A? Como o Monte Carlo deve imitar a natureza, escolhe-se os estados que extremizem a energia grande potencial do sistema. Isto ocorre se:

$$\eta_{\alpha_i} = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(E_{\alpha_i} - \mu N_{\alpha_i})}. \quad (3.14)$$

Neste caso teremos a equação Eq.(3.13) igual à forma

$$A_M = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N A_{\alpha_i} \quad (3.15)$$

que é uma estimativa do valor de A no equilíbrio térmico pelo método de *Monte Carlo*.

Precisamos agora definir como realizar o sorteio e o aceite dos estados. Que processo estatístico devemos usar? Processos Markovianos definem a passagem do sistema

em um estado  $\alpha$  para um outro  $\nu$ , através de uma probabilidade  $P(\alpha \rightarrow \nu)$ , tal que:

- (a)  $P(\alpha \rightarrow \nu)$  é invariante no tempo;
- (b)  $P(\alpha \rightarrow \nu)$  depende apenas dos estados  $\alpha$  e  $\nu$ , sem considerar outros estados passados;
- (c)  $P(\alpha \rightarrow \nu)$  é normalizada, ou seja,

$$\sum_{\nu} P(\alpha \rightarrow \nu) = 1; \quad (3.16)$$

- (d)  $P(\alpha \rightarrow \alpha) \neq 1$ , ou seja, a probabilidade do sistema continuar no estado  $\alpha$  não é a unidade.

Se usarmos os processos Markovianos repetidas vezes teremos uma cadeia Markoviana de estados. A característica fundamental da cadeia Markoviana e a razão dela ser usada nos processos MC é que ela permite, partindo de um estado  $\alpha$ , chegar a um estado  $\nu$  qualquer, simplesmente aplicando o processo probabilístico repetidas vezes.

Precisamos ainda de mais uma condição, a do balanço detalhado, que nos diz como serão as probabilidades  $P(\alpha \rightarrow \nu)$  e as condições que devem satisfazer para que a cadeia markoviana satisfaça a distribuição proposta pela equação Eq.(3.7).

Através da equação mestra podemos calcular a probabilidade de encontrarmos o sistema no estado  $\nu$  no tempo  $(t + 1)$ , considerando que o tempo seja medido discretamente, como faremos nas simulações. Então, usando a eq. (3.4) em sua forma discreta, obtemos:

$$\frac{\omega_{\nu}(t+1) - \omega_{\nu}(t)}{(t+1) - t} = \sum_{\alpha} R(\alpha \rightarrow \nu)\omega_{\alpha}(t) - \sum_{\alpha} R(\nu \rightarrow \alpha)\omega_{\nu}(t) \quad .$$

Sendo  $R(\alpha \rightarrow \nu)$  e  $R(\nu \rightarrow \alpha)$  as taxas de transição entre os estados  $\alpha$  e  $\nu$ , obtemos:

$$\begin{aligned} \omega_{\nu}(t+1) &= \sum_{\alpha} R(\alpha \rightarrow \nu)\omega_{\alpha}(t) - \sum_{\alpha} R(\nu \rightarrow \alpha)\omega_{\nu}(t) + \omega_{\nu}(t) \quad (3.17) \\ \omega_{\nu}(t+1) &= \sum_{\alpha} R(\alpha \rightarrow \nu)\omega_{\alpha}(t) - \sum_{\alpha} R(\nu \rightarrow \alpha)\omega_{\nu}(t) + \sum_{\alpha} P(\alpha \rightarrow \nu)\omega_{\nu}(t), \end{aligned}$$

onde usamos a equação Eq.(3.16). Se os processos de transição forem Markovianos obedecendo as regras (a)-(d), as taxas de transição  $R(\alpha \rightarrow \nu)$  serão idênticas às probabilidades  $P(\alpha \rightarrow \nu)$ , ou seja

$$\begin{aligned} R(\alpha \rightarrow \nu) &= P(\alpha \rightarrow \nu) \\ R(\nu \rightarrow \alpha) &= P(\nu \rightarrow \alpha). \end{aligned} \quad (3.18)$$

Neste caso, a equação Eq.(3.17) fica da forma:

$$\omega_\nu(t+1) = \sum_\alpha P(\alpha \rightarrow \nu) \omega_\alpha(t). \quad (3.19)$$

Podemos escrever esta última expressão na forma matricial, com  $\omega_\nu$  um dos elementos do vetor de probabilidade de encontrar o sistema em um dado estado:

$$\mathbf{w}(t+1) = \mathbf{P} \cdot \mathbf{w}(t). \quad (3.20)$$

No limite termodinâmico o produto de matrizes apresenta a forma

$$\mathbf{w}(\infty) = \mathbf{P} \cdot \mathbf{w}(\infty) \quad (3.21)$$

que, usando a equação Eq.(3.6), pode ser escrita em termos da probabilidade de ocupação no equilíbrio, ou seja,

$$p_\alpha = \sum_\nu p_\nu P(\nu \rightarrow \alpha). \quad (3.22)$$

Esta equação é solução da equação Eq.(3.19) quando  $t \rightarrow \infty$ . No entanto é possível que o processo como o descrito acima recaia em um equilíbrio dinâmico que alterne entre vários estados. Note que iterando o processo markoviano várias vezes, obtemos

$$\begin{aligned} \mathbf{w}(t+n) &= \underbrace{P \cdot P \cdot P \cdot \dots \cdot P}_{n \text{ vezes}} \cdot \mathbf{w}(t) \\ \mathbf{w}(t+n) &= \mathbf{P}^n \cdot \mathbf{w}(t) \end{aligned} \quad (3.23)$$

que, no limite termodinâmico, resulta na expressão

$$\mathbf{w}(\infty) = \mathbf{P}^n \cdot \mathbf{w}(\infty), \quad (3.24)$$

que não define um estado específico, mas um ciclo limite de ordem  $n$ . Se escolhermos as probabilidades de transição segundo a regra da equação Eq.(3.22) garantimos que a cadeia de processos markovianos terá uma distribuição de probabilidades  $p_\alpha$  mas poderá igualmente ter ciclos limites. Para garantir a unicidade da distribuição de probabilidades, temos que impor uma condição que inviabilize o ciclo sem alterar as propriedades (a)-(d) do processo markoviano. Isto é obtido através da condição:

$$p_\alpha P(\alpha \rightarrow \nu) = p_\nu P(\nu \rightarrow \alpha), \quad (3.25)$$

ao invés de somente a Eq.(3.22).

Note que se somarmos sobre  $\nu$  os dois lados da igualdade Eq.(3.25) e se usarmos a Eq.(3.16) obtemos a equação Eq.(3.21). Neste sentido a condição Eq.(3.25) obedece à equação mestra e aos princípios (a)-(d) exigidos pelo processo Markoviano para produzir a função de distribuição desejada.

Substituindo a equação Eq.(3.7) na equação Eq.(3.25), obtemos uma relação entre as probabilidades de transição e a distribuição de probabilidades dos estados dada por:

$$\frac{P(\alpha \rightarrow \nu)}{P(\nu \rightarrow \alpha)} = \frac{p_\nu}{p_\alpha} = e^{-\beta[(E_\nu - \mu N_\nu) - (E_\alpha - \mu N_\alpha)]}. \quad (3.26)$$

Esta relação determina as regras de sorteio e aceitação do método Monte Carlo.

Nesse trabalho usamos o *algoritmo de Metropolis* que procura otimizar as taxas de transição para que a cadeia Markoviana seja gerada o mais rápido possível. Isso ocorre se tomarmos a maior taxa de transição entre  $P(\alpha \rightarrow \nu)$  e  $P(\nu \rightarrow \alpha)$  igual a 1 e ajustando a outra usando a equação Eq.(3.26). Deste modo, temos que a probabilidade de transição

de um estado  $\alpha$  para um estado  $\nu$  é dada por:

$$P(\alpha \rightarrow \nu) = \begin{cases} e^{-\beta\Delta\mathcal{H}} & \text{se } \mathcal{H}_\nu - \mathcal{H}_\alpha > 0 \\ 1 & \text{se } \mathcal{H}_\nu - \mathcal{H}_\alpha < 0 \end{cases} \quad (3.27)$$

onde  $\mathcal{H}_\nu = \mathcal{E}_\nu - \mu\mathcal{N}_\nu$  e onde  $\Delta\mathcal{H} = \mathcal{H}_\nu - \mathcal{H}_\alpha$ . Esta equação nos mostra quais devem ser as taxas de transição entre os estados para que tenhamos um conjunto com os estados mais relevantes para o nosso problema, gerados por um processo markoviano e que satisfazem a distribuição de probabilidades dada pela equação Eq.(3.7). Devemos selecionar os estados, para o cálculo das medidas Eq.(3.15) apenas depois que o sistema esteja equilibrado, ou seja, quando a equação Eq.(3.5) for satisfeita.

A equação Eq.(3.27) considera que quanto menor a energia de um sistema físico, maior é a sua estabilidade, pois ela sempre aceita transições para estados com energia menor que a anterior. Quando a variação de energia é positiva, existe uma probabilidade  $e^{-\beta\Delta\mathcal{H}}$  dessa transição ser aceita. Esta probabilidade não nula inclui no problema as flutuações térmicas. Note que a probabilidade aumenta com a temperatura do sistema, já que as moléculas ficam mais agitadas e tendem a não passar para o estado de menor energia.

### 3.3 Algoritmo para o Gás de Rede

Nesta seção iremos aplicar o algoritmo de Metropolis para o modelo de gás de rede que introduzimos no capítulo anterior. A partir do hamiltoniano proposto anteriormente pela equação Eq.(2.19), dado por

$$\mathcal{H} = -V_1 \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - V_2 \sum_{ij} \sigma_i \sigma_j - \mu \sum_i \sigma_i \quad (3.28)$$

construiremos um diagrama de fases usando o método de MC. Como no capítulo anterior, aqui também representamos cada sítio da rede como  $\sigma_i$ , podendo estar ocupado (1) ou

desocupado (0). Na simulação a rede é representada por uma matriz  $L \times L$  e seus elementos são os  $\sigma_{i's}$ . Também usamos as mesmas condições de contorno que usamos para a aproximação de campo médio e mantemos a divisão da rede em 4 sub-redes como é mostrado na figura (2.19). Vale lembrar também que usamos  $V_1 = -1$  e  $V_2 = 1$  para todas as simulações feitas neste capítulo. A seguir detalhamos o algoritmo usado para calcular a densidade, energia e calor específico. Através destas quantidades iremos obter o diagrama de fases.

Basicamente o programa possui três passos principais: para uma temperatura e potencial químico fixos, encontrar o estado de equilíbrio do sistema, armazenar as grandezas físicas e descorrelacionar as medidas. A seguir veremos como cada um desses passos funciona.

Antes de mais nada, o sistema deve ser inicializado, ou seja, deve ser gerada uma configuração inicial,  $\alpha$ , a partir da qual o processo markoviano deve produzir os demais estados. Além disso, o programa deve conter também uma subrotina para gerar as cadeias markovianas a partir do estado  $\alpha$ . Utilizamos, por simplicidade um processo seqüencial que funciona da seguinte forma:

- com o sistema na configuração  $\alpha$  escolhe-se o sítio (1, 1) e se inverte seu estado, ou seja, se  $\sigma = 1$ , tomamos  $\sigma = 0$  e vice-versa;
- calculamos, então as energias do sítio antes e depois da inversão;
- tendo obtido  $\Delta\mathcal{H}$ , aplica-se a regra de transição dada pela equação Eq.(3.27) da seguinte forma: testamos se a inversão de estado será ou não aceita. Se  $\Delta\mathcal{H} < 0$ , a transição para o novo estado é aceita com probabilidade 1, porém se  $\Delta\mathcal{H} > 0$ , é gerado um número aleatório entre 0 e 1 e então aplicamos a condição dada pela Eq.(3.27). Se o número aleatório for menor que  $e^{(-\beta\Delta\mathcal{H})}$  o sítio permanece modificado, caso contrário volta ao estado inicial.

Terminada esta etapa, repetiremos o mesmo processo para todos os sítios da rede. Depois de percorrida toda a rede, guardamos o valor dos observáveis e repetimos o

procedimento até que o sistema se equilibre, ou seja, até quando a taxa de probabilidade de transição for zero.

Na equação Eq.(3.4), vemos que existe uma compensação entre as taxas de entrada e saída do sistema em um certo estado  $\alpha$ , que faz a grandeza medida aumentar ou diminuir seu valor até que  $d\omega_\alpha/dt = 0$ , estabilizando e oscilando em torno de um valor médio. Na simulação este processo de equilibração pode ser visualizado através da evolução temporal dos observáveis energia e densidade. Podemos ver o processo de equilibração do sistema nas figuras (3.1) e (3.2) onde ilustramos a densidade e a energia do gás de rede respectivamente, em função dos passos de Monte Carlo para a rede 20x20, a uma temperatura de  $\bar{T} = 1.17$  e potencial químico  $\bar{\mu} = 1.2$ , ( $\bar{\mu} = \mu/|V_1|$  e  $\bar{T} = T/|V_1|$ ). Resultados de campo médio (ver figura 2.25) indicam que esta região é próxima à crítica.

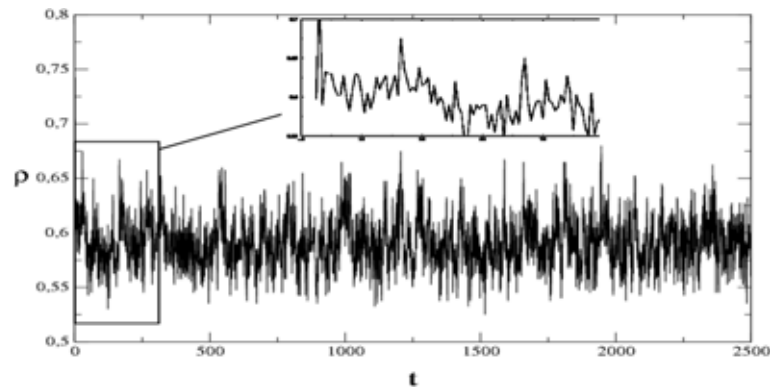


Figura 3.1: Densidade da rede 20x20

Com um potencial químico  $\bar{\mu} = 1.2$  e a uma temperatura  $\bar{T} = 1.17$  próxima a transição de fase a rede 20x20 equilibra após  $t = 40$  passos MC.

A densidade ilustrada na figura (3.1) está definida como a soma das densidades das quatro subredes. Os passos de Monte Carlo são o número de vezes que a subrotina geradora das cadeias markovianas se repete. Vemos nessas figuras que o equilíbrio do sistema se dá a partir do 40º passo de Monte Carlo. Mostramos também os gráficos para a densidade e a energia para a rede 10x10 nas figuras (3.3), (3.4) respectivamente e para a rede 50x50 nas figuras (3.5), (3.6) respectivamente. Usamos potencial químico  $\bar{\mu} = 1.2$  e temperatura  $\bar{T} = 1.19$  para a rede 10x10 e  $\bar{\mu} = 1.2$  e  $\bar{T} = 1.14$  para a rede 50x50. Comparando, as redes 10x10, 20x20 e 50x50, notamos que quanto menor a rede, mais rápido o sistema atinge a configuração de equilíbrio térmico ( $t = 15$  passos de MC para a



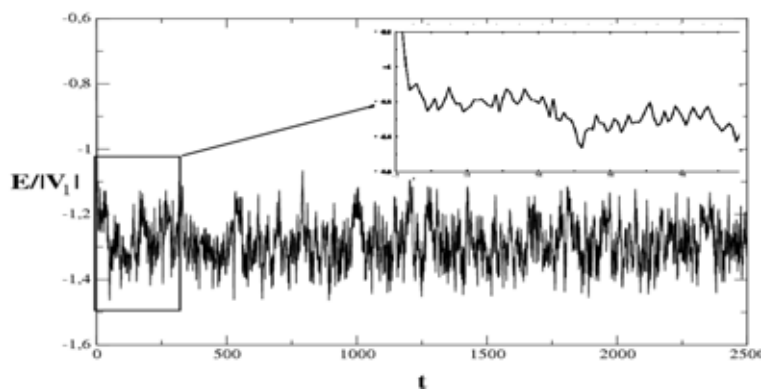


Figura 3.2: Energia da rede 20x20  
Com um potencial químico  $\bar{\mu} = 1.2$  e a uma temperatura  $\bar{T} = 1.17$  próxima a transição de fase a rede 20x20 equilibra após  $t = 40$  passos MC.

rede 10x10,  $t = 40$  para a rede 20x20 e  $t = 120$  para a rede 50x50). Isto acontece porque existem menos sítios para serem investigados. Outro efeito do tamanho finito da rede é a presença de flutuações ao redor do valor de equilíbrio.

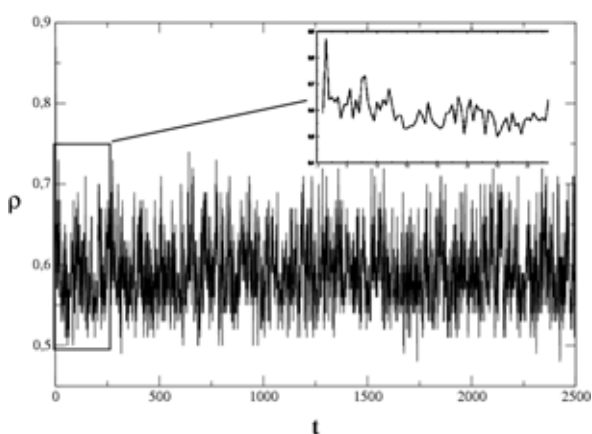


Figura 3.3: Densidade rede 10x10

A rede 10x10 equilibra após  $t = 15$  passos de MC, para uma temperatura  $\bar{T} = 1.19$  e  $\bar{\mu} = 1.2$ .

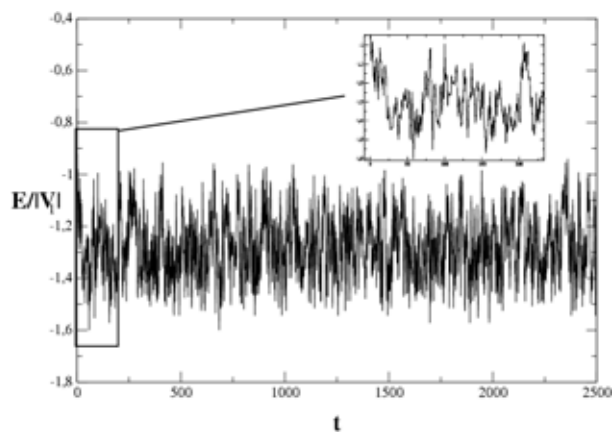


Figura 3.4: Energia rede 10x10

Na região de transição  $\bar{T} = 1.19$ , para um potencial  $\bar{\mu} = 1.2$ , o equilíbrio ocorre em  $t = 15$  passos de MC.

A equilibração do sistema se torna mais delicada quando ele está próximo da temperatura crítica. Para comprovarmos este fato, fizemos as figuras da densidade e da energia da rede 50x50, usando os mesmos fatores das figuras (3.5) e (3.6) porém fora da temperatura crítica, ou seja, em  $\bar{T} = 1$  que, segundo resultados de campo médio, deve estar longe da região crítica. Para esta temperatura não crítica obtemos o equilíbrio em  $t = 70$  passos

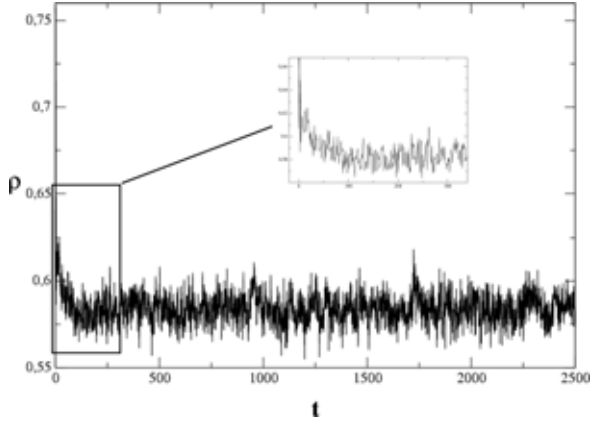


Figura 3.5: Densidade rede 50x50

*A densidade a um potencial químico  $\bar{\mu} = 1.2$  na região próxima a transição de fase  $\bar{T} = 1.14$  equilibra em  $t = 120$  passos de MC.*

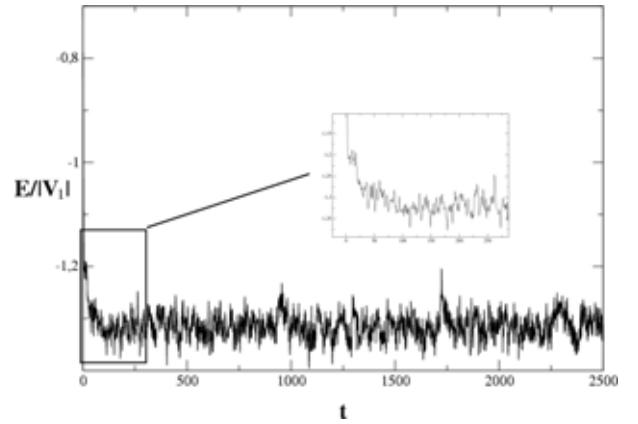


Figura 3.6: Energia rede 50x50

*Na região de transição de fase  $\bar{T} = 1.14$ , a energia equilibra após  $t = 120$  passos de MC.*

de MC, ao invés de  $t = 120$  como ocorria para  $\bar{T} = 1.17$ .

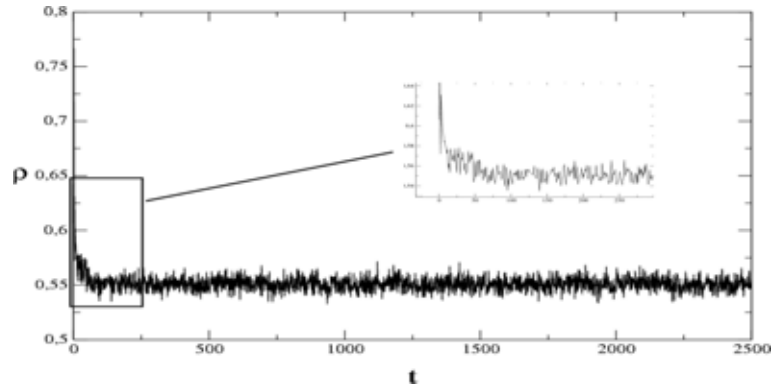


Figura 3.7: Densidade da rede 50x50

*A densidade equilibra fora da temperatura crítica em  $t = 70$  passos de MC.*

Após equilibrar o sistema, o próximo passo é escolher os estados mais relevantes e medir as grandezas desejadas. Para isso chamamos a subrotina geradora da cadeia markoviana  $M$  vezes, assim teremos  $M$  estados relevantes para o nosso gás de rede. Cada vez que um desses estados  $\alpha_i$  é gerado, calculamos as grandezas físicas relevantes representadas na Eq.(3.13) por  $A_{\alpha_i}$ . No problema que estamos estudando, obtemos a densidade total da rede,

$$\rho_{\alpha_i} = \sum_{k=1}^{L^2} \sigma_k^{\alpha_i},$$

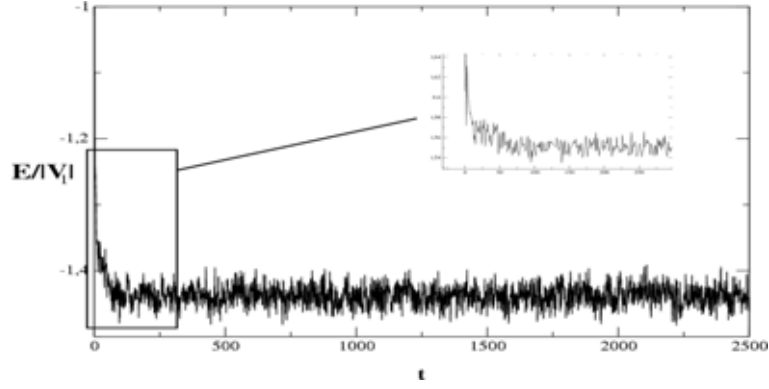


Figura 3.8: Energia da rede 50x50  
*Equilíbrio da energia fora da temperatura crítica para  $\mu = 1.2$  acontece em  $t = 70$  passos de MC.*

e a energia dada pela equação Eq.(3.28).

O processo seqüencial de visitação dos sítios bem como o gerador de números aleatórios induz uma correlação nas  $M$  configurações se as mesmas forem obtidas de forma seqüencial. Para que as medidas sejam independentes, entre um estado e outro devemos descorrelacionar o sistema, que é então nosso último passo.

Para que uma medida esteja descorrelacionada da medida anterior, devemos considerar o tempo de correlação  $\tau$ , que é o tempo mínimo para que isso aconteça. Seu cálculo é feito através da função de autocorrelação da densidade normalizada pelo seu valor em  $t = 0$ , em função do tempo, dada por:

$$\chi(t) = \frac{1}{t_{máx} - t} \sum_{t'=0}^{t_{máx}-t} \rho(t')\rho(t' + t) - \left[ \frac{1}{t_{máx} - t} \sum_{t'=0}^{t_{máx}-t} \rho(t') \right] \left[ \frac{1}{t_{máx} - t} \sum_{t'=0}^{t_{máx}-t} \rho(t' + t) \right]. \quad (3.29)$$

Essa expressão mede quanto a rede está correlacionada num dado tempo  $t' + t$  em relação ao tempo anterior  $t'$ . Logo, quanto maior  $\chi(t)$  mais correlacionado o sistema está,  $t_{máx}$  é o tempo máximo que o programa leva para escolher os estados, ou seja, medindo a densidade. Nas figuras (3.9), (3.10) e (3.11), temos a função de autocorrelação das redes 10x10, 20x20 e 50x50 respectivamente, com o potencial químico  $\bar{\mu} = 1.2$  e as

temperaturas  $\bar{T} = 1.19$ ,  $\bar{T} = 1.17$  e  $\bar{T} = 1.14$ , que são próximas as temperaturas de transição para cada rede respectivamente.

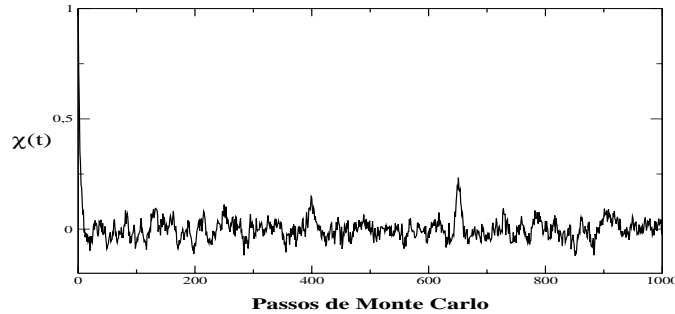


Figura 3.9: Função de autocorrelação da densidade da rede 10x10. A função de correlação normalizada pelo seu valor em  $t=0$  cai a  $1/e$  do seu valor inicial em  $t = \tau \approx 3$  passos de MC. Usamos  $\bar{\mu} = 1.2$  e o sistema na temperatura  $\bar{T} = 1.19$ .

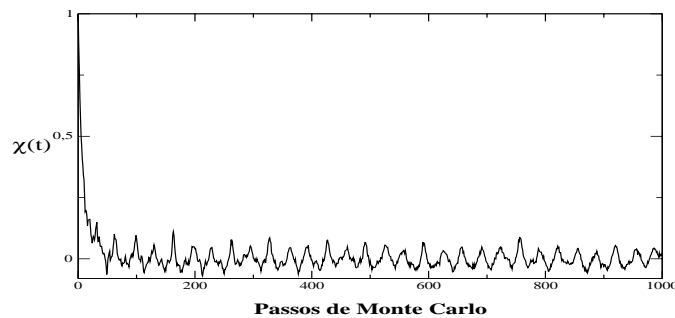


Figura 3.10: Função de autocorrelação da densidade na rede 20x20. A função de correlação normalizada pelo seu valor em  $t=0$  cai a  $1/e$  do seu valor inicial em  $t = \tau \approx 10$  passos de MC. Usamos  $\bar{\mu} = 1.2$  e o sistema na temperatura  $\bar{T} = 1.17$ .

O tempo de correlação é o tempo que a função de autocorrelação chega ao valor de  $1/e$  do seu valor inicial. O ponto onde  $\chi(t)$  cai a  $1/e$  fornece o tempo de decorrelação do sistema. Para os casos ilustrados nas figuras (3.9)-(3.11) estes pontos são  $\tau \approx 3$ ,  $\tau \approx 10$  e  $\tau \approx 40$  em unidades de passos de MC respectivamente. Na figura (3.12) temos ilustrada a função  $\chi(t)$  para a rede 50x50, porém fora da região crítica. Neste caso temos  $\tau \approx 20$  passos de MC.

Para garantir que as medidas foram decorrelacionadas costuma-se usar um intervalo entre duas medidas contabilizadas igual a  $2\tau$ , garantindo que a função de autocorre-

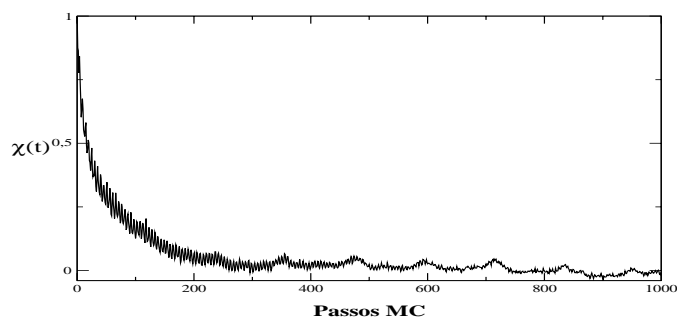


Figura 3.11: Autocorrelação da densidade na rede 50x50.

*A função de correlação normalizada pelo seu valor em  $t=0$  cai a  $1/e$  do seu valor inicial em  $t = \tau \approx 40$  passos de MC. Usamos  $\bar{\mu} = 1.2$  e o sistema na temperatura  $\bar{T} = 1.14$  (região crítica).*

lação caia realmente a um valor muito pequeno. Comparando as figuras (3.9)-(3.11) observamos que quanto maior a rede, maior o tempo de correlação. Igualmente comparando as figuras (3.11) e (3.12) observamos que fora da região crítica o tempo de correlação cai bastante, já que a função de autocorrelação é muito maior na região crítica.

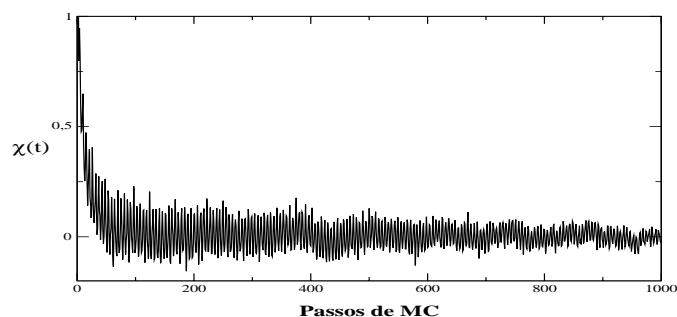


Figura 3.12: Autocorrelação da densidade na rede 50x50.

*Aqui a função de correlação normalizada pelo seu valor em  $t=0$  cai a  $1/e$  do seu valor inicial em  $t = \tau \approx 20$  passos de MC. Usamos  $\bar{\mu} = 1.2$  e o sistema na temperatura  $\bar{T} = 1.20$ , ou seja, acima da temperatura crítica.*

Usando a equação Eq.(3.15), calculamos o valor mais provável da densidade e da energia, chamadas medidas diretas. Fizemos também uma medida indireta, o calor específico. Este foi obtido através da energia livre, usando a expressão:

$$c = \frac{\beta^2}{\mathcal{N}} (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2), \quad (3.30)$$

onde  $\mathcal{N}$  é o número de moléculas e  $\beta = 1/k_B T$ .

Os erros calculados sobre os resultados obtidos pelo método de Monte Carlo são divididos em duas classes: erros estatísticos e erros sistemáticos. Os erros estatísticos são impossíveis de serem anulados pois são causados pelo processo de medida, podemos apenas minimizá-los e estimá-los para saber o quão fieis são as medidas. Os erros sistemáticos provêm dos procedimentos do programa, como por exemplo fazer as medidas sem equilibrar o sistema.

Veremos agora como calcular os erros estatísticos. A variância associada à densidade que é uma grandeza primária, ou seja, medida diretamente, é dada por:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N-1} (\langle \rho^2 \rangle - \langle \rho \rangle^2)}, \quad (3.31)$$

com  $N$  sendo o número de medidas descorrelacionadas, ou seja o número de estados relevantes escolhidos.

Para calcular o erro associado a medidas indiretas, temos vários métodos, alguns deles serão discutidos a seguir.

- Método de blocos:

É um método intuitivo e pouco eficaz que consiste em separar as  $N$  medidas, por exemplo da energia, em blocos e depois calculamos o calor específico para cada bloco através da equação Eq.(3.30) e estimamos o erro associado entre os valores de  $c$  pela equação Eq.(3.31).

- Método do cadarço:

É um método de reamostragem. Dos  $N$  valores da grandeza primária sorteamos  $N$  e fazemos uma nova amostra dos valores, podendo ser alguns repetidos e outros até excluídos, o que é irrelevante para o método. O sorteio é repetido no mínimo 100 vezes, onde teremos 100 amostras da grandeza primária. Após calculamos a medida secundária, (um valor para cada amostra) e o erro é dado por:

$$\sigma = \sqrt{\langle B^2 \rangle - \langle B \rangle^2}. \quad (3.32)$$

- Método do canivete:

É mais aplicado em casos com menos de 100 medidas. O método consiste em retirar uma das N medidas primárias e calcular a grandeza secundária com as outras N-1 medidas, depois coloca-se novamente a medida extraída e retira-se outra. Assim temos um valor secundário para cada medida primária retirada, e o erro estimado é dado por:

$$\sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^n (B_i - B)^2}. \quad (3.33)$$

Usamos o método do cadarço já que fizemos mais de 100 medidas da grandeza primária.

As figuras (3.13), (3.14) e (3.15) mostram o calor específico das redes 10x10, 20x20 e 50x50 com barras de erro de medidas indiretas calculadas usando a Eq.(3.32). Na região crítica, as incertezas são maiores por causa da transição de fase.

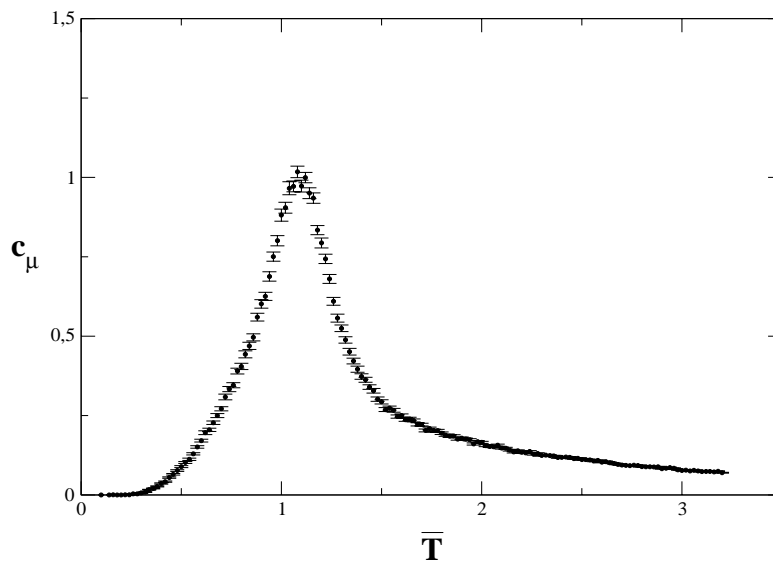


Figura 3.13: Erro no calor específico da rede 10x10  
*O erro é maior na região e divergência devido as flutuações críticas. O Potencial químico usado aqui foi  $\bar{\mu} = 1.4$*

O erro associado a uma medida direta pode ser calculado usando a equação Eq.(3.31) e está ilustrado para a densidade nas figuras (3.16), (3.17) e (3.18).

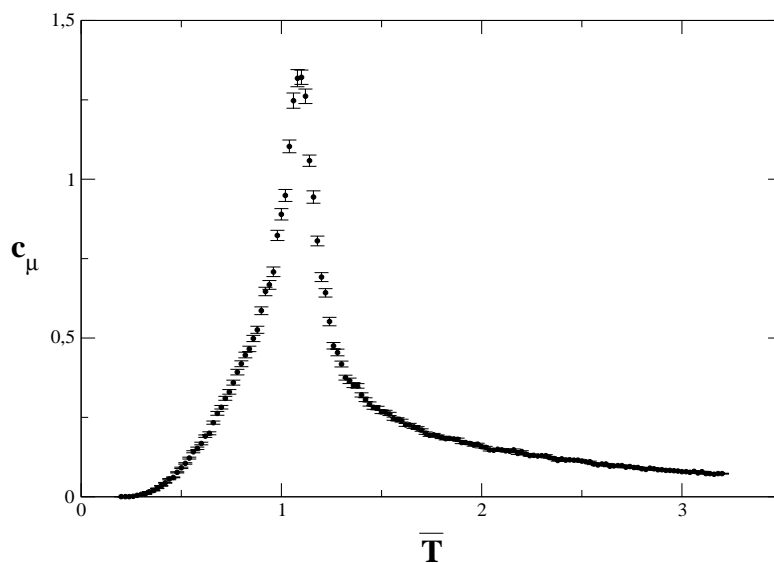


Figura 3.14: Erro no calor específico da rede 20x20  
*O potencial químico submetido ao sistema foi de  $\bar{\mu} = 1.4$ .*

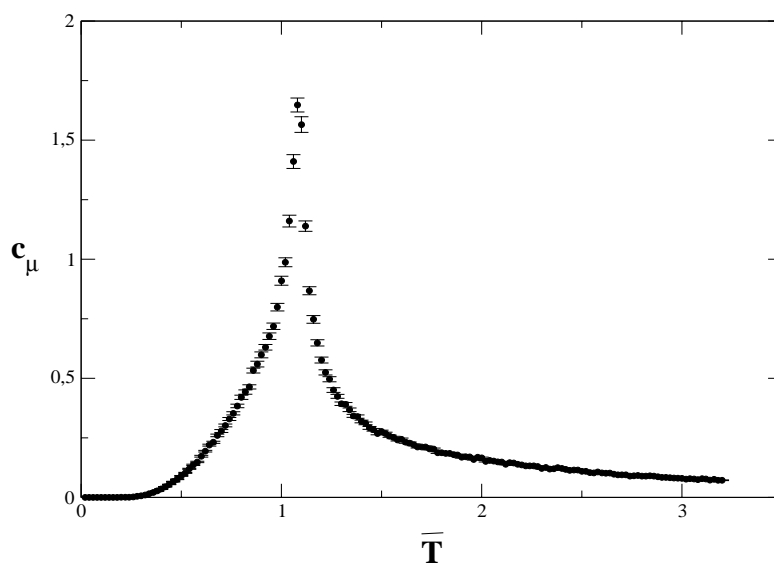


Figura 3.15: Erro no calor específico da rede 50x50  
*Em um potencial químico  $\bar{\mu} = 1.4$  vemos que o erro é maior no pico do calor específico, justo onde as flutuações na energia aumentam.*

Nota-se que o erro associado a essa medida direta é muito pequeno e quase não são vistos na representação.



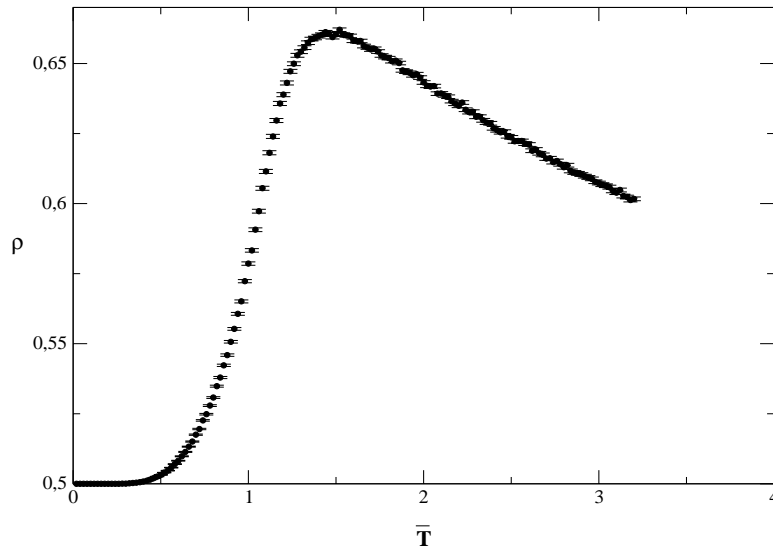


Figura 3.16: Erro na Densidade da rede 10x10  
*O erro associado a uma medida direta é muito pequeno, como vemos neste gráfico. Aqui usamos  $\bar{\mu} = 1.4$ .*

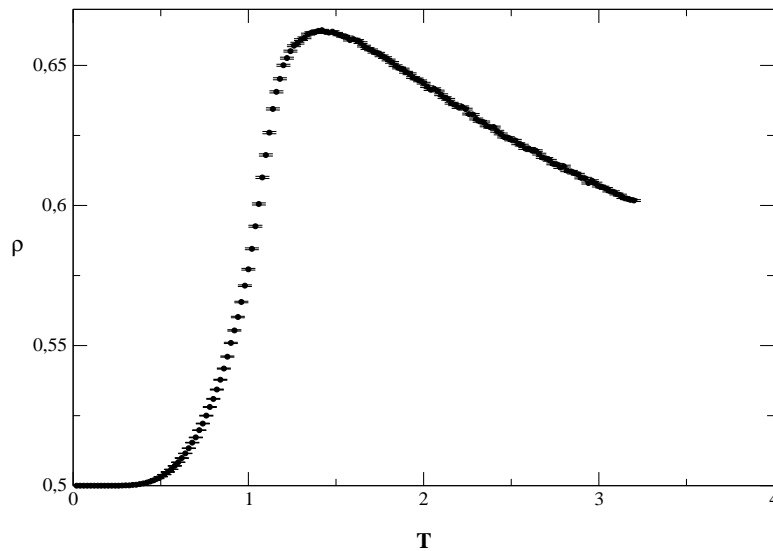


Figura 3.17: Erro na densidade da rede 20x20  
*Neste caso usamos  $\bar{\mu} = 1.4$ .*

### 3.4 Transição de Fase

Como foi mencionado durante a seção anterior, as simulações ao redor da temperatura crítica são muito delicadas pois o sistema se encontra fortemente correlacionado. Por isso

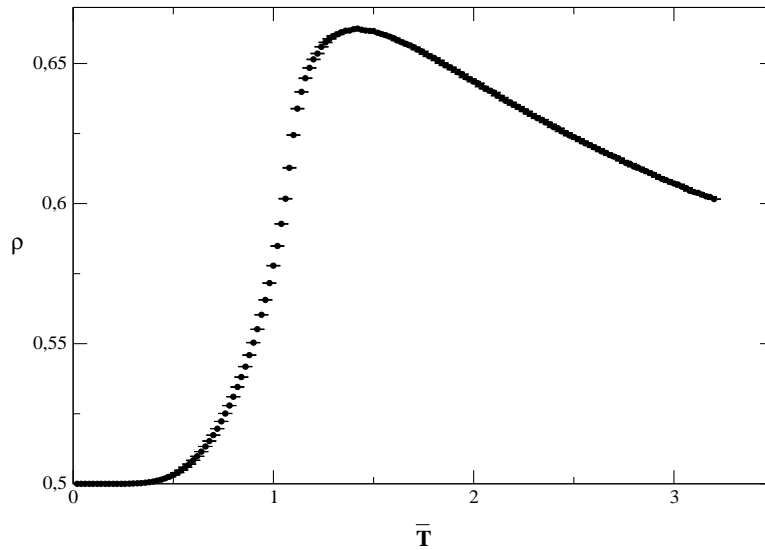


Figura 3.18: Energia da rede 20x20

*O erro diminui com o aumento da rede porque o efeito das flutuações críticas sobre as redes menores tende a aumentar. Neste caso usamos  $\bar{\mu} = 1.4$ .*

devemos ter o cuidado de descorrelacionar o sistema baseado na região crítica. Nesta região o sistema ocupa e desocupa seus sítios em blocos, implicando num aumento na flutuação das medidas e portanto o erro também aumenta. Esse efeito aparece claramente no cálculo do calor específico pois, como podemos ver na equação Eq.(3.30), medimos justamente as flutuações da energia. Para contornarmos este problema e manter o erro estimado num padrão aceitável, aumentamos o número de estados escolhidos ( $M$ ) nessa região para que tenhamos uma média melhor das grandezas. Isto implica, é claro, no aumento do tempo de simulação, já que a torna muito mais lenta. O equilíbrio do sistema também é afetado nesta faixa, pois demora mais para equilibrar. Desse modo devemos cuidar para que o tempo de equilibração garanta que o sistema se mantenha equilibrado inclusive na região de temperatura crítica para que se façam as medidas.

Identificamos a região crítica através de simulação a  $\bar{\mu}$  constante variando a temperatura. Na região de criticalidade podemos observar características importantes do sistema através das grandezas medidas pela sua flutuação. As figuras (3.19), (3.20) e (3.21) mostram o calor específico a  $\bar{\mu} = 1.2$  constante em função da temperatura, para as redes

10x10, 20x20 e 50x50 respectivamente. Observamos um pico em todas elas para uma determinada temperatura.

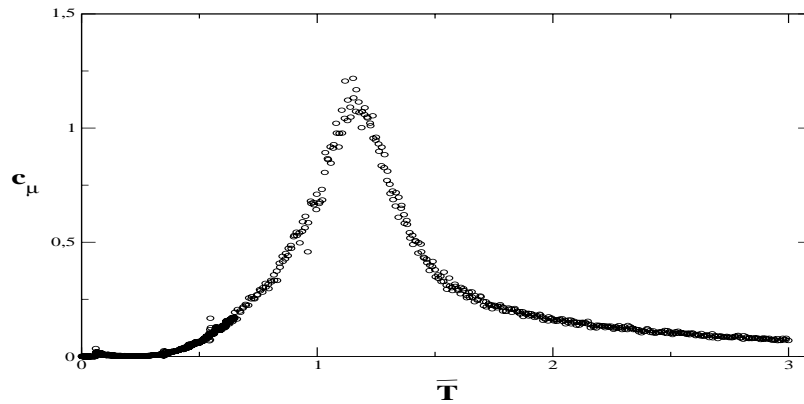


Figura 3.19: Calor específico da rede 10x10.  
*O potencial químico usado foi  $\bar{\mu} = 1.2$ . O calor específico diverge em  $\bar{T} = 1.19$ , caracterizando uma transição de fase.*

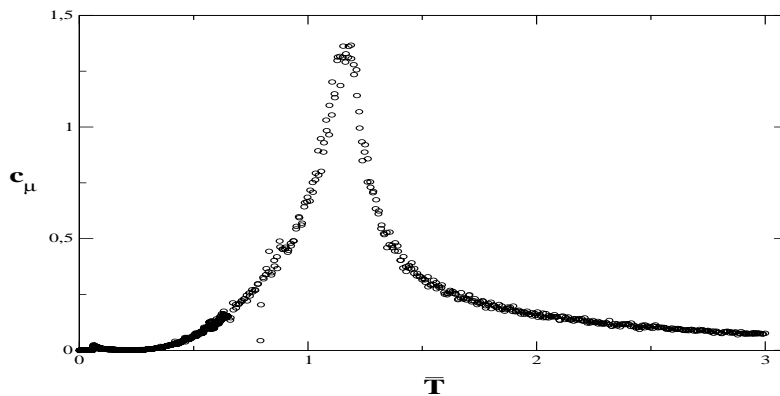


Figura 3.20: Calor específico da rede 20x20.  
*Usando  $\bar{\mu} = 1.2$ , temos a temperatura de transição  $\bar{T} = 1.18$ .*

Os picos representam uma forte flutuação na energia e logo uma transição de fase, com as temperaturas críticas para  $\bar{\mu} = 1.2$  sendo  $\bar{T}_c = 1.19$  para a rede 10x10,  $\bar{T}_c = 1.18$  para a rede 20x20 e  $\bar{T}_c = 1.15$  para a rede 50x50. Como o calor específico é dado por uma segunda derivada da energia, dizemos que esta é uma transição de segunda ordem.

Usamos nestas simulações  $M=20000$  ao redor da transição e  $M=5000$  para as outras temperaturas. Para equilibrar o sistema usamos 1500 passos de MC e o intervalo de

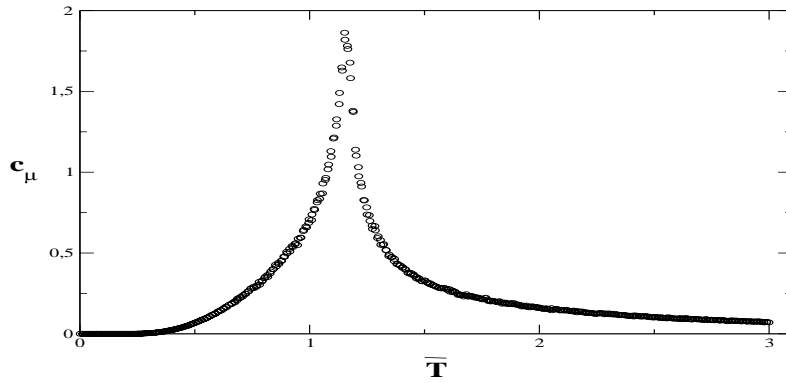


Figura 3.21: Calor específico da rede 50x50.  
*O pico no calor específico que caracteriza a transição, aqui ocorre em  $\bar{T} = 1.15$ . O potencial usado foi  $\bar{\mu} = 1.2$*

temperatura foi  $\Delta\bar{T} = 10^{-2}$ . Estes dados valem para os três tamanhos de rede que estamos trabalhando.

Para identificarmos entre quais fases ocorreu a transição, devemos observar os gráficos das sub-redes que estão ilustrados nas figuras (3.22) - (3.25). Neste caso analisamos a rede 20x20 com um potencial  $\bar{\mu} = 1.2$ .

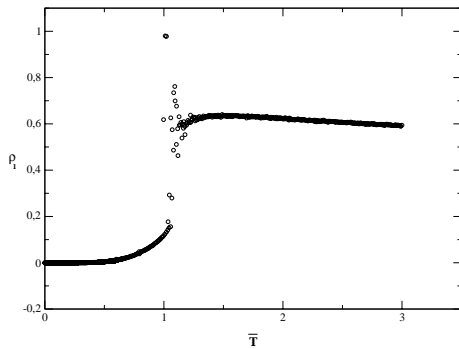


Figura 3.22: Densidade sub-rede 1

*A densidade da sub-rede 1 vai a zero depois da transição em  $\bar{T} = 1.18$*

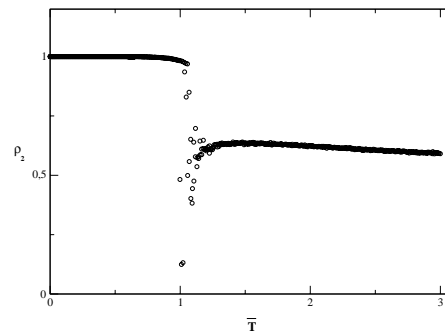


Figura 3.23: Densidade da sub-rede 2

*A densidade da sub-rede 2 passa para 1 depois de ocorrer a transição de fase em  $\bar{T} = 1.18$*

Para temperaturas maiores que  $\bar{T} = 1.18$  temos  $\rho_1 \approx \rho_2 \approx \rho_3 \approx \rho_4 \approx 0.5$  o que caracteriza a fase fluida. Na região de  $0 < T < 1.05$  temos, aproximadamente,

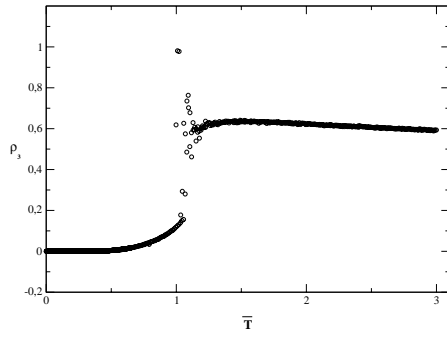


Figura 3.24: Densidade sub-rede 3

*A densidade da sub-rede 3 vai a zero depois de ocorrer a transição de fase em  $\bar{T} = 1.18$*

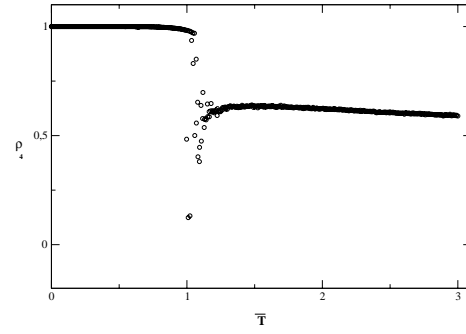


Figura 3.25: Densidade sub-rede 4.

*A densidade da sub-rede 4 passa para 1 depois de ocorrer a transição de fase em  $\bar{T} = 1.18$*

$\rho_1 = \rho_3 = 0$  e  $\rho_2 = \rho_4 = 1$  caracterizando a fase líquido diluído uniforme. Logo a transição foi da fase fluido para a fase líquido diluído uniforme, com a temperatura crítica  $\bar{T}_c = 1.18$  e o potencial químico  $\bar{\mu} = 1.2$ .

No caso das figuras (3.26)-(3.29) analisamos a rede 20x20 com um potencial químico  $\bar{\mu} = -1.4$ . Para temperaturas maiores que  $\bar{T} = 1.10$  temos novamente a fase fluida. Para  $0 < \bar{T} < 1.03$  aproximadamente, temos  $\rho_1 = \rho_3 = 0$  e  $\rho_2 = \rho_4 = 1$  que caracteriza, como vimos anteriormente, a fase líquido diluído uniforme. Portanto a transição fluido→líquido diluído uniforme ocorre também para valores de potencial químico negativos, até um limiar  $\bar{\mu} = -2$ .

Analisamos os gráficos do calor específico para vários valores de  $\bar{\mu}$ , para as três redes em estudo e identificamos que a transição é de segunda ordem. Alguns destes gráficos estão ilustrados nas figuras (3.30), (3.31) e (3.32), para a rede 20x20. O conjunto dos pontos críticos para diferentes valores de  $\bar{\mu}$  forma uma linha crítica similar à observada em campo médio (ver figura 2.22). Repetimos o procedimento anterior para diversos valores de  $\bar{\mu}$  fixos, entre  $2 > \bar{\mu} > -2$ . Em todos observamos aumento em  $c_\mu$  para valores de  $1.36 > \bar{T}_c > 0.465$  para a rede 10x10,  $1.34 > \bar{T}_c > 0.54$  para a rede 20x20 e  $1.38 > \bar{T}_c > 0.627$  para a rede 50x50.

Investigamos a região aonde, segundo resultados de campo médio, deve ocorrer

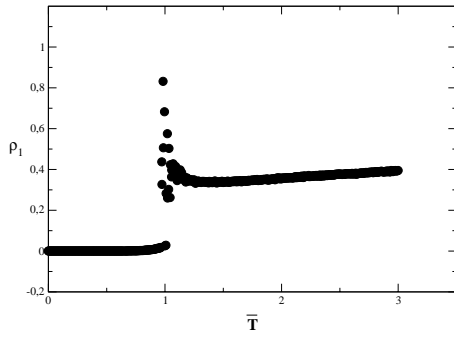


Figura 3.26: Densidade sub-rede 1

*A densidade da sub-rede 1 vai a zero depois da transição em  $\bar{T} = 1.10$ , para  $\bar{\mu} = -1.4$ .*

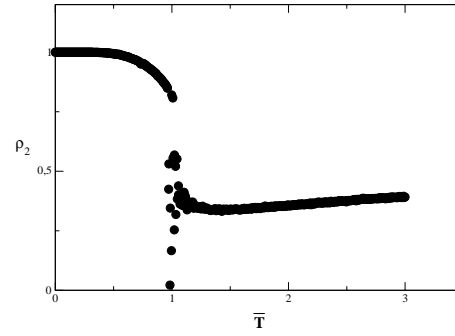


Figura 3.27: Densidade sub-rede 2

*A densidade da sub-rede 2 passa para 1 depois de ocorrer a transição de fase em  $\bar{T} = 1.10$ , para  $\bar{\mu} = -1.4$ .*

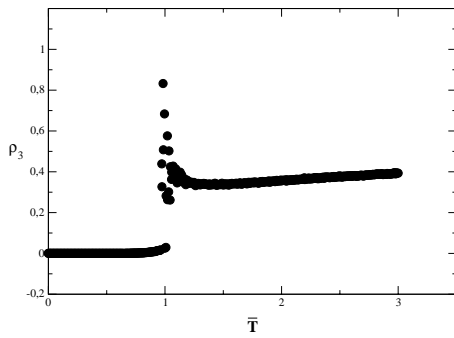


Figura 3.28: Densidade sub-rede 3

*A densidade da sub-rede 3 vai a zero depois de ocorrer a transição de fase em  $\bar{T} = 1.10$ , para  $\bar{\mu} = -1.4$ .*

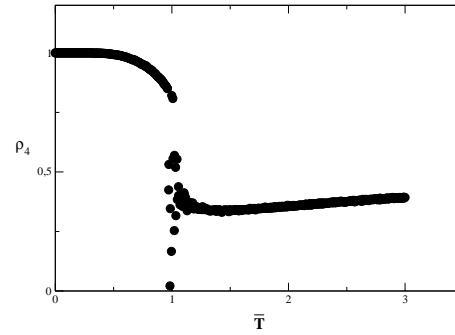


Figura 3.29: Densidade sub-rede 4.

*A densidade da sub-rede 4 passa para 1 depois de ocorrer a transição de fase em  $\bar{T} = 1.10$ , para  $\bar{\mu} = -1.4$ .*

uma transição de primeira ordem, conforme o ilustrado na figura (2.25). Para observar na simulação transição de 1ª ordem realizamos simulações a  $\bar{T}$  fixo e  $\bar{\mu}$  variável. Fizemos isso para as redes 10x10 20x20 e 50x50 com intervalos de  $\Delta\bar{\mu} = 10^{-4}$ . Os gráficos das densidades vs.  $\mu$  para as redes 10x10, 20x20 e 50x50, estão expostos nas figuras (3.33), (3.34) e (3.35). Partimos de  $\bar{\mu} = -3$  aonde o sistema está na fase de gás,  $\rho = 0$ , e elevamos o potencial químico. Observamos que para  $\bar{\mu} \cong \bar{\mu}_c$  ocorre uma transição de

primeira ordem para a fase de líquido diluído uniforme. Aumentando ainda mais o valor de  $\bar{\mu}$ , observamos em  $\bar{\mu} \cong 2$  (ver figuras 3.36, 3.37, 3.38) que ocorre uma nova transição de fase. Esta transição é entre a fase de líquido diluído uniforme e líquido denso.

Repetindo o procedimento para várias temperaturas, observamos que as transições de 1<sup>a</sup> ordem gás/ líquido diluído uniforme e líquido diluído uniforme/ líquido denso existem para  $0.5 > T > 0$ , aproximadamente.

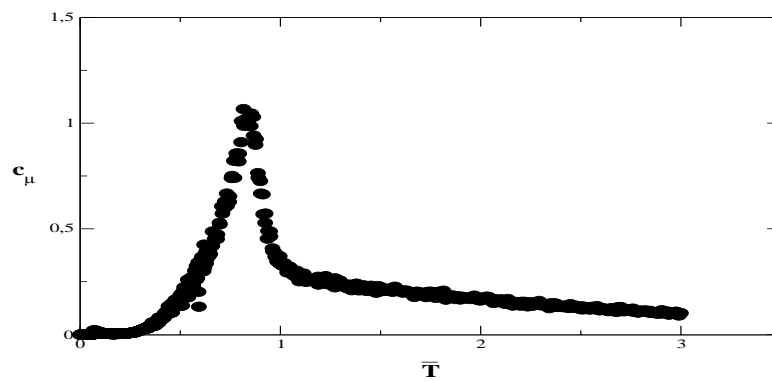


Figura 3.30: Calor específico da rede 20x20.  
 Para  $\bar{\mu} = 1.8$  verificamos a descontinuidade no calor específico caracterizando uma transição de segunda ordem.

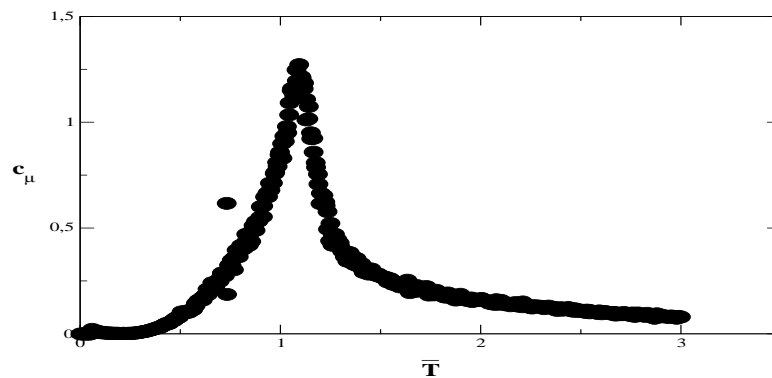


Figura 3.31: Calor específico da rede 20x20.  
 Para  $\bar{\mu} = 1.4$  verificamos a descontinuidade no calor específico caracterizando uma transição de segunda ordem.

Como o sistema se comporta quando não há transição de fase? Para responder analisamos o sistema para  $\bar{\mu} > 2$  e  $\bar{\mu} < -2$ . Nestes casos, ilustrados nas figuras (3.39),

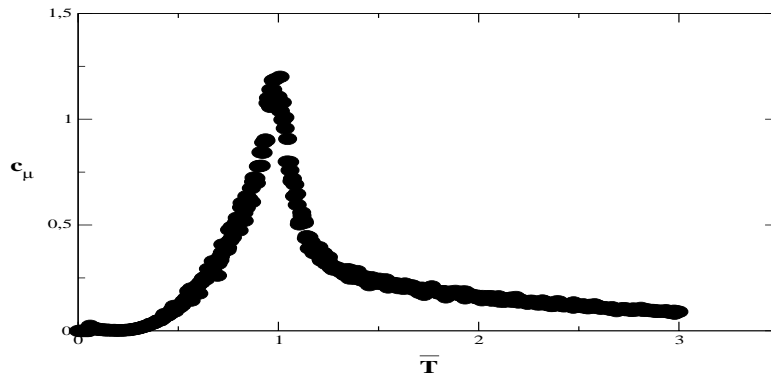


Figura 3.32: Calor específico da rede 20x20.  
 Para  $\bar{\mu} = 1.6$  verificamos a descontinuidade no calor específico caracterizando uma transição de segunda ordem.

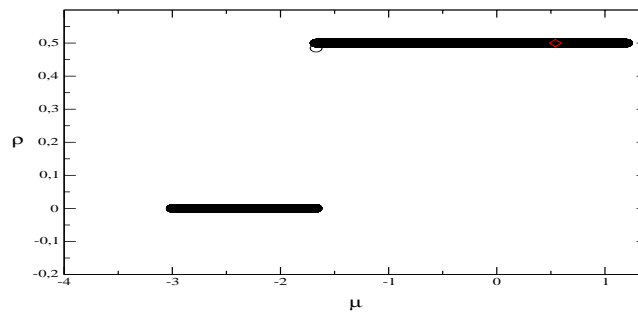


Figura 3.33: Densidade da rede 10x10.  
 A variação brusca na densidade caracteriza uma transição de primeira ordem, neste caso em  $\bar{\mu} = -2$ .

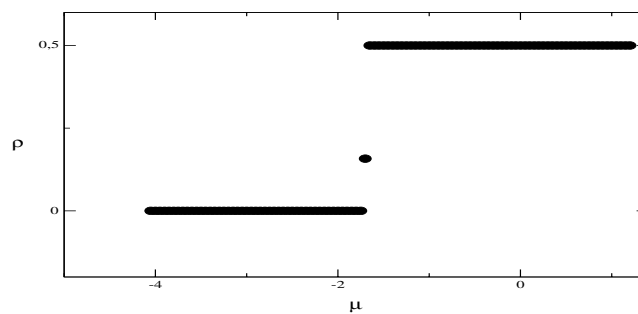


Figura 3.34: Densidade da rede 20x20.  
 A variação brusca na densidade caracteriza uma transição de primeira ordem, neste caso em  $\bar{\mu} = -2$ .



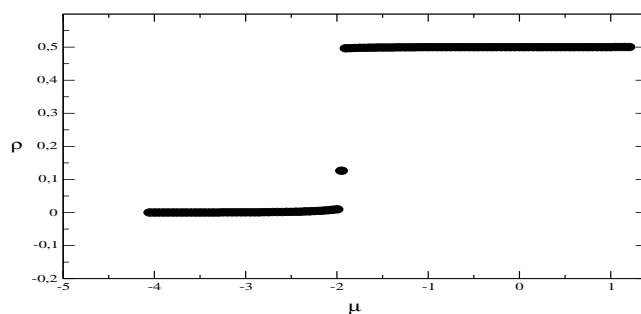


Figura 3.35: Densidade da rede 50x50.  
 A variação brusca na densidade caracteriza uma transição de primeira ordem, neste caso em  $\bar{\mu} = -2$ .

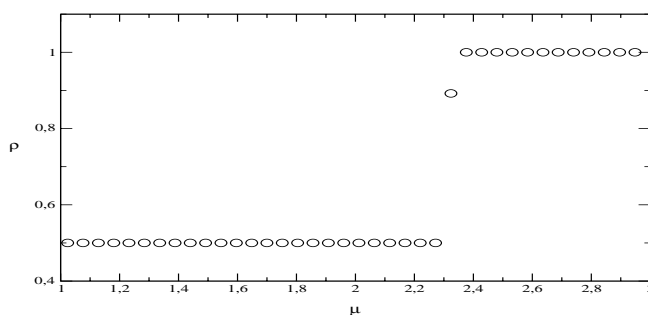


Figura 3.36: Densidade da rede 10x10.  
 Para um temperatura fixa,  $\bar{T} = 0.2$ , vemos um salto na densidade total do sistema, caracterizando uma transição de primeira ordem.

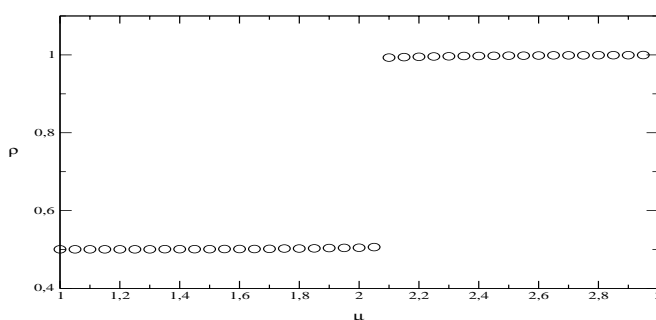


Figura 3.37: Densidade da rede 20x20.  
 Para um temperatura fixa,  $\bar{T} = 0.2$ , vemos um salto na densidade total do sistema, caracterizando uma transição de primeira ordem.

(3.40) e (3.41) que mostram as densidades de toda a rede para 10x10, 20x20 e 50x50 para um potencial químico  $\bar{\mu} = 2.4$ , e na figura (3.42) para  $\bar{\mu} = -2.4$  não existe nelas

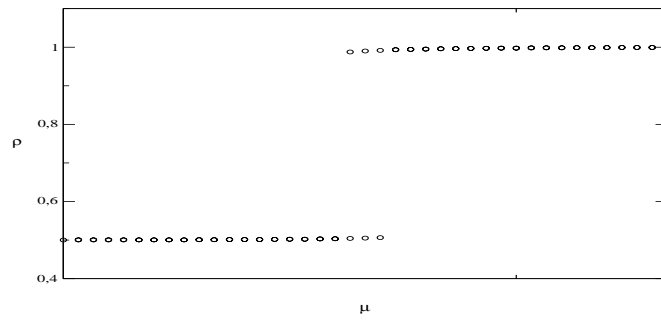


Figura 3.38: Densidade da rede 50x50.  
*A variação brusca na densidade caracteriza uma transição de primeira ordem.*

variações bruscas, sendo assim temos uma passagem suave entre as fases fluido e líquido denso ou fluido e gás sem fronteiras de transição.

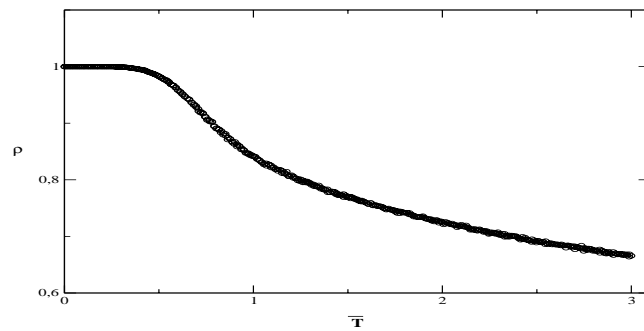


Figura 3.39: Densidade da rede 10x10.  
*Aqui vemos uma passagem suave na densidade da fase fluido para a fase líquido diluído uniforme com potencial químico  $\bar{\mu} = 2.4$ .*

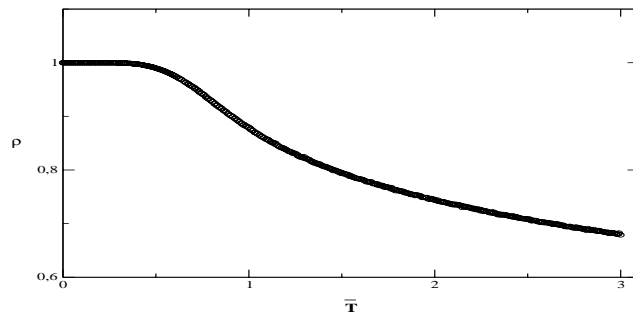


Figura 3.40: Densidade da rede 20x20.  
*Aqui vemos uma passagem suave na densidade da fase fluido para a fase líquido diluído uniforme com potencial químico  $\bar{\mu} = 2.4$ .*

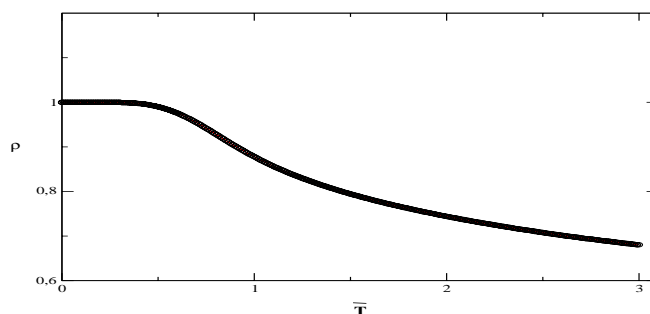


Figura 3.41: Densidade da rede 50x50.  
 Aqui vemos uma passagem suave na densidade da fase fluido para a fase líquido diluído uniforme com potencial químico  $\bar{\mu} = 2.4$ .

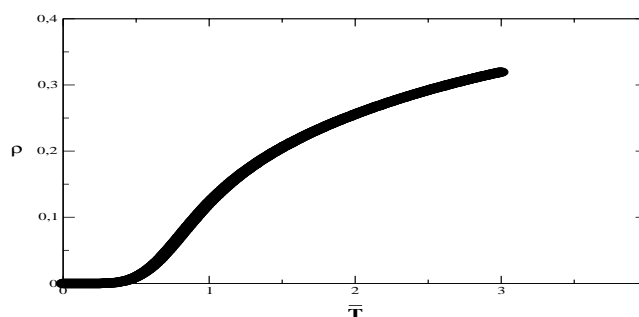


Figura 3.42: Densidade da rede 50x50.  
 Aqui vemos uma passagem suave na densidade da fase fluido para a fase gás com potencial químico  $\bar{\mu} = -2.4$ .

### 3.5 Diagrama de Fases

Nesta seção reuniremos os dados obtidos na observação das figuras da seção anterior para produzir o diagrama de fases do gás de rede ( $\mu \times T$ ) para as redes  $10 \times 10$ ,  $20 \times 20$  e  $50 \times 50$ . Antes disso falaremos de um dado novo aparecido durante as simulações de MC.

Em primeiro lugar, observamos um comportamento anômalo na densidade. Observando a figura (3.43), onde mostramos a variação da densidade com a temperatura para  $\bar{\mu} = 1.4$ , notamos que a medida que diminuimos a temperatura a densidade aumenta como se espera. Porém em um certo ponto ocorre um máximo e a densidade começa a diminuir antes que a transição de fase crítica ocorra. Isto não era esperado, pois diminuindo a temperatura diminuimos também a entropia do sistema, fazendo com que o potencial

químico sempre introduza moléculas no sistema. A figura (3.44) ilustra este fenômeno para um potencial negativo. A anomalia aparece, porém, como um mínimo na densidade. Investigando vários gráficos da densidade das redes 10x10 20x20 e 50x50 para valores de potencial químico diferentes, determinamos os pontos onde acontecem as anomalias e graficamos o resultado na figura (3.45).

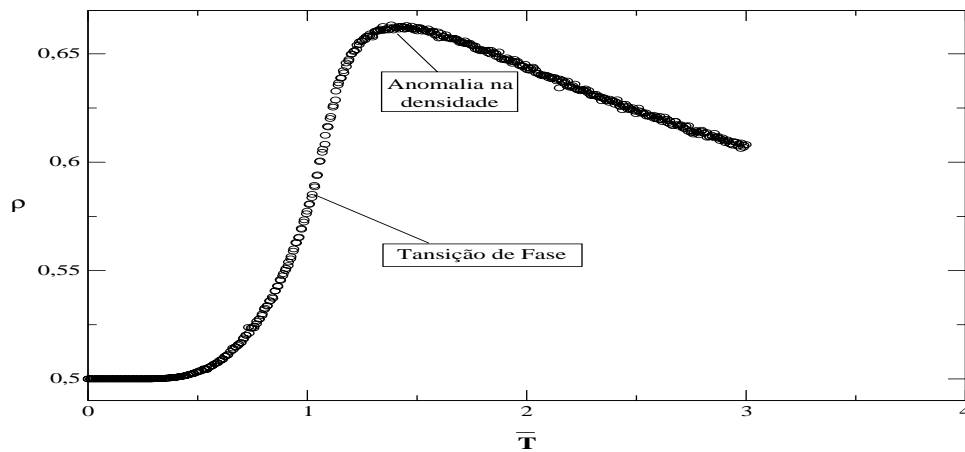


Figura 3.43: Máximo na densidade da rede 20x20. Vemos no gráfico da densidade pela temperatura que em  $\bar{T} = 1.38$  temos um máximo na densidade. Usamos a rede 20x20 e  $\bar{\mu} = 1.4$  para fazer a ilustração.

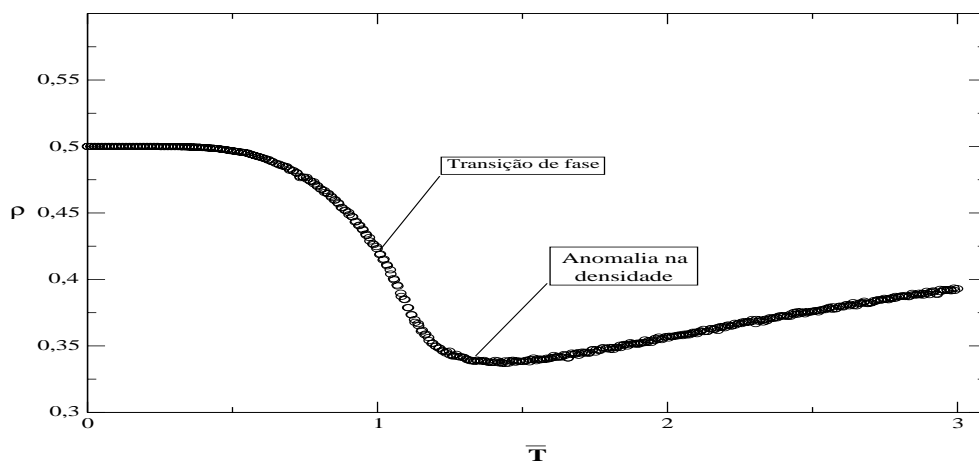


Figura 3.44: Mínimo na densidade da rede 20x20. Para um potencial químico  $\bar{\mu} = -1.4$ , temos um mínimo na densidade em  $\bar{T} = 1.38$ .

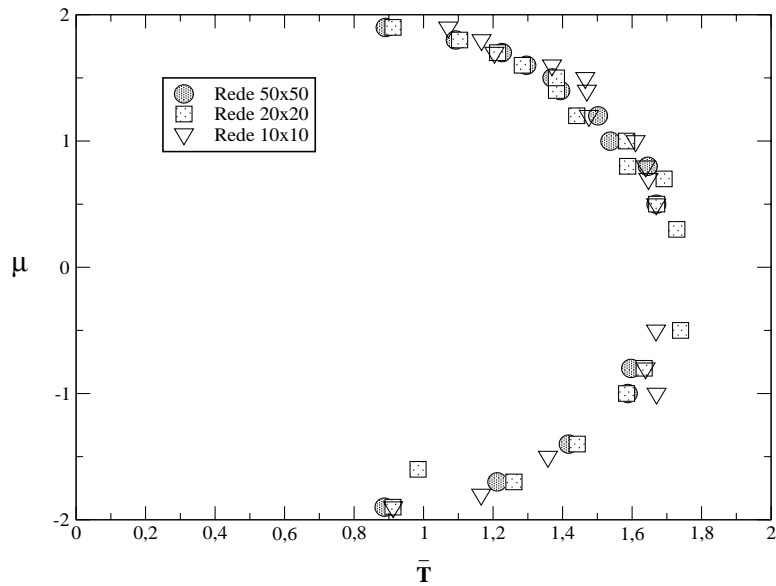


Figura 3.45: Pontos de anomalia na densidade.

*Aqui temos vários pontos de máximo e mínimo na densidade para as redes 10x10, 20x20 e 50x50, caracterizando a anomalia.*

Juntamos os vários pontos críticos e linhas de primeira ordem observados através dos passos da seção (3.4) para valores de potencial químico diferentes com os pontos de anomalia da densidade e montamos os diagramas de fases das redes 10x10, 20x20 e 50x50 nas figuras (3.46), (3.47), (3.48) respectivamente. O erro associado aos pontos do diagrama vem da variação de temperatura adotada, pois pode-se perder a posição do pico do calor específico na passagem de  $T$  para  $T + \Delta\bar{T}$ . Assim, o erro estimado é  $\Delta\bar{T} = 10^{-2}$  para as redes 10x10, 20x20 e 50x50. Isto é, a variação de temperatura usada na região crítica para essas redes. Nestes casos, o próprio tamanho dos pontos na representação nos servem como barras de erro, já que ultrapassam o tamanho destas. A linha de primeira ordem encontra a linha crítica em um ponto tricrítico [39].

Os pontos tricríticos variam seu valor de acordo com o tamanho da rede, ou seja, ( $\bar{T} = 0.4649$ ) para a rede 10x10, ( $\bar{T} = 0.5237$ ) para a rede 20x20 e ( $\bar{T} = 0.6267$ ) para a rede 50x50. Como podemos nos assegurar de que a transição observada para  $0.465 < \bar{T} < 1.36$  para a rede 10x10,  $0.54 < \bar{T} < 1.34$  para rede 20x20 e  $0.627 < \bar{T} < 1.328$  para a rede 50x50, é realmente crítica? Em sendo crítica, como podemos calcular o valor

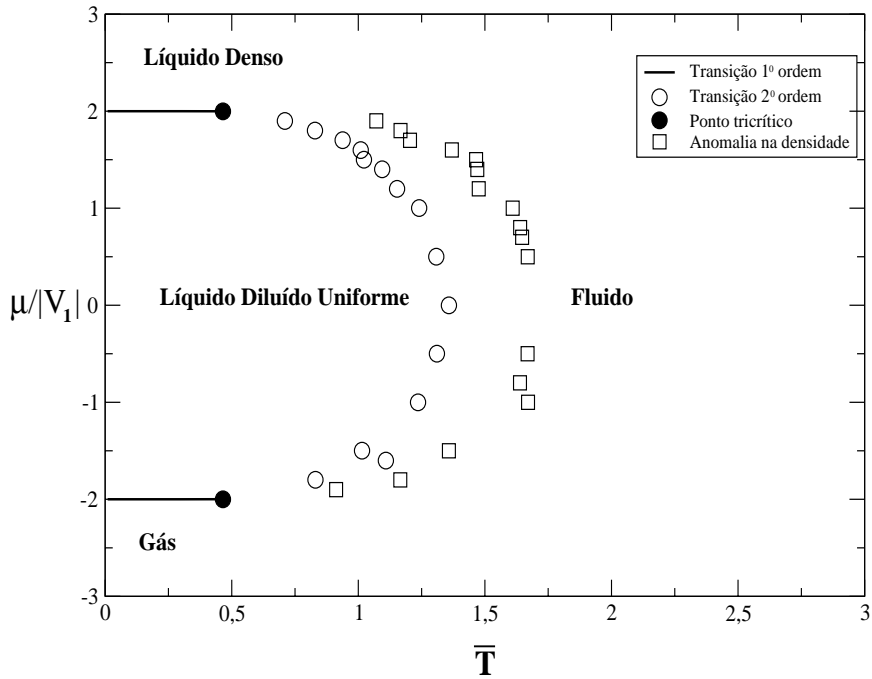


Figura 3.46: Diagrama de fase da rede 10x10.

da temperatura crítica?

Realizamos simulações para diferentes tamanhos de rede para que pudéssemos incorporar os efeitos de tamanho finito. A teoria de “finite size scaling”, prevê como os máximos nas diferentes grandezas (p. ex., compressibilidade, calor específico, etc.) se tornam singularidades quando nos aproximamos do limite termodinâmico. Assim, usando os dados obtidos para diferentes tamanhos de rede e realizando uma extrapolação, obtemos o valor de  $T_c$  predito pela simulação no limite termodinâmico.

De acordo com esta teoria temos que [35]:

$$\bar{T}_0 = T_c (1 + x_0 L^{-1/\nu}), \quad (3.34)$$

onde  $\bar{T}_0$  é a temperatura obtida na simulação,  $T_c$  a temperatura crítica do sistema infinito e  $x_0$  um parâmetro.

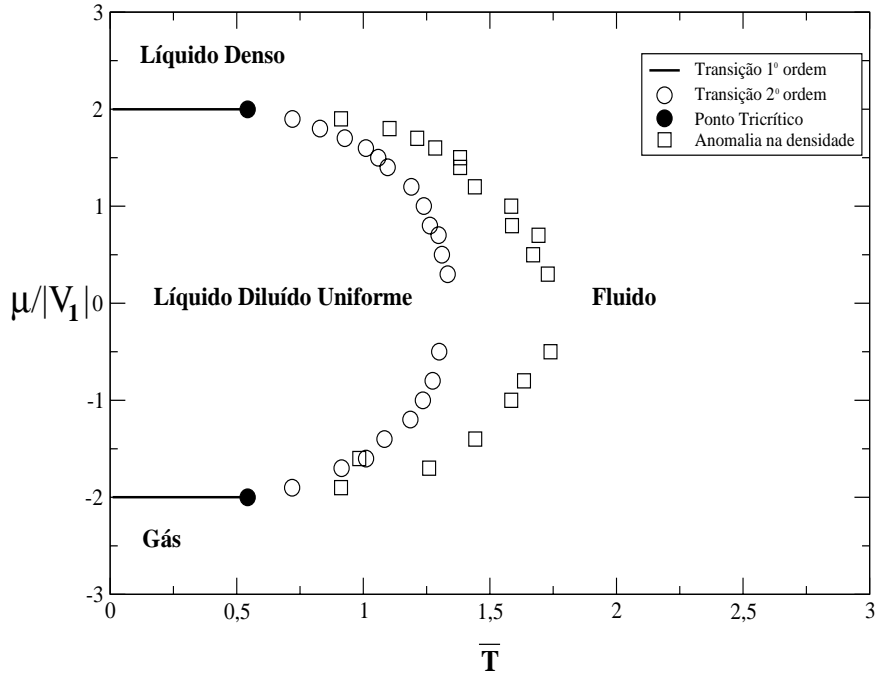


Figura 3.47: Diagrama de fases da rede 20x20.

Para o sistema de gás de rede bidimensional  $\nu = 2$  e portanto temos:

$$\bar{T}_0 = T_c (1 + x_0 L^{-1/2}). \quad (3.35)$$

Fazendo um gráfico de  $\bar{T}_0$  vs.  $L^{-1/2}$ , obtemos no limite de  $L^{-1/2} \rightarrow 0$  o valor de  $T_c$  termodinâmico. A figura (3.49) mostra as temperaturas críticas ( $\bar{T}_0$ ), para as redes 10x10, 20x20, 30x30 e 50x50 para um potencial químico  $\bar{\mu} = 1.7$  e com um erro, associado à variação de temperatura, de  $\Delta T = 10^{-4}$ . A temperatura crítica extrapolada para este caso é:

$$\frac{T_c}{|V_1|} = 0.9216.$$

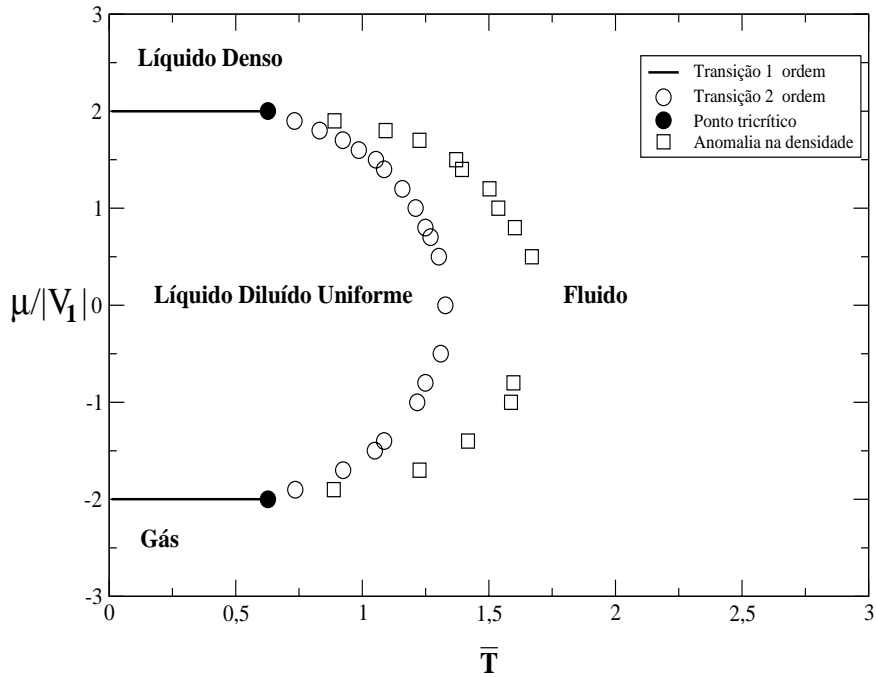


Figura 3.48: Diagrama de fase da rede 50x50.

### 3.6 Resumo

As simulações numéricas são usadas para resolver problemas que possuem a solução analítica muito complexa e trabalhosa, ou impossível de ser obtida. No nosso caso, temos um sistema com muitas partículas e isso implica numa infinidade de estados possíveis para o sistema, inviabilizando a solução exata do problema. Para resolver isso, usamos um método de simulação numérica chamado de Monte Carlo, onde aplicamos o algoritmo de Metropolis. Esta simulação, apesar de não realizar aproximações no hamiltoniano do sistema (3.28), não é exata. A simulação faz uma aproximação melhor que a de Campo Médio, uma vez que não resolve a soma sobre todos os estados do sistema da função de grand partição, mas faz a soma sobre os estados mais relevantes.

Com as simulações investigamos as fases do sistema para cada par de valores  $(\bar{T}, \bar{\mu})$  do potencial químico e da temperatura. A partir daí construímos o diagrama de fases do modelo para três tamanhos diferentes de rede: 10x10, 20x20 e 50x50, onde encontramos



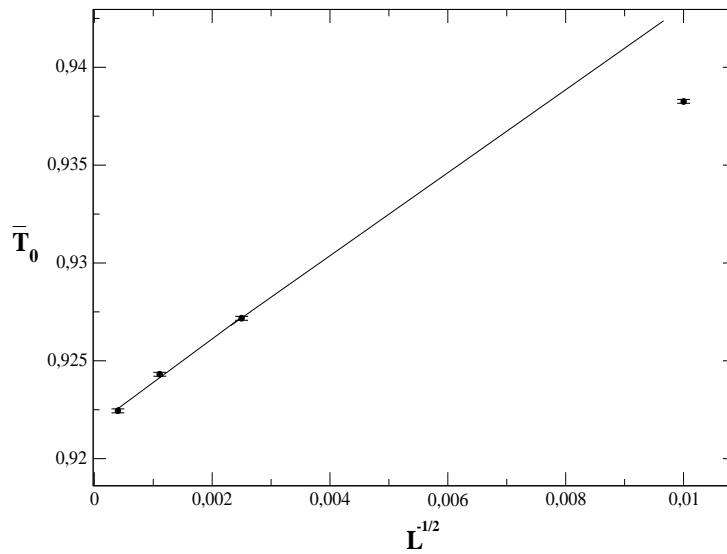


Figura 3.49: Extrapolação para tamanho de rede infinito.

*A extrapolação do sistema com potencial químico fixo  $\bar{\mu} = 1.7$*

um novo resultado em relação ao capítulo anterior. O sistema apresenta anomalia na densidade. Além disso, as linhas de 2<sup>a</sup> ordem ficaram deslocadas com relação ao diagrama encontrado no capítulo de campo médio. As linhas de 1<sup>a</sup> ordem permaneceram em  $\mu = 2$  e  $\mu = -2$ , mas o ponto tricrítico, que une as duas linhas, de 1<sup>a</sup> e 2<sup>a</sup> ordem, também teve sua posição modificada.

# Capítulo 4

## Conclusões

Nesta dissertação estudamos um modelo simples de gás de rede bidimensional com interações competitivas com a finalidade de descobrir se um potencial de duas escalas apresenta anomalia na densidade e se está associada à presença de criticalidade. No capítulo 2 mostramos, via análise de campo médio, que a possibilidade da presença de dupla criticalidade está associada à existência de dupla instabilidade em  $K_T$  e que isto só ocorre se o potencial tiver um caroço atenuado e, conseqüentemente duas escalas de interação.

Com o objetivo de testar esta hipótese, baseada em uma análise de campo médio, estudamos um modelo extremamente simples, mas que apresenta duas escalas. Analisamos o modelo de gás de rede bidimensional com interações repulsivas de 1<sup>as</sup> vizinhos e atrativas de 2<sup>as</sup> vizinhos. Este modelo simples apresenta um potencial ilustrado na figura (2.6) e pode ser representado pelo hamiltoniano a seguir:

$$\mathcal{H} = - V_1 \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j - V_2 \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j - \mu \sum_i \sigma_i. \quad (4.1)$$

A Eq.(4.1) possui um termo linear no potencial químico,  $\mu$ , que permite controlar a variação no número de partículas. Os dois primeiros termos são a energia interna do sistema e representam o potencial de duas escalas competitivas mostrado na figura (2.6). Escolhemos  $V_1 < 0$  e  $V_2 > 0$  como forma de representar uma escala com energia mais baixa que a outra.

A rede foi dividida em quatro sub-redes entrelaçadas que interagem entre si, sendo que cada sítio da sub-rede  $\alpha$  recebe um número  $\alpha$ , e assim por diante (vide fig. 2.19).

Inicialmente encontramos a forma do diagrama de fases via campo médio. Para o problema apresentar solução analítica, usamos uma aproximação de campo médio, onde substituímos a equação (4.1) pela eq. (2.65), que é

$$\mathcal{H}^{TCM} = - \sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{i \in \alpha} \left( \sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} + \mu_{\alpha} \right) \sigma_i - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{\nu} \frac{N}{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} \rho_{\alpha}, \quad (4.2)$$

onde  $\rho_{\alpha} = \langle \sigma_i \rangle$  é a densidade média de ocupação de uma dada sub-rede  $\alpha$  e com o segundo termo de (4.2) sendo a correção de recontagem. Com a eq. (4.2), determinamos o grande potencial por sítio do sistema,  $\phi$ , equação (2.75), e as quatro equações das densidades de cada uma das sub-redes, as equações (2.84).

Tendo em mãos o conjunto de equações (2.84), montamos o diagrama de fases do nosso gás de rede na aproximação de campo médio da seguinte forma. Primeiro, fixamos os valores, por simplicidade,  $V_1 = -1$  e  $V_2 = 1$ . Depois, resolvemos as eqs. (2.84) para vários valores diferentes de temperatura e potencial químico, o que nos deu um conjunto solução  $(\rho_1, \rho_2, \rho_3, \rho_4)$  para cada par  $(T, \mu)$ . Por fim, reconhecemos a que fase pertence o conjunto solução  $(\rho_1, \rho_2, \rho_3, \rho_4)$  através da descrição feita na seção (2.3).

Encontramos um diagrama de fases  $\mu$  vs.  $T$  de campo médio com a presença de três fases: gás, líquido denso e líquido diluído uniforme. Para altas temperaturas o sistema se encontra em uma fase de fluido desordenado. Baixando-se  $T$  para um potencial químico fixo  $\mu/|V_1| < -2$  o sistema passa continuamente de fluido desordenado a gás; para  $\mu/|V_1| > 2$  passa continuamente de fluido desordenado a líquido denso. No intervalo  $-2 < \mu/|V_1| < 2$  o sistema sofre uma transição de 2<sup>a</sup> ordem que dá origem a uma linha crítica e a dois pontos tricríticos, como ilustrado na figura (2.25). Neste diagrama, para  $k_B T/|V_1| < 0.924$ , surge a coexistência entre duas fases líquidas.

Com o objetivo de detectar em que grau a razão entre as duas escalas do potencial influencia o diagrama de fases, estudamos o caso em que  $V_2/V_1 = -0.5$  e vimos que, qualitativamente, o diagrama não muda, alterando apenas a região de abrangência da fase

líquido diluído uniforme, como mostrado na figura (2.26).

Com a aproximação de campo médio não encontramos nenhum efeito anômalo na densidade. Tudo o que conseguimos aferir é que a presença de duas escalas competindo dá origem a duas fases líquidas.

Para um estudo mais preciso do nosso problema, usamos um método de simulação numérica chamado de Monte Carlo, onde aplicamos o algoritmo de Metropolis.

Com as simulações investigamos as fases do sistema para diferentes valores do potencial químico e da temperatura e, a partir daí, construímos o diagrama de fases da rede para três tamanhos diferentes: 10x10, 20x20 e 50x50. O diagrama de fases obtido via MC apresentou a mesma estrutura do observado via CM. No entanto, as simulações mostram anomalia na densidade próxima à transição líquido-líquido conforme o ilustrado na figura (3.46). Cabe ressaltar que esta anomalia difere da apresentada pela água uma vez que aqui fizemos  $\mu$  constante, enquanto que a anomalia da densidade na água ocorre à pressão constante. Outro resultado da simulação é que as linhas de 2<sup>a</sup> ordem ficaram deslocadas com relação ao diagrama encontrado através de campo médio. As linhas de 1<sup>a</sup> ordem permaneceram em  $\mu = 2$  e  $\mu = -2$ , mas os pontos tricríticos, que unem as duas linhas, de 1<sup>a</sup> e 2<sup>a</sup> ordem, também tiveram suas posições modificadas com relação à aproximação de campo médio, como pode ser visto comparando-se as figuras (2.25) e (3.46)-(3.48)<sup>1</sup>

Apesar da água ter sido a grande motivadora do nosso trabalho, nosso modelo não sugere o gás de rede com interações competitivas como o modelo para ela, já que possui características que não encontramos nessa substância tais como linhas críticas e pontos tricríticos e, ainda, limitações simplificadoras, como bidimensionalidade e isotropia. Nosso intuito foi entender as origens das anomalias para podermos analisar, além da água, o comportamento de uma série de líquidos, tais como S, Se, Te, Cs, Si, Ge, I, C, P,  $SiO_2$  e  $BeF_2$  que, em maior ou menor grau, apresentam anomalias.

---

<sup>1</sup>BALLADARES, A. L.; BARBOSA, M. C.. Density anomaly in two scale potential. (em preparação).

# Apêndice A

## Crescimento do virial acima da Temperatura de Boyle

Neste apêndice iremos mostrar que, para um potencial do tipo Lennard-Jones (uma única escala), o virial é uma função monotonicamente crescente da densidade. Começamos com a expansão virial para a densidade dada por:

$$P = \rho k_B T (1 + B\rho + C\rho^2 + \dots) = k_B T \rho + k_B T \rho (B\rho + C\rho^2 + \dots), \quad (\text{A.1})$$

aonde  $k_B$  é o fator de Boltzmann e B e C são coeficientes da expansão virial. Substituindo esta equação na Eq.(2.1) temos a seguinte expressão para o virial:

$$\Psi = 6k_B T (B\rho + C\rho^2 + \dots) \quad (\text{A.2})$$

logo, a derivada potencial em relação à densidade é dada por:

$$\frac{1}{6} \left( \frac{\partial \Psi}{\partial \rho} \right)_T = Bk_B T + 2k_B T C\rho + \dots \quad (\text{A.3})$$

que no limite de  $\rho \rightarrow 0$ , fica  $Bk_B T$ . Pela equação Eq.(A.3) vimos que, em  $\rho = 0$  (gás ideal), o sinal da interação de uma isoterma, no plano de  $\Psi - \rho$ , é o mesmo do

segundo coeficiente virial  $B$  no limite de baixa densidade. Portanto, abaixo da temperatura de Boyle a inclinação da isoterma diminui com a densidade e aumenta com ela para temperaturas mais altas. Como as isotermas possuem curvaturas positivas neste plano, para o potencial de Lennard-Jones (vide figuras 2.1, 2.2 e 2.3), acima da temperatura de Boyle o virial é uma função monotonicamente crescente da densidade.

# Apêndice B

## Probabilidade Condicionada - Regra de Bayes

A Regra de Bayes permite calcular a probabilidade de um evento A ocorrer, sendo que um outro evento B já tenha ocorrido, sendo as probabilidades de ocorrência desses dois eventos dependentes condicionalmente. A regra de Bayes diz que

$$P(A/B) = \frac{P(A \cap B)}{P(B)}. \quad (\text{B.1})$$

Assim reconhecemos que:

- Evento A  $\rightarrow$  “Encontrar o sistema no estado  $\alpha_i$ ”
- Evento B  $\rightarrow$  “Aceitar um estado  $\alpha_i$ ”
- Evento  $A \cap B \rightarrow$  “Encontrar o sistema no estado  $\alpha_i$  em meio aos estados aceitos.”
- Evento  $A/B \rightarrow$  “Encontrar o sistema no estado  $\alpha_i$  uma vez que ele foi aceito”

Podemos escrever:

$$P(A \cap B) = p_{\alpha_i} = \frac{e^{-\beta(E_{\alpha_i} - \mu N)}}{\sum_{\alpha_i} e^{-\beta(E_{\alpha_i} - \mu N)}}, \quad \alpha_i \in N$$

$$P(B) = \eta_{\alpha_i}$$

$$P(A/B) = \frac{\eta_{\alpha_i}^{-1} e^{-\beta(E_{\alpha_i} - \mu N)}}{\sum_{\alpha_i} e^{-\beta(E_{\alpha_i} - \mu N)}}$$

onde probabilidade  $P(A/B)$  não esta normalizada. Portanto,

$$\Gamma_{\alpha_i} = \frac{P(A/B)}{Q} = \frac{\zeta_{\alpha_i}^{-1} e^{-\beta(E_{\alpha_i} - \mu N)}}{Q \sum_{\alpha_i} e^{-\beta(E_{\alpha_i} - \mu N)}}, \quad (\text{B.2})$$

onde  $Q$  é a constante de normalização tal que

$$\sum_{\alpha_i} \Gamma_{\alpha_i} = \frac{\sum_{\alpha_i} \eta_{\alpha_i}^{-1} e^{-\beta(E_{\alpha_i} - \mu N)}}{Q \sum_{\alpha_i} e^{-\beta(E_{\alpha_i} - \mu N)}} = 1 \Rightarrow$$

$$Q = \frac{\sum_{\alpha_i} \eta_{\alpha_i}^{-1} e^{-\beta(E_{\alpha_i} - \mu N)}}{\sum_{\alpha_i} e^{-\beta(E_{\alpha_i} - \mu N)}}. \quad (\text{B.3})$$

Das equações B.2 e B.3 chegamos a

$$\Gamma_{\alpha_i} = \frac{\eta_{\alpha_i}^{-1} e^{-\beta(E_{\alpha_i} - \mu N)}}{\sum_{\alpha_i} \eta_{\alpha_i}^{-1} e^{-\beta(E_{\alpha_i} - \mu N)}}.$$



# Referências Bibliográficas

- [1] CHO, C. H.; SINGH, S.; ROBINSON, G. W. Liquid water and biological systems: the most important problem in science that hardly anyone wants to see solved, *Faraday Discussions*, London, v.103, p. 19-27, 1996.
- [2] CHAPLIN, M. *Water structure and behavior*. Disponível em: <<http://www.lsbu.ac.uk/water>>. Acesso em: 15 nov. 2003.
- [3] DEBENEDETTI, P. G. *Metastable liquids*. Princeton: Princeton University Press, 1996.
- [4] NETZ, P. A.; STARR, F. W.; STANLEY, H. E.; BARBOSA, M. C. Static and dynamic properties of stretched water. *J. Chem. Phys.*, Melville, v. 115, n. 1, p. 344-348, July 2001.
- [5] STANLEY, H. E.; BARBOSA, M. C.; MOSSA, S.; NETZ, P. A.; SCIORTINO, F.; STARR, F. W.; YAMANDA, M. Statistical physics and liquid water at negative pressures. *Physica A*, Amsterdam, v. 315, p. 281-289, Nov. 2002.
- [6] NETZ, P. A.; STARR, F. W.; BARBOSA, M. C.; STANLEY, H. E. Relation between structural and dynamical anomalies in supercooled water. *Physica A*, Amsterdam, v. 314, p. 470-476, Nov. 2002.
- [7] NETZ, P. A.; STARR, F. W.; BARBOSA, M. C.; STANLEY, H. E. Translational and rotational diffusion in stretched water. *J. Molec. Liquids*, Paris, v. 101, p. 159-168, Sept. 2002.

- [8] PRIELMEIER, F. X.; LANG, E. W.; SPEEDY, R. J.; LÚDEMANN, H. D. Diffusion in supercooled water to 300 MPa. *Phys. Rev. Lett*, Melville, v. 59, p. 1128, Sept. 1987.
- [9] POCKMAN, T. W.; SPERRY, J. S.; O'LEARY, J. W. Sustained and significant negative water pressure in xylem. *Nature*, London, v. 378, p. 715-716, Dec. 1995.
- [10] STANLEY, H. E.; TEIXEIRA, J. Interpretation of the unusual behavior of  $H_2O$  and  $D_2O$  at low temperature: tests of a percolation model. *J. Chem. Phys.*, Melville, v. 73, p. 3404-3422, Oct. 1980.
- [11] POOLE, P. H.; SCIORTINO, F.; ESSMANN, U.; STANLEY, H. E. Phase behavior of metastable water. *Nature*, London, v. 360, p. 324-328, Nov. 1992.
- [12] MISHIMA, O. Reversible first-order transition between two  $H_2O$  amorphs at 0.2GPa and 135K. *J. Chem. Phys.*, Melville, v. 100, p. 5910-5912, Apr. 1994
- [13] ROBERTS, C. J.; PANAGIOTOPOULOS, A. Z.; DEBENEDETTI, P. G. Liquid-liquid immiscibility in pure fluids: poliamorphism in simulations of a network-forming fluid. *Phys. Rev. Lett.*, Melville, v. 77, p. 4386-4389, Nov. 1996.
- [14] BELLISSENT-FUNNEL, M. C. Is there a liquid-liquid phase transition in supercooled water? *Europhys. Lett.*, Paris, v. 42, p. 161-166, Apr. 1998.
- [15] MISHIMA, O.; STANLEY, H.E. Decompression in ice IV and the liquid-liquid transition in water. *Nature*, London, v. 392, p. 164-168, Mar. 1998.
- [16] TANAKA, H. Phase behaviors of super cooled water: reconciling a critical point of amorphous ices with spinodal instability. *J. Chem. Phys.*, Melville, v. 105, p. 5099-5111, Sept. 1996.
- [17] SCALA, A.; STARR, F. W.; LA NAVE, E.; STANLEY, H. E.; SCIORTINO, F. Free energy surface of supercooled water. *Phys. Rev. E.*, New York, v. 62, p. 8016-8020, Dec. 2000.

- [18] SASTRY, S.; DEBENEDETTI, P. G.; SCIORTINO, F.; STANLEY, H. E. Singularity-free interpretation of the thermodynamics of supercooled water. *Phys. Rev. E*, New York, v. 53, p. 6144-6154, June 1996.
- [19] REBELO, L. P. N.; DEBENEDETTI, P. G.; SASTRY, S. Singularity-free interpretation of the thermodynamics of supercooled water II. Thermal and volumetric behavior. *J. Chem. Phys.*, Melville, v. 109, p. 626-633, July 1998.
- [20] STANLEY, H. E. Liquid water: a very complex fluid. *Pramāna*, Bangalore, v. 53, n. 1, p. 53-83, July 1999.
- [21] ROBINSON, G. W.; ZHU, S. -B.; SINGH, S.; EVANS, M. W. Water in biology, chemistry and physics experimental overviews and computational methodologies. Singapore: *World Scientific*, 1996.
- [22] KUSALIK, P. G.; SVISHCHEV, I. M. The spartial struture in liquid water, *Science*, v. 265, p. 1219-1221, 1994
- [23] BERENDSEN, H. J. C.; GRIGERA, J. R.; STRAATSMA, T. P. The missing term in effective pair potentials. *J. Phys. Chem.*, v. 91, n.24, p. 6269-6271, Nov. 1987.
- [24] MAHONEY, M. W.; JORGENSEN, W. L. A five-site model for liquid water and the reproduction of the density anomaly by rigid, nonpolarizable potential functions. *J. Chem. Phys.*, Melville, v. 112, p. 8910-8922, May 2000.
- [25] FRANZESE, G.; MALESCIO, G.; SKIBINSKY, A.; BULDYREV, S. V.; STANLEY, H. E. Generic mechanism for generating a liquid-liquid phase transition. *Nature*, London, v. 409, p. 692-695, Feb. 2001.
- [26] FRANZESE, G.; MALESCIO, G.; SKIBINSKY, A.; BULDIREV, S. V.; STANLEY, H. E. Metastable liquid-liquid phase transition in a single-component system with only one crytal phase and no density anomaly. *Phys. Rev. E*, New York, v. 66, n. 5, p. 1206-1220, Nov. 2002.

- [27] STELL, G.; HEMMER, P. C. Phase transitions due to softness of the potential core. *J. Chem. Phys.*, New York, v. 56, n. 9, p. 4274-4286, May 1974.
- [28] JAGLA, E. A. Core-softened potentials and the anomalous properties of water. *J. Chem. Phys.*, Melville, v. 111, n. 19, p. 8980-8986, Nov. 1999.
- [29] BORICK, S. S.; DEBENEDETTI, P. G.; SASTRY, S. A lattice model of network-forming fluids with orientation-dependent bonding: equilibrium, stability, and implications for the phase behavior of supercooled water. *J. Phys. Chem.*, Washington, v. 99, n. 11, p. 3781-3792, Mar. 1995.
- [30] SASTRY, S.; SCIORTINO, F.; STANLEY, H. E. Limits on stability of the liquid phase in a lattice model with water-like properties. *J. Chem. Phys.*, Woodbury, v. 98, n. 12, p. 9863-9872, June 1993.
- [31] FRANZESE, G.; STANLEY, H. E. Liquid-liquid critical point in a Hamiltonian model for water: analytic solution. *J. Phys.: Condens. Matter*, Bristol, v. 14, n. 9, p. 2201-2209, Mar. 2002.
- [32] FRANZESE, G.; MARQUES, M.I.; STANLEY, H.E. Intramolecular coupling as a mechanism for a liquid-liquid phase transition. *Phys. Rev. E*, New York, v. 67, n. 1, p. 1103-1109, Jan. 2003.
- [33] DEBENEDETTI, G. P.; RAGHAVAN, V. S.; BORICK, S. S. Spinodal curve of some supercooled liquids. *J. Phys. Chem.*, Washington, v. 95, n. 11, p. 4540-4551, May 1991.
- [34] BINDER, K.; LANDAU, D. P. Phase diagrams and critical behavior in ising square lattices with nearest- and next-nearest-neighbor interactions. *Phys. Rev. B*, New York, v. 21, n. 5, p. 1041-1062, Mar. 1980.
- [35] NEWMAN, M. E. J.; BARKEMA, G. T. *Monte Carlo methods in statistical physics*. Oxford: Clarendon Press, 1999.

- [36] ALLEN, R. C. et al. *Computacional science education project*. Disponível em: <<http://csep1.phy.ornl.gov>>. Acesso em: 18 fev. 2004.
- [37] LANDAU, D. P.; BINDER, K. *A guide to Monte Carlo simulations in statistical physics*. Cambridge: Cambridge University Press, 2002.
- [38] SALINAS, S. R. A. *Introdução à física estatística*. 2. ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1999.
- [39] DOMB, C.; LEBOWITZ, J. L. (Eds.). *Phase transitions and critical phenomena*. London: Academic Press, 1984. v. 9.
- [40] SASTRY, S; DEBENEDETTI, P. G; SCIORTINO, F; STANLEY, H. E. Singularity-free interpretation of the thermodynamics of supercooled water. *Phys. Rev. E.*, New York, v.53, n. 6, p. 6144-6154, June 1996
- [41] GUERREIRO, J. *Apontamentos de probabilidade*. Disponível em <<http://www.explicacoes.com/estatistica/apontamentos>>. Acesso em: 10 fev.2004