

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Instituto de Física

Camila Raupp da Luz

Anomalia da Constante Dielétrica do Gelo

Porto Alegre, 2024

Camila Raupp da Luz

Anomalia da Constante Dielétrica do Gelo

Trabalho de Conclusão de Curso submetido
à Universidade Federal do Rio Grande do
Sul como requisito necessário para a
obtenção do grau de Bacharel em Física.

Universidade Federal do Rio grande do Sul - UFRGS
Instituto de Física

Orientadora: Dra. Marcia C. B. Barbosa

Porto Alegre, 2024

Agradecimentos

Agradeço de todo meu coração aos meus pais, Isabel e Lourenço, por todo suporte, incentivo, amor e acompanhamento ao longo da minha graduação. Um grande agradecimento aos meus amigos de dentro e fora da universidade. Agradeço também às minhas gatas pela companhia na escrita desse trabalho.

Agradeço à minha orientadora por todo o acompanhamento realizado. Ao Marco Habitzreuter e ao Eduardo O. Rizzatti por todo auxílio e orientação no desenvolvimento deste trabalho. Também expressei minha gratidão aos professores do curso por todo conhecimento compartilhado.

Resumo

A água é uma substância com mais de 70 anomalias, sendo a maioria explicada pelas ligações de hidrogênio. A baixas temperaturas, as propriedades quânticas das ligações de hidrogênio se tornam relevantes para o entendimento de anomalias, como é o caso da constante dielétrica. Foi observado experimentalmente que a parte imaginária da constante dielétrica apresenta um aumento com a diminuição da temperatura abaixo de 20K, sendo essa a anomalia que estamos estudando. Uma hipótese para explicar qualitativamente esse fenômeno é o tunelamento correlacionado dos prótons nos hexâmeros. Desse modo, o objetivo desse trabalho é estudar numericamente essa anomalia por meio de um modelo de rede quântica unidimensional e bidimensional (quadrada). O modelo proposto nesse trabalho reproduziu a anomalia para sistemas bidimensionais, mas não para sistemas unidimensionais. A partir de histogramas, observou-se a ocorrência de tunelamentos coletivos para as autofrequências com e sem anomalia. Com esses resultados, não se pode concluir que o tunelamento coletivo seja a causa da anomalia da constante dielétrica do gelo.

Palavras Chave: Gelo, Constante Dielétrica, Tunelamento, Diagonalização Exata.

Abstract

Water is a substance with more than 70 anomalies, whose origins are mostly explained by hydrogen bonds effects. At low temperature, the quantum properties of the hydrogen bonds become relevant to understand some of its weird behaviours, such as the anomaly of the dielectric constant. It was measured that the imaginary part of the dielectric constant of ice increases with decreasing temperature below 20K, being this the anomaly studied in this work. A hypothesis to qualitatively explain the phenomena is the occurrence of correlated tunnelling of protons in the hexamers. To test this claim, this work aims to verify numerically this property using a quantum lattice ice model. Our model reproduced the anomaly for two-dimensional systems, but not for one-dimensional ice. It was observed in histograms the occurrence of collective tunnelling in frequencies with and without the anomaly. With these results, it cannot be concluded that the collective tunnelling is the main cause of the anomaly in the dielectric constant of ice.

Keywords: Ice, Dielectric Constant, Tunnelling, Exact Diagonalization.

Lista de Figuras

1	Representação de octâmetros. Fonte: [Chaplin]	9
2	Resultado experimental da constante dielétrica do gelo. Fonte [Yen e Gao 2015].	10
3	Esquema do tunelamento correlacionado em um hexâmero. Fonte [Yen e Gao 2015].	10
4	Esquema das ligações de moléculas de água. Fonte [Chaplin].	13
5	Esquema de estrutura tetraédrica formada pela água. Fonte [Chaplin].	13
6	Anomalia da temperatura de máxima densidade para pressão de 1 atm. Fonte [Barbosa 2015].	14
7	Diagrama de fases para o gelo. Fonte [Fuentes-Landete et al. 2015].	16
8	Ilustrações das estruturas de várias fases do gelo. Fonte [Salzmann 2019].	17
9	Gráficos da constante dielétrica complexa em função da temperatura para diferentes frequências. Fonte: [Ellison, Lamkaouchi e Moreau 1996].	18
10	Comportamento da constante dielétrica em função da frequência. Fonte: [Giannoukos, Min e Rang 2017]	20
11	Esquema da rede do gelo quadrado.	30
12	Esquema representativo da notação do hamiltoniano.	31
13	Esquema para gelo unidimensional com 2 oxigênios.	35
14	Pontos da susceptibilidade imaginária em função da frequência.	41
15	Susceptibilidade imaginária em função da temperatura para diferentes hoppings	43
16	Dependência da temperatura do primeiro pico da χ''	44
17	Dependência da temperatura do segundo pico da χ''	45
18	Histogramas do número de hopping que ocorre em cada frequência para o caso unidimensional.	46
19	Gráficos da susceptibilidade complexa em função das autofrequências para sistema unidimensional com 5 oxigênios	48
20	Dependência da temperatura do primeiro pico da χ''	49
21	Dependência da temperatura do segundo pico da χ''	49
22	Histograma para sistema unidimensional com 5 oxigênios com $t=0.0$	50
23	Histograma para sistema unidimensional com 5 oxigênios com $t=0.01$	50

24	Histograma para sistema unidimensional com 5 oxigênios com $t=0.1$	51
25	Histograma para sistema unidimensional com 5 oxigênios com $t=1.0$	51
26	Ilustração de uma configuração possível para o gelo quadrado com 4 oxigênios.	52
27	Susceptibilidade imaginária em função da frequência com diferentes temperaturas.	52
28	Susceptibilidade imaginária em função da temperatura para sistema bidimensional com 4 oxigênios.	53
29	Histogramas para sistema bidimensional periódico com 4 oxigênios.	55
30	Histogramas para as frequências com anomalia de um sistema bidimensional periódico de 4 oxigênios.	56
31	Ilustração de uma configuração possível para o gelo quadrado com 6 oxigênios.	56
32	Susceptibilidade imaginária em função da temperatura para sistema bidimensional com 6 oxigênios para $t \leq 0.1$	57
33	Susceptibilidade imaginária em função da temperatura para sistema bidimensional com 6 oxigênios para $t > 0.1$	58
34	Comparação das curvas com mínimo em χ'' para diferentes t para 6 oxigênios.	59
35	Estudo do mínimo da susceptibilidade imaginária em função de t	59
36	Histogramas para sistema bidimensional periódico com 6 oxigênios.	60

Lista de Tabelas

1	Resultados experimentais para efeitos isotópicos na água. Fonte: [Ceriotti et al. 2016]	27
2	Resultados da polarização dada por $\langle \phi_n \hat{P} \phi_m \rangle$ para $t = 0$	36
3	Resultado da parte imaginária da susceptibilidade do sistema dada pela Equação 33 para $t = 0$	36
4	Possíveis frequências do sistema com $t \neq 0$	38
5	Resultados dos elementos da matriz de polarização dada por $\langle \phi_n \hat{P} \phi_m \rangle$ para $t \neq 0$	39
6	Resultado da parte imaginária da susceptibilidade do sistema dada pela Equação 33 para $t \neq 0$	39

Sumário

1	Introdução	8
2	Objetivo Geral	12
2.1	Objetivos Específicos	12
3	Referencial Teórico	13
3.1	Água	13
3.2	Gelo	15
3.3	Constante Dielétrica	17
3.3.1	Apresentação da Constante Dielétrica	17
3.3.2	Dedução da Constante Dielétrica Complexa	20
3.3.3	Susceptibilidade Complexa de um Sistema Quântico	23
3.4	Efeitos Quânticos Nucleares (NQE)	27
3.5	Tunelamento Correlacionado	28
4	Modelo	29
4.1	Modelo de Hubbard	29
4.2	Modelo do Gelo Quadrado	30
4.3	Momento de Dipolo na Rede	32
5	Metodologia	33
6	Resultados	34
6.1	Resultado Analítico Unidimensional	34
6.2	Resultados dos Cálculos de Diagonalização Exata	40
6.2.1	Caso unidimensional	40
6.2.2	Caso bidimensional com 4 oxigênios	51
6.2.3	Caso bidimensional com 6 oxigênios	56
7	Conclusão	61

1 Introdução

Apesar de cobrir 2/3 da superfície terrestre e ser fundamental para a vida no nosso planeta, a água não é um líquido comum. Ela apresenta mais de 70 propriedades físicas e químicas com comportamento diferente de outros materiais e que ainda precisam ser estudados [Fuentes-Landete et al. 2015].

Grande parte das anomalias da água acontecem com temperaturas usuais do nosso dia a dia e podem ser explicadas classicamente pelas ligações de hidrogênio. Por exemplo, o fato da água apresentar um máximo na densidade a medida que a temperatura diminui sob pressão constante [Kell 1975], o calor específico a pressão constante em função da temperatura ter um mínimo [Dougherty e Howard 1998], o mínimo na compressibilidade em função da temperatura [Kell 1975] e o máximo e mínimo no coeficiente da difusão em função da pressão a uma temperatura constante [Netz et al. 2001] são alguns destes comportamentos anômalos.

Geralmente as explicações das anomalias da água envolvem tratamentos analíticos e computacionais clássicos. Isto se deve à grande maioria das anomalias existirem para temperaturas acima de 250 K, sendo qualquer efeito quântico muito pequeno ou embutido em constantes dos modelos. No geral, essas anomalias estão relacionadas aos tetrâmeros que podem formar octâmeros (Figura 1) através de ligações de hidrogênio (sendo mais abertos e ocupando mais espaço) ou sem ligações de hidrogênio (sendo mais fechados e ocupando menos espaço). Vale ressaltar que os octâmeros têm dimensões de nanômetros e podem ser descritos classicamente para temperaturas não muito baixas. Neste sentido, as explicações tradicionais das anomalias são clássicas o que motiva a pensar que os modelos de dois estados (tetrâmeros com e sem ligações de hidrogênio) são um mecanismo simplesmente coletivo, mesoscópico e sem nenhum ingrediente quântico.

Contudo, as propriedades quânticas das ligações de hidrogênio se tornam relevantes para baixas temperaturas ou para altas pressões, podendo dar origem a anomalias que não são possíveis de serem explicadas classicamente.

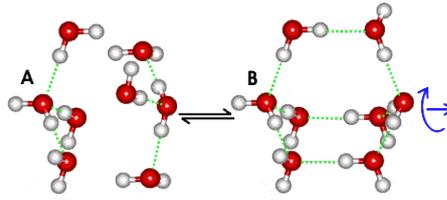


Figura 1: Representação de octâmetros. Fonte: [Chaplin]

Um exemplo de uma anomalia de natureza quântica é a observada na parte imaginária da constante dielétrica. A constante dielétrica é uma quantidade complexa, portanto, pode ser separada em parte real (ϵ') e imaginária (ϵ''). A parte real informa a interação do material dielétrico com um campo externo, enquanto que a parte imaginária está relacionada a perdas de energia. Apesar dessa distinção, a maioria dos estudos se interessam apenas pelo seu módulo, que é a permissividade relativa (ou constante dielétrica relativa).

A permissividade relativa da água é maior do que a maioria das outras substâncias, sendo esse o motivo da água ser um ótimo solvente de sais. Esse alto valor pode ser explicado pelas ligações de hidrogênio da água criarem uma rede que dificulta a polarização. Assim, o aumento da temperatura diminui a permissividade relativa, visto que as ligações de hidrogênio são quebradas. Por exemplo, sob a pressão de 1 bar, a constante dielétrica da água a 24.85°C vale 78.5 e a -33.5°C vale 107 [Fuentes-Azcatl e Barbosa 2016]. Portanto, apesar de receber o nome de constante, essa quantidade varia com parâmetros do ambiente, como a temperatura.

Porém, a dependência da permissividade relativa com a temperatura não é monotônica, possuindo comportamentos diferentes conforme os intervalos de temperatura. As mudanças da constante dielétrica na região de gelo geralmente ocorrem devido a transições de fases cristalinas. No entanto, os resultados experimentais da Figura 2 [Yen e Gao 2015] mostram uma alteração no comportamento da parte imaginária da constante dielétrica, ϵ'' , (gráfico externo) em função da temperatura para uma região que, em princípio, não possui tais transições de fase. Observa-se que ϵ' (gráfico interno) diminui monotonicamente com a diminuição da temperatura nesse intervalo, enquanto que a parte imaginária apresenta um mínimo em torno de 20K seguido de um aumento [Yen e Gao 2015]. Esse crescimento de ϵ'' é a anomalia estudada nesse trabalho.

Como mostra a Figura 2, o fenômeno existe somente para H_2O (água leve) e não para D_2O , cujo nome é água pesada pois o deutério (D) é um isótopo do hidrogênio. As

diferenças nas propriedades da água leve e da água pesada são no geral explicadas pelas propriedades quânticas das ligações de hidrogênio. Assim, não existir a anomalia para a água pesada é um indicativo que o fenômeno tem origem quântica por causa do efeito de isótopo [Yen e Gao 2015].

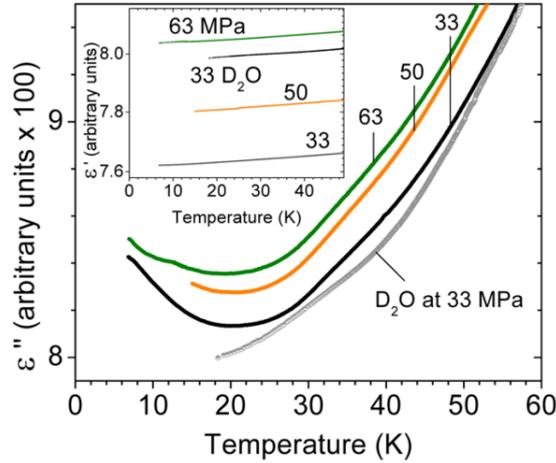


Figura 2: Resultados experimentais da parte imaginária da constante dielétrica do gelo em função da temperatura. A parte real está representada no inset. Fonte [Yen e Gao 2015].

A fase cristalina mais comum encontrada no nosso planeta é a hexagonal (Ih), apresentada na Figura 3.b). Devido a sua geometria, o momento de dipolo total em cada hexâmetro é nulo. Como mostra a Figura 3.a), o hidrogênio (próton) compartilhado na ligação de hidrogênio possui duas configurações possíveis separadas por uma barreira de potencial. Para temperaturas muito baixas, o próton não possuiria energia para passar de uma configuração para outra, mas ele pode por meio do tunelamento.

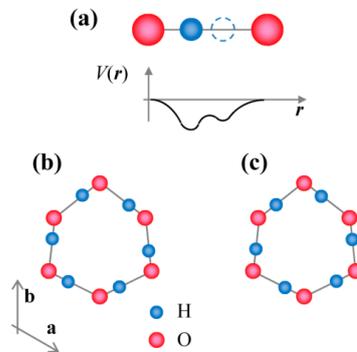


Figura 3: Esquema do tunelamento correlacionado em um hexâmetro. Fonte [Yen e Gao 2015].

Desse modo, o trabalho experimental de Yen e coautores [Yen e Gao 2015] sugere que

o aumento da parte imaginária da constante dielétrica com a diminuição da temperatura possa ser consequência do tunelamento dos prótons nas ligações de hidrogênio, visto que isso as enfraquece, facilitando a perda de energia. Contudo, o tunelamento de um próton estaria alterando o momento de dipolo total do hexâmero, refletindo em alterações na parte real da constante dielétrica, o que não é observado experimentalmente. Assim, tentando reconciliar a alteração da parte imaginária com tunelamento com a não alteração da parte real, os autores [Yen e Gao 2015] propõem que todos os prótons no hexâmero devem tunelar coletivamente para não alterar o momento de dipolo total.

Assim, o presente trabalho tem como objetivo estudar numericamente se o tunelamento correlacionado pode afetar a parte imaginária da constante dielétrica.

2 Objetivo Geral

O objeto de estudo deste trabalho é o comportamento da parte imaginária da constante dielétrica para temperaturas menores que 20K. Conforme foi discutido na seção anterior, [Yen e Gao 2015] apresentam uma explicação qualitativa para o crescimento dessa quantidade com a diminuição da temperatura. Desse modo, o objetivo principal desse trabalho é realizar uma análise quantitativa do fenômeno a fim de verificar se o tunelamento correlacionado dos prótons interfere na parte imaginária da constante dielétrica.

2.1 Objetivos Específicos

Para a realização dessa análise numérica, utilizou-se um modelo inspirado no trabalho de [Neto, Pujol e Fradkin 2006], que descreve o tunelamento correlacionado dentro da estrutura de gelo em rede unidimensional ou bidimensional quadrada. Os passos de análise desse modelo são:

- Entender analiticamente o efeito do tunelamento na susceptibilidade imaginária para o modelo de gelo unidimensional periódico;
- Estudo numérico do efeito do tunelamento na susceptibilidade imaginária para o modelo de gelo unidimensional periódico e observar se há uma relação entre uma parte imaginária da constante dielétrica não monotônica com a temperatura e uma maior probabilidade de um tunelamento coletivo;
- Estudo numérico do efeito do tunelamento na susceptibilidade imaginária para o modelo de gelo bidimensional quadrado periódico e observar se há uma relação entre uma parte imaginária da constante dielétrica não monotônica com a temperatura e uma maior probabilidade de um tunelamento coletivo.

3 Referencial Teórico

3.1 Água

A molécula de água é formada por um átomo de oxigênio e dois átomos de hidrogênio. O hidrogênio no estado fundamental possui um elétron ($1s^1$) e precisa de outro para completar o primeiro nível de energia, enquanto que o oxigênio possui oito elétrons - dois no primeiro nível ($1s^2$) e seis no segundo nível ($2s^2 2p^4$) - e precisa de mais dois elétrons para completar o último orbital [Barbosa 2015]. Por causa disso, cada hidrogênio compartilha o seu elétron com o oxigênio, formando duas ligações covalentes como é mostrado na Figura 4 pelas linhas contínuas.

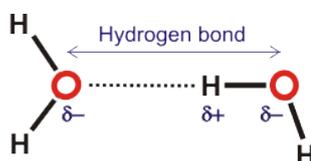


Figura 4: Esquema das ligações de moléculas de água. Linha pontilhada representa a ligação de hidrogênio e a linha contínua representa as ligações covalentes. Fonte [Chaplin].

Por sobraem dois pares não ligantes, a molécula de água não tem geometria linear, mas geometria angular. O ângulo entre as ligações covalentes para a água líquida é em torno de 104° , podendo sofrer pequenas distorções dependendo de condições do ambiente, como por exemplo a pressão. Por causa da polaridade das moléculas de água, elas realizam entre si ligações de hidrogênio: o oxigênio de uma molécula se liga com o hidrogênio de outra molécula, como é mostrado na Figura 4 pela linha pontilhada. Cada molécula pode ter até 4 ligações de hidrogênio, que só acontecem se estiverem a uma distância de 2.82Å a um ângulo de 109° ¹, resultando numa estrutura tetraédrica como mostra a Figura 5.

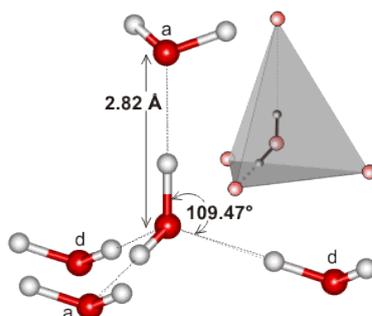


Figura 5: Esquema de estrutura tetraédrica formada pela água. Fonte [Chaplin].

¹Nota-se que esse ângulo pode variar para fases cristalinas, sendo em torno de 107° [Chaplin].

Para entender como as ligações de hidrogênio são importantes e podem causar anomalias na água, será discutida a anomalia da temperatura de máxima densidade (TMD). A maioria dos materiais se contraem ao serem resfriados, visto que moléculas com menor energia cinética conseguem ficar mais próximas umas das outras, aumentando a densidade. Assim como outros líquidos, a água também apresenta essa contração para temperaturas maiores que 4°C. No entanto, para temperaturas menores que 4°C, a água diminui a densidade (sofre expansão) com a diminuição da temperatura, como mostra a Figura 6. Uma consequência dessa anomalia é o gelo flutuar em água líquida por possuir menor densidade. É interessante ressaltar que isso apresenta grande relevância para a manutenção da vida em rios e lagos. Quando eles congelam, peixes e plantas conseguem sobreviver abaixo da camada de gelo, pois a água a 4°C fica no fundo dos rios e lagos [Barbosa 2015].

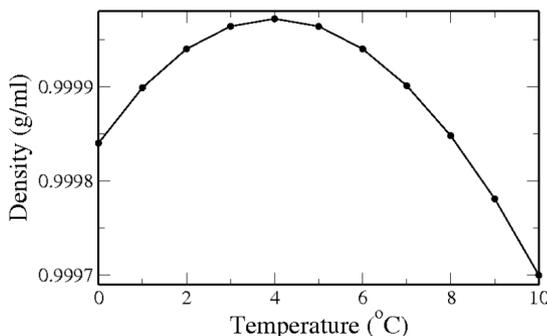


Figura 6: Anomalia da temperatura de máxima densidade para pressão de 1 atm. Fonte [Barbosa 2015].

O mecanismo que explica a TMD está relacionado à competição entre estruturas abertas e fechadas que compõe a água líquida. Para temperaturas mais baixas, mais moléculas estão ligadas entre si, formando uma estrutura de maior volume e menor densidade chamada de estrutura aberta como mostra a Figura 1. O aumento da temperatura com pressão constante permite que as moléculas fiquem mais próximas, distorcendo as ligações de hidrogênio e resultando em maior densidade, que é chamada de estrutura fechada [Barbosa 2015]. Assim, para temperaturas baixas como $T \approx 0^\circ\text{C}$, as estruturas abertas dominam e o aquecimento produz competição entre estruturas abertas e fechadas, gerando o aumento da densidade até 4°C observado na Figura 6. Para temperaturas maiores que 4°C, as ligações de hidrogênio são rompidas e a densidade diminui novamente.

Outro exemplo de anomalia da água é a do alto valor do calor específico. O calor específico quantifica a quantidade de energia necessária para aumentar a temperatura

de um material. As ligações de hidrogênio são mais fortes do que as interações dipolo-dipolo em outros materiais, precisando de maior energia para se romperem. Assim, como a temperatura está relacionada à energia cinética das moléculas, para aquecer a água é preciso romper as ligações de hidrogênio de modo que as moléculas se movam livremente. Com isso, parte da energia térmica recebida pela água é gasta no rompimento dessas ligações, sendo necessário ganhar mais energia para movê-las.

Nota-se, portanto, que as ligações de hidrogênio são extremamente importantes para explicar certas anomalias da água e no geral não necessitam de uma abordagem quântica. A próxima seção mostra as consequências das ligações de hidrogênio para as fases cristalinas da água.

3.2 Gelo

Nesta subseção, serão discutidos alguns desafios para a descrição apropriada do gelo.

A importância do estudo de gelo abrange diferentes áreas da ciência como a física, a geologia, a astrofísica, as ciências climáticas, entre outras. Os estudos nesse assunto já trouxeram importantes avanços tecnológicos e experimentais, por exemplo, o experimento IceCube que usa gelo na detecção de raios cósmicos [Kolanoski e Collaboration 2013].

Na sessão anterior, já foram discutidas algumas anomalias da água, mas existem muitos outros motivos para a água ser considerada uma substância complexa, sendo um deles o seu diagrama de fase (Figura 7). Além de possuir estado líquido, gasoso e vários estados sólidos, a água apresenta vários pontos triplos² e um ponto crítico³ confirmado [Chaplin]. Além disso, a fase sólida possui mais um comportamento interessante que é o polimorfismo do gelo. Um possível motivo para a existência do polimorfismo do gelo é a estrutura tetraédrica aberta da água, ilustrada na Figura 5, pois ela permite 6 arranjos diferentes dos hidrogênios.

Existem 17 fases cristalinas diferentes e mais 3 fases amorfas comprovadas experimentalmente, havendo muitas outras somente teóricas e obtidas em simulações [Salzmann 2019]. Essas fases são diferenciadas pela estrutura cristalina, podendo ser divididas em gelos de baixa pressão (Ih, cúbico e XI), gelos de alta pressão (VII, VIII e X) e outros com pressões moderadas entre 200-2000 MPa [Chaplin]. A figura abaixo mostra um diagrama

²Pontos triplos são regiões de coexistência de 3 fases diferentes.

³Os pontos críticos indicam que a partir daquela região do diagrama de fase, não é mais possível distinguir entre as fases coexistentes.

de fases com algumas fases de gelo indicadas.

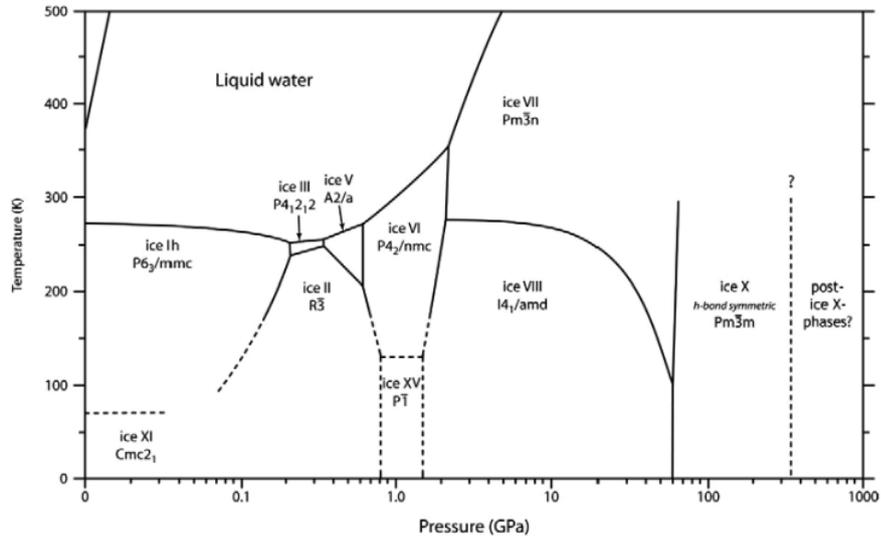


Figura 7: Diagrama de fases para o gelo. Fonte [Fuentes-Landete et al. 2015].

Também classificam-se as fases cristalinas pelas ligações de hidrogênio ordenadas ou desordenadas. Para gelos desordenados, todas as 6 configurações possíveis para os hidrogênios são em média igualmente prováveis [Fuentes-Landete et al. 2015]. A transformação de uma fase desordenada para uma fase ordenada depende da topologia dos oxigênios, podendo ser mais rápida ou lenta. Mas como a diminuição da temperatura resulta na diminuição da dinâmica molecular, esse processo de ordenação pode resultar em imperfeições, que conservam um estado desordenado local. Por esse motivo, as fases ordenadas dos gelos Ic, IV e II nunca foram produzidas em laboratório [Fuentes-Landete et al. 2015].

Os gelos que compartilham limites com a fase líquida (temperaturas mais altas) acabam sendo desordenados, enquanto que os gelos ordenados aparecem para temperaturas muito baixas ou pressões mais altas. Exemplos de gelos ordenados são II, VIII, IX, XI, XIII, XIV, XV e XIX. Exemplos de gelos desordenados são Ih, Ic, III, IV, V, VI, VII, XII, XVI e XVII.

A Figura 8 mostra diferentes topologias de oxigênios que os gelos podem assumir, sendo muitas delas compartilhadas pelas fases ordenadas e desordenadas. Apesar dessa diversidade, o gelo hexagonal (Ih) é o único que existe dentro das condições de temperatura e pressão do nosso planeta. As demais fases de gelo são obtidas artificialmente em laboratórios e simulações computacionais.

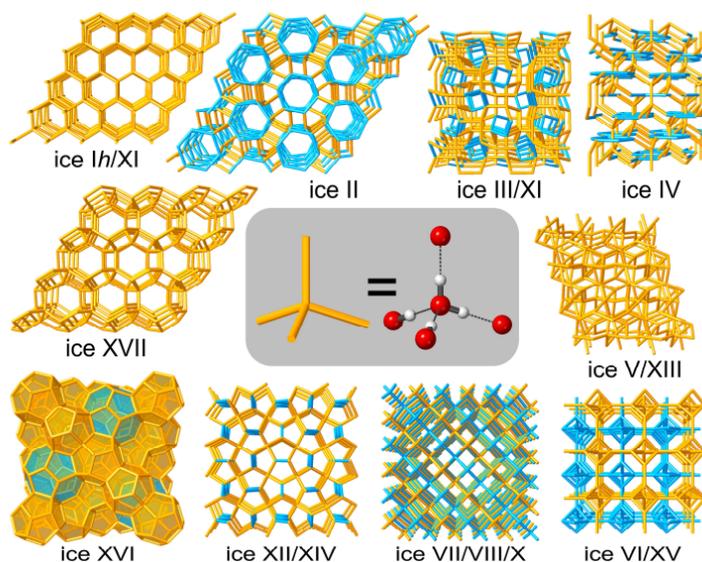


Figura 8: Ilustrações das estruturas de várias fases do gelo. Algumas topologias são iguais para as fases ordenada e desordenada, como o gelo Ih (desordenado) e o gelo XI (ordenado). Fonte [Salzmann 2019].

Independente da classificação do gelo, todos devem obedecer as regras de gelo, também conhecidas como regras de Bernal–Fowler. Elas afirmam que cada molécula de água pode ter quatro ligações de hidrogênio, sendo duas mais próximas (que formam a molécula) e outras duas distantes (que liga com outras moléculas de água) [Chaplin]. Porém, todas as fases de gelo estão sujeitas a imperfeições que podem ou não violar as regras de gelo. Algumas das imperfeições são as ligações O-O e H-H, e a presença de íons como H_3O^+ ou OH^- .

3.3 Constante Dielétrica

3.3.1 Apresentação da Constante Dielétrica

A permissividade elétrica (também chamada de constante dielétrica) é uma propriedade de materiais dielétricos que quantifica a capacidade deles armazenarem energia potencial elétrica [Elton 2016]. Ela pode ser definida como *absoluta* (ϵ_a) ou *relativa* (ϵ_r ou ϵ) dependendo das propriedades de interesse. A permissividade absoluta permite a relação entre o vetor deslocamento e o campo elétrico (Equação 1), enquanto que a relativa permite a relação entre a polarização e o campo elétrico (Equação 2). Essas constantes estão relacionadas conforme a Equação 3.

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon \vec{E}, \quad (1)$$

$$\vec{P} = \epsilon_0 (\epsilon - 1) \vec{E}, \quad (2)$$

$$\epsilon_a \equiv \epsilon_0 \epsilon = \epsilon_0 (1 + \chi), \quad (3)$$

onde ϵ_0 é a permissividade do vácuo e χ é a susceptibilidade elétrica (definida como $\chi = \epsilon - 1$). Além delas, existem outras duas definições de permissividade elétrica: a estática (ϵ_s), que é a resposta do meio a um campo elétrico estático ($\omega \rightarrow 0$), e a óptica (ϵ_∞), que seria a constante dielétrica para altas frequências.

A permissividade elétrica depende de propriedades como temperatura, pressão, frequência de radiação incidente, entre outras. Vale ressaltar que essa dependência não é linear com nenhuma das variáveis citadas, como é possível observar na Figura 9.

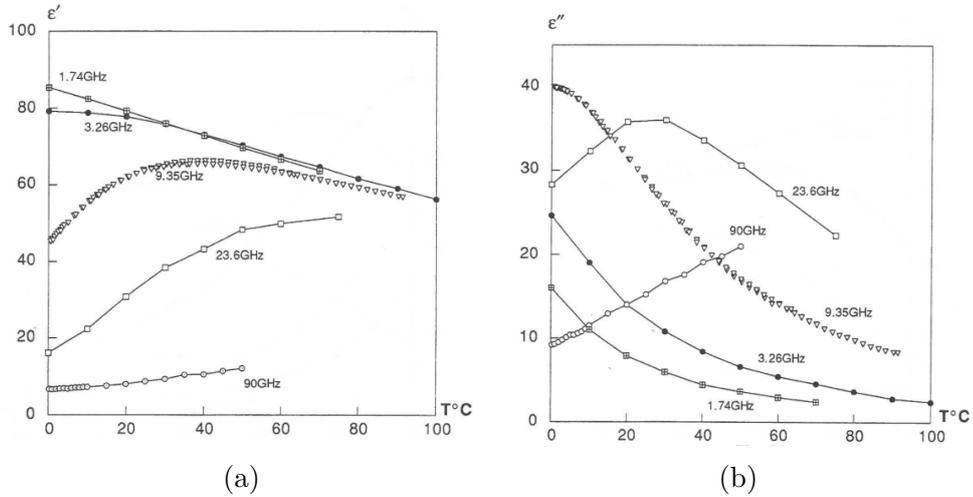


Figura 9: Os gráficos 9a e 9b mostram respectivamente a parte real e imaginária da permissividade elétrica em função da temperatura. Também é mostrada a dependência da frequência. Fonte: [Ellison, Lamkaouchi e Moreau 1996]

Na Figura 9, nota-se que o comportamento da permissividade é completamente diferente dependendo da frequência da onda incidente. Além do comportamento mudar para diferentes frequências, ele também pode mudar fixando uma frequência e variando a temperatura. Por exemplo, para a frequência $23.6GHz$ na Figura 9b, ϵ'' passa de um comportamento crescente para um decrescente com a diminuição da temperatura. Dada essa variedade de comportamentos da permissividade, existe uma frequência (2.96 ± 0.17 kHz

conforme [Sherman e Mercado-Uribe 2010]) onde a permissividade da água não apresenta variações com a temperatura, sendo estritamente chamada de constante dielétrica. Apesar dessa definição, esse trabalho continuará usando constante dielétrica e permissividade elétrica como sinônimos.

A definição de permissividade elétrica está relacionada com a forma que ela é medida experimentalmente: por meio de capacitores. Capacitores são compostos por dois materiais condutores separados por um meio dielétrico, o que permite eles armazenarem carga. Assim, a permissividade é dada pela razão da capacitância de um capacitor com material dielétrico (C) com a capacitância de um capacitor cujo meio é o vácuo (C_0):

$$\epsilon \equiv \frac{C}{C_0}.$$

Entretanto, capacitores reais podem apresentar perdas de energia devido a vazamentos e defeitos na fabricação. Para contabilizar isso, ϵ é tratado como um número complexo, cuja parte real (ϵ') está relacionada à interação do material com um campo elétrico externo e a parte imaginária (ϵ'') está relacionada com a perda de energia para o meio.⁴

$$\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''. \quad (4)$$

A consequência dessa perda de energia é que o fasor da corrente real tem um ângulo menor do que 90° com o fasor da tensão. Assim, pode-se medir a perda de energia por meio da diferença entre o ângulo real e o ideal (δ), conforme mostra a relação abaixo:

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}. \quad (5)$$

De um ponto de vista mais amplo, que não se restringe a capacitores, entende-se que a parte imaginária é uma consequência da defasagem do campo elétrico com a polarização do material. Assim, a perda de energia seria uma consequência de frequências em que o material tem um atraso na polarização ditada por um campo elétrico externo.

Visto que a constante dielétrica é medida em sistemas parecidos com capacitores, a dependência de ϵ com a frequência é vem da aplicação de um campo elétrico variável nas placas condutoras. Assim, o material dielétrico entre as placas busca se polarizar por meio dos seguintes mecanismos:

⁴A demonstração será abordada na próxima seção.

- Polarização Eletrônica: campo elétrico desloca o núcleo em relação aos elétrons de átomos neutros;
- Polarização Atômica: campo elétrico afasta os íons positivos e negativos vizinhos;
- Polarização Dipolar: campo elétrico orienta os momentos de dipolo permanentes das moléculas (os quais são consequência da eletronegatividade dos átomos);
- Polarização Iônica: ocorre pela condução dos íons ou pela heterogeneidade de materiais com diferentes cargas. Essa polarização gera somente perdas ao sistema (portanto ϵ'' aumenta).

No caso da polarização eletrônica e atômica, é o campo elétrico que cria o momento de dipolo, enquanto que nos demais mecanismos é considerado o momento de dipolo do próprio material. Como é mostrado na Figura 10, todos os mecanismos de polarização atuam sobre baixas frequências, para micro-ondas a polarização dipolar se sobressai, para infravermelho a polarização iônica some e para ultra-violeta a polarização eletrônica some. Assim, conforme a frequência diminui, mecanismos mais lentos passam a se sobressair, o que ordenando do mais instantâneo para o mais lento seria: eletrônica, atômica, dipolar e iônica.

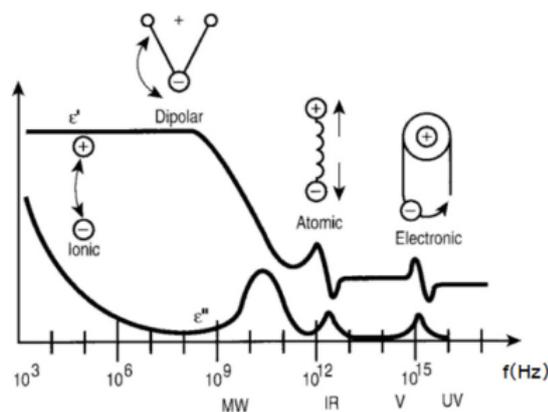


Figura 10: Comportamento da constante dielétrica em função da frequência. Fonte: [Giannoukos, Min e Rang 2017]

3.3.2 Dedução da Constante Dielétrica Complexa

A dedução apresentada nesta seção é baseada em [Elton 2016]. A constante dielétrica complexa se torna relevante para sistemas que possuem interação com um campo elétrico dependente do tempo. Isso porque a polarização é descrita por meio de uma função

resposta a perturbação desse campo externo. A dependência temporal mais simples a se considerar é o campo elétrico ser ativado após um tempo t_0 , o que pode ser representado por meio de uma função de Heaviside ($H(t)$):

$$E(t) = E'H(t - t_0),$$

$$H(t - t_0) = \begin{cases} 0 & , t < t_0 \\ 1 & , t \geq t_0 \end{cases}. \quad (6)$$

A polarização irá sentir a abrupta mudança do campo elétrico, porém a sua reação será no geral contínua. Por isso, ao utilizar a Equação 2, no lugar da Heaviside será utilizada uma função resposta ($\phi(t)$) que deve ser $\phi(t_0) = 1$ e $\phi(t \rightarrow \infty) = 0$, com $t \geq t_0$.

$$P(t) = \epsilon_0\chi E'(1 - \phi(t - t_0)).$$

Compondo funções Heaviside, pode-se construir um campo elétrico que liga e desliga formando um degrau:

$$E(t) = E'[H(t - t_0) - H(t - t_0 - \Delta t)],$$

$$\begin{aligned} P(t) &= \epsilon_0\chi E'[1 - \phi(t - t_0) - 1 + \phi(t - (t_0 + \Delta t))] = \\ &= \epsilon_0\chi E'[\phi(t - t_0 - \Delta t) - \phi(t - t_0)]. \end{aligned}$$

Considerando infinitos blocos de modo que $\Delta t \rightarrow dt$, a polarização irá se aproximar de uma integral:

$$dP(t) = \epsilon_0\chi E'[\phi(t - t_0 - dt) - \phi(t - t_0)] = \epsilon_0\chi E' d\phi(t - t') dt',$$

$$P(t) = \epsilon_0\chi \int_{\infty}^t \frac{d\phi(t - t')}{dt} E'(t') dt' = \epsilon_0\chi \int_{\infty}^t \dot{\phi}(t - t') E'(t') dt', \quad (7)$$

onde $\dot{\phi}(t - t')$ é uma função de Green e é a função resposta para uma função delta [Elton 2016]. Tomando a transformada de Fourier-Laplace:

$$P(\omega) = \int_0^{\infty} dt e^{-i\omega t} \epsilon_0 \chi \int_t^{\infty} -\dot{\phi}(t-t') E(t') dt'.$$

Usando o teorema da convolução:

$$P(\omega) = \epsilon_0 \chi(\omega) E(\omega), \quad (8)$$

$$\chi(\omega) = -\chi \int_0^{\infty} dt \dot{\phi}(t-t') e^{-i\omega t}, \quad (9)$$

onde $\chi(\omega)$ é a susceptibilidade complexa por causa da exponencial na sua definição. Além disso, assim como no espaço de posições, no espaço de frequência a susceptibilidade está relacionada a constante dielétrica por $\chi(\omega) \equiv \epsilon(\omega) - 1$.

$$\epsilon(\omega) = 1 - (\epsilon_0 - 1) \int_0^{\infty} dt \dot{\phi}(t-t') e^{-i\omega t}. \quad (10)$$

Igualmente essa expressão pode ser separada em parte real e imaginária.

$$\frac{\epsilon'(\omega) - 1}{\epsilon_0 - 1} = - \int_0^{\infty} \dot{\phi}(t-t') \cos(\omega t) dt \quad \frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon_0 - 1} = - \int_0^{\infty} \dot{\phi}(t-t') \sin(\omega t) dt. \quad (11)$$

Para compreender matematicamente o motivo da parte imaginária estar relacionada com perda de energia, considere a interação de uma molécula polar, como a água, com um campo elétrico externo variável da forma:

$$E(t) = E_0 e^{\pm i\omega t}. \quad (12)$$

Para baixas frequências, a polarização da molécula acompanha a variação do campo elétrico conforme a Equação 2. Porém, conforme a frequência aumenta, pode ocorrer um atraso na polarização em relação ao campo elétrico de modo que no equilíbrio haverá uma diferença de fase (δ). Matematicamente, isso pode ser descrito considerando essa diferença de fase no vetor deslocamento da Equação 1:

$$\begin{aligned}
D &= D_0 e^{\pm i(\omega t - \delta)} = \epsilon_0 \epsilon E_0 e^{\pm i\omega t} \rightarrow \\
\rightarrow \epsilon &= \frac{D_0}{\epsilon_0 E_0} e^{\pm i\delta} = \frac{D_0}{\epsilon_0 E_0} (\cos(\delta) \pm i \sin(\delta)) = \epsilon' \pm i\epsilon'',
\end{aligned} \tag{13}$$

sendo $\epsilon' = \frac{D_0}{\epsilon_0 E_0} \cos(\delta)$ e $\epsilon'' = \frac{D_0}{\epsilon_0 E_0} \sin(\delta)$. Com isso, é possível obter novamente a Equação 5 do ângulo de perda (δ).

3.3.3 Susceptibilidade Complexa de um Sistema Quântico

A susceptibilidade complexa é relevante para casos em que a perturbação do campo externo depende do tempo. Suponha que um sistema em equilíbrio \mathcal{H}_0 é perturbado por \mathcal{H}' :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'. \tag{14}$$

Essa perturbação é causada por um campo externo $f(t)$ que atua na quantidade \hat{A} do sistema:

$$\hat{\mathcal{H}}' = -f(t)\hat{A}. \tag{15}$$

A matriz densidade descreve um ensemble⁵ de um sistema físico como estados quânticos, sendo ela uma generalização da função de onda, visto que matrizes de densidade podem representar estados mistos⁶ além dos estados puros. Assim, a matriz densidade do sistema perturbado é dada por:

$$\hat{\rho}(t) = \hat{\rho}_{eq} + \delta\hat{\rho}(t), \tag{16}$$

onde $\delta\hat{\rho}(t)$ é a matriz densidade da perturbação e a matriz densidade do sistema em equilíbrio é dada por:

$$\hat{\rho}_{eq} = \frac{\exp(-\beta\hat{\mathcal{H}}_0)}{Tr \exp(-\beta\hat{\mathcal{H}}_0)}. \tag{17}$$

⁵Ensemble consiste no conjunto de estados microscópicos correspondentes a um estado macroscópico de um sistema.

⁶Estados mistos aparecem quando existe emaranhamento no sistema ou quando a preparação do estado não é totalmente conhecida, podendo levar a um conjunto de estados estatisticamente possíveis.

A resposta à perturbação é observada na variação da quantidade física \hat{B} . Essa variação $\delta\hat{B}$ pode ser escrita em termos do movimento natural de \mathcal{H}_0 : $\langle\delta\hat{B}(t)\rangle_{\rho_{eq}}$. Com isso, usa-se que um operador dependente do tempo é equivalente a um operador fixo cuja base depende do tempo, matematicamente isso significa que:

$$\langle\delta\hat{B}(t)\rangle_{\rho_{eq}} = \langle\hat{B}(0)\rangle_{\delta\rho(t)}. \quad (18)$$

Para determinar $\delta\hat{\rho}(t)$, usa-se a representação de Heisenberg, na qual os operadores evoluem no tempo conforme⁷:

$$\frac{d\hat{A}}{dt} = i\mathcal{L}\hat{A} = \frac{[\hat{A}, \hat{\mathcal{H}}]}{i\hbar}, \quad (19)$$

onde \mathcal{L} é o operador de Liouville, definido como $\mathcal{L} \equiv \frac{1}{i\hbar}[* , \mathcal{H}]$. Considerando os operadores estacionários e os estados evoluindo no tempo, a matriz de densidade de estados $\hat{\rho}$ evolui no sentido oposto dos operadores:

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = -i\mathcal{L}\hat{\rho} = -\frac{[\hat{\rho}, \hat{\mathcal{H}}]}{i\hbar}. \quad (20)$$

Com a perturbação no hamiltoniano, o operador de Liouville fica:

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}_0 + \delta\mathcal{L}(t). \quad (21)$$

Substituindo as expressões 16 e 21 na Equação 20 e desprezando os termos quadráticos, a derivada de $\hat{\rho}$ pode ser escrita como:

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = \frac{d\delta\rho}{dt} = -i\delta\mathcal{L}(t)\rho_{eq} - i\mathcal{L}_0\delta\rho(t). \quad (22)$$

A solução dessa equação diferencial não-homogênea pode ser obtida usando funções de Green, resultando em:

$$\delta\hat{\rho}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' f(t') [\rho_{eq}, \hat{A}(t' - t)]. \quad (23)$$

Agora pode-se retornar ao problema de descrever a variação da quantidade física \hat{B} . Assim, resolver o valor esperado da Equação 18 significa fazer o traço do operador \hat{B}

⁷Para obter a fórmula da susceptibilidade complexa de sistemas clássicos, ao invés do comutador e da matriz densidade, usa-se os parênteses de Poisson e a função de distribuição.

aplicado na matriz densidade $\delta\hat{\rho}(t)$:

$$\langle \hat{B} \rangle_{\delta\rho(t)} = \frac{\text{Tr}(\hat{B}\delta\hat{\rho}(t))}{\text{Tr}(\delta\hat{\rho}(t))} = \frac{1}{\mathcal{Z}i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' f(t') \text{Tr}([\rho_{eq}, \hat{A}(t' - t)]\hat{B}(0)), \quad (24)$$

onde $\mathcal{Z} = \text{Tr}(\delta\hat{\rho}(t))$ é a função de partição. Dessa expressão, pode-se definir a função resposta a perturbação \mathcal{H}' como:

$$\Phi_{AB}(t - t') = \frac{1}{\mathcal{Z}i\hbar} \text{Tr}([\rho_{eq}, \hat{A}(t' - t)]\hat{B}(0)), \quad (25)$$

Com isso, a medida da variação de uma quantidade física \hat{B} é dada por:

$$\langle \hat{B} \rangle_{\delta\rho(t)} = \int_{-\infty}^t dt' \Phi_{AB}(t - t') f(t') \quad (26)$$

A interpretação da Equação 26 é que um conjunto de estados $\hat{\rho}$ são preparados para $t = -\infty$. Após um tempo t um grupo deles é escolhido e mede-se \hat{B} . Após um tempo t' outro grupo de estados diferentes é escolhido e $\hat{B}(t)$ é novamente medido. A média desas medidas é $\langle \delta\hat{B}(t) \rangle_{\rho_{eq}}$. Essa escolha de novos estados evita a perturbação da observação na evolução do operador $\hat{B}(t)$ [Kubo 1957].

Para facilitar a notação, realiza-se uma troca de variáveis $\tau = t - t'$:

$$\begin{aligned} \Phi_{AB}(\tau) &= \frac{1}{\mathcal{Z}i\hbar} \text{Tr}([\rho_{eq}, \hat{A}(-\tau)]\hat{B}(0)) = \\ &= \frac{1}{\mathcal{Z}i\hbar} \text{Tr}([\rho_{eq}, \hat{A}(0)]\hat{B}(\tau)) = \\ &= \frac{1}{\mathcal{Z}i\hbar} \text{Tr}(\rho_{eq}[\hat{A}(0), \hat{B}(\tau)]) = \\ &= \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{A}(0), \hat{B}(\tau)] \rangle_{\rho_{eq}}. \end{aligned} \quad (27)$$

Essa expressão mostra que a função resposta a perturbação não depende diretamente do campo externo $f(t)$, mas apenas da média térmica no equilíbrio das quantidades físicas \hat{A} e \hat{B} , que respondem a ação desse campo externo. A expressão final mostrada acima ainda pode ser escrita na notação de Dirac:

$$\Phi_{AB}(\tau) = \frac{1}{i\hbar\mathcal{Z}} \sum_{n,m} \langle n | A | m \rangle \langle m | B | n \rangle e^{-i\omega_{nm}\tau} (e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_m}), \quad (28)$$

onde $|n\rangle$ e $|m\rangle$ são autoestados do hamiltoniano de equilíbrio, E_n e E_m são autovalores,

$\omega_{nm} \equiv \frac{1}{\hbar}(E_n - E_m)$ são as autofrequências e $\beta \equiv \frac{1}{k_B T}$. Ao realizar uma transformada de Fourier da função resposta mostrada na Equação 28, obtém-se:

$$\tilde{\Phi}_{AB}(\omega) = \frac{2\pi}{i\hbar\mathcal{Z}} \sum_{nm} \langle n|A|m\rangle \langle m|B|n\rangle (e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_m}) \delta(\omega - \omega_{nm}). \quad (29)$$

A susceptibilidade no espaço de Fourier é dada pela transformada de Fourier da função resposta vezes a função de Heaviside ($H(t)$):

$$\begin{aligned} \tilde{\chi}_{AB}(w) &= \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{i\omega\tau} \Phi_{AB}(\tau) H(\tau) = \\ &= \lim_{\xi \rightarrow 0} \frac{1}{\hbar\mathcal{Z}} \sum_{n,m} \frac{\langle n|A|m\rangle \langle m|B|n\rangle (e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_m})}{w_{nm} - w + i\xi} = \\ &= \lim_{\xi \rightarrow 0} \frac{1}{\hbar\mathcal{Z}} \sum_{n,m} \langle n|A|m\rangle \langle m|B|n\rangle (e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_m}) \frac{w_{nm} - w - i\xi}{(w_{nm} - w)^2 + \xi^2} \end{aligned} \quad (30)$$

como a delta de Dirac é dada por:

$$\lim_{\xi \rightarrow 0} \frac{\xi}{(w_{nm} - w)^2 + \xi^2} = \pi\delta(w_{nm} - w), \quad (31)$$

a parte imaginária da susceptibilidade apresenta a delta:

$$Im(\tilde{\chi}) = -\frac{\pi}{\hbar\mathcal{Z}} \sum_{n,m} \langle n|A|m\rangle \langle m|B|n\rangle (e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_m}) \delta(w_{nm} - w). \quad (32)$$

Os operadores \hat{A} e \hat{B} podem ser substituídos pelo operador momento de dipolo, visto que o campo elétrico acopla com o momento de dipolo e o objetivo é medir a resposta do próprio momento de dipolo em relação ao campo. Com isso, a equação anterior pode ser reescrita como:

$$Im(\tilde{\chi}) = -\frac{\pi}{\hbar\mathcal{Z}} \sum_{n,m} |\langle n|P|m\rangle|^2 (e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_m}) \delta(w_{nm} - w). \quad (33)$$

Essa é a principal equação deste trabalho, sendo todos os resultados obtidos e analisados a partir dela. Uma primeira interpretação que se pode tirar dela é que somente algumas transições (quando $\omega = \omega_{nm}$) contribuem para a parte imaginária da susceptibilidade. Além disso, a temperatura (incluída na variável β) não afeta quais são os estados envolvidos na transição.

3.4 Efeitos Quânticos Nucleares (NQE)

Muitas propriedades da água são totalmente explicadas por métodos e modelos clássicos. No entanto, existem certos resultados experimentais sobre comportamentos da água que não são explicados pela física clássica, sendo o mais emblemático deles os efeitos isotópicos. Além de explicar os efeitos isotópicos, os NQE são importantes para diagramas de fase do gelo e para o tunelamento do próton em gelos.

São chamados de efeitos isotópicos aqueles cujas propriedades mudam ao trocar um dos átomos da molécula pelo seu isótopo [Ceriotti et al. 2016]. Um exemplo de moléculas com isótopos é a água leve (formada por H_2O) e a água pesada (formada por D_2O , onde D é o deutério, isótopo do hidrogênio). A tabela abaixo mostra alguns resultados experimentais de diferentes quantidades físicas para dois tipos de água.

Propriedade	H_2O	D_2O
Energia da Ligação (kJ/mol) (gás)	458.9	466.4
Momento de Dipolo (D) (gás)	1.855	1.855
Ponto de Fusão (K) (1 atm)	273.15	276.97
Temperatura de Máxima Densidade (TMD) (K)	277.13	284.3
Tempo de Relaxação Dielétrica (20°C) (ps)	9.55	12.3
Viscosidade (mPa.s)	0.8904	1.0966

Tabela 1: Resultados experimentais para efeitos isotópicos na água. Fonte: [Ceriotti et al. 2016]

Visto que esses resultados não podem ser explicados com modelos clássicos, efeitos quânticos nucleares (NQE) passaram a ser usados na descrição de ligações de hidrogênio. Os NQE são consequência da competição de dois efeitos quânticos: o compartilhamento do próton e o de vibração da ligação de hidrogênio. O compartilhamento do próton está relacionado a deslocalização do próton. Quanto maior a deslocalização, maior é a força da ligação e mais lenta será a dinâmica. Já o segundo efeito é consequência de flutuações quânticas, que distorcem as ligações de hidrogênio, enfraquecendo-as. A dominância de um desses efeitos é determinada pela distância entre os oxigênios. Para distâncias menores, a deslocalização e a força das ligações são maiores enquanto que, para distâncias maiores, as distorções dominam e enfraquecem as ligações de hidrogênio [Ceriotti et al. 2016].

3.5 Tunelamento Correlacionado

Considere que uma partícula se desloca para a direita e encontra uma barreira de potencial. Classicamente, a partícula não possui energia suficiente para passar a barreira e é necessariamente refletida. Porém, o cálculo da densidade de probabilidade da partícula nesse potencial mostra que existe uma probabilidade da partícula atravessar a barreira. Esse fenômeno puramente quântico é chamado de tunelamento. Uma definição mais geral do tunelamento é um sistema ultrapassar barreiras classicamente intransponíveis. Assim, além de partículas atravessando barreiras, essa definição contempla os efeitos de tunelamento que ocorrem na química e pode inclusive explicar vários processos biológicos como a fotossíntese, a respiração celular e a mutação espontânea do DNA [Trixler 2013].

O aparecimento do tunelamento em gelo é de extrema importância para explicar a transição de gelos desordenados para ordenados conforme aumentamos a pressão, como é o caso dos gelos VIII, VII e X [Lin, Morrone e Car 2011]. Além de gelos sob altas pressões, o tunelamento também é importante para temperaturas baixas, visto que a incerteza da posição do próton é comparável à distância dos mínimos da energia potencial para ambos os casos [Ceriotti et al. 2016].

No entanto, as regras de gelo geram limitações nas configurações possíveis dos prótons durante as transições de fase. [Lin, Morrone e Car 2011] mostraram que o tunelamento correlacionado em transições de gelo de alta pressão permite diminuir a quantidade de defeitos no gelo, pois possibilitam mudar a estrutura respeitando as regras de gelo.

A definição de tunelamento correlacionado é o movimento coletivo de partículas correlacionadas ou emaranhadas, ou seja, as funções de onda devem ser iguais para que as partículas ocupem o mesmo estado. No entanto, [Yen e Gao 2015] ressaltam que pelo princípio de exclusão de Pauli, prótons não podem ocupar o mesmo estado quântico. Assim, eles sugerem que o mecanismo do tunelamento seja similar aos pares de Cooper, onde dois férmions se comportam como um bóson que pode então ocupar o estado fundamental de modo que o tunelamento aconteça aos pares de prótons. Se isso for verdade, o gelo seria um dos poucos sistemas físicos a apresentar fenômenos macroscópicos quânticos, além da supercondutividade [Yen e Gao 2015].

No entanto, a modelagem de sistemas de muitos corpos, como o gelo, apresenta uma série de desafios. Na próxima seção será discutido um dos modelos existentes que descreve o tunelamento correlacionado nesse tipo de sistema: o modelo de Hubbard.

4 Modelo

O objetivo desta seção é discutir uma das formas de modelar o tunelamento correlacionado em materiais, que é baseada no modelo de Hubbard. Assim, inicialmente, será introduzido o modelo de Hubbard e depois será apresentado o modelo desenvolvido e estudado neste trabalho.

4.1 Modelo de Hubbard

O modelo de Hubbard foi proposto em 1963 em dois trabalhos independentes, sendo um de Martin Gutzwiller e outro de John Hubbard [Montorsi 1992]. O objetivo dele era explicar o mecanismo de isolantes de Mott. A diferença entre metais e isolantes era entendida por meio da teoria de bandas, que diz que os metais possuem bandas parcialmente preenchidas enquanto que os isolantes possuem bandas totalmente preenchidas.

No entanto, os isolantes de Mott são materiais que, apesar de possuírem bandas parcialmente preenchidas, são condutores ruins. Isso se deve a forte correlação entre os elétrons. Desse modo, o modelo de Hubbard serve para modelar a correlação entre férmions. Ele também pode descrever o comportamento de bósons após algumas alterações, sendo chamado de modelo de Bose-Hubbard.

O hamiltoniano do modelo de Hubbard está apresentado abaixo:

$$\mathcal{H} = \frac{U}{2} \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} - \sum_{i,j} \sum_{\sigma} t_{i,j} \left(c_{i,\sigma}^{\dagger} c_{j,\sigma} + c_{j,\sigma}^{\dagger} c_{i,\sigma} \right) \quad (34)$$

onde o primeiro termo está relacionada com a interação entre os elétrons, cuja intensidade é medida pelo parâmetro U , e o segundo termo diz respeito a dinâmica dos elétrons na rede. Os índices i e j indicam sítios que os elétrons estão na rede e σ indica o spin do elétron nesse sítio. O $t_{i,j}$ é o parâmetro de hopping (tunelamento), sendo geralmente restrito entre os primeiros vizinhos e considerado invariante ($t_{i,j} = t$, $t > 0$). Os operadores $c_{i,\sigma}^{\dagger}$ e $c_{j,\sigma}$ são os operadores destruição e criação, respectivamente, pois juntos eles destroem um elétron de spin σ no sítio i e criam um elétron de spin σ no sítio j .

Esse modelo tem sido usado e modificado pela comunidade científica para entender fenômenos como: o magnetismo itinerante, a transição entre metal e isolante de Mott, condensados de Bose-Einstein, entre outros. Agora será apresentado uma possível modificação do modelo de Hubbard para descrever um sistema de gelo quadrado.

4.2 Modelo do Gelo Quadrado

Para verificar se a constante dielétrica é afetada pelo tunelamento correlacionado, propõe-se o uso de um modelo de rede quântica inspirado no hamiltoniano do trabalho de [Neto, Pujol e Fradkin 2006], que é um modelo de Hubbard modificado. A Figura 11 representa um modelo de gelo quadrado. Nos vértices estão os oxigênios e nas arestas estão dois sítios possíveis para os hidrogênios. Os círculos azuis preenchidos representam um sítio ocupado por um hidrogênio enquanto que os círculos não preenchidos representam um sítio vago para onde o hidrogênio pode tunelar.

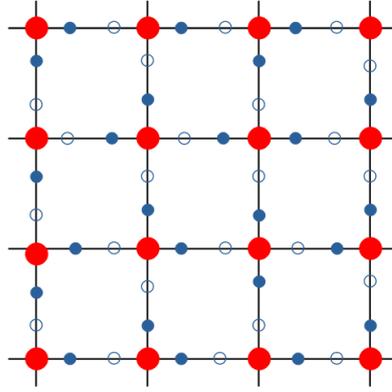


Figura 11: Esquema da rede do gelo quadrado para uma configuração específica. Os círculos vermelhos são os oxigênios, os círculos azuis preenchidos são ocupados por um hidrogênio e os círculos vazios são sítios desocupados.

Esse sistema é descrito pelo hamiltoniano mostrado na Equação 35. Ressalta-se que esse hamiltoniano não se restringe a sistemas bidimensionais. Como será visto na seção dos resultados, ele também pode ser aplicado para sistemas de uma dimensão.

$$\mathcal{H} = U \sum_i^N \sum_{\alpha}^4 \sum_{\beta}^4 \left(n_{i\alpha} - \frac{1}{2} \right) \left(n_{i\beta} - \frac{1}{2} \right) - t \sum_i^N \sum_{\alpha}^4 (c_{j\alpha'}^{\dagger} c_{i\alpha} + c_{i\alpha}^{\dagger} c_{j\alpha'}) \quad (35)$$

onde $c_{i\alpha}$ e $c_{i\alpha}^{\dagger}$ são respectivamente os operadores destruição e criação no sítio α do oxigênio i , e $n_{i\alpha} = c_{i\alpha}^{\dagger} c_{i\alpha}$ conta o número de hidrogênios ligados ao oxigênio i . Os índices dos operadores criação e destruição estão relacionados conforme a Figura 12.

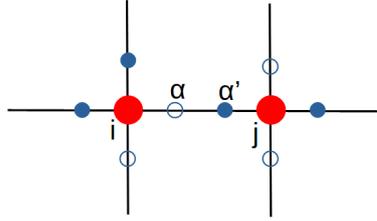


Figura 12: Esquema representativo da notação do hamiltoniano. i denota o oxigênio analisado e possui no máximo 4 possíveis sítios ligados (α), j são os oxigênios vizinhos sendo α' o sítio que compartilha a aresta com α .

Assim como no modelo de Hubbard, o hamiltoniano apresenta um termo de interação entre as partículas (o primeiro termo) e outro descrevendo a dinâmica dos hoppings das partículas na rede (o segundo termo). Esse hamiltoniano difere do modelo de Hubbard por dois motivos: ele não considera o spin das partículas e o termo de interação foi modificado para garantir que as regras de gelo sejam cumpridas pelo sistema.

Assim, o primeiro termo penaliza as configurações que fogem as regras do gelo, que em duas dimensões são os oxigênios ligados a nenhum, 1, 3 ou 4 hidrogênios. O segundo termo é responsável pelo hopping entre os sítios. Vale notar que esse modelo só permite o tunelamento em uma mesma aresta, ou seja, um hidrogênio não pode passar por um oxigênio. Supõe-se também que nesse modelo não possa ocorrer mais de um hopping no mesmo hidrogênio, o que implica em não acontecer tunelamento que leve ao mesmo estado inicial. Assim, transições de um estado para ele mesmo serão consideradas sem tunelamentos.

Mesmo que existam diversas estruturas possíveis para o gelo, os resultados experimentais foram obtidos com gelo uma geometria hexagonal. Porém, se o ingrediente fundamental da anomalia é o tunelamento dos hidrogênios, a geometria da rede teria um papel secundário. Considera-se isso pois em outras anomalias da água foi observado que certas anomalias continuam existindo, independente da geometria da rede. Assim, neste trabalho, supõe-se que a anomalia pode ser obtida em qualquer formato de rede e por simplicidade foram escolhidas uma rede unidimensional e uma rede bidimensional quadrada para o estudo.

4.3 Momento de Dipolo na Rede

Para a análise da susceptibilidade, é necessário redefinir o momento de dipolo para uma rede como um operador. O momento de dipolo para uma dimensão é obtido pela equação abaixo, onde σ_i vale 1 se o sítio ocupado for a esquerda do oxigênio ($\alpha = 1$) e -1 se o sítio ocupado for a direita do oxigênio ($\alpha = 2$). Assim, pode-se reescrever σ_i em termos dos operadores $n_{i\alpha} = c_{i\alpha}^\dagger c_{i\alpha}$.

$$\hat{P} = \mu_0 \sum_i \sigma_i = \mu_0 \sum_i (n_{i1} - n_{i2}) \quad (36)$$

Nota-se que μ_0 é um parâmetro do módulo do momento de dipolo de uma molécula, que nos resultados desse trabalho será utilizado como 1. Para o momento de dipolo em duas dimensões é calculado da seguinte forma [Dutta, Lee e Jho 2015]:

$$\hat{P} = \frac{\mu_0}{\sqrt{2}} \sqrt{\left(\sum_i \sigma_i^x\right)^2 + \left(\sum_i \sigma_i^y\right)^2} \quad (37)$$

onde σ_i^x e σ_i^y possuem a mesma definição que σ_i , mas são contados independentemente para cada direção. Para obter as médias dos momentos de dipolo, calculamos o produto dessa matriz de momento de dipolo com os autovetores do hamiltoniano, $\langle \phi_n | \hat{P} | \phi_m \rangle$.

5 Metodologia

Para calcular numericamente a Equação 33, é necessário conhecer os autovalores e autovetores do hamiltoniano. Uma forma de obter isso é pelo método de diagonalização exata (ED). Ele consiste em determinar uma base formada pelos estados possíveis do sistema, aplicar o hamiltoniano nessa base ($\langle\phi_i|\hat{H}|\phi_j\rangle$) para determinar os elementos da sua forma matricial e por fim diagonalizar a matriz. Devido a limitações das memórias dos computadores atuais, esse método se restringe a sistemas pequenos, com no máximo 16 sítios, que com algumas simplificações usando simetrias do sistema resulta em matrizes de entorno de tamanho 2^{16} [Lin et al. 1993].

Computacionalmente, a diagonalização exata foi realizada neste trabalho em códigos na linguagem C, utilizando as bibliotecas LAPACK e BLAS. Os demais cálculos e gráficos gerados neste trabalho foram todos realizados com programas em python.

6 Resultados

Nesta seção, serão apresentados os resultados do cálculo da susceptibilidade complexa do modelo proposto nesse trabalho. Com esses resultados, espera-se concluir se o tunelamento tem efeito sobre a susceptibilidade imaginária e se ele seria um mecanismo essencial na anomalia da constante dielétrica.

Para entender melhor o comportamento do modelo de gelo quadrado, o primeiro objetivo é resolver analiticamente o modelo análogo em uma dimensão com rede periódica. Isso porque será possível obter resultados que ilustram o comportamento fundamental desse gelo apesar da simplicidade de ser unidimensional. Após isso, será resolvido numericamente o problema unidimensional e bidimensional delineado anteriormente. Vale ressaltar que para fins computacionais as constantes k_B e \hbar serão consideradas iguais a 1.

6.1 Resultado Analítico Unidimensional

Antes de analisar o caso de uma rede quadrada, foi estudado um sistema unidimensional com condições periódicas de contorno. Em um sistema de uma dimensão, as regras de gelo se adaptam para os estados mais estáveis serem aqueles com mais oxigênios ligados a somente 1 hidrogênio e os estados mais instáveis serem aqueles com mais oxigênios ligados a 2 ou nenhum hidrogênio.

Como uma primeira abordagem do problema, será utilizado um sistema pequeno com dois átomos de oxigênio, pois é possível resolver analiticamente para depois comparar com os resultados da diagonalização exata. Esse sistema com dois oxigênios está ilustrado na Figura 13. Os círculos vermelhos representam os oxigênios, os círculos azuis preenchidos são os sítios ocupados pelos hidrogênios e os círculos azuis vazios são os sítios sem hidrogênios. Essa figura apresenta as quatro configurações possíveis, ordenadas dos estados de menor energia (estados 1 e 2, pois obedecem as regras do gelo dessa dimensão) para os de maior energia (estados 3 e 4, pois não obedecem as regras do gelo dessa dimensão).

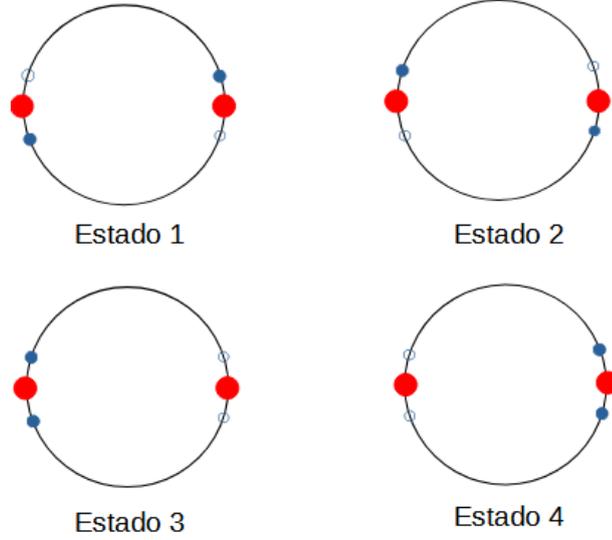


Figura 13: Esquema para gelo unidimensional com 2 oxigênios.

A forma matricial do hamiltoniano (Equação 35) para esse sistema é:

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} -\frac{U}{2} & 0 & -t & -t \\ 0 & -\frac{U}{2} & -t & -t \\ -t & -t & \frac{U}{2} & 0 \\ -t & -t & 0 & \frac{U}{2} \end{pmatrix} \quad (38)$$

Para um sistema sem hopping ($t = 0$), a matriz se torna diagonal. Nesse caso, existe a degenerescência dos estados, visto que mais de uma configuração possui a mesma energia. Assim, os autovetores do hamiltoniano correspondem aos vetores da base (estados apresentados na Figura 13) sendo a energia de cada estado:

$$E_1 = -\frac{U}{2} \quad E_2 = -\frac{U}{2} \quad E_3 = \frac{U}{2} \quad E_4 = \frac{U}{2}$$

A fim de resolver a Equação 33, primeiro foi calculada a polarização de cada estado $|\phi_n\rangle$ do sistema por meio da Equação 36, fazendo $\langle \phi_n | \hat{P} | \phi_m \rangle$. Os resultados são mostrados na tabela abaixo:

	$ \phi_1\rangle$	$ \phi_2\rangle$	$ \phi_3\rangle$	$ \phi_4\rangle$
$\langle\phi_1 $	$\frac{2\mu_0}{\sqrt{2}}$	0	0	0
$\langle\phi_2 $	0	$-\frac{2\mu_0}{\sqrt{2}}$	0	0
$\langle\phi_3 $	0	0	0	0
$\langle\phi_4 $	0	0	0	0

Tabela 2: Resultados da polarização dada por $\langle\phi_n|\hat{P}|\phi_m\rangle$ para $t = 0$.

Desse modo, cada elemento da soma da susceptibilidade imaginária é apresentado na Tabela 3. Fica evidente que mesmo havendo elementos com polarização diferente de zero, a susceptibilidade deve ser nula devido à subtração das exponenciais.

		m			
		1	2	3	4
n	1	$\frac{ \langle\phi_1 P \phi_1\rangle ^2}{Z}(e^{-\beta E_1} - e^{-\beta E_1})$	0	0	0
	2	0	$\frac{ \langle\phi_2 P \phi_2\rangle ^2}{Z}(e^{-\beta E_2} - e^{-\beta E_2})$	0	0
	3	0	0	0	0
	4	0	0	0	0

Tabela 3: Resultado da parte imaginária da susceptibilidade do sistema dada pela Equação 33 para $t = 0$. Os números de 1 a 4 indicam os índices dos autoestados e Z representa a função de partição.

Para entender o significado físico desse resultado, considere um campo elétrico atuando sobre o sistema de modo que ele oriente os hidrogênios em uma configuração. Como não há hopping no sistema, não existe resistência à configuração imposta pelo campo externo. Sem a competição entre campo elétrico e tunelamento, não há perdas de energia. Assim, conclui-se que a susceptibilidade imaginária é sempre nula para um sistema unidimensional periódico sem parâmetro de hopping independente da temperatura.

Calculando as autoenergias para casos com hopping ($t \neq 0$), é possível observar que ocorre a quebra dessa degenerescência. Fisicamente, a quebra da degenerescência implica em elementos de soma da susceptibilidade fora da diagonal, onde têm transições entre diferentes estados da base.

$$E_1 = -\frac{1}{2}\sqrt{U^2 + 16t^2} \quad E_2 = -\frac{U}{2} \quad E_3 = \frac{U}{2} \quad E_4 = \frac{1}{2}\sqrt{U^2 + 16t^2}$$

Já os autovetores do hamiltoniano viram uma combinação linear dos estados da base. Fisicamente, isso significa que os autoestados do hamiltoniano são uma superposição dos estados sem parâmetro de hopping.

$$\begin{aligned} |\phi_1\rangle &= \frac{1}{A} \left(-\frac{4t}{U - \sqrt{U^2 - 16t^2}} |1\rangle - \frac{4t}{U - \sqrt{U^2 - 16t^2}} |2\rangle + |3\rangle + |4\rangle \right) \\ |\phi_2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (-|1\rangle + |2\rangle) \\ |\phi_3\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (-|3\rangle + |4\rangle) \\ |\phi_4\rangle &= \frac{1}{B} \left(-\frac{4t}{U + \sqrt{U^2 - 16t^2}} |1\rangle - \frac{4t}{U + \sqrt{U^2 - 16t^2}} |2\rangle + |3\rangle + |4\rangle \right) \end{aligned}$$

Sendo A e B as constantes de normalização:

$$A = \sqrt{2 \left(\frac{16t^2}{(U - \sqrt{U^2 - 16t^2})} + 1 \right)} \quad B = \sqrt{2 \left(\frac{16t^2}{(U + \sqrt{U^2 - 16t^2})} + 1 \right)}$$

Para o caso de $t \ll U$, podemos fazer uma expansão de Taylor, obtendo as energias:

$$E_1 \approx -\frac{U}{2} - \frac{4t^2}{U} \quad E_2 = -\frac{U}{2} \quad E_3 = \frac{U}{2} \quad E_4 = \frac{U}{2} + \frac{4t^2}{U}$$

e os autovetores do hamiltoniano:

$$\begin{aligned}
|\phi_1\rangle &\approx \frac{1}{A} \left(\frac{U}{2t} |1\rangle + \frac{U}{2t} |2\rangle + |3\rangle + |4\rangle \right) \\
|\phi_2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (-|1\rangle + |2\rangle) \\
|\phi_3\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (-|3\rangle + |4\rangle) \\
|\phi_4\rangle &\approx \frac{1}{B} \left(-\frac{2t}{U} |1\rangle - \frac{2t}{U} |2\rangle + |3\rangle + |4\rangle \right)
\end{aligned}$$

Com essas energias, pode-se calcular as autofrequências do sistema, definidas como $\omega_{nm} = E_n - E_m$. Essas autofrequências indicam qual a diferença de energia entre os autoestados. A tabela abaixo mostra todas as autofrequências possíveis:

	E_1	E_2	E_3	E_4
E_1	0	$-\frac{4t^2}{U}$	$-U - \frac{4t^2}{U}$	$-U - \frac{8t^2}{U}$
E_2	$\frac{4t^2}{U}$	0	-U	$-U - \frac{4t^2}{U}$
E_3	$U + \frac{4t^2}{U}$	U	0	$-\frac{4t^2}{U}$
E_4	$U + \frac{8t^2}{U}$	$U + \frac{4t^2}{U}$	$U + \frac{4t^2}{U}$	0

Tabela 4: Possíveis frequências do sistema com $t \neq 0$ conforme a definição de $\omega_{nm} = E_n - E_m$ (com $\hbar = 1$).

A polarização do sistema com hopping pode ser vista na tabela abaixo. A partir dela, nota-se que, como os autoestados são uma superposição dos estados sem hopping, surgem polarizações entre autoestados diferentes (fora da diagonal), como o 1 e 2 e o 2 e 4.

	$ \phi_1\rangle$	$ \phi_2\rangle$	$ \phi_3\rangle$	$ \phi_4\rangle$
$\langle\phi_1 $	0	$-\frac{\mu_0 U}{2At}$	0	0
$\langle\phi_2 $	$-\frac{\mu_0 U}{2At}$	0	0	$2\frac{\mu_0 t}{BU}$
$\langle\phi_3 $	0	0	0	0
$\langle\phi_4 $	0	$2\frac{\mu_0 t}{BU}$	0	0

Tabela 5: Resultados dos elementos da matriz de polarização dada por $\langle\phi_n|\hat{P}|\phi_m\rangle$ para $t \neq 0$.

Na tabela abaixo estão os elementos da soma da susceptibilidade imaginária dados pela Equação 33 para o caso com parâmetro de hopping. A partir dessa tabela pode-se determinar quais trocas de estados colaboram para o susceptibilidade complexa. Nesse sistema de 2 oxigênios observa-se que as transições entre os estados 1 e 2 correspondem a menor autofrequência (em módulo é $\frac{4t^2}{U}$ para $t < U$). Já as transições entre os estados 2 e 4 geram outro pico na susceptibilidade complexa para autofrequência $U + \frac{4t^2}{U}$ que é maior que as transições entre 1 e 2. As demais trocas de estados não apresentam perdas de energia pois a susceptibilidade imaginária é nula.

		m			
		1	2	3	4
n	1	0	$\frac{ \langle\phi_1 P \phi_2\rangle ^2}{Z}(e^{-\beta E_1} - e^{-\beta E_2})$	0	0
	2	$\frac{ \langle\phi_2 P \phi_1\rangle ^2}{Z}(e^{-\beta E_2} - e^{-\beta E_1})$	0	0	$\frac{ \langle\phi_2 P \phi_4\rangle ^2}{Z}(e^{-\beta E_2} - e^{-\beta E_4})$
	3	0	0	0	0
	4	0	$\frac{ \langle\phi_4 P \phi_2\rangle ^2}{Z}(e^{-\beta E_4} - e^{-\beta E_2})$	0	0

Tabela 6: Resultado da parte imaginária da susceptibilidade do sistema dada pela Equação 33 para $t \neq 0$. Os números de 1 a 4 indicam os índices das autoenergias.

Assim, nota-se que a transição de menor diferença de energia é a que necessita tunelar dois hidrogênios. Além disso, qualquer tentativa de permanecer no mesmo estado não irá contribuir para a perda de energia, visto que a diagonal dessa tabela é nula.

6.2 Resultados dos Cálculos de Diagonalização Exata

Nesta seção serão apresentados os resultados dos cálculos da diagonalização exata. Em todos os resultados foi usado $U = 1$ e $\mu_0 = 1$. Inicialmente será discutido o caso unidimensional realizando uma comparação com os resultados analíticos. Em seguida será analisado o comportamento da susceptibilidade complexa para sistemas maiores. Por fim serão discutidos os resultados do sistema bidimensional.

6.2.1 Caso unidimensional

Como foi discutido na seção 3.3.2, o significado físico da parte imaginária da susceptibilidade (χ'') está relacionado a perdas de energia. Essa perda de energia é resultado da competição entre o ordenamento dos hidrogênios imposto por um campo elétrico externo e o desordenamento resultante do movimento dos hidrogênios. Esse movimento dos hidrogênios é causado por dois mecanismos: a temperatura e o tunelamento (também chamado de hopping). Os resultados dessa seção serão analisados considerando esse mecanismo de competição.

Os valores da susceptibilidade imaginária em função das autofrequências para um sistema com 2 oxigênios são apresentados na Figura 14. Um ponto a ser ressaltado é que a variação da temperatura não altera a localização do pico, interferindo somente na intensidade da susceptibilidade imaginária. Assim, a posição dos picos só depende das autofrequências, ou seja, da diferença de energia entre os estados. Isso é coerente, visto que a temperatura não altera quais estados estão contribuindo para o pico, não alterando consequentemente o número de hidrogênios que tunelam. Desse modo, conclui-se que a temperatura somente tem efeito sobre a intensidade da perda de energia pelo sistema.

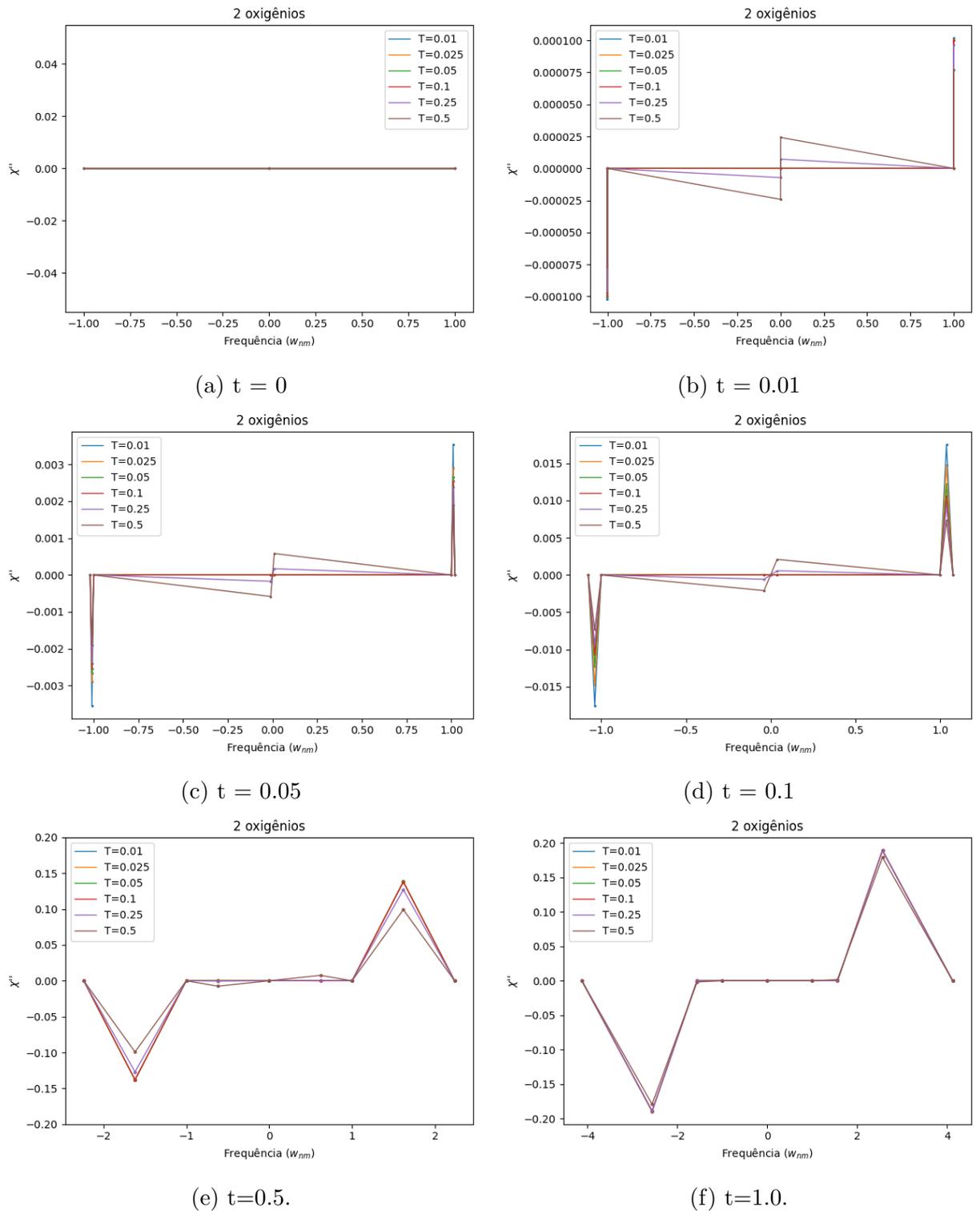


Figura 14: Pontos da susceptibilidade imaginária em função da frequência.

Assim como nos resultados analíticos, a susceptibilidade imaginária é nula para todas as autofrequências do caso sem hopping ($t = 0$). Como foi visto anteriormente, isso ocorre por dois motivos: ou a polarização dos estados é nula ou não há diferença de energia entre os estados, não sendo possível haver perdas de energia no processo de polarização. Tanto

a degenerescência de energia dos estados quanto quais são os estados da transição são independentes da temperatura. Por isso o mecanismo de competição ordem-desordem não atua no sistema e χ'' permanece nula para qualquer temperatura.

Além disso, observa-se nesses gráficos que com o aumento do hopping ocorre um aumento da frequência do pico positivo próximo do zero (que será referenciado no texto como o primeiro pico). Conforme os resultados analíticos, esse primeiro pico corresponde a transição de menor autofrequência ($\frac{4t^2}{U}$), que é entre os estados 1 e 2. Assim, esse aumento implica que a diferença da energia para ir do estado 1 para o estado 2 aumentou com o aumento de t .

Além disso, o aumento de t faz com que o primeiro pico diminua e o segundo pico aumente. Dos resultados analíticos, sabe-se que a polarização do primeiro pico escala com $\frac{1}{t^2}$, enquanto que a polarização do segundo pico escala com t^2 . Assim, é possível justificar matematicamente esse comportamento.

Fisicamente, isso significa que, para as autofrequências de $U + \frac{4t^2}{U}$ (segundo pico), há um aumento na perda de energia do sistema. Ou seja, o aumento de t resulta no aumento da competição entre o campo externo e o tunelamento.

Para fazer os gráficos da susceptibilidade em função da temperatura para diferentes hoppings (Figura 15), foi fixada uma autofrequência e variada a temperatura. Com isso, nota-se que o primeiro pico (curvas azuis) apresenta um máximo em χ'' , enquanto que para o segundo pico (curvas laranjas) esse máximo não aparece. Ressalta-se que esses gráficos só podem ser obtidos para sistemas com $t \neq 0$.

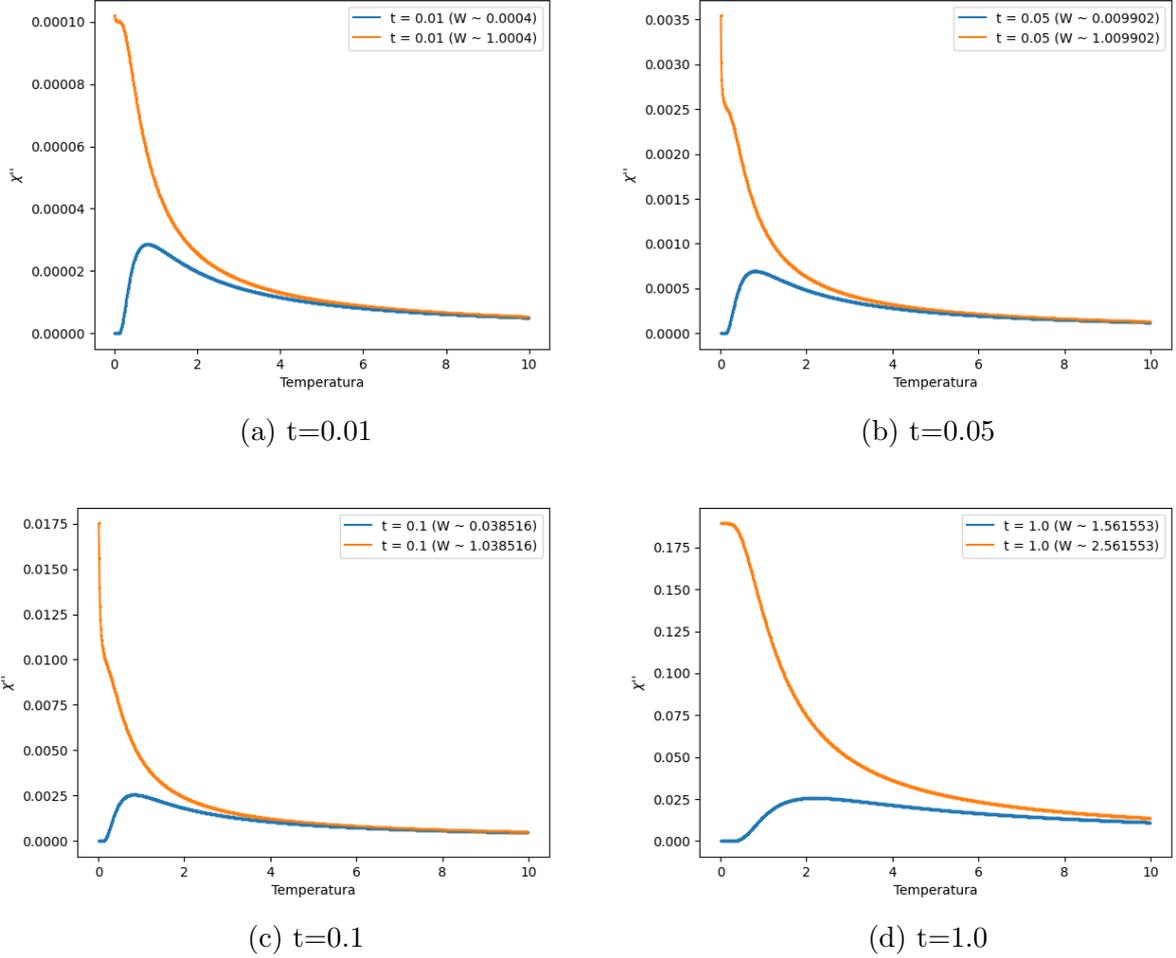


Figura 15: Susceptibilidade imaginária em função da temperatura para diferentes hoppings

Interpretando que a temperatura tenha o papel de desorganizar o sistema movimentando os hidrogênios e considerando que a susceptibilidade imaginária seja uma média do momento de dipolo, quanto maior a temperatura, maior será a variação do momento de dipolo de modo que a média com alta temperatura será nula. Assim, pode-se entender a queda de χ'' para temperaturas maiores como a perda de polarização do sistema e, portanto, a perda de sensibilidade a um campo elétrico externo. Isso significa que o hopping passa a ganhar da tentativa de ordenamento gerado pelo campo elétrico, que se torna desprezível. Essa diminuição da competição reflete, portanto, numa menor perda de energia do sistema. Isso explica a redução da susceptibilidade imaginária para temperaturas mais altas.

As curvas azuis apresentam um máximo, ou seja, com o aumento da temperatura a susceptibilidade imaginária cresce e depois passa a diminuir. Relembrando que é consi-

derado anômalo o *aumento* de χ'' com a *diminuição* da temperatura, deveria haver um mínimo nos gráficos da Figura 15. Com isso, conclui-se que o modelo em uma dimensão com 2 oxigênios não consegue reproduzir a anomalia para temperaturas mais baixas.

Pode-se entender a presença desse máximo como o sistema perdendo mais energia conforme ele recebe mais energia térmica (que implica em mais movimento dos hidrogênios). Ou seja, a temperatura aumenta a competição entre o ordenamento gerado pelo campo elétrico e o desordenamento do movimento dos hidrogênios. Entretanto, após o ponto máximo, a energia térmica passa a ganhar do campo elétrico, desordenando os hidrogênios e diminuindo a susceptibilidade imaginária, conforme o mecanismo descrito anteriormente.

As figuras abaixo apresentam uma comparação de diferentes parâmetros de hopping para o primeiro pico em função da temperatura (Figura 16) e do segundo pico em função da temperatura (Figura 17). Nesses gráficos fica evidente que o aumento do parâmetro de hopping resulta no aumento da susceptibilidade imaginária. Isso fortalece a hipótese de uma correlação entre o tunelamento dos hidrogênios com a perda de energia pelo sistema sob um campo elétrico externo.

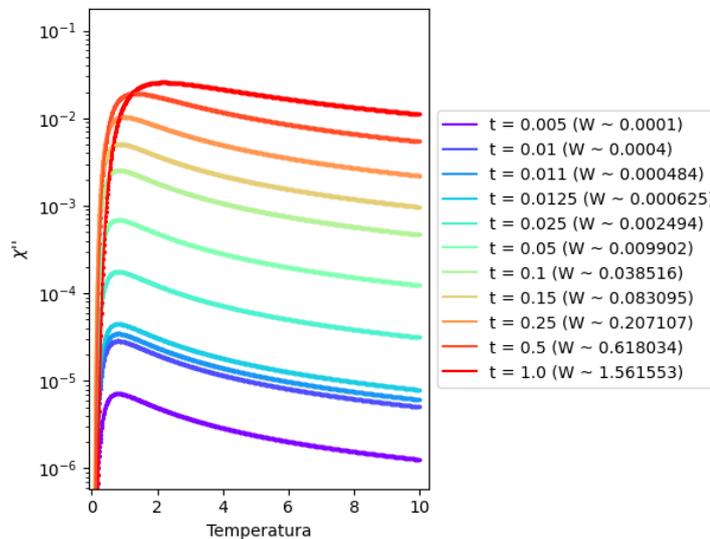


Figura 16: Dependência da temperatura do primeiro pico da χ'' .

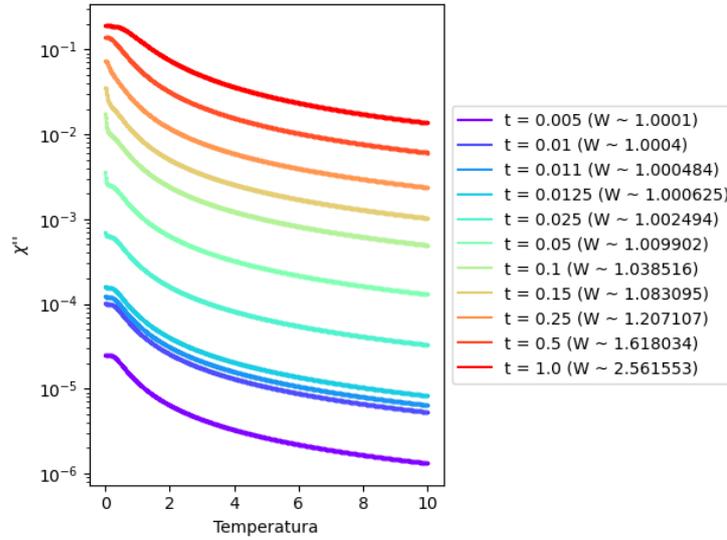


Figura 17: Dependência da temperatura do segundo pico da χ'' .

Pode-se perceber que nas curvas laranjas das figuras 15a, 15b e 15c aparece um “ombro” para temperaturas mais baixas e que χ'' sobe rapidamente com $T \rightarrow 0$. Pela Figura 17, nota-se que esse comportamento desaparece para um t muito pequeno ou para um t muito grande. Para esses extremos, a susceptibilidade imaginária apresenta quase um platô para baixas temperaturas, o que implica que a perda de energia é pouco sensível a variação de temperatura. Desse modo, para os parâmetros de hopping intermediários $t = 0.025$, $t = 0.05$, $t = 0.1$ e $t = 0.15$, o sistema apresenta maior sensibilidade a variação da temperatura, implicando que a desordem da temperatura supera o ordenamento gerado pelo campo elétrico com maior facilidade.

Até o agora, as análises e resultados obtidos não forneceram a informação sobre a coletividade dos tunelamentos. Assim, o objetivo dos histogramas apresentados abaixo é identificar em quais autofrequências ocorrem o tunelamento coletivo. Para isso, será considerado tunelamento coletivo a troca de posição de mais de um hidrogênio para uma mesma transição de estados. Ressalta-se que transições de um estado para ele mesmo serão consideradas sem tunelamento, visto que se supõe que o modelo só permita um hopping por hidrogênio.

Cada autofrequência corresponde a diferença de energia entre dois estados, existindo diferentes duplas de estados que colaboram para uma mesma autofrequência. Assim, foi contabilizado quantos hidrogênios precisam trocar de posição para que os dois estados sejam iguais, dando esse o número de hoppings mostrado no eixo y . As cores dos histogra-

mas indicam o número de duplas de estados que precisaram daquele número de hoppings para serem iguais. Assim, a cor indica a intensidade de ocorrência dos hoppings, sendo o azul a menor intensidade e o amarelo a maior intensidade.

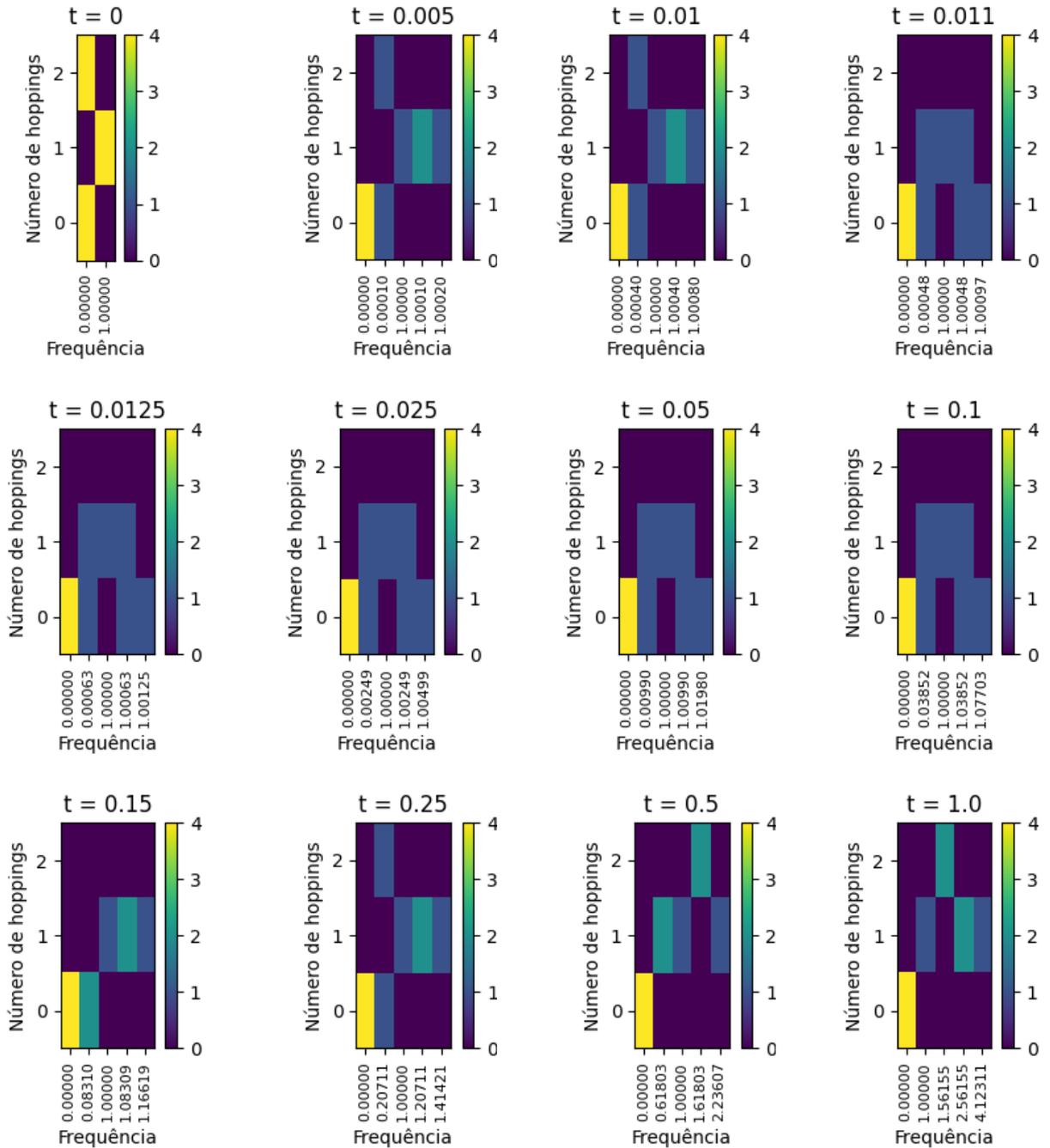


Figura 18: Histogramas do número de hopping que ocorre em cada frequência para o caso unidimensional.

Em sistemas com $t = 0$ (primeiro histograma da Figura 18), a frequência $\omega = 0.0$ engloba todas as transições entre estados de mesma energia. O caso mais trivial é a transição para um estado igual ao inicial. Nesse caso, seria necessário fazer zero hoppings,

como é mostrado na Figura 18. Lembrando que no estudo analítico para $t = 0$ existia uma degenerescência de energia entre os estados $1 \leftrightarrow 2$ e $3 \leftrightarrow 4$, o segundo caso de transição entre estados de mesma energia é entre esses estados degenerados. Isso explica a intensidade para o número de hopping igual a 2, já que é necessário trocar 2 hidrogênios para passar do estado 1 para o 2 ou do estado 3 para o 4, implicando num tunelamento coletivo.

Ainda analisando os sistemas com $t = 0$, a frequência $\omega = 1.0$ inclui as transições entre estados com a diferença de energia igual a 1. Olhando para as autoenergias do estudo analítico, nota-se que essas transições são entre os estados $1 \leftrightarrow 3$, $1 \leftrightarrow 4$, $2 \leftrightarrow 3$ e $2 \leftrightarrow 4$, que precisam trocar somente 1 hidrogênio de posição. Isso novamente é verificado no primeiro histograma da Figura 18.

Para parâmetros de hopping $t \neq 0$, o tunelamento coletivo desaparece para frequência $\omega = 0.0$, o que pode ser explicado pela quebra de degenerescência. Assim, para $\omega = 0.0$ colaboram somente as transições entre estados iguais. O tunelamento coletivo até aparece para alguns valores de $t \neq 0$, mas sua probabilidade é consideravelmente menor do que para $t = 0$ com $\omega = 0.0$. Portanto, o hopping gera ruído no sistema desfavorecendo a coletividade dos tunelamentos.

Com a análise desse sistema unidimensional periódico com 2 oxigênios, não é possível concluir que a anomalia do aumento da susceptibilidade imaginária com a diminuição da temperatura seja consequência do tunelamento coletivo. Isso porque não foi observado nenhum mínimo nas figuras 16 e 17. Além disso, a análise dos histogramas mostrou que em sistemas unidimensionais o hopping, ao invés de auxiliar no tunelamento coletivo, gera ruído favorecendo transições de 1 hidrogênio. Mas pode-se concluir desses resultados que o aumento do parâmetro de hopping gera o aumento da susceptibilidade.

Agora será analisado o comportamento de um sistema maior (com 5 oxigênios), mas ainda unidimensional e periódico. Abaixo seguem os gráficos da susceptibilidade imaginária em função da temperatura para diferentes parâmetros de hopping. Nesse caso, existem mais autofrequências e mais picos, indicando que existem mais transições que colaboram para a perda de energia do sistema. Novamente pode-se observar que o aumento de t faz com que os picos menores diminuam em comparação com o maior dos picos, que domina quando $t = U$ (Figura 19f).

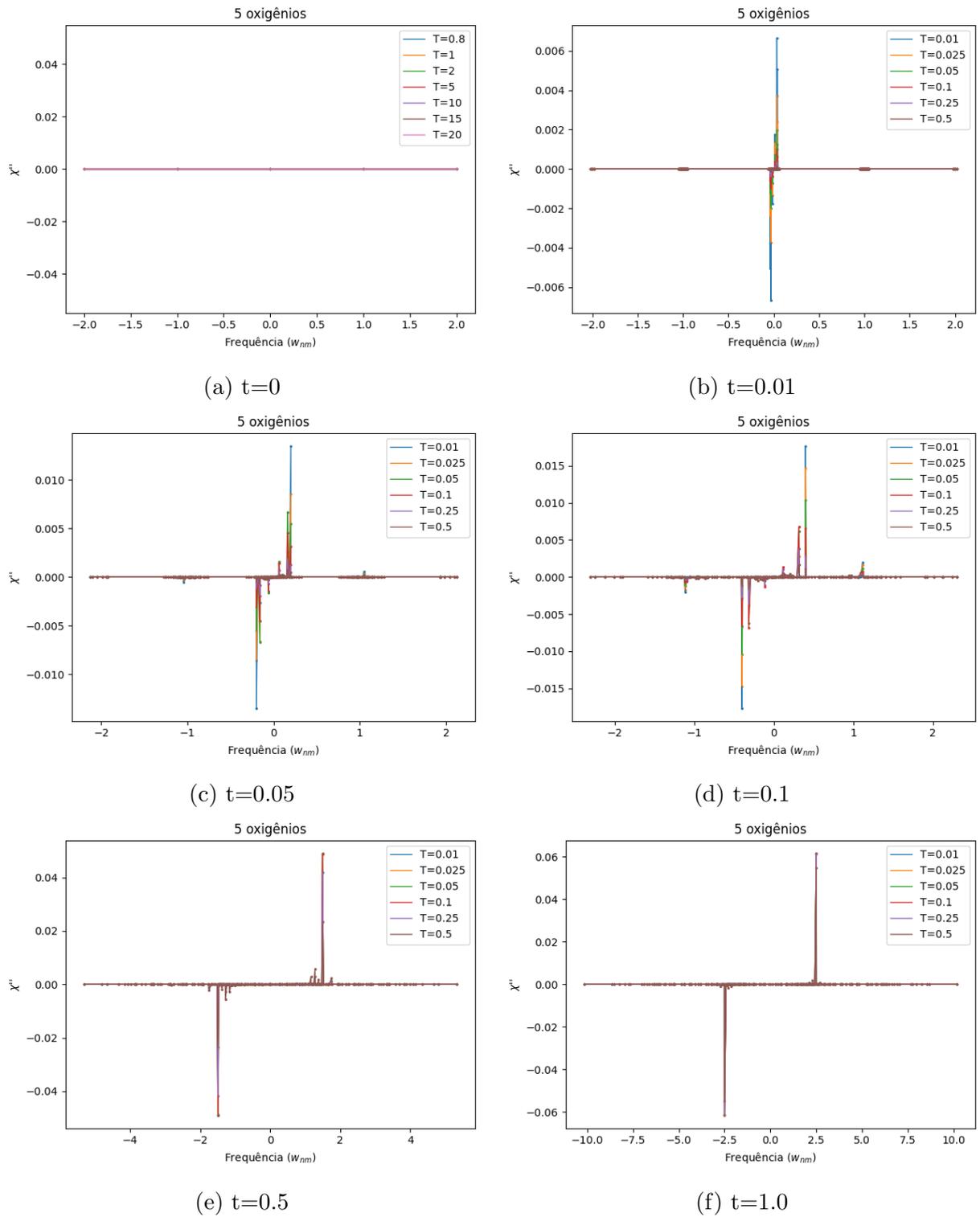


Figura 19: Gráficos da susceptibilidade complexa em função das autofrequências para sistema unidimensional com 5 oxigênios

Mesmo com a diversidade de picos, novamente existem somente três comportamentos na dependência da temperatura, que podem ser vistos nas Figuras 20 e 21. Assim, a comparação do comportamento da χ'' em função da temperatura para diferentes t será

realizada somente para o maior pico de cada comportamento. Esses dois gráficos mostram o mesmo comportamento que os gráficos 16 e 17, sendo a sua explicação a mesma já dada anteriormente. Ressalta-se na Figura 20 que novamente para baixas temperaturas tem o comportamento do platô e da rápida subida com $T \rightarrow 0$. Contudo, nesse sistema o platô surge apenas para valores $t \geq 0.1$.

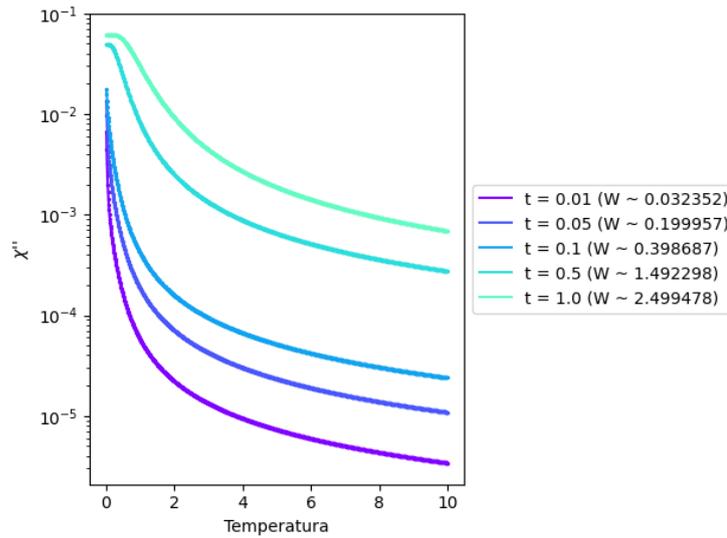


Figura 20: Dependência da temperatura do primeiro pico da χ'' .

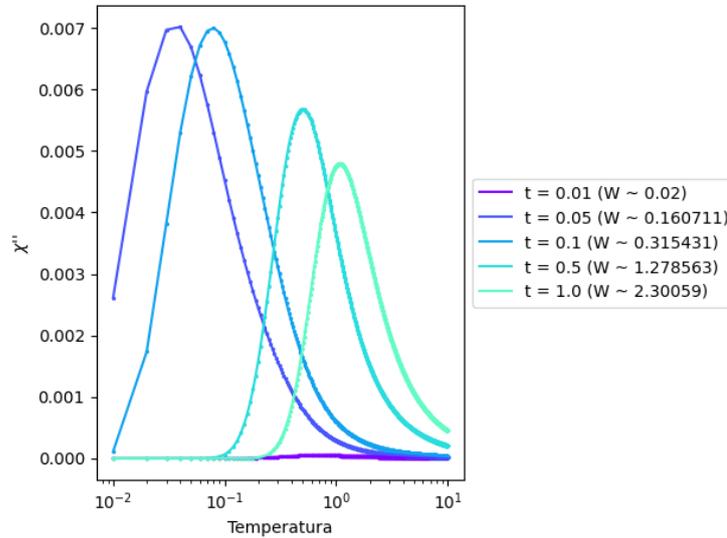


Figura 21: Dependência da temperatura do segundo pico da χ'' .

Os histogramas para esse sistema com 5 oxigênios são apresentados abaixo. Nota-se que para $t = 0$, é mais provável acontecer tunelamentos de 2 e 3 hidrogênios para todas as frequências, mas em especial para $\omega = 0.0$. Como foi visto no sistema de 2 oxigênios,

a frequência $\omega = 0.0$ diz respeito a transição entre estados de mesma energia. Assim, pode-se concluir que para um sistema com 5 oxigênios há maior degenerescência.

Esses histogramas também mostram que, quando o $t \neq 0$ para sistemas maiores, não é quebrada toda a degenerescência como no sistema de 2 oxigênios. Isso porque ainda existe tunelamento de mais de um hidrogênio para $\omega = 0.0$. Também nota-se que o tunelamento coletivo é mais provável nesses sistemas maiores, visto que os azuis mais claros se concentram em torno de 2 e 3 para quase todas as frequências.

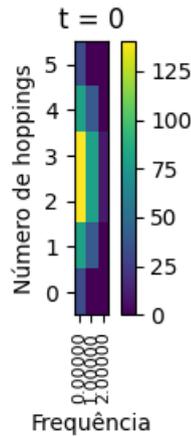


Figura 22: Histograma para sistema unidimensional com 5 oxigênios com $t=0.0$

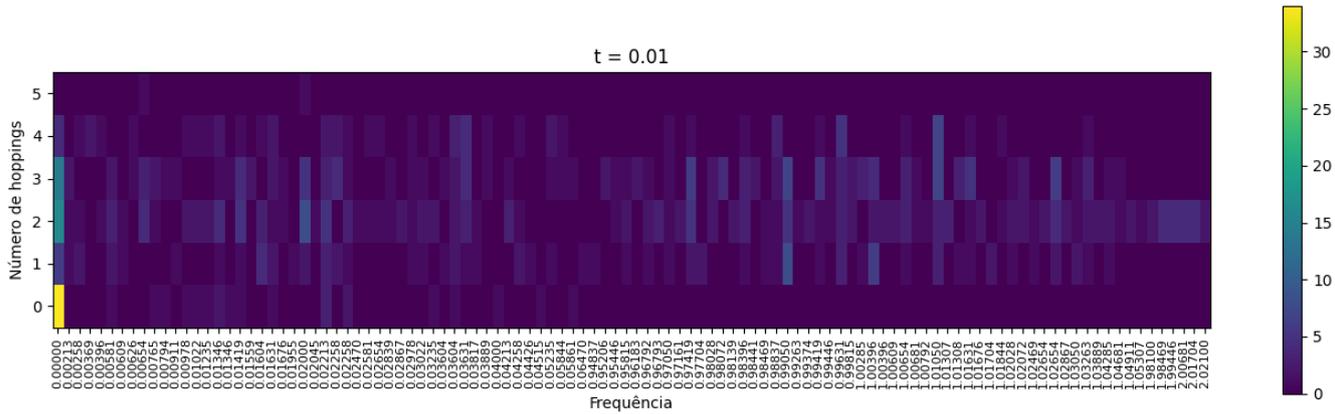


Figura 23: Histograma para sistema unidimensional com 5 oxigênios com $t=0.01$

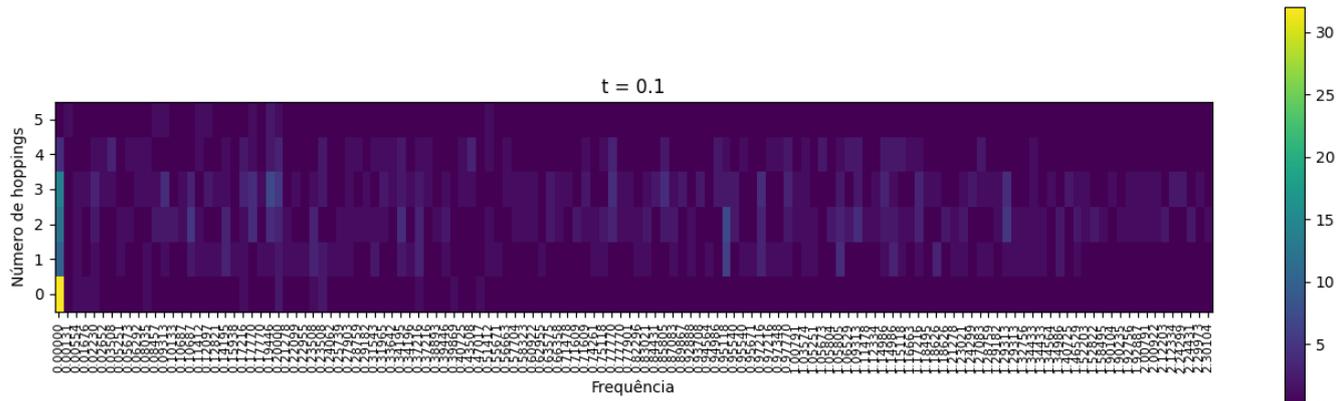


Figura 24: Histograma para sistema unidimensional com 5 oxigênios com $t=0.1$

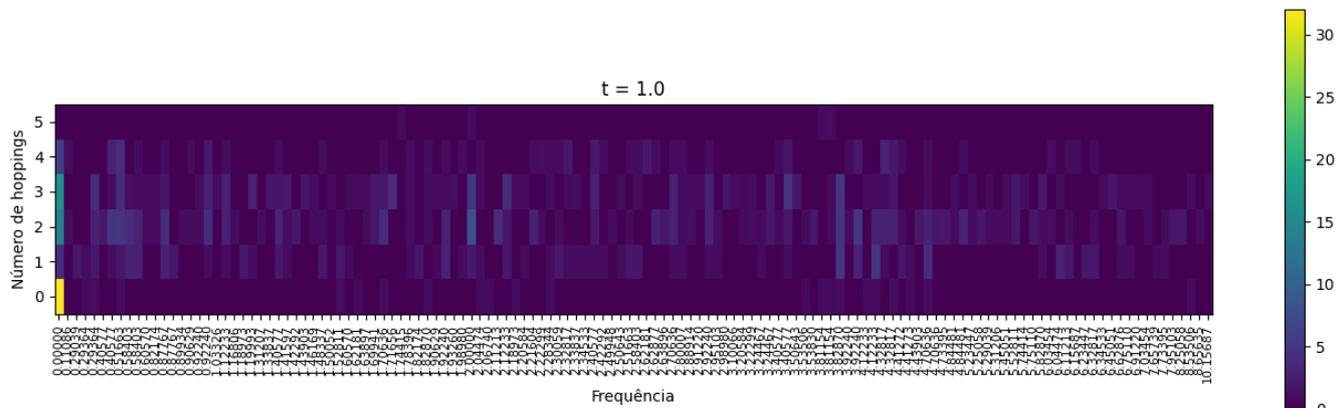


Figura 25: Histograma para sistema unidimensional com 5 oxigênios com $t=1.0$.

O fato desse sistema maior apresentar tunelamento coletivo, mas não reproduzir a anomalia indica que possivelmente esse não seja o mecanismo fundamental da anomalia. No entanto, é provável que essa seja uma condição do sistema unidimensional ser mais sensível a flutuações. Com isso, mostrou-se que a anomalia não pode ocorrer em sistemas unidimensionais periódicos.

6.2.2 Caso bidimensional com 4 oxigênios

Como no sistema unidimensional não conseguimos associar a anomalia na parte imaginária da constante dielétrica com o hopping coletivo, pois a mesma não existe e o hopping é destruído por qualquer temperatura, iremos abordar o caso em duas dimensões.

Nesta seção será analisado o comportamento do gelo quadrado com 4 oxigênios, conforme ilustrado na Figura 26. O modelo utilizado também apresenta contorno periódico,

o que é representado na figura abaixo pelas letras iguais. Por se tratar de um sistema bidimensional é possível utilizar as regras do gelo usuais, onde as configurações mais estáveis são com oxigênios ligados a dois hidrogênios. Ressalta-se que o ângulo entre as ligações de hidrogênio do modelo não condiz com o sistemam real.

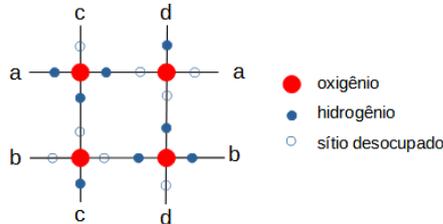


Figura 26: Ilustração de uma configuração possível para o gelo quadrado com 4 oxigênios.

A Figura 27 mostra a susceptibilidade imaginária em função da frequência para diferentes temperaturas e com parâmetros de hopping $t = 0$ e $t = 1$. Nota-se que, assim como no caso unidimensional não há susceptibilidade imaginária no sistema para $t = 0$. Novamente, esse comportamento pode ser uma consequência da polarização ser nula para certos estados ou deles possuírem degenerescência de energia anulando as exponenciais da Equação 33. Além disso, nota-se que o aumento de t resulta no aumento do número de autofrequências do sistema, significando que há a quebra de degenerescência do sistema.

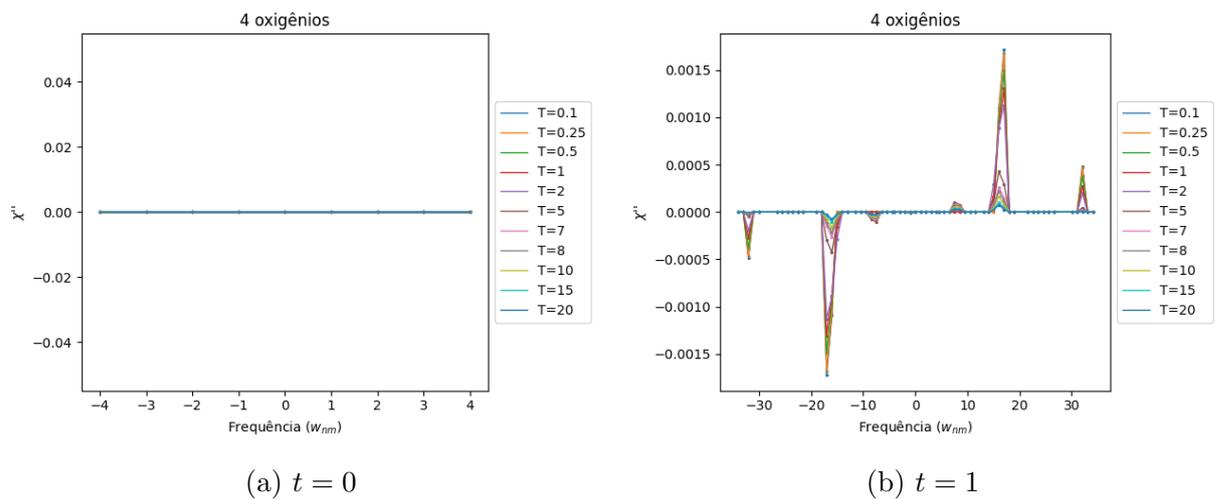


Figura 27: Susceptibilidade imaginária em função da frequência com diferentes temperaturas.

Os gráficos abaixo mostram a susceptibilidade imaginária em função da temperatura.

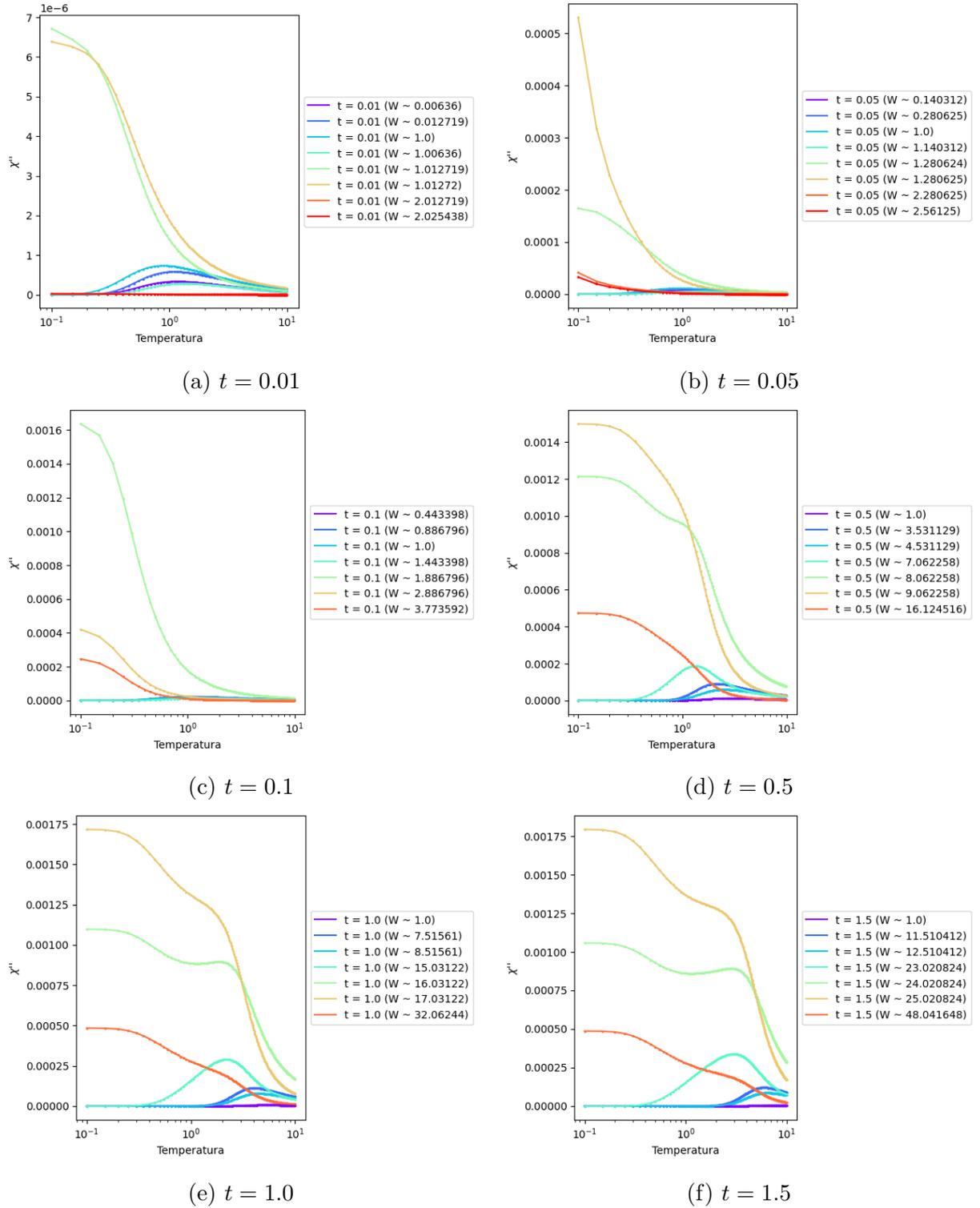


Figura 28: Susceptibilidade imaginária em função da temperatura para sistema bidimensional com 4 oxigênios.

É possível notar nesses gráficos que, com o aumento do parâmetro de hopping, começa a surgir um “ombro” na curva verde para $t = 0.5$, que se torna um mínimo para as curvas verdes em $t = 1.0$ e $t = 1.5$. A presença do mínimo seguido de um aumento de χ'' com a

diminuição da temperatura é o comportamento da anomalia da constante dielétrica que foi observado experimentalmente na Figura 2. Assim, pode-se concluir que com o sistema bidimensional periódico de 4 oxigênios é possível reproduzir a anomalia.

Anomalia surge para as curvas que não tem a subida rápida de χ'' para $T \rightarrow 0$, mas que apresentam um platô. Lembrando do caso unidimensional, a interpretação desse platô é que a sensibilidade de χ'' a variações de temperatura é menor, mas existe perda de energia mesmo assim, que é gerada pela competição do tunelamento com o campo elétrico.

Uma possível interpretação dessas curvas é que, após esse platô, a perda de energia diminui com o aumento da temperatura, o que está relacionado a menor intensidade de tunelamento segundo [Yen e Gao 2015]. O aumento depois do mínimo pode marcar o ponto em que os hidrogênios passam a se mover por causa da temperatura dar para eles uma energia maior do que a barreira de potencial. E após o máximo, a perda de energia volta a diminuir pois o campo elétrico não é mais forte o suficiente para competir com a temperatura. O motivo de existir o mínimo somente para curvas que apresentam um platô ainda não é bem compreendido com as informações obtidas até o momento.

Agora será analisado se a coletividade do movimento dos hidrogênios está relacionada com a anomalia. Para isso, foram realizados os histogramas da Figura 29. Nota-se que para todos os valores de hopping, ocorrem mais vezes 4 hidrogênios trocarem de posição para frequência $\omega = 0.0$. Conforme visto no sistema unidimensional, isso pode indicar maior degenerescência, visto que mais estados apresentam a mesma energia. Com isso, conclui-se que, em sistemas bidimensionais, um parâmetro de hopping diferente de zero não quebra todas as degenerescências do sistema.

As maiores intensidades (cores mais claras) aparecem sempre para as frequências $\omega = 0$, $\omega = 1$ e $\omega = 2$ para qualquer parâmetro de hopping. Ao adicionar um pouco de hopping, como $t = 0.01$, surgem outras autofrequências intermediárias entre $\omega = 0$ e $\omega = 1$ e entre $\omega = 1$ e $\omega = 2$, o que provavelmente é consequência da quebra de degenerescência dos estados. No entanto, ao aumentar o valor de t , essas frequências intermediárias desaparecem e surgem outras maiores. Com isso, o histograma para $t = 1$ é similar ao $t = 0$, porém com a existência de autofrequências maiores.

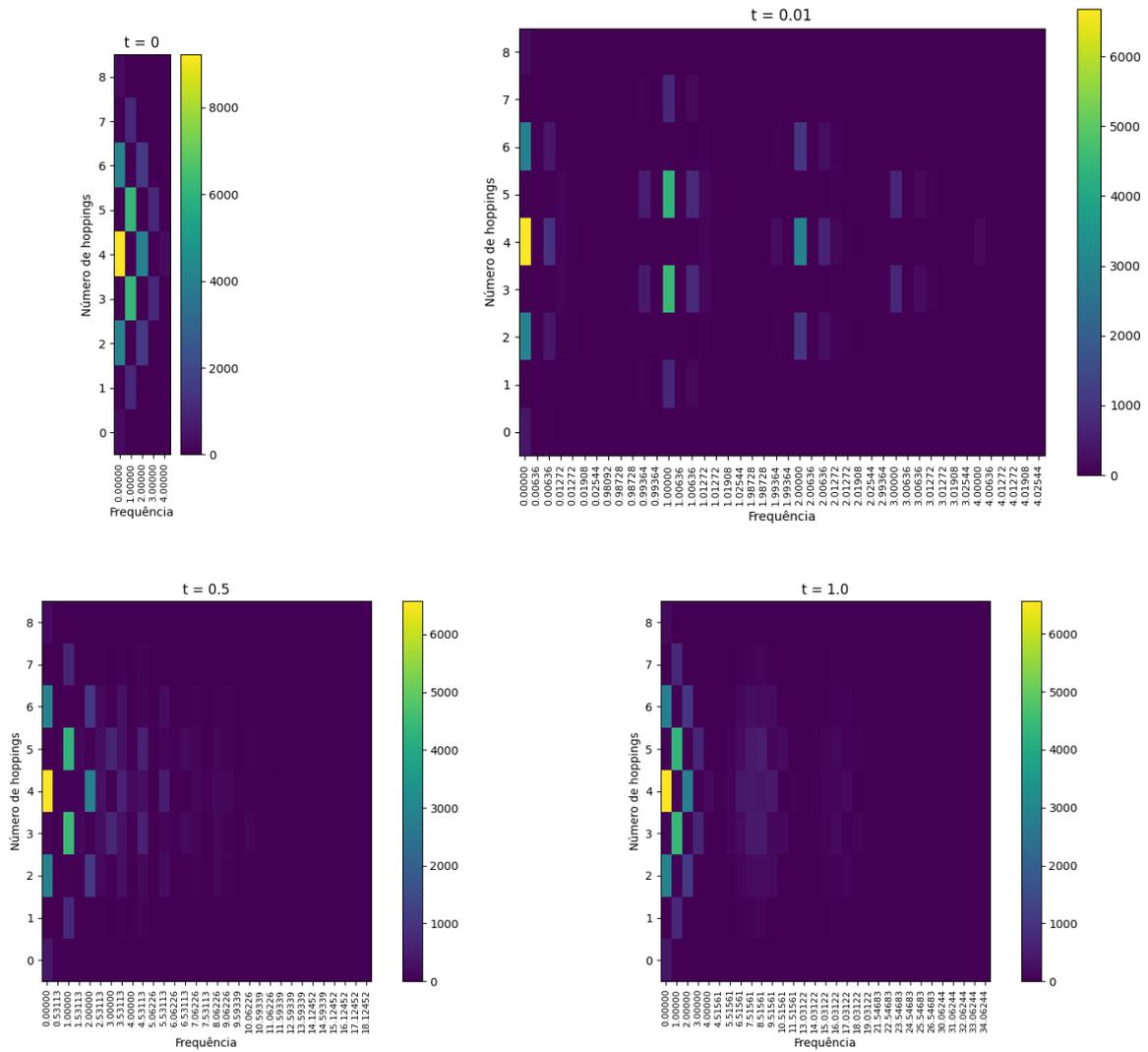


Figura 29: Histogramas para sistema bidimensional periódico com 4 oxigênios.

Apesar das frequências $\omega = 0$, $\omega = 1$ e $\omega = 2$ apresentarem maior intensidade de tunelamentos coletivos, ressalta-se que elas não correspondem as curvas com anomalia. As frequência que ocorrem as anomalias estão nas regiões de frequência mais alta com intensidade menor do que 1000. Assim, pode-se concluir que o tunelamento coletivo não é unicamente para as frequências que ocorrem a anomalia.

Para verificar se há tunelamento coletivo nas frequências com anomalia foram feitos os histogramas para cada frequência específica. Esses histogramas são mostrados na Figura 30. Nota-se a partir deles que há tunelamento coletivo para as curvas que apresentam a anomalia e curvas que apresentam o “ombro”, como é caso da Figura 28d.

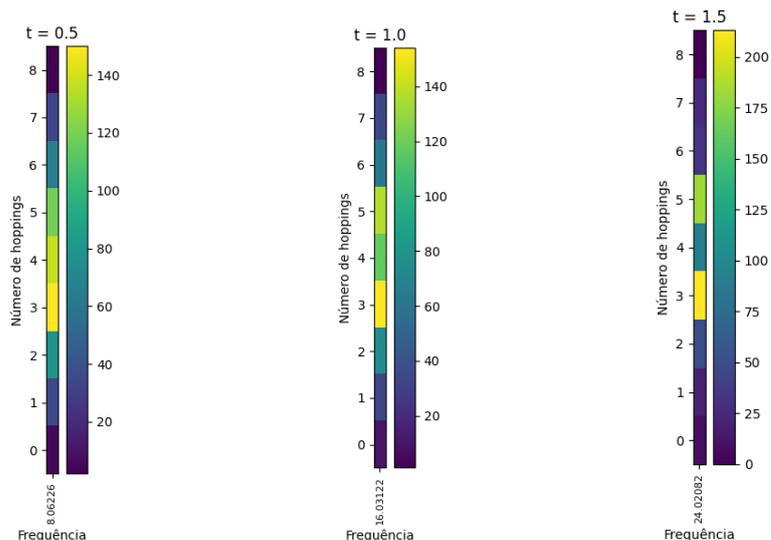


Figura 30: Histogramas para as frequências com anomalia de um sistema bidimensional periódico de 4 oxigênios.

Com isso, pode-se concluir que o tunelamento correlacionado é um mecanismo presente nos casos com anomalia. Contudo, como ele também aparece inclusive em frequências que não há perda de energia, não se pode afirmar com certeza que ele é o mecanismo gerador do mínimo nos gráficos de χ'' em função da temperatura.

6.2.3 Caso bidimensional com 6 oxigênios

Nesta seção será analisado o comportamento do gelo quadrado com 6 oxigênios, conforme ilustrado na Figura 31. O modelo utilizado também apresenta contorno periódico, o que é representado na figura abaixo pelas letras iguais.

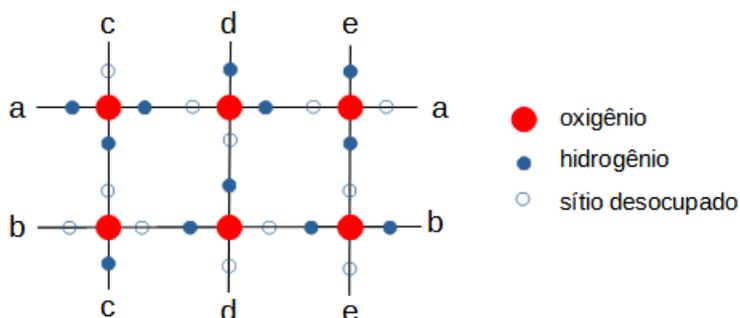


Figura 31: Ilustração de uma configuração possível para o gelo quadrado com 6 oxigênios.

Os gráficos abaixo mostram a susceptibilidade imaginária em função da temperatura para diferentes parâmetros de hopping. Pode-se observar que em um sistema bidimen-

sional com 6 oxigênios a dependência da temperatura é mais variada que nos sistemas unidimensionais analisados anteriormente.

Dentre esses comportamentos, resalta-se aqueles que apresentam um mínimo: na Figura 32a para frequência 1.074929, na Figura 33a para as frequências 12.593387 e 13.593387, na Figura 33b para as frequências 24.546829 e 25.546829 e na Figura 33c para as frequências 48.523432 e 49.523432. Ou seja, com exceção do sistema com parâmetro de hopping $t = 0.01$, os mínimos aparecem para $t > 0.1$. Vale notar novamente que esse comportamento de mínimo é importante pois é o comportamento da anomalia da constante dielétrica do trabalho de [Yen e Gao 2015]. Assim, pode-se concluir que o modelo proposto nesse trabalho conseguiu reproduzir a anomalia da constante dielétrica para baixas temperaturas.

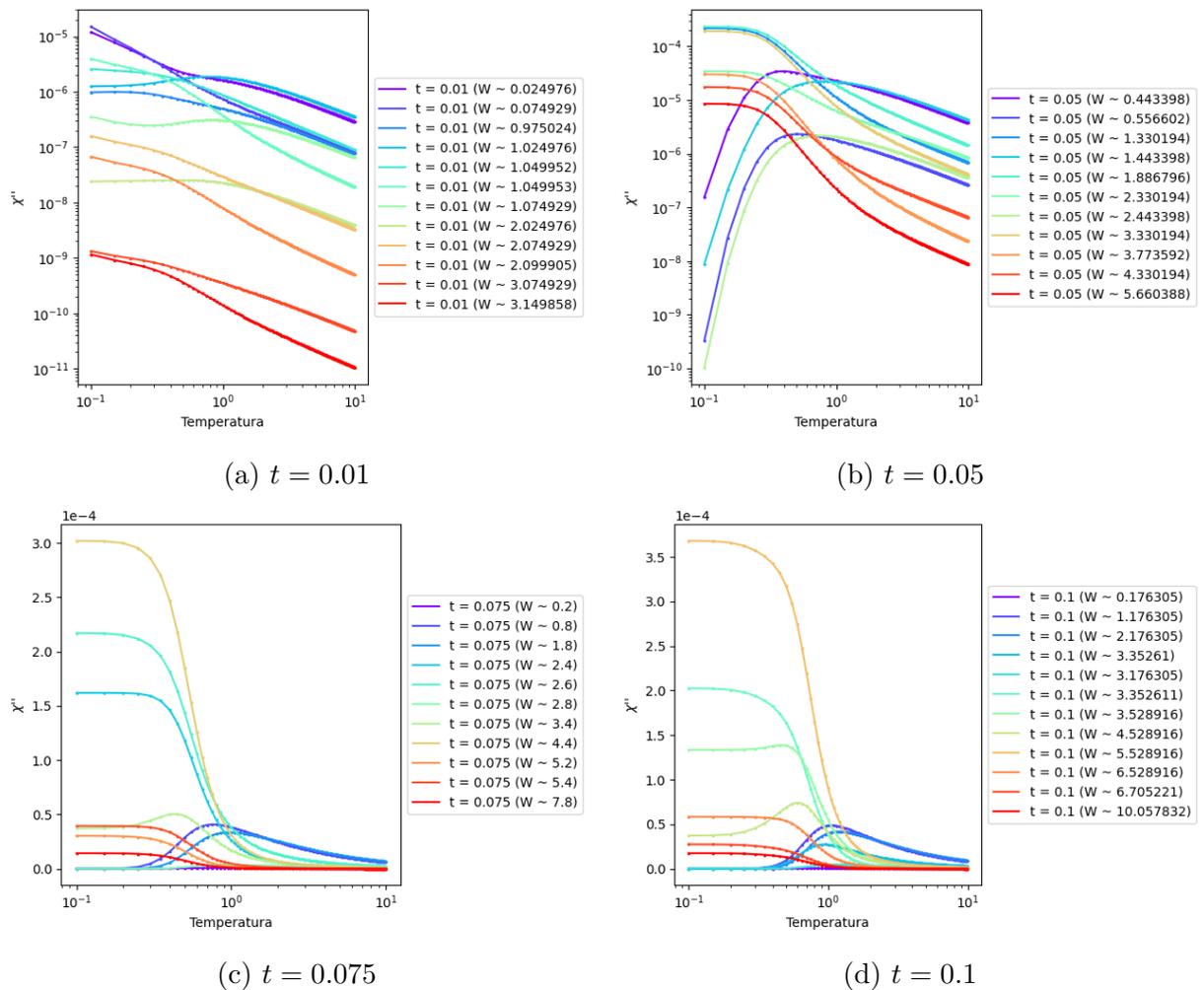


Figura 32: Susceptibilidade imaginária em função da temperatura para sistema bidimensional com 6 oxigênios para $t \leq 0.1$.

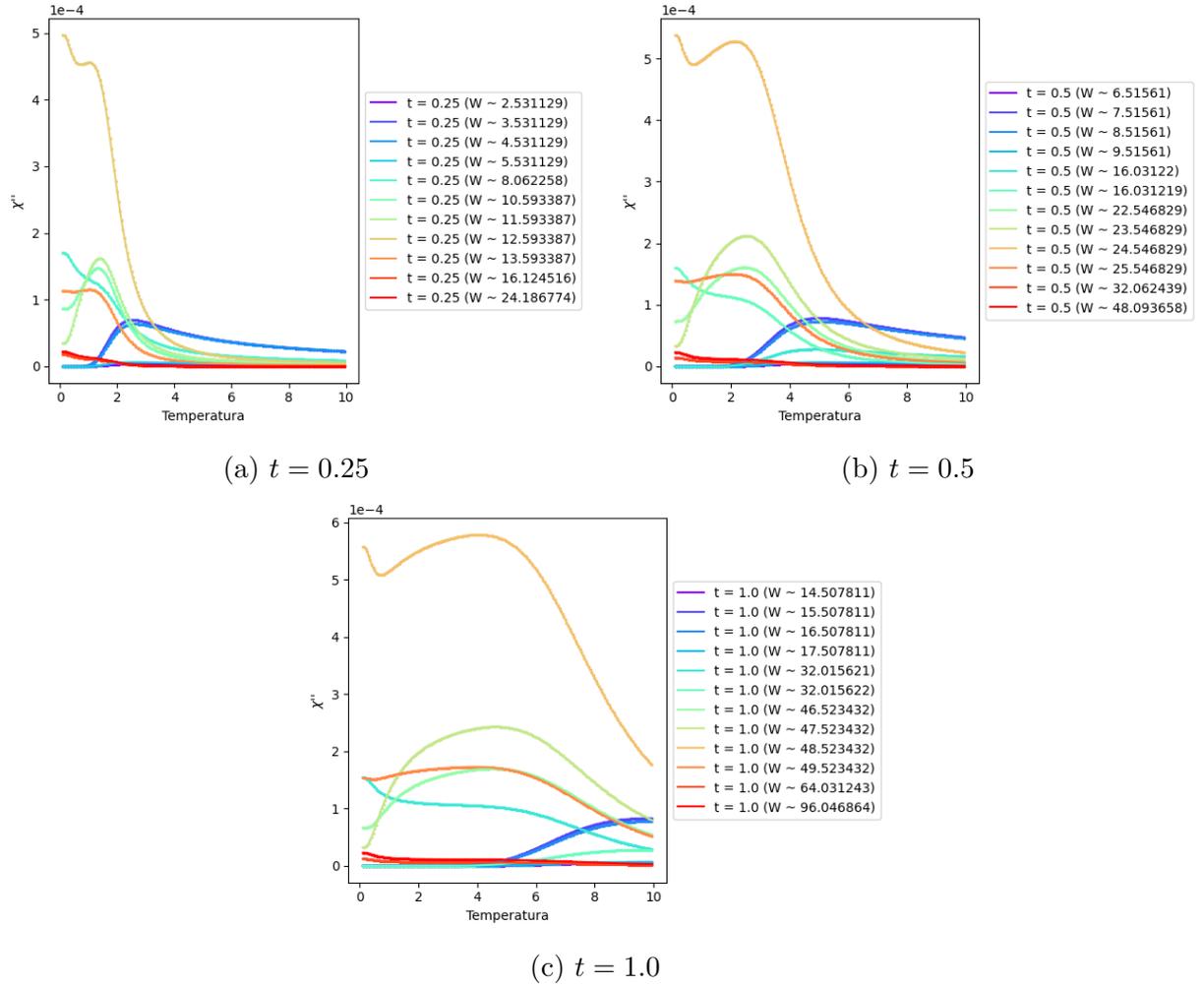
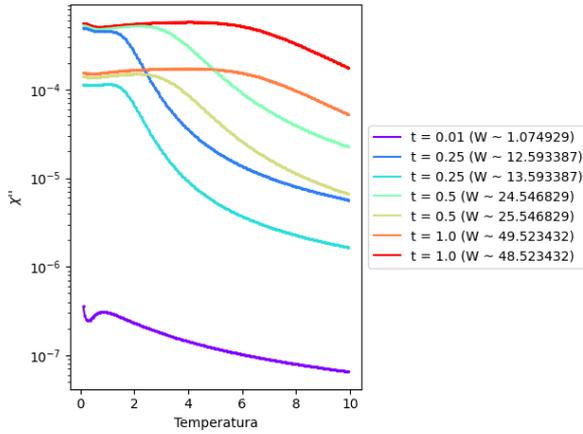


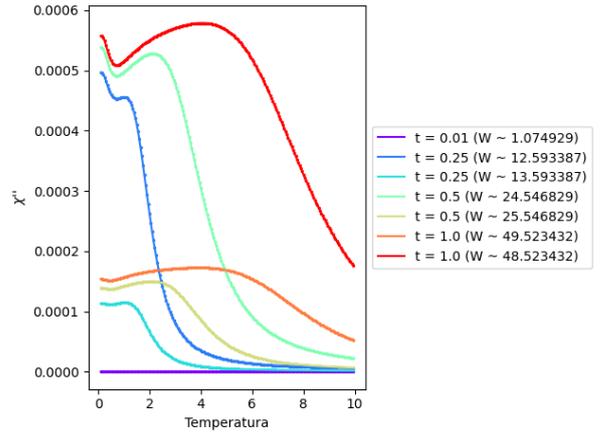
Figura 33: Susceptibilidade imaginária em função da temperatura para sistema bidimensional com 6 oxigênios para $t > 0.1$.

A Figura 34 mostra uma comparação de todas as curvas que apresentaram esse mínimo. Analisando o comportamento dessas curvas, nota-se que a posição do mínimo não é linear com o aumento do parâmetro de hopping. Para parâmetros de hopping $t > 0.1$, identifica-se a presença de duas curvas com o mínimo, que podem separadas em dois grupos:

- Grupo A: ocorrem em frequências menores, apresentando poços mais fundos e ocorrendo em regiões de χ'' maiores. Estão nesse grupo as curvas com frequências 48.52, 24.54 e 12.59.
- Grupo B: ocorrem em frequências maiores, apresentando poços mais rasos e ocorrendo em regiões de χ'' menores. Estão nesse grupo as curvas com frequências 49.52, 25.54 e 13.59.



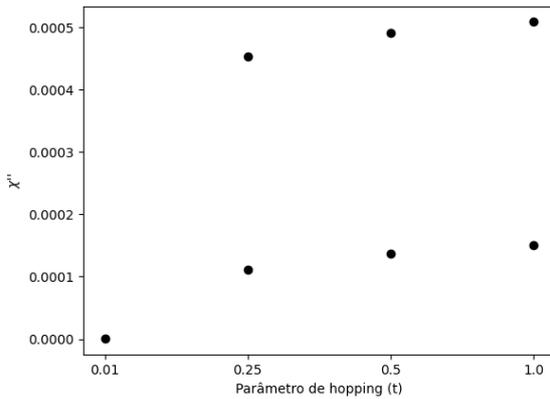
(a) Com escala logarítmica.



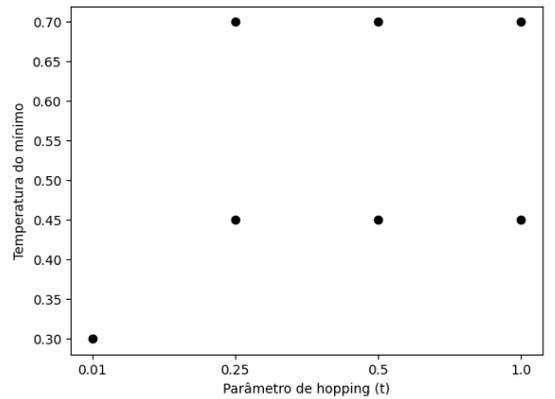
(b) Sem escala logarítmica.

Figura 34: Comparação das curvas com mínimo em χ'' para diferentes t .

As figuras abaixo apresentam os valores dos mínimos de χ'' e a temperatura de ocorrência desses mínimos em função do parâmetro de hopping. Com essas figuras fica evidente a relação não linear entre essas grandezas e t e que o aumento do parâmetro de hopping gera mínimos para valores maiores de χ'' . Além disso, nota-se que a partir de um certo valor de hopping, os mínimos ocorrem para uma mesma temperatura: no caso do grupo A é para $T = 0.7$ e no caso do grupo B é para $T = 0.45$.



(a) Valor mínimo de χ'' em função do parâmetro de hopping.



(b) Temperatura do mínimo de χ'' em função do parâmetro de hopping.

Figura 35: Estudo do mínimo da susceptibilidade imaginária em função de t .

Para esse sistema também foram realizados os histogramas, que são mostrados na Figura 36. Observa-se que eles apresentam o mesmo comportamento de ter maiores intensidades para as frequências $\omega = 0$, $\omega = 1$, $\omega = 2$, $\omega = 3$, $\omega = 4$ e $\omega = 5$ e que o aumento do parâmetro de hopping faz desaparecer as frequências intermediárias entre

elas, tornando o histograma para $t = 1$ similar ao $t = 0$. Contudo, novamente essas não são as frequências de interesse para esse trabalho, visto que elas não correspondem as curvas com a anomalia. Assim como no sistema bidimensional com 4 oxigênios, temos que o tunelamento coletivo não é restrito às frequências que ocorrem a anomalia. Assim, novamente não se pode afirmar que esse é o mecanismo fundamental por trás da anomalia da constante dielétrica.

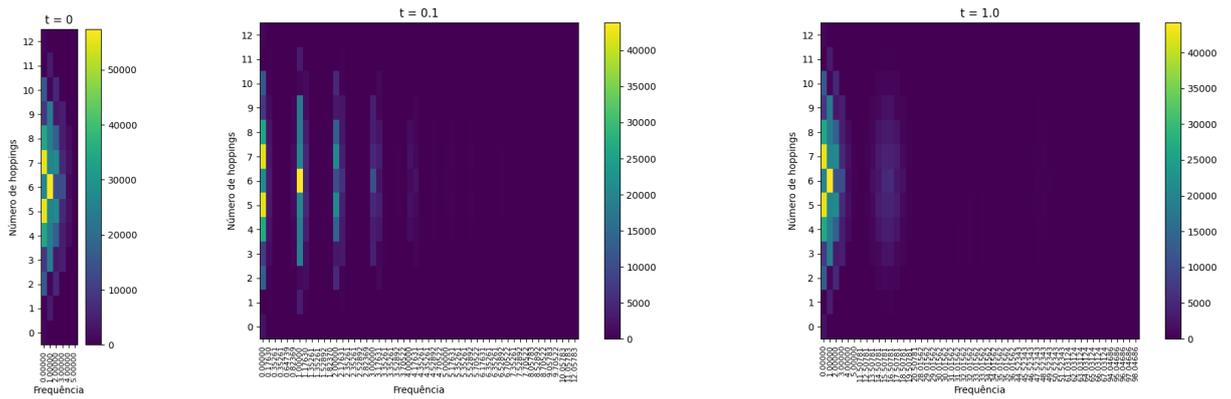


Figura 36: Histogramas para sistema bidimensional periódico com 6 oxigênios.

7 Conclusão

O principal objetivo desse trabalho era estudar numericamente a anomalia da constante dielétrica do gelo mostrada na Figura 2. Essa anomalia consiste no aumento da parte imaginária da constante dielétrica com a diminuição da temperatura. Uma hipótese que explica qualitativamente esse fenômeno é que o tunelamento coletivo dos hidrogênios nos hexâmeros enfraquecem as ligações de hidrogênio e aumentam a perda de energia. Assim, para estudar quantitativamente a anomalia, foi utilizado um modelo de Hubbard modificado com rede periódica unidimensional e bidimensional que permitia o tunelamento coletivo dos hidrogênios. Com a diagonalização exata, foram obtidos os autovalores e autovetores com os quais calculou-se a susceptibilidade imaginária.

Dos resultados em uma dimensão, o modelo não conseguiu reproduzir a anomalia. Porém, essa análise foi importante para compreender certas propriedades do modelo. A principal delas é que a localização dos picos de susceptibilidade depende somente da diferença de energia entre os estados da transição e que a temperatura tem o papel de alterar a intensidade dessas transições.

Outra propriedade importante é o aumento da susceptibilidade imaginária com o aumento do parâmetro de hopping. Com isso, pode-se concluir que facilitar o tunelamento dos hidrogênios aumenta a perda de energia pelo sistema. Contudo, analisando os histogramas para diferentes parâmetros de hopping, não foi possível confirmar se a coletividade dos tunelamentos é um efeito relevante para o comportamento da susceptibilidade. Assim, esses resultados para uma dimensão não foram suficientes para o entendimento da anomalia.

Além disso, pode-se concluir do sistema unidimensional que a susceptibilidade imaginária é nula para sistemas descritos pelo modelo sem o parâmetro de hopping ($t = 0$) em qualquer temperatura. Ressalta-se que isso ocorreu para qualquer tamanho do sistema unidimensional. Conforme resultados analíticos, isso é consequência da polarização dos estados ser nula ou da energia dos estados serem iguais.

Os histogramas para uma dimensão mostraram que existe tunelamento coletivo principalmente para frequência $\omega = 0$ e $t = 0$. Mas para $t \neq 0$, verificou-se a quebra da degenerescência das energias, resultando na diminuição do tunelamento correlacionado para a frequência $\omega = 0$. É importante ressaltar que em sistemas maiores a quebra de degenerescência não é suficiente para destruir todos os tunelamentos coletivos como no

caso com 2 oxigênios. Ademais, somente para $t \neq 0$ existem picos de χ'' dependentes da temperatura.

Com os resultados em duas dimensões, foi possível reproduzir a anomalia da constante dielétrica, visto que a susceptibilidade apresentou mínimos seguidos de um crescimento de χ'' com a diminuição da temperatura. Dessa análise, pode-se verificar uma dependência não linear entre a localização do mínimo com o parâmetro de hopping. Com o aumento do parâmetro de hopping, observou-se maior profundidade dos mínimos e a ocorrência deles em valores maiores de susceptibilidade, assim como no caso unidimensional. Além disso, foi verificado que a temperatura de ocorrência dos mínimos também varia não linearmente com o aumento do parâmetro de hopping, ficando constante para t grandes.

Ao analisar a coletividade desses tunelamentos por meio dos histogramas, obteve-se que em sistemas bidimensionais, a quebra de degenerescência não é o suficiente para acabar com todos os tunelamentos coletivos para a frequência $\omega = 0$. Apesar de se ter observado a presença de tunelamentos coletivos para as frequências com a anomalia, a presença deles também em outras frequências faz com que se suponha que o mecanismo essencial da anomalia não seja o tunelamento coletivo.

Cabe ressaltar que a conclusão acima se baseia na hipótese de que os hopping contabilizados são realmente coletivos e não mudanças de estado com retorno ao anterior. Para verificar se isto ocorre outros cálculos deveriam ser feitos.

Desse modo, pode-se concluir que o tunelamento dos hidrogênios da rede tem efeito sobre a parte imaginária da susceptibilidade e que, quanto maior o parâmetro do tunelamento, mais aparente a anomalia se apresenta. Contudo não se pode afirmar com certeza que o tunelamento ser coletivo seja o principal mecanismo da anomalia. Como foi explicitado anteriormente no trabalho, a susceptibilidade está diretamente relacionada à constante dielétrica, portanto, as conclusões obtidas com o estudo da susceptibilidade também se aplicam à constante dielétrica.

Ainda resta analisar o comportamento do modelo para sistemas maiores e com outras geometrias, tal como a hexagonal, a fim de comparar o comportamento dos mínimos de χ'' . Além disso, analisar a coletividade por outros métodos além dos histogramas talvez possa trazer conclusões melhores sobre sua relação com a susceptibilidade.

Outras técnicas computacionais também podem ser empregadas no estudo dessa anomalia, como a dinâmica molecular com integrais de caminho (PIMD), visto que permitem

estudar propriedades quânticas em sistemas mais similares aos reais. Desse modo, ainda existem análises necessária para compreender melhor a anomalia da parte imaginária da constante dielétrica do gelo.

Referências

- BARBOSA, M. C. Aprendendo com as esquisitices da água. *e-Boletim de Física*, 2015.
- CERIOTTI, M. et al. Nuclear quantum effects in water and aqueous systems: Experiment, theory, and current challenges. *Chemical Reviews*, v. 116, n. 13, p. 7529–7550, 2016. PMID: 27049513. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00674>.
- CHAPLIN, M. *Water Structure and Science*. https://water.lsbu.ac.uk/water/water_structure_science.html.
- DOUGHERTY, R. C.; HOWARD, L. N. Equilibrium structural model of liquid water: Evidence from heat capacity, spectra, density, and other properties. *Journal of Chemical Physics*, v. 109, p. 7379–7393, 1998.
- DUTTA, S.; LEE, Y.; JHO, Y. S. Hydration of ions in two-dimensional water. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 92, p. 042152, Oct 2015. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.92.042152>.
- ELLISON, W. J.; LAMKAOUCHI, K.; MOREAU, J. M. Water: a dielectric reference. *Journal of Molecular Liquids*, v. 68, p. 171–279, 1996.
- ELTON, D. C. *Understanding the dielectric properties of water*. Tese (Doutorado) — Stony Brook University, 2016.
- FUENTES-AZCATL, R.; BARBOSA, M. C. Thermodynamic and dynamic anomalous behavior in the tip4p/ε water model. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, v. 444, p. 86–94, 2016.
- FUENTES-LANDETE, V. et al. Crystalline and amorphous ices. *IOS Press*, 2015.
- GIANNOUKOS, G.; MIN, M.; RANG, T. Relative complex permittivity and its dependence on frequency. *World Journal of Engineering*, v. 14, n. 6, p. 532–537, 2017.
- KELL, G. S. Density, thermal expansivity, and compressibility of liquid water from 0.deg. to 150.deg.. correlations and tables for atmospheric pressure and saturation reviewed and expressed on 1968 temperature scale. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 20, n. 1, 1975.
- KOLANOSKI, H.; COLLABORATION for the I. Cosmic ray physics with the icecube observatory. *IOPscience*, 2013.
- KUBO, R. Statistical-mechanical theory of irreversible processes. i. general theory and simple applications to magnetic and conduction problems. *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 12, n. 6, p. 570–586, 1957. Disponível em: <https://doi.org/10.1143/JPSJ.12.570>.
- LIN, H. et al. Exact Diagonalization Methods for Quantum Systems. *Computer in Physics*, v. 7, n. 4, p. 400–407, 07 1993. ISSN 0894-1866. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.4823192>.
- LIN, L.; MORRONE, J. A.; CAR, R. Correlated tunneling in hydrogen bonds. *Journal of Statistical Physics*, v. 145, 2011.
- MONTORSI, A. *The Hubbard Model: A Reprint Volume*. [S.l.]: World Scientific Publishing, 1992.
- NETO, A. H. C.; PUJOL, P.; FRADKIN, E. Ice: A strongly correlated proton system. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 74, p. 024302, Jul 2006. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.74.024302>.
- NETZ, P. A. et al. Static and dynamic properties of stretched water. *Journal of Chemical Physics*, v. 115, p. 344, 2001.
- SALZMANN, C. G. Advances in the experimental exploration of water's phase diagram. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 150, n. 6, 2019. ISSN 1089-7690.
- SHERMAN, A. A.; MERCADO-URIBE, H. Dielectric spectroscopy of water at low frequencies: The existence of an isopermittive point. *Chemical Physics Letters*, v. 503, 10 2010.
- TRIXLER, F. Quantum tunnelling to the origin and evolution of life. *Curr Org Chem.*, 2013.
- YEN, F.; GAO, T. Dielectric anomaly in ice near 20 k: Evidence of macroscopic quantum phenomena. *The Journal of Physical Chemical Letters*, v. 6, n. 14, p. 2822–2825, 2015.