SBI-IFUSP

305M810T3778

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA

Polimorfismo líquido e efeito hidrofóbico através de modelos simplificados

Nara Cristina Guisoni

Tese de Doutorado

submetida ao Instituto de Física
da Universidade de São Paulo

Orientadora: Profa. Dra. Vera Bohomoletz Henriques

Banca Examinadora

Prof. Dr. João Antônio Plascak (UFMG)

Prof. Dr. Mário José de Oliveira (USP)

Prof. Dr. Sylvio Roberto Accioly Canuto (USP)

Profa. Dra. Vera Bohomoletz Henriques (USP) *Vera B. Henriques*

Prof. Dr. Wagner Figueiredo (UFSC)

INSTITUTO DE FÍSICA

Serviço de Biblioteca e Informação

Tombo: 3778

São Paulo

2002

Armando Corbani Ferraz
Prof. Armando Corbani Ferraz
Presidente da Comissão de Pós Graduação

ex. 1

def. 13/12/02

519.23
G967P
D
ex. 1

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Guisoni, Nara Cristina

Polimorfismo líquido e efeito hidrofóbico
através de modelos simplificados.
São Paulo, 2002.

Tese (Doutoramento) - Universidade de São Paulo.
Instituto de Física - Departamento de Física Geral

Orientadora: Profa. Dra. Vera Bohomoletz Henriques
Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Unitermos:

1. Efeito hidrofóbico;
2. Transições líquido-líquido;
3. Modelos estatísticos para água;
4. Solvente estruturado;
5. Água super-resfriada.

USP/IF/SBI-043/2002

Cavalgar, cavalgar, cavalgar, pela noite, pelo dia, pela noite. Cavalgar, cavalgar, cavalgar. E a coragem tornou-se tão lassa e a saudade tão grande. Não há mais montanhas, apenas uma árvore. Nada ousa levantar-se. Cabanas estrangeiras agacham-se sequiosas à beira de fontes lamacentas. Em nenhum lugar uma torre.

E sempre o mesmo aspecto. É de mais, ter dois olhos. Só à noite, às vezes, pensa-se conhecer o caminho. Talvez à noite tornemos sempre a refazer a jornada que penosamente cumprimos sob o sol estrangeiro? Pode ser. O sol é pesado como, entre nós, em pleno estio. Mas foi no estio que nos despedimos. Os vestidos das mulheres brilhavam longamente sobre o verde. E agora há muito tempo cavalgamos. Deve ser, pois, Outono. Pelo menos lá, onde tristes mulheres sabem de nós.

Rainer Maria Rilke

(A canção de amor e de morte do porta-estandarte Cristóvão Rilke)

Tradução de Cecília Meireles

*A todos os que acreditam que um mundo melhor é possível,
em especial, aos que tentam construí-lo, a cada dia, em cada gesto.*

Agradecimentos

Ao Luis, que me mostra a cada dia um mundo novo (dentro e fora da gente...), com quem construo o mais importante dos sonhos.

Aos meus pais, Raquel e Divo, que são responsáveis por grande parte do que sou, pelo amor incondicional que sempre teremos.

À minha irmã Iracema, que sempre me cuidou, por tudo o que compartilhamos.

À Mariana, minha companheira de toda vida.

À Vera, por todos os anos de convivência tão intensa, nos quais, tenho certeza, aprendemos muito juntas. Pela paciência, interesse e cuidado que sempre teve comigo.

Às pessoas que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho e estiveram sempre abertas ao diálogo: Mário de Oliveira, Silvio Salinas, Wagner Figueiredo, Maurício Girardi, Fabiano Cardoso e Cláudio Shida.

Ao Leo Guidi, pela inestimável ajuda.

À Fapesp pelo apoio financeiro.

Resumo

Desenvolvemos dois modelos estatísticos para água, nos quais diferentes aspectos de sua estrutura são considerados. O modelo geométrico permite diferentes números de coordenação. Em uma aproximação de campo médio mostramos que sob pressão o modelo apresenta linha de coexistência entre fases de baixa e alta densidade, e ponto crítico. A entropia das ligações de hidrogênio tem papel fundamental na definição da inclinação da linha de coexistência. O comportamento do modelo pode estar relacionado com o segundo ponto crítico da água super resfriada e com transições líquido-líquido em geral. O modelo da água quadrada é uma versão térmica do modelo do gelo, no qual considera-se a direcionalidade das ligações de hidrogênio. O modelo foi estudado na rede de Bethe e através de simulações de Monte Carlo em três situações diferentes: para a água pura e na presença de solutos polares e apolares. A água quadrada pura não apresenta transição de fase. No modelo para solvente com solutos apolares, medidas da frequência relativa de ligações e do tempo de correlação mostram que o modelo apresenta estruturação da camada de hidratação. Medidas de correlação temporal no modelo de Ising mostram comportamento oposto. Em um estudo preliminar para uma solução com solutos que realizam ligações de hidrogênio não conseguimos encontrar diagramas de coexistência com círculo fechado, para o conjunto de parâmetros utilizados, possivelmente devido à ausência de buracos.

Abstract

We have developed two statistical models for water in which different features of water structure are considered. In the geometrical model different coordination numbers are present and the model allows for translational disorder. A mean-field treatment shows that under pressure the model exhibits phases of different densities and a coexistence line ending in a critical point. Entropy of the hydrogen network plays an essential role in defining the slope of the coexistence line. The model behaviour might be related with the second critical point in supercooled water and to liquid-liquid transitions in general. The square water model is a thermal version of the ice model, and takes into account the directionality of the hydrogen bonds. The model was studied on a Bethe lattice and through Monte Carlo simulations, for three different situations: as pure water and in the presence of polar and apolar solutes. Pure square water does not present a phase transition. In the presence of apolar solutes, first shell square water presents ordering, as shown from comparison of relative frequency of bonds, as well as from study of time correlations. The latter was shown to present opposite behaviour in case of an Ising system. In a preliminary study for a solution of hydrogen bonding solutes we were unable to find a closed loop for the sets of parameters chosen. Vacancies might need to be included.

Sumário

1	Introdução	1
	Parte I	5
2	Água super resfriada e transições líquido-líquido	7
2.1	O comportamento anômalo da água	7
2.2	Os vários cenários possíveis e a idéia do segundo ponto crítico na água super-resfriada	8
2.3	A inclinação da linha de coexistência na água super-resfriada	13
2.4	Transições líquido-líquido	14
3	O modelo geométrico para a água	18
3.1	Introdução	18
3.2	O modelo geométrico para a água	23
3.3	Uma aproximação de campo médio	25
4	O comportamento do modelo	30
4.1	Diagrama de fases	30
4.2	Calor específico e compressibilidade isotérmica	34
4.3	Quando a entropia é menor: uma variante do modelo	35
5	Um quadro geral das transições líquido-líquido	38
5.1	Quais substâncias podem apresentar transição líquido-líquido?	38

5.2	Mudança de inclinação na linha de fusão	41
5.3	Anomalia na densidade	44
Parte II		47
6	O efeito hidrofóbico: a água como solvente	49
6.1	Diminuição da entropia no solvente	49
6.2	Solubilidade	51
6.3	A estruturação da camada de hidratação	56
6.4	Diagramas de coexistência em misturas binárias	59
7	Água quadrada: soluto inerte e hidratação hidrofóbica	63
7.1	Definição do modelo da água quadrada	64
7.2	Água quadrada pura: situando na literatura	65
7.2.1	Ligações independentes e percolação	65
7.2.2	Mapeamento em modelos de vértices	71
7.3	Água quadrada como solvente: cálculos na árvore de Cayley	83
7.3.1	A água quadrada na representação de spins	84
7.3.2	Introduzindo moléculas de soluto inerte	87
7.4	Simulações de Monte Carlo	91
7.4.1	O método de Monte Carlo	91
7.4.2	Água pura	96
7.4.3	Água com soluto inerte: diagrama de coexistência	97
7.4.4	Estruturação da primeira camada de hidratação	108
8	Água quadrada e soluto polar: um estudo exploratório	117
8.1	Soluto com interação no modelo da água quadrada	117
8.2	Cálculos na árvore de Cayley	118
8.3	Pode haver círculo fechado? Uma estimativa	122
8.4	Simulações de Monte Carlo	127
8.4.1	Soluto polar sem interação de van der Waals	128

8.4.2	Soluto polar com interação de van der Waals	133
9	Conclusões e perspectivas	139
A	Aproximação de pares para a entropia das ligações de hidrogênio	144
B	Mapeamento da água quadrada em um modelo de vértices	148
C	Construção de Maxwell	150
D	A escolha do gerador de números aleatórios	152
E	Artigos publicados	156
	Referências Bibliográficas	168

Capítulo 1

Introdução

“Water is so familiar, we generally consider it to be a rather bland fluid of simple character. It is, however, a chemically reactive liquid with such extraordinary physical properties that, if chemists had discovered it in recent times, it would undoubtedly have been classified as an exotic substance.” [1]

O comportamento da água líquida é ainda hoje objeto de investigação. A direcionalidade das ligações de hidrogênio estabelecidas entre as moléculas de água, a coloca em uma classe diferente dos líquidos onde há apenas interações de van der Waals. A interação por meio da ligação de hidrogênio [2, 3], cuja energia é aproximadamente uma ordem de grandeza maior que a interação de van der Waals [4], impõe grande ordenamento no sistema, já que exige uma orientação específica entre as moléculas de água, e leva a configurações de volume grande, com estrutura tetraédrica mesmo na fase líquida. À agitação térmica, que produz decréscimo de densidade em líquido comuns, se sobrepõe um processo de colapso da estrutura aberta e ordenada de ligações de hidrogênio, que leva ao máximo da densidade na fase líquida da água por volta dos 4°C [2, 4]. Outras propriedades especiais apresentadas pela água líquida, quando comparada com substâncias de peso molecular semelhante, são: elevados ponto de fusão e ebulição, alto calor latente de vaporização, alto momento de dipolo, alta constante dielétrica (inclusive na fase sólida) e alta capacidade térmica. Acredita-se que estas características sejam decorrentes da existência de ligações direcionais na água [2]. Além disso, a água líquida apresenta comportamento anômalo para o calor específico isobárico, a compressibilidade isotérmica e

o coeficiente de expansão térmico, especialmente na região de baixas temperaturas. Estas propriedades da água têm sido recentemente explicadas pela possibilidade da existência de um segundo ponto crítico na fase super-resfriada, que seria término de uma linha de coexistência entre dois líquidos com densidades distintas [5]. Também na fase sólida a água tem comportamento pouco usual, exibindo pelo menos onze tipos de polimorfismos [3, 4].

A água desempenha papel fundamental como solvente, já que a maior parte das interações moleculares de interesse biológico acontece em meio aquoso. As estruturas nas quais a vida é baseada, como proteínas, ácidos nucleicos e membranas lipídicas, são resultado direto de sua interação com a água [1]. É a propriedade anfífilica destas substâncias que leva ao aparecimento da ordem espacial: suas regiões hidrofóbicas tendem a ficar “escondidas” do solvente aquoso enquanto as regiões hidrofílicas¹ maximizam o contato com a água [6]. Por outro lado, a presença de moléculas ou substâncias hidrofóbicas na água, em temperaturas próximas à ambiente, leva ao ordenamento da estrutura da água em torno destas [7, 8], o que seria responsável pela baixa solubilidade deste tipo de soluto em solução aquosa [9] e pela estabilidade de estruturas macromoleculares como proteínas, através da hidratação de suas regiões polares [10, 11]. A compreensão da interação entre moléculas anfífilicas e água, seja através do estudo do efeito hidrofóbico [8, 9, 12, 13, 14], do enovelamento de proteínas [11, 15, 16] ou do comportamento de membranas [6] é um assunto que cada vez mais desperta a atenção dos pesquisadores.

A ausência, até hoje, de uma teoria completa de líquidos [17] explica a dificuldade em tratar teoricamente líquidos associados, que apresentam ligações direcionais, como a água [2, 18, 19]. Por este motivo, escolhemos o estudo de modelos simplificados [6], que incorporam as características fundamentais dos sistemas de interesse, requisito esse que exige contato próximo com trabalhos experimentais, para a melhor compreensão do problema que se pretende modelar. As propriedades especiais que a água apresenta e seu comportamento único como solvente estão diretamente ligados à estrutura das ligações de hidrogênio. O aumento da temperatura leva à ruptura desta estrutura, através de dois mecanismos: a distorção da rede de ligações na fusão faz aumentar o número de coordenação local, frustrando a realização de algumas ligações, devido à limitação no número de ligações que uma molécula pode

¹As palavras anfipática (sinônimo de anfífilica), hidrofílica e hidrofóbica vêm do grego: *amphi* (ambas), *pathos* (afinidade), *hidro* (água), *phobos* (medo) e *philos* (atração) [1].

efetuar; e as flutuações térmicas na orientação das moléculas (rotações) também frustram a realização das ligações, por falta de alinhamento correto. Portanto duas características fundamentais para entender o comportamento único da água são o aumento da densidade com a temperatura, que leva ao máximo da densidade na fase líquida, e a direcionalidade das ligações de hidrogênio. Neste trabalho apresentamos dois modelos, por nós propostos, que incorporam separadamente estas duas características.

No modelo geométrico [20], que é baseado em um modelo para líquidos proposto por Bernal [21, 22, 23], a desordem translacional é garantida pela existência de moléculas com diferentes números de coordenação. Através de um tratamento de campo médio, obtemos uma transição entre um líquido de alta e um de baixa densidade, cujo ponto crítico poderia estar relacionado com as propriedades anômalas da água em baixas temperaturas [5]. Em uma situação especial o modelo é associado com o polimorfismo líquido que se acredita existir na fase estável do carbono, e que explicaria o comportamento de sua resistividade elétrica [24, 25, 26].

O modelo da água quadrada [27] é uma modificação do modelo do gelo [28], e é desenvolvido em uma rede bidimensional. Estudamos as características do modelo como solvente estruturado, já que este incorpora a direcionalidade das ligações de hidrogênio, através de cálculos na rede de Bethe e simulações de Monte Carlo. Comparações com o modelo de mistura simétrica (Ising) mostram que o modelo apresenta estruturação da camada de hidratação.

Este trabalho está dividido em duas partes. Na primeira analisamos o modelo geométrico, e na segunda o modelo da água quadrada. Dedicamos especial atenção ao estudo dos sistemas que modelamos, incluindo o estudo de trabalhos experimentais, assim, no capítulo introdutório da primeira parte (capítulo 2) discutimos o comportamento anômalo da água e os vários cenários apresentados atualmente para explicá-lo, além de uma discussão sobre as transições líquido-líquido. No capítulo 3 apresentamos uma revisão dos trabalhos de Bernal e Collins, nos quais está baseado o modelo geométrico, e apresentamos a adaptação que fizemos do modelo para a água, além de mostrar a aproximação de campo médio que usamos para estudar o modelo. No capítulo 4 mostramos o comportamento do modelo em duas situações: com e sem a entropia das ligações de hidrogênio. No capítulo 5 fazemos uma discussão sobre transições líquido-líquido na água, na sílica, no carbono e no fósforo, buscando compor um quadro geral, e apresentamos algumas contribuições para a compreensão deste fenômeno.

No capítulo introdutório da segunda parte (capítulo 6) discutimos o comportamento da água como solvente em algumas propriedades em que a estrutura da água desempenha papel fundamental: a solubilidade de gases, a estruturação da camada de hidratação e a miscibilidade em misturas binárias. No capítulo 7 apresentamos o trabalho feito para a água quadrada pura e na presença de solutos não interagentes, situação interessante para estudar a hidratação hidrofóbica. Apresentamos o modelo da água quadrada e situamos o problema na literatura, onde além de uma revisão, fazemos uma re-leitura de alguns trabalhos, com ênfase especial no trabalho de Izmailian e colaboradores [29] que permite fazer o mapeamento da água quadrada em um modelo de vértices. Apresentamos os cálculos para a água quadrada como solvente na árvore de Cayley e as simulações de Monte Carlo que realizamos (para a água quadrada pura e na presença de solutos apolares). No capítulo 8 apresentamos um estudo exploratório da água quadrada com soluto polar, em que buscamos a presença de diagramas de círculo fechado no modelo. Mostramos os cálculos realizados na árvore de Cayley, fazemos uma estimativa que indica que o modelo pode apresentar diagrama de círculo fechado em determinadas condições e apresentamos as simulações de Monte Carlo realizadas.

O capítulo 9 é dedicado à conclusão e à discussão das perspectivas.

No apêndice A mostramos uma aproximação de pares para a entropia das ligações de hidrogênio (no capítulo 3 usamos uma aproximação de partículas independentes). No apêndice B mostramos o mapeamento que fizemos da água quadrada em um modelo de vértices. No apêndice C mostramos o algoritmo utilizado para fazer a construção de Maxwell na árvore de Cayley. No apêndice D fazemos uma discussão sobre os problemas que encontramos no uso de um gerador de números aleatórios. No apêndice E apresentamos as cópias dos artigos que publicamos durante o trabalho de doutorado: *A geometrical model for cold water and liquid-liquid transitions*, sobre o modelo geométrico, e *Square water as a solvent: Monte Carlo simulations*, sobre a água quadrada.

Parte I

ÁGUA SUPER RESFRIADA E TRANSIÇÕES LÍQUIDO-LÍQUIDO

Capítulo 2

Água super resfriada e transições líquido-líquido

2.1 O comportamento anômalo da água

A água líquida apresenta várias características anômalas na região de baixas temperaturas [4, 19, 30, 31]. Este comportamento, presente na região estável, acentua-se drasticamente para temperaturas menores que a temperatura de fusão (portanto na região em que a água é metaestável). Como exemplos podemos citar o rápido aumento da compressibilidade isotérmica e do calor específico isobárico com a diminuição da temperatura, indicados nas figuras 2.1 e 2.2. Na maioria dos líquidos a compressibilidade isotérmica aumenta com o aumento da temperatura, o que acontece na água apenas na região de altas temperaturas ($T > 46^{\circ}\text{C}$), quando esta passa a se comportar como um líquido comum. Outras grandezas, como o coeficiente de expansão térmica e o tempo de relaxação dielétrica, também apresentam comportamento anômalo com a temperatura, que se acentua na fase metaestável [30, 32].

Nos anos 70 surgiu a idéia de que estas características anômalas da água poderiam estar relacionadas com a existência de uma divergência na região em que esta é metaestável. A compressibilidade isotérmica, o calor específico a pressão constante, a viscosidade, o coeficiente de relaxação dielétrica, entre outras grandezas termodinâmicas, têm os dados experimentais em baixas temperaturas e pressão atmosférica bem representados quando são escritos como um termo “normal” (X_o) e um ter-

Figura 2.1: Dados experimentais para a compressibilidade isotérmica (κ_T) a pressão atmosférica [30]. A diminuição da compressibilidade com o aumento da temperatura (presente também na região estável, para $T > 0^\circ\text{C}$) é um comportamento anômalo.

mo “anômalo” (X_ϵ), dominante em temperaturas muito baixas, como proposto por Speedy e Angell [33]:

$$X_{total} = X_o + X_\epsilon$$

sendo:

$$X_\epsilon = A\epsilon^{-\gamma}, \quad \epsilon = \frac{T - T_s}{T_s}$$

com $T_s = -45^\circ\text{C}$, que seria, aproximadamente, a temperatura em que a divergência ocorreria.

2.2 Os vários cenários possíveis e a idéia do segundo ponto crítico na água super-resfriada

A busca por uma explicação para o comportamento anômalo da água apresenta-se hoje em termos de três diferentes hipóteses na literatura, sendo que duas delas (representadas na figura 2.3) pressupõem a existência de uma singularidade [30]:

Figura 2.2: Dados experimentais para o calor específico a pressão constante (C_p) a pressão atmosférica [30]. O aumento do calor específico com a diminuição da temperatura, muito evidente na região metaestável, mas presente também na região estável (como vemos em destaque), é um comportamento anômalo.

a) **espinodal** - o comportamento anômalo nas grandezas termodinâmicas seria resultado da proximidade da linha espinodal da transição líquido-gás (correspondente ao limite de estabilidade da fase líquida), que sofreria uma curvatura ao encontrar a linha da temperatura de máxima densidade [30, 33, 34], como indicado na figura 2.3, à esquerda.

b) **segundo ponto crítico** - o comportamento das funções termodinâmicas da água em baixas temperaturas seria explicado pela existência de um segundo ponto crítico na região metaestável da água, que seria o fim de uma linha de coexistência entre dois líquidos com densidades diferentes [5, 32, 36], como representado na figura 2.3, à direita.

c) **não-singularidade** - esta hipótese explicaria o comportamento anômalo sem que seja necessária a existência de uma singularidade [35, 37].

Experimentalmente, a questão é muito difícil de ser decidida, já que a singularidade se encontraria por volta de $T_s = -45^{\circ}\text{C}$, temperatura que está abaixo da linha de nucleação (-38°C a 1 atm), a partir da qual a água não é estável o suficiente para que possam ser realizadas experiências, e o sistema espontaneamente se cristaliza

Figura 2.3: Representação dos dois cenários que pressupõem a existência de uma singularidade na água. Figura da esquerda: ponto crítico líquido-gás e linha espinodal (limite de estabilidade da fase líquida), que ao encontrar a linha de temperatura de máxima densidade da água (TMD) sofre uma curvatura. Figura da direita: ponto crítico líquido-gás e linha espinodal, que tangencia a linha de temperatura de máxima densidade da água (TMD) sem sofrer curvatura. Na região de baixas temperaturas vemos a linha de coexistência líquido-líquido e o segundo ponto crítico da água [35].

[5]. Da mesma forma, medidas experimentais que verifiquem a presença da linha espinodal são muito difíceis devido à proximidade da temperatura de nucleação [30].

A existência de dois amorfos da água com densidades distintas (*high density amorphous*, HDA, e *low density amorphous*, LDA) encontrados experimentalmente em 1984 [39], na mesma região de pressão e temperatura onde se acredita estar o segundo ponto crítico da água é o mais importante argumento experimental a favor do cenário do segundo ponto crítico na água. Resultados experimentais obtidos em 1994 [40] mostram que estes amorfos exibem transição de fase de primeira ordem, ainda que recentemente um trabalho experimental sugira que esta transição seja contínua [41, 42]. O ponto crítico seria o fim de uma linha de coexistência entre duas fases líquidas com diferentes densidades: uma com alta e outra com baixa densidade (*high density liquid*, HDL, e *low density liquid*, LDL), que estariam relacionadas aos dois amorfos. A idéia é que a linha de coexistência líquido-líquido seja a continuação da linha de coexistência dos dois amorfos, como indicado na figura 2.4. Alguns trabalhos experimentais tentam encontrar evidências da existência do segundo ponto crítico na água [5, 43, 44].

Figura 2.4: Diagrama de fases mostrando qualitativamente a localização do segundo ponto crítico e da linha de coexistência entre as fases líquidas HDL e LDL com relação aos amorfos HDA e LDA. As linhas contínuas são a linha de fusão (sólido-líquido), a linha de transição do gelo HDA para o LDA, a linha de transição do gelo LDA para o HDA e a linha de coexistência dos gelos HDA e LDA (sugerida por Whalley [53]). A região de cristalização é representada pela linha contínua cheia. Os círculos e as flechas são pontos experimentais (transição induzida por variação de pressão e de temperatura, respectivamente), mostrando as linhas em que as fases LDA e HDA perdem a estabilidade. As linhas tracejadas, referentes às fases líquidas LDL e HDL, são extrapolações. O ponto crítico hipotético da transição líquido-líquido é representado por C' [38].

Simulações de dinâmica molecular, usando o modelo ST2 para a água [45], indicam que a divergência na compressibilidade parece ocorrer em torno de 2000 atm e 230 K, resultado que indica a existência do segundo ponto crítico. Esta temperatura é compatível com a obtida por Speedy e Angell [33] no termo singular que descreve as funções termodinâmicas em baixas temperaturas, embora a pressão seja muito maior. Ainda assim, os resultados de Speedy e Angell podem refletir a existência do segundo ponto crítico, já que existem situações em que o efeito de um ponto crítico nas grandezas termodinâmicas pode ser observado até regiões muito distantes

deste. Vários outros resultados de dinâmica molecular confirmam a existência do segundo ponto crítico em torno de 2000 atm e 230 K [5, 32]. Um trabalho recente de dinâmica molecular usando o modelo SPC/E, onde são estudadas propriedades dinâmicas da água, como o coeficiente de difusão e o tempo de relaxação rotacional, mostra que o comportamento anômalo obtido para estas propriedades dinâmicas não se deve à proximidade da linha de estabilidade líquido-gás (espinodal) [46], o que é um argumento contrário ao cenário da linha espinodal.

A hipótese da não singularidade tinha a seu favor os resultados de um modelo na rede com buracos desenvolvido por Sastry e colaboradores [35]. Neste, os vários estados orientacionais das moléculas de água são considerados através de variáveis de Potts. Existe uma interação fraca entre os sítios ocupados, que representa a interação de van der Waals, e uma interação forte entre vizinhos que estão no mesmo estado orientacional (com mesma variável de Potts), que representa a ligação de hidrogênio. No modelo existem dois tipos de desordem, um ligado à distribuição das moléculas de água (variáveis de Ising), e outro ligado às possíveis orientações das moléculas (variáveis de Potts). O volume é definido a partir da interação entre os vizinhos, sendo atribuído um volume maior aos que realizam ligação de hidrogênio. Podemos notar que o modelo é construído de forma a apresentar aumento de volume com diminuição da entropia quando as ligações de hidrogênio são formadas. Os autores obtêm comportamento anômalo da compressibilidade e do calor específico sem a presença de singularidade. Entretanto, em um trabalho recente, Franzese e Stanley [47] mostram que ao fazer uma aproximação mais realista no modelo utilizado por Sastry (considerando correlações entre os estados orientacionais internos das moléculas), este prevê a existência de um ponto crítico.

Roberts e Debenedetti [48] apresentam um modelo similar ao de Sastry e colaboradores (os dois trabalhos são contemporâneos), cuja principal diferença é que a interação através da ligação de hidrogênio diminui com o aumento da densidade: os autores incluem no modelo uma disputa entre vizinhos para a formação de ligações de hidrogênio em configurações densas, que favorece configurações de baixa densidade. Com isto há uma competição entre estados de menor volume (definidos por uma rede com menos sítios ocupados) que apresentam menor energia e menor entropia, e estados de maior volume, com maior energia e maior entropia. Dependendo dos parâmetros utilizados, o modelo apresenta segundo ponto crítico ou deslocamento da linha espinodal.

Nos modelos de Sastry e colaboradores [35] e de Roberts e Debenedetti [48] o

comportamento anômalo é encontrado para valores grandes de degenerescência (no primeiro o número de variáveis de Potts é $q = 100$ e no segundo $q = 24$ para que existam dois pontos críticos e $q = 12$ para obter o deslocamento da linha espino-dal). Além disso, nos trabalhos de Sastry e colaboradores, a diferença de volume entre as moléculas que realizam ligação de hidrogênio e as que não realizam deve ser grande (aproximadamente o dobro) e no trabalho de Roberts e Debenedetti, o segundo ponto crítico é obtido apenas para valores grandes do parâmetro que favorece configurações pouco densas.

Poole e colaboradores [49] apresentam um modelo de ligações independentes com dois estados, um com volume grande e outro com volume pequeno. As partículas que têm volume grande podem ou não realizar ligação de hidrogênio, sendo o estado não ligado de alta degenerescência. O modelo apresenta coexistência entre duas fases líquidas, com ou sem ponto crítico, dependendo dos parâmetros utilizados. Alguns modelos termodinâmicos [50, 51] apresentam ou não o segundo ponto crítico dependendo dos parâmetros utilizados.

2.3 A inclinação da linha de coexistência na água super-resfriada

No ensemble das pressões ($G = U - TS + PV$), para baixas temperaturas, a competição para a minimização da energia livre fica entre a energia e o volume: $\Delta G \sim \Delta U + P\Delta V$, já que $T\Delta S \sim 0$. Vamos examinar a transição entre os líquidos de baixa (*LDL*) e alta densidade (*HDL*). A fase com menor energia, que tem mais ligações de hidrogênio feitas, é também a de maior volume (*LDL*), já que apresenta estrutura bastante aberta. O aumento da pressão leva a uma fase mais condensada (*HDL*), onde menos ligações de hidrogênio são feitas. Em baixas temperaturas a transição da fase menos densa (*LDL*) para a fase mais densa (*HDL*) que acontece com o aumento da pressão, é caracterizada por $\Delta U > 0$ e $\Delta V < 0$, com $\Delta X = X_{HDL} - X_{LDL}$ ($X = U, V$).

É a equação de Clapeyron que determina a inclinação da linha de coexistência ($\frac{dP}{dT}$), ao relacionar a variação da pressão com a temperatura, sobre a linha de coexistência, com a diferença de volume e entropia entre as fases que coexistem [52]:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}.$$

Variações de entropia e volume com mesmo sinal levam à inclinação positiva da linha de coexistência, enquanto que variações com sinal oposto levam à inclinação negativa da mesma.

Na água, a fase de maior volume (*LDL*) tem mais ligações de hidrogênio feitas, o que faz com que esta fase seja mais ordenada, já que a posição espacial das moléculas é bastante restrita para que um grande número de ligações seja satisfeito; já na fase de menor volume (*HDL*), menos ligações de hidrogênio são realizadas e há mais desordem. Portanto temos $\frac{\Delta S}{\Delta V} < 0$, o que implica na inclinação negativa da linha de coexistência.

Assim, espera-se que a linha de coexistência líquido-líquido na água super-resfriada tenha inclinação negativa (como vemos na figura 2.4), resultado de fato encontrado na quase totalidade dos trabalhos publicados na literatura [5, 20, 32, 38, 53].

2.4 Transições líquido-líquido

A coexistência entre dois líquidos é comum para sistemas com vários componentes químicos e para cristais líquidos, onde a diferença de composição e a orientação das moléculas são os respectivos parâmetros de ordem. Entretanto, ainda que pouco intuitiva, a idéia do polimorfismo líquido - coexistência entre dois líquidos com densidades diferentes - para substâncias puras e isotrópicas tem sido aplicada não apenas à água, mas a vários sistemas [24, 25, 26, 54, 55, 56]. Nesse caso, como as duas fases líquidas têm mesma composição, o parâmetro de ordem é a diferença de densidade entre elas, que leva a diferentes propriedades termodinâmicas.

A dificuldade em encontrar experimentalmente uma transição líquido-líquido, mesmo que esta aconteça na região estável, é resultado de que as diferenças de energia, entropia e densidade entre os dois líquidos, ao cruzar a linha de coexistência, são muito menores que as encontradas na transição líquido-gás [54]. No caso da transição se encontrar na região metaestável, mesmo que esta ocorra acima da temperatura de nucleação, somam-se ainda as dificuldades em evitar a cristalização dos líquidos. Na água a situação é mais difícil, já que a transição parece estar abaixo da temperatura de nucleação [5].

No silício (Si) e no germânio (Ge), bem como no iodo (I), no selênio (Se), e no enxofre (S), que são líquidos moleculares, uma transição de primeira ordem entre dois líquidos parece explicar o comportamento da condutividade, que aumenta muito

durante a compressão [54, 57].

Analogamente à água, também se observa na sílica (SiO_2) o aumento da compressibilidade isotérmica com a diminuição da temperatura [54]. Resultados de dinâmica molecular para dois modelos distintos para sílica líquida mostram a coexistência entre dois líquidos na região metaestável [58]. Existem ainda evidências experimentais de que se possa encontrar na sílica uma transição de primeira ordem entre duas fases amorfas, como no caso da água [59].

Figura 2.5: Diagrama de fases do carbono. As linhas tracejadas indicam dados experimentais: a transição grafite-diamante e a linha de fusão do grafite. A localização do ponto triplo GLL (grafite-líquido-líquido) sugerida a partir de resultados experimentais por Togaya, está indicada. As linhas sólidas são os resultados teóricos de simulação de dinâmica molecular usando o potencial de Brenner, para a linha de fusão do grafite e a linha de coexistência líquido-líquido. Os pontos triplo e crítico obtidos teoricamente também estão indicados [25].

Resultados experimentais sugerem a existência de uma transição de primeira ordem no carbono líquido, que explicaria o comportamento da resistividade elétrica com a variação de pressão [24]. Trabalhos teóricos de simulação de dinâmica molecular [25] e cálculos de formalismo de escala [26] encontram a transição na região estável do carbono. As diferentes estruturas do carbono sólido, o diamante e o grafite, têm origem na hibridização dos átomos de carbono. A estrutura do diamante, estável em pressões altas, é resultado da presença de orbitais moleculares do tipo

sp^3 , que levam a uma estrutura tetraédrica; enquanto o grafite é constituído por planos de híbridos sp^2 . No líquido, a coexistência aconteceria entre duas fases com densidades diferentes: um líquido mais denso, em que a maior parte dos orbitais moleculares seriam do tipo sp^3 (líquido “tipo diamante”) e outro de baixa densidade, dominado pelos híbridos sp no caso da simulação de dinâmica molecular [25] e pelos orbitais sp^2 no modelo de formalismo de escala [26] (líquido “tipo” grafite). A possível localização da linha de coexistência do carbono líquido está indicada na figura 2.5.

Figura 2.6: Linha de fusão do fósforo preto (linha cheia). A possível localização da linha de coexistência líquido-líquido, encontrada através de resultados experimentais (usando difração de raios-X) é indicada em tracejado. Os círculos (quadrados) indicam os pontos onde a fase de baixa (alta) densidade foi encontrada. O líquido de baixa densidade foi obtido pela fusão do fósforo preto a 0.77 GPa (ponto A). A pressão foi então aumentada e uma mudança abrupta no padrão de difração foi observada entre os pontos B e C. Uma mudança reversa foi obtida entre os pontos C e D quando a pressão foi decrescida. O líquido de alta densidade foi obtido pela fusão do fósforo preto acima de 1 GPa (pontos E e G). Uma mudança abrupta no padrão de difração foi observada entre os pontos E e F [55].

Os resultados experimentais mais conclusivos sobre uma transição líquido-líquido foram encontrados recentemente no fósforo [55]. Através de difração de raio-X os autores encontram uma transição abrupta entre duas fases líquidas com diferentes

densidades, na região estável do fósforo, acima da temperatura de fusão do fósforo preto. A fase menos densa é formada por moléculas do tipo P_4 que têm estrutura tetraédrica, e a fase mais densa é um líquido amorfo (sem estrutura). Durante a transição, as duas fases líquidas coexistem, indicando que os resultados são compatíveis com uma transição de primeira ordem. A possível localização da linha de coexistência do fósforo líquido está indicada na figura 2.6. Posteriormente, um trabalho de simulação de dinâmica molecular encontra uma transição de primeira ordem no fósforo líquido em região de pressão e temperatura compatível com os resultados experimentais [60].

Capítulo 3

O modelo geométrico para a água

3.1 Introdução

Primeiras idéias sobre uma teoria geométrica para líquidos

Até o final dos anos 50, os modelos para líquidos eram feitos a partir de adaptações dos modelos existentes para sólidos ou gases [21, 61, 62], apesar dos líquidos não apresentarem simetria translacional, como os sólidos, e de que as interações entre as moléculas do líquido são importantes, diferentemente dos gases. J. Bernal foi um dos pioneiros na modelagem de líquidos, ao propor, nesse período, um modelo para líquidos que não se baseava em sólidos ou gases [21, 22, 61].

Bernal partiu da hipótese de que o líquido é constituído por um conjunto homogêneo, coerente (ou seja, que forma um único agregado) e essencialmente irregular de moléculas; sem regiões cristalinas ou grandes espaços vazios em baixas temperaturas [21]. Ele era cristalógrafo, e acreditava ser possível fazer uma descrição geométrica dos inúmeros estados desordenados do líquido. A irregularidade na distribuição espacial do líquido, uma de suas características essenciais e que se opõe à simetria do cristal, seria representada por poliedros de lados diferentes, chamados poliedros irregulares. As moléculas se encontrariam no centro de tais poliedros, cujo número de lados estaria ligado ao número de vizinhos mais próximos da molécula. O líquido seria representado então, por um empacotamento denso de poliedros irregulares, que garantiam a ausência de ordem de longo alcance. Por não conseguir definir matematicamente as condições que o conjunto de poliedros irregulares deveria satisfazer para

preencher completamente o espaço, Bernal construiu um modelo de bolas e bastões com tamanhos entre 6.9 e 10 cm, que representavam a distância entre as moléculas em proporções parecidas com as observadas em líquidos reais [21], para estudar os vários arranjos espaciais que se formavam. Outra forma utilizada por Bernal para estudar as características dos poliedros, foi através de um modelo composto por bolas de Plasticina, um material plástico que se deforma. Ao serem comprimidas, as bolas se transformavam em poliedros que foram classificados segundo o tipo e frequência. Bernal observou uma grande variedade de tipos, e também que a maior parte das faces dos poliedros que se formavam eram pentagonais. Essas conclusões, segundo ele, eram a chave para a natureza geométrica dos arranjos moleculares nos líquidos, uma vez que arranjos tridimensionais regulares têm simetria limitada a múltiplos de 2, 3, 4 e 6; e portanto uma substância descrita por poliedros pentagonais não pode ocupar regularmente o espaço, indicando que o líquido pode ser descrito desta forma [21]. Bernal mostrou ainda que várias propriedades dos líquidos podiam ser entendidas em termos do empacotamento de poliedros irregulares. A partir de um arranjo de poliedros é possível definir a distância entre as moléculas e assim calcular seu volume. A grande entropia do líquido poderia ser explicada com o grande número de arranjos de poliedros que são compatíveis com um determinado volume. Além disso, segundo Bernal, é impossível obter uma densidade intermediária entre um arranjo de pontos com ordem de longo alcance, que representaria o sólido, e um empacotamento denso irregular, que representaria o líquido. Assim, a descontinuidade na transição sólido-líquido pôde ser captada pela descrição geométrica [21].

No ano seguinte, Bernal conseguiu dar uma formulação mais quantitativa às suas idéias [22]. Através do empacotamento aleatório de esferas duras, que representariam as moléculas do líquido, Bernal determinou, computacionalmente, as coordenadas das partículas e calculou a função de correlação de pares, $g(r)$. O acordo dos resultados obtidos com a curva experimental, obtida por difração de neutrons, não era muito satisfatório, principalmente com relação ao primeiro máximo da função, que era mais aberto para o modelo aleatório, indicando que no modelo as partículas deveriam estar mais empacotadas para que houvesse acordo com os dados experimentais. Isso levou Bernal a desenvolver um método semi-empírico que levasse ao máximo contato entre as moléculas, característica que não era satisfeita pelo empacotamento aleatório, e que não era possível na época assegurar através de um programa de computador [22]. Ele construiu um modelo físico com as distâncias calculadas pelo computador e reduziu ao máximo as distâncias entre vizinhos que

Figura 3.1: Poliedros utilizados no modelo de Bernal para líquidos. São eles: (a) tetraedro, (b) octaedro, (c) prisma trigonal de Arquimedes, (d) antiprisma de Arquimedes e (e) dodecaedro tetragonal [22].

fossem maiores que um dado valor mínimo, construindo um modelo aleatório denso. A concordância da função $g(r)$ obtida no modelo aleatório denso e a curva experimental era muito boa, o que levou Bernal ao conceito de líquido com estrutura ideal [22], definida por ele como aquela em que todas as distâncias entre vizinhos mais próximos são iguais.

Bernal formalizou então o modelo de líquido com estrutura ideal, ou líquido ideal, que é formado por um empacotamento de poliedros com arestas iguais em que as moléculas estão localizadas nos vértices. Como o empacotamento deve ser denso e coerente, os poliedros devem ser necessariamente pequenos, para que não existam

grandes espaços vazios. Os poliedros que satisfazem estas condições podem ser derivados de cinco tipos básicos: dois poliedros de Platão (o tetraedro e o octaedro), dois poliedros regulares de Arquimedes (o prisma trigonal e o antiprisma) e um de menor simetria (o dodecaedro tetragonal) [22], que são mostrados na figura 3.1. A presença dos poliedros de Arquimedes e do dodecaedro tetragonal previnem a existência de ordem de longo alcance. Não há outros poliedros de lados iguais que satisfaçam as condições do modelo.

Como não é possível preencher completamente o espaço tridimensional com uma combinação destes poliedros quando seus lados são absolutamente iguais, outros poliedros de lados quase iguais são permitidos.

A proporção dos vários poliedros, que determina o volume e a estrutura do líquido, depende da temperatura (Bernal não fala de pressão). Além disso, surge no modelo um termo de entropia de mistura, ligado aos vários tipos de poliedros presentes em uma dada temperatura, que poderia explicar a alta entropia dos líquidos [22].

O modelo desenvolvido por Bernal se aplicava a líquidos normais monoatômicos, como os metais líquidos e os líquidos de gases raros, que podem ser descritos como empacotamentos densos [61].

O método utilizado por Bernal para construir o modelo geométrico para líquidos é de grande interesse epistemológico, mostrando uma criativa combinação de elementos teóricos, experimentais e computacionais.

O modelo geométrico resolvido em duas dimensões

No início dos anos 60, R. Collins apresentou uma versão do modelo geométrico de Bernal em duas dimensões, com solução de campo médio [23]. Em duas dimensões as moléculas se localizam nos vértices dos polígonos, cujas arestas representam a distância entre vizinhos mais próximos, de forma análoga à situação em três dimensões. Nesse caso é possível escolher polígonos com lados absolutamente iguais, já que podemos preencher completamente o espaço com esse tipo de figuras. Como o empacotamento dos polígonos deve ser denso e coerente, não são permitidos grandes buracos no modelo, assim, polígonos com mais de cinco lados não são considerados¹, sendo este restrito a quadrados e triângulos. A combinação desses polígonos leva a

¹Em um pentágono, em que cada vértice é ocupado por uma partícula, a distância entre as partículas mais próximas é igual ao lado do pentágono, que chamamos b . Já a distância do centro,

três números de coordenação r possíveis ($r = 4$, $r = 5$ e $r = 6$), como mostrado na figura 3.2.

Figura 3.2: Polígonos utilizados no modelo de Bernal em 2D [23]. Existem três números de coordenação r permitidos ($r = 4$, $r = 5$ e $r = 6$).

A ausência de buracos, aliada às restrições geométricas proíbem que uma molécula-4 seja vizinha de uma molécula-6, como vemos na figura 3.2.

Nas configurações ordenadas, que representariam o estado cristalino, o modelo apresenta ordem em longo alcance. As formas ordenadas mais conhecidas para o empacotamento de quadrados e triângulos são: a rede quadrada e a rede triangular, formadas respectivamente por quadrados e triângulos; e uma rede formada por uma mistura de triângulos e quadrados, chamada de mosaico-plano (*plane-tessellation*).

O volume do sistema vai depender das densidades de partículas com diferentes números de coordenação. Chamamos de n_r a fração de moléculas com coordenação r e v_r o correspondente volume específico da molécula r :

$$\begin{aligned} v_4 &= b^2, \\ v_5 &= b^2 (2 + \sqrt{3}) / 4, \\ v_6 &= b^2 \sqrt{3} / 2, \end{aligned}$$

para distâncias intermoleculares b fixas.

Escrevendo $v = V/N$ para o volume por molécula, as equações de conservação que está vazio, a um vértice qualquer é aproximadamente $0.85b$, o que faz com que o centro do pentágono possa ser considerado um buraco. Para polígonos com mais lados esse efeito é amplificado (para um hexágono a distância seria b !) [23].

de número de moléculas e volume são escritas como:

$$\sum_{r=4,5,6} n_r = 1, \quad (3.1)$$

$$\sum_{r=4,5,6} n_r v_r = v. \quad (3.2)$$

A entropia do modelo tem origem nos diferentes tipos de moléculas, e é calculada fazendo uma aproximação de campo médio, que leva à conhecida entropia de mistura:

$$s = -k_B \sum_{r=4,5,6} n_r \ln(n_r), \quad (3.3)$$

sendo $s = \frac{S}{N}$ a entropia por partícula e k_B a constante de Boltzmann.

Através de uma aproximação de campo médio, Collins obtém uma expressão para a energia do modelo como função do potencial de interação entre pares de moléculas. Com estes elementos é possível construir a energia livre do modelo. Collins mostra que este exhibe transição de fase, a volume fixo, para um conjunto de interações de pares escolhidas para esse fim, mas, segundo o próprio autor, sem nenhuma motivação física. Collins estava buscando uma transição sólido-líquido, mas reconhece que a transição encontrada se parece mais a uma transição entre dois líquidos, caracterizados por diferentes números de coordenação [23].

Um estudo recente de um sistema denso de partículas interagindo com potencial repulsivo de Lennard-Jones mostrou que as configurações espaciais de partículas em duas dimensões podem ser interpretadas em termos de uma distribuição aleatória de quadrados e triângulos de lados iguais [63], como na proposta de Bernal [22] e Collins [23].

3.2 O modelo geométrico para a água

O modelo geométrico pareceu-nos interessante para o estudo da água por permitir mudança no número de coordenação, responsável no sistema real pela diminuição de volume e pelo surgimento da desordem translacional no líquido. Esta é uma abordagem completamente diferente dos modelos de rede com buracos, que permitem variação de volume, mas onde o número de coordenação é fixo. Propusemos a

adaptação do modelo geométrico em duas dimensões para a água, mas ao contrário de Collins, justificamos o potencial de interação entre as partículas, fazendo com que este descreva a interação de hidrogênio entre as moléculas.

Enquanto a interação de van der Waals depende apenas da distância entre as moléculas, a ligação de hidrogênio depende também da disponibilidade dos vizinhos em aceitarem ou doarem um hidrogênio para a ligação. Assim, na água líquida, a perda de simetria translacional e o aumento na densidade são resultados da ruptura e distorção de algumas pontes de hidrogênio, fazendo com que várias moléculas de água tenham mais que 4 vizinhos mais próximos [2]. Para representar essa propriedade no modelo geométrico, nós introduzimos, além da distribuição de quadrados e triângulos, uma distribuição de ligações, considerando que cada molécula pode fazer um número máximo de ligações, igual a quatro². Assim, por exemplo, a ligação entre um par 4-5 de moléculas, pode estar ausente (figura 3.3), dependendo da distribuição de ligações entre os vizinhos da molécula-5, que necessariamente terá uma ligação não satisfeita.

Figura 3.3: As linhas cheias representam a ligação de hidrogênio. A ligação entre um par 4 – 5 pode ou não acontecer (figuras da direita e esquerda, respectivamente), dependendo da distribuição de ligações entre seus vizinhos.

A única interação considerada no modelo é a ligação de hidrogênio, que acredita-

²A escolha do número máximo de ligações igual a 4, se deve a que esse é o menor número de coordenação do modelo, e não tem relação com o fato de que o número máximo de ligações de hidrogênio que uma molécula real de água pode fazer é 4, informação relevante para um modelo em três dimensões.

se seja a responsável pelas interessantes propriedades da água, e cuja energia é uma ordem de grandeza maior que a interação de van der Waals [4]. A direcionalidade das ligações de hidrogênio não é considerada no modelo. Como não são permitidos buracos, não esperamos obter uma fase gasosa.

Portanto, no modelo geométrico para a água, a distribuição de energia depende da disponibilidade das moléculas em realizarem ligações de hidrogênio e, devido à limitação no número de ligações permitidas, favorece arranjos com baixa densidade em baixas temperaturas e pressões. No modelo, além da entropia translacional, presente nos líquidos simples e considerada por Collins [23], é preciso introduzir um termo de entropia ligado à distribuição das ligações de hidrogênio.

3.3 Uma aproximação de campo médio

A energia da rede de ligações de hidrogênio

Fizemos a seguinte aproximação para a forma de distribuir as ligações de hidrogênio: as quatro possíveis ligações que uma molécula- r pode fazer são distribuídas aleatoriamente entre seus r vizinhos. Essa escolha se justifica no contexto da aproximação de campo médio, em que as ligações de cada molécula não dependem de sua vizinhança, o que pode ser interpretado como se cada partícula interagisse com todas as outras através de um campo médio [64].

A energia de um par $r - s$ é calculada como o resultado de duas distribuições independentes: por exemplo, para as moléculas-5 há 5 formas para distribuir as quatro ligações entre seus 5 vizinhos, portanto para um par 5 - 5 a probabilidade da ligação acontecer é $\frac{16}{25}$. Assim, se a energia da ligação de hidrogênio é $-\epsilon$, a energia média por ligação do par $r - s$ é dada por:

$$\Phi_{rs} = -\frac{4^2}{rs}\epsilon,$$

o que faz com que a energia de um par de moléculas-4, Φ_{44} , seja mínima. A aproximação feita para a energia do par é atérmica, pois não há diferença entre a probabilidade de encontrar uma ligação que se realiza e uma que não se realiza, já que todas as configurações do par são equiprováveis.

Assim, a energia do modelo pode ser escrita como:

$$E = \sum_{rs} N_{rs} \Phi_{rs},$$

sendo N_{rs} o número de pares $r - s$, que em uma aproximação de campo médio é dado por:

$$N_{rs} = \frac{1}{2} [r N_r p_s(r) + s N_s p_r(s) (1 - \delta_{r,s})], \quad (3.4)$$

onde $N_r = n_r N$ é o número total de moléculas- r e $p_s(r)$ a probabilidade de que uma molécula- r tenha uma molécula- s como vizinha. O fator $\frac{1}{2}$ aparece para que os pares não sejam contados duas vezes.

É preciso ainda levar em conta a restrição geométrica, de que uma molécula-4 não pode ser vizinha de uma molécula-6. Assim, assumindo a distribuição aleatória das moléculas, temos:

$$p_s(r) = \frac{N_s}{N_{tot}(r)}, \quad (3.5)$$

onde $N_{tot}(r)$ é o número total de vizinhos que uma molécula- r pode ter:

$$\begin{aligned} N_{tot}(4) &= N_4 + N_5 \\ N_{tot}(5) &= N_4 + N_5 + N_6 \\ N_{tot}(6) &= N_5 + N_6. \end{aligned}$$

Comparando as expressões para os números de pares 4-5 e 4-4, que apresentamos a seguir, fica claro porque é necessário incluir o delta de Kronecker ($\delta_{r,s}$) na expressão 3.4:

$$\begin{aligned} N_{4,5} &= \frac{\left(4N_4 \frac{N_5}{N_4+N_5} + 5N_5 \frac{N_4}{N_4+N_5+N_6}\right)}{2} \\ N_{4,4} &= \frac{\left(4N_4 \frac{N_4}{N_4+N_5}\right)}{2}. \end{aligned}$$

Portanto, a energia média por molécula, para um dado conjunto de partículas $\{n_i\} = \{n_4, n_5, n_6\}$, é dada por:

$$e(\{n_i\}) = \frac{1}{2} \sum_r r n_r \sum_s p_s(r) \Phi_{rs}. \quad (3.6)$$

Entropia e energia livre de Gibbs

As equações de conservação de número de moléculas e volume são as mesmas utilizadas por Collins (equações 3.1 e 3.2, respectivamente).

Formulamos o problema no ensemble das pressões, no qual a função de partição do sistema, $Z(T, P)$, é dada por:

$$Z(T, P) = \sum_{\text{microestados}} e^{-\frac{[E+PV]}{k_B T}}$$

sendo k_B a constante de Boltzmann, E a energia, e V o volume. Como cada microestado é caracterizado por um valor de energia e um de volume, podemos substituir a somatória nos microestados por uma somatória nos vários valores possíveis de energia e volume, desde que consideremos que podem existir vários estados $\Omega(E, V)$ com energia E e volume V . Segundo as aproximações que estamos fazendo, o volume e a energia (equações 3.2 e 3.6) dependem apenas de $\{n_i\}$, portanto podemos substituir a somatória nos valores de E e V por uma somatória em $\{n_i\} = \{n_4, n_5, n_6\}$. Desta forma a função de partição fica:

$$Z(T, P) = \sum'_{\{n_i\}} \Omega(E, V) e^{-\frac{[E+PV]}{k_B T}}, \quad (3.7)$$

onde $\sum'$ representa a soma sobre os possíveis conjuntos de $\{n_i\}$, com o vínculo de que o número de moléculas seja constante (equação 3.1).

Há duas contribuições para a entropia, uma com origem na desordem translacional e outra na desordem da distribuição das ligações de hidrogênio, já que dada uma configuração espacial de moléculas existem várias formas de distribuir as ligações de hidrogênio.

O termo relacionado com a distribuição espacial dos diferentes tipos de partículas, $\Omega_{part}(\{n_i\})$ pode ser escrito como:

$$\Omega_{part}(\{n_i\}) = \frac{N!}{N_4! N_5! N_6!},$$

dando origem à entropia de mistura (equação 3.3) utilizada por Collins [23].

A degenerescência na distribuição das ligações de hidrogênio, $\Omega_{HB}(\{n_i\})$, é levada em conta da forma mais simples possível, fazendo uma aproximação de partículas

independentes³:

$$\Omega_{HB}(\{n_i\}) = \prod_r D_r^{n_r}, \quad (3.8)$$

onde:

$$D_r = \frac{r!}{4!(r-4)!}$$

é o número de possíveis arranjos para as quatro ligações de hidrogênio entre os vizinhos da molécula- r ($D_4 = 1$, $D_5 = 5$ e $D_6 = 15$).

A forma como calculamos a entropia das ligações de hidrogênio (equação 3.8) nos permite fatorizar a degenerescência total ($\Omega(E, V) = \Omega_{total}$):

$$\Omega_{total} = \Omega_{part} \Omega_{HB},$$

já que o número de formas de distribuir as ligações de hidrogênio não depende do arranjo espacial das moléculas.

Podemos reescrever a função de partição (Eq. 3.7) como:

$$Z(T, P) = \sum'_{\{n_i\}} e^{-\frac{N\gamma(\{n_i\})}{k_B T}}, \quad (3.9)$$

onde $N\gamma = E - TS + PV$ e $S = k_B \ln \Omega_{tot}$, sendo⁴:

$$s(\{n_i\}) = -k_B \sum_{r=4,5,6} n_r \ln(n_r) + k_B \sum_{r=4,5,6} n_r \ln(D_r), \quad (3.10)$$

com $s = \frac{S}{N}$.

A priori o cálculo da função de partição (equação 3.9) requer que $\gamma(\{n_i\}) = e - Ts + Pv$ seja calculada para todos os conjuntos $\{n_i\}$ possíveis, sendo v , e e s ,

³No apêndice A obtemos a energia livre do modelo quando é considerada uma aproximação de pares para a entropia das ligações de hidrogênio. Esta aproximação não foi utilizada porque achamos que a consideração de partículas independentes é compatível com o tipo de aproximações que já utilizamos no cálculo da função de partição do modelo.

⁴Há duas formas para identificar $S = k_B \ln \Omega_{tot}$ com a entropia do sistema: uma ao lembrar que com as aproximações que utilizamos, Ω_{part} e Ω_{HB} dependem apenas da densidade de cada tipo de molécula ($\{n_i\}$), portanto dado um conjunto $\{n_i\}$, cada uma das várias configurações tem a mesma energia e podemos usar a fórmula da entropia de Boltzmann; outra forma é derivar a energia livre do modelo com relação à temperatura, cujo resultado é $S = k_B \ln \Omega_{tot}$.

o volume, a energia média e a entropia por partícula, dados respectivamente pelas equações 3.2, 3.6 e 3.10. Entretanto, no limite termodinâmico, pode-se mostrar [3] que é necessário considerar apenas o conjunto $\{n_i\}$ que minimiza $\gamma(\{n_i\})$, o qual chamaremos $\{n_i\}_{min}$. Assim, no limite termodinâmico, a energia livre de Gibbs por molécula é determinada pela equação:

$$g(T, P) = \gamma(T, P; \{n_i\}_{min}). \quad (3.11)$$

Para encontrar este conjunto de parâmetros, nós minimizamos γ com o vínculo do número de partículas constante (Eq. 3.1), obtendo duas equações transcendentais, que foram resolvidas numericamente⁵.

A partir de agora, passaremos a escrever a temperatura e a pressão em unidades reduzidas, t e p ($k_B T/\epsilon$ e Pb^2/ϵ , respectivamente).

⁵O método utilizado para minimizar o funcional da energia livre por partícula, γ , é descrito com detalhes na dissertação de mestrado “Modelos estatísticos para a água” [3], com a diferença importante de que a expressão utilizada para a entropia não contém o termo das ligações de hidrogênio.

Capítulo 4

O comportamento do modelo

4.1 Diagrama de fases

Como vimos na equação 3.11 a energia livre do sistema é determinada pelo conjunto de parâmetros $\{n_i\}_{min}$ que minimiza a função $\gamma(T, P; \{n_i\})$. Assim, para cada valor de pressão e temperatura, fizemos inicialmente uma busca exaustiva para determinar de forma grosseira a localização do mínimo de γ no espaço de parâmetros $0 \leq n_4 \leq 1$ e $0 \leq n_6 \leq 1$, já que com a equação de conservação do número de partículas (equação 3.1), podemos eliminar uma variável. Após localizar a região onde se encontrava o mínimo da função, passávamos à utilização do método de Newton para determinar com maior precisão o conjunto $\{n_i\}_{min}$.

O diagrama de fases (no plano pressão-temperatura) obtido para o modelo geométrico da água é apresentado na figura 4.1. Em baixas temperaturas, o modelo apresenta duas linhas de coexistência entre três fases com diferentes densidades (LD , ID e HD , respectivamente para as fases com baixa, intermediária e alta densidade). Em temperaturas intermediárias encontra-se o ponto triplo, onde as três fases coexistem. Em temperaturas mais altas, a coexistência acontece apenas entre as duas fases com maior diferença de densidade: a de alta densidade (HD) e a de baixa (LD), e termina em um ponto crítico.

A temperatura crítica foi obtida de duas formas. Com a proximidade do ponto crítico, a energia livre vai mostrando a aproximação dos dois mínimos, que caracterizam as duas fases que coexistem, até que no ponto crítico há apenas um mínimo. Além disso, o parâmetro de ordem λ deve se anular no ponto crítico. No modelo

Figura 4.1: Linhas de coexistência e diagrama de fases pressão-temperatura em unidades reduzidas para o modelo geométrico da água. Três fases com baixa, intermediária e alta densidade são identificadas (*LD*, *ID* e *HD*, respectivamente). A fase *LD* tem $n_4 > n_6 > n_5$ para baixas temperaturas, $n_6 > n_4 > n_5$ para $t > 0.06$ e $n_6 > n_5 > n_4$ acima de $t = 0.09$. As fases *ID* e *HD* têm, respectivamente, $n_6 > n_4 > n_5$ e $n_6 > n_5 > n_4$, independente da temperatura. Os pontos triplo e crítico estão indicados. Em destaque mostramos a região de interesse para a água super-resfriada.

este é definido como:

$$\lambda = \rho_{HD} - \rho_{LD},$$

sendo ρ_{HD} e ρ_{LD} as densidades das fases *HD* e *LD*, respectivamente. A figura 4.2 mostra o parâmetro de ordem, calculado na linha de coexistência entre as fases *HD* e *LD*, que vai a zero no ponto crítico.

Os pontos triplo e crítico (em unidades reduzidas) para o modelo geométrico da

Figura 4.2: Parâmetro de ordem do modelo (λ) como função da temperatura em unidades reduzidas.

água são dados por:

$$\begin{aligned} t_{tp} &= 0.0799 & p_{tp} &= 4.0780 \\ t_c &= 0.0965 & p_c &= 3.9241. \end{aligned}$$

Curiosamente, se assumimos que a energia da ligação de hidrogênio (ϵ) é 20 kJ/mol [18], obtemos a temperatura crítica de 232 K, sendo que a obtida para o segundo ponto crítico da água super-resfriada através de simulações de dinâmica molecular é 230 K [45]. Para a pressão crítica, a dimensionalidade parece ser importante no cálculo, e o resultado obtido não tem significado.

Volume e entropia nas diferentes fases

Na figura 4.3-(a) mostramos a descontinuidade no volume ao cruzar as três linhas de coexistência. Na figura 4.3-(b), mostramos a concentração dos diferentes tipos de moléculas (n_4 , n_5 e n_6) na coexistência entre as fases *LD* e *HD*. Nesta região de temperaturas, podemos ver que as duas fases são dominadas pelas moléculas n_6 . Em baixas temperaturas a fase de baixa densidade tem $n_4 > n_5$, relação que

se inverte com o aumento da temperatura. A fase de alta densidade apresenta $n_5 > n_4$. Notamos que as fases são caracterizadas por sua densidade, e não pela predominância de um ou outro tipo de moléculas, já que, por exemplo, próximo do ponto crítico as duas fases (LD e HD) têm $n_6 > n_5 > n_4$.

Figura 4.3: (a) Volume versus temperatura nas linhas de coexistência do modelo geométrico da água. A região de coexistência é indicada em cor cinza. As fases HD , ID e LD são identificadas como na figura 4.1. (b) n_4 (linha cheia), n_5 (linha tracejada) e n_6 (linha tracejada longa) versus temperatura para as fases LD (círculos) e HD (quadrados) na linha de coexistência acima do ponto triplo. (c) Entropia das fases LD (círculos) e HD (quadrados) versus temperatura na linha de coexistência acima do ponto triplo. Nas figuras (a), (b) e (c) vemos que no ponto crítico as fases LD e HD se tornam iguais.

No diagrama de fases (figura 4.1) vemos que a inclinação da linha de coexistência entre as fases LD e HD é negativa. Podemos ver nas figuras 4.3-(a) e 4.3-(c) que na transição da fase menos densa para a mais densa ($LD \rightarrow HD$) há diminuição de volume e aumento de entropia, o que está de acordo com o princípio de Le Chatelier. Na região de temperaturas mostrada na figura 4.3-(c), a fase mais densa tem maior

entropia. Ainda que seja esperado que uma fase mais densa tenha entropia maior que uma fase menos densa, devido à entropia das ligações de hidrogênio (equação 3.8), em temperaturas finitas a competição com a entropia translacional (equação 3.3) pode inverter o balanço, como vemos na figura 4.1 na transição entre as fases *ID* e *HD*, que tem inclinação positiva em uma pequena região de temperaturas. Mas o quadro geral é que a fase mais densa tem entropia mais alta.

4.2 Calor específico e compressibilidade isotérmica

A compressibilidade isotérmica e o calor específico a pressão constante podem ser obtidos numericamente no modelo. Estas grandezas apresentam um máximo, cuja magnitude aumenta com a diminuição da temperatura em direção ao ponto crítico, como esperado. A localização dos máximos do calor específico e da compressibilidade para o modelo geométrico da água é mostrada na figura 4.4. A distância entre as duas linhas cresce com a diminuição da pressão.

Figura 4.4: Localização dos máximos do calor específico a pressão constante (quadrados) e da compressibilidade isotérmica (círculos) nas proximidades do ponto crítico para o modelo geométrico da água. A linha de coexistência (triângulos) também é indicada.

Os máximos do calor específico são localizados em temperaturas menores que os da compressibilidade, um resultado também encontrado no modelo desenvolvido por Sastry e colaboradores [35] em que não há transição líquido-líquido.

4.3 Quando a entropia é menor: uma variante do modelo

O modelo geométrico para a água favorece energeticamente configurações de baixa densidade na região de baixas pressões e baixas temperaturas. A justificativa dessa escolha energética tem origem na ruptura e distorção de várias ligações de hidrogênio na água líquida, que levou à imposição de uma limitação no número de ligações que uma molécula pode fazer, no caso, igual a quatro. Assim, como vimos, além da entropia de mistura, há também uma entropia relacionada com a distribuição das ligações de hidrogênio.

Em vários outros líquidos, além da água, se observa o favorecimento energético de configurações de baixa densidade em baixas pressões e temperaturas. Um deles é o carbono: como discutimos antes, simulações de dinâmica molecular indicam a existência de um líquido com baixa densidade na região de baixas pressões e baixas temperaturas (líquido “tipo” grafite) [25, 26]. No carbono o favorecimento energético de configurações de baixa densidade não se deve à existência de um número máximo de ligações que uma molécula pode fazer, como na água, mas aos tipos de orbitais moleculares presentes [25, 26]. Portanto, ao utilizarmos o modelo geométrico para o carbono líquido, a única entropia considerada é a translacional, já que não há uma distribuição de ligações a ser feita. Foi utilizado o mesmo conjunto de interações entre as partículas (3.6), que no caso do carbono não tem justificativa¹.

Diagrama de coexistência

Quando a entropia das ligações de hidrogênio não é considerada, o diagrama de fases obtido é muito diferente. Como podemos ver na figura 4.5 a fase com densidade intermediária desaparece e ocorre uma inversão na inclinação da linha

¹A ausência da entropia das ligações de hidrogênio (equação 3.8) é a única diferença entre o modelo geométrico para a água e para o carbono líquido.

de coexistência: a fase de maior volume passa a ter maior entropia, como podemos inferir. Além disso, na região de baixas temperaturas há comportamento reentrante.

Figura 4.5: Linha de coexistência e diagrama de fases pressão-temperatura em unidades reduzidas no modelo geométrico para o carbono. A fase mais densa, *HD*, tem $n_6 > n_4$ e a fase menos densa, *LD*, tem $n_4 > n_6$ para baixas temperaturas e $n_6 > n_4$ para $t > 0.06$. O ponto crítico está indicado. Em destaque mostramos a região de baixas temperaturas com comportamento reentrante.

O ponto crítico (em unidades reduzidas) para o modelo geométrico sem a entropia das ligações de hidrogênio é dado por:

$$t_c = 0.0619 \quad p_c = 5.2843.$$

O grafite é menos denso que o diamante, mas tem maior entropia, fazendo com que a inclinação da linha de coexistência no estado sólido do carbono seja positiva [65]. A linha de coexistência líquido-líquido do carbono, obtida por resultados teóricos, também apresenta inclinação positiva [25, 26], portanto, de acordo com o princípio de Le Chatelier, a fase de maior volume tem maior entropia. Este é exatamente o resultado encontrado no modelo geométrico quando a entropia das ligações de hidrogênio não é considerada, mostrando a relevância da associação do modelo geométrico com o carbono.

Na ausência da entropia das ligações de hidrogênio, o modelo geométrico pode ser pensado como um tratamento de campo médio do potencial de Brenner, usado para descrever o carbono, e no qual as energias de ligação dependem da vizinhança de cada molécula, de forma a reproduzir as geometrias e energias conhecidas das estruturas do carbono [25, 66]. Ainda não é claro se é necessário considerar um termo adicional de entropia, por causa do tratamento de campo médio. Como uma curiosidade, em nosso modelo, a partir da temperatura crítica $t_c = 0.062$, se consideramos a energia de ligação do carbono da ordem de 600 kJ/mol [67], nós obtemos $T_c \simeq 5000$ K, sendo que o resultado obtido nas simulações de dinâmica molecular é $T_c \simeq 9000$ K [25].

Capítulo 5

Um quadro geral das transições líquido-líquido

5.1 Quais substâncias podem apresentar transição líquido-líquido?

Acredita-se que seja possível encontrar polimorfismo líquido em substâncias em que haja favorecimento energético de configurações de baixa densidade [20, 30, 68, 69, 70, 71]. Em baixas temperaturas a entropia não desempenha papel fundamental na minimização da energia livre, assim, pensando no ensemble de Gibbs, em baixas pressões o sistema prefere as configurações de mínima energia, que são as de baixa densidade. Com o aumento da pressão, as configurações mais compactadas são favorecidas, o que pode levar a uma transição de primeira ordem, no caso de haver mudança abrupta entre os líquidos com diferentes densidades. Como exemplo, vamos discutir o caso de algumas substâncias que apresentam favorecimento energético de configurações de baixa densidade e para as quais se acredita haver transição líquido-líquido: a água [5, 20], a sílica [58, 59], o carbono [20, 24, 25, 26] e o fósforo [55].

A água e a sílica (SiO_2) apresentam máximo da densidade na fase líquida¹, na região de baixas temperaturas, indicando que estas substâncias podem apresentar

¹Na água o máximo da densidade se encontra na fase estável, a 4°C [2] enquanto na sílica este é observado na fase super-resfriada [72].

transição líquido-líquido. As configurações de baixa densidade estão relacionadas com o fato destas substâncias apresentarem localmente estruturas tetraédricas, e são resultado das ligações entre as moléculas serem direcionais. Cada molécula de água pode fazer até quatro ligações de hidrogênio, participando como doadora de hidrogênio em duas ligações e como aceitadora em outras duas [2, 73], como podemos ver na figura 5.1 (esquerda). Na sílica, cada átomo de silício está ligado a quatro oxigênios, dois de sua própria molécula e dois de outras moléculas, que são compartilhados através da chamada ligação de oxigênio $Si - O - Si$ [74, 75], como vemos na figura 5.1 (direita).

Figura 5.1: Em baixas temperaturas, tanto a água como a sílica na fase líquida tendem a formar localmente estruturas tetraédricas. O tetraedro formado na água tem os vértices e o centro ocupados pelos átomos de oxigênio [76] (figura da esquerda). Na sílica os vértices do tetraedro também são formados por átomos de oxigênio, mas o centro é ocupado pelo átomo de silício [75] (figura da direita).

Resultados experimentais mostram que em baixas pressões o fósforo líquido é um líquido molecular, formado por moléculas com estrutura tetraédrica do tipo P_4 (fósforo branco). Como existe pouca interação entre as moléculas P_4 , segundo resultados experimentais obtidos a partir de medidas da função de correlação de pares, as configurações apresentam volume grande [55]. Resultados teóricos indicam que em baixas pressões, o carbono é um líquido de baixa densidade (líquido "tipo" grafite), em que a maior parte dos orbitais moleculares é do tipo sp para resultados de simulação de dinâmica molecular [25] e sp^2 para resultados de cálculos de formalismo de escala [26].

Acreditamos que o polimorfismo líquido pode estar relacionado com o polimorfismo sólido, já que este indica que as interações entre as moléculas no sólido permitem

a existência de diferentes estruturas espaciais, muitas vezes com diferentes densidades. Resultados teóricos indicam que na água a estrutura das fases líquidas de alta e baixa densidade (*HDL* e *LDL*) está relacionada com dois amorfos de densidades distintas (*HDA* e *LDA*) [5] e no carbono os dois líquidos que coexistem estariam relacionados com as fases sólidas do grafite e do diamante [25, 26]. Resultados experimentais relacionam as fases de alta e baixa densidade que parecem coexistir no fósforo com o fósforo branco e o fósforo vermelho, que são formas sólidas [55].

Um potencial para obter transição líquido-líquido

Um potencial simples que descreve o favorecimento energético de configurações de baixa densidade é o poço de potencial com degrau [69, 70, 71, 77], que apresenta dois mínimos, como indicado na figura 5.2, indicando que o sistema tem duas distâncias características². As configurações de baixa densidade são favorecidas pois o mínimo mais profundo ocorre para distâncias maiores.

Figura 5.2: Poço de potencial com degrau (que na literatura é chamado de *core-softened potential*). Existem duas distâncias características, uma para $a \leq r \leq b$ e outra para $b \leq r \leq c$. As configurações de baixa densidade são favorecidas pois o mínimo mais profundo ocorre para distâncias maiores.

Na água fica claro que a origem dos dois mínimos do poço de potencial com degrau está relacionada com as interações de van der Waals e as ligações de hidrogênio,

²Na literatura este potencial é chamado de potencial de caroço duro suavizado (*core-softened potential*), cujo nome não nos parece adequado, já que este potencial, além da interação de caroço duro (que não permite que as moléculas se aproximem mais que uma determinada distância, no caso $r = a$), tem duas regiões atrativas.

cuja distância característica é maior que a definida pela interação de van der Waals. No carbono e no fósforo resultados teóricos e experimentais indicam favorecimento energético de configurações de baixa densidade no líquido [25, 26, 55], mas não temos conhecimento de que exista uma competição entre dois tipos de interação.

Trabalhos teóricos recentes de dinâmica molecular com o poço de potencial com degrau em duas e três dimensões [69, 70, 71] encontram transição de primeira ordem entre dois líquidos, para alguns conjuntos de parâmetros arbitrariamente escolhidos.

No modelo geométrico o potencial de interação é decrescente com o aumento da densidade, sem apresentar duas distâncias características.

5.2 Mudança de inclinação na linha de fusão

A linha de fusão do fósforo preto (figura 2.6), que apresenta estrutura lamelar, tem inclinação positiva em baixas pressões e negativa em altas. Isto indica, segundo a equação de Clapeyron, que em baixas pressões a fase líquida tem volume maior que a sólida, o que é confirmado por resultados experimentais que mostram a existência de um líquido com moléculas tetraédricas P_4 fracamente interagentes. Experimentos recentes mostram que em altas pressões o líquido tem forma polimérica (parecido ao fósforo vermelho), e é mais denso. Experimentos com difração de raios-X sugerem que a transição entre as duas formas líquidas é descontínua, indicando coexistência de líquidos [55].

Também no carbono (figura 2.5), na região em que o grafite é o sólido estável, a inclinação da linha de fusão é positiva em baixas pressões e negativa em altas. A estrutura do líquido de baixas pressões, segundo resultados teóricos [25], é dominada por orbitais moleculares do tipo sp (líquido “tipo” grafite), portanto com baixa densidade, já que a interação acontece principalmente dentro de planos. Em altas pressões a maior parte dos orbitais moleculares são do tipo sp^3 (líquido “tipo” diamante), com interação também entre os planos, o que leva a uma estrutura mais compacta [25]. Resultados teóricos, de simulação de dinâmica molecular e formalismo de escala, encontram uma transição de primeira ordem entre líquidos de densidade diferente no carbono [25, 26]. A transição líquido-líquido no carbono também é sugerida por resultados experimentais que se baseiam na análise da linha de fusão e da resistividade elétrica [24].

A região onde ocorre a mudança de inclinação na linha de fusão do carbono e

do fósforo é formada por um só tipo de sólido, grafite e fósforo preto, indicando que existem duas estruturas diferentes no líquido, com densidades diferentes. Para estas duas substâncias, acredita-se existir uma linha de coexistência líquido-líquido, que estaria na fase estável, e se iniciaria próximo do ponto onde ocorre a mudança de inclinação na linha de fusão, como podemos ver nas figuras 2.5 e 2.6. Isto sugere que a existência de transição líquido-líquido nestas substâncias está relacionada com a mudança na inclinação da linha de fusão.

Fato curioso é que também a água, substância em que se acredita existir transição líquido-líquido, apresenta mudança de inclinação na linha de fusão, como podemos ver na figura 5.3. Em baixas pressões (transição entre o gelo I e o líquido) a inclinação é negativa, levando ao conhecido aumento de volume na transição sólido-líquido. Em altas pressões (transição entre gelo III, V, VI etc e líquido) a inclinação é positiva e a água já não apresenta anomalia na densidade, uma vez que o líquido tem volume maior que o sólido. A região de pressão em que se acredita estar a transição líquido-líquido na água [5] (~ 2000 atm) é a mesma em que há mudança de inclinação da linha de fusão [4] (~ 2070 atm).

Figura 5.3: Diagrama de fases da água. Apenas na transição entre o gelo I e o líquido ocorre aumento de volume. A transição entre o gelo I, o gelo III e o líquido, onde há mudança de inclinação na linha de fusão, ocorre para $p \sim 2070$ atm e $T \sim -22^\circ\text{C}$ [4].

Porém na água a mudança na inclinação da linha de fusão é acompanhada de mudança na estrutura do sólido (do gelo I para o III, como podemos ver na figura

5.3), ao contrário do que acontece no fósforo e no carbono. Além disso, a temperatura da transição líquido-líquido estaria na região super-resfriada.

A análise das linhas de fusão do fósforo, do carbono e da água nos leva a duas situações diferentes, indicadas na figura 5.4. Para o fósforo e o carbono, a inclinação da linha é positiva em baixas pressões e negativa em altas (figura 5.4-esquerda). Segundo a equação de Clapeyron, na transição sólido-líquido temos $\Delta V = V_{L1} - V_{S1} > 0$ em baixas pressões e $\Delta V = V_{L2} - V_{S2} < 0$ em altas pressões. Como no fósforo e no carbono a mudança de inclinação ocorre em uma região em que há apenas um sólido estável, portanto $V_{S1} \sim V_{S2}$, esperamos que no caso da linha de fusão apresentar um “bico”, exista mudança descontínua na estrutura no líquido. Próximo ao ponto onde ocorre a mudança, o aumento da pressão levaria ao aumento da densidade no líquido ($V_{L1} > V_{L2}$), que é uma situação permitida. Togaya, através de dados que exibem descontinuidade na condutividade elétrica na linha de fusão, tenta mostrar que a linha de fusão do grafite apresenta um bico, que segundo o autor levaria a existência de uma transição entre dois líquidos no fósforo [24].

Figura 5.4: Duas situações possíveis para a mudança de inclinação da linha de fusão. Na figura (a) representamos a situação encontrada no fósforo e no carbono: a linha de fusão tem inclinação positiva em baixas pressões e negativa em altas. Nesse caso a existência de um “bico” levaria à coexistência entre dois líquidos. Na figura (b) mostramos a situação encontrada na água: a inclinação é negativa em baixas pressões e positiva em altas. Nesse caso a presença do “bico” indica a coexistência entre dois sólidos. Próximo ao ponto onde há mudança de inclinação da linha de fusão, o volume do sólido de baixas (altas) pressões é identificado por V_{S1} (V_{S2}), e o volume do líquido de baixas (altas) pressões é identificado por V_{L1} (V_{L2}).

Para a água (figura 5.4-direita), a inclinação da linha de fusão é negativa em baixas pressões e positiva em altas. Na transição sólido-líquido devemos ter $\Delta V =$

$V_{L1} - V_{S1} < 0$ em baixas pressões e $\Delta V = V_{L2} - V_{S2} > 0$ em altas pressões. Se houvesse mudança de estrutura no líquido, o líquido de altas pressões deveria ter volume maior que o de baixas ($V_{L1} < V_{L2}$), situação que não é permitida, já que o aumento da pressão levaria a uma fase menos densa. Portanto, o “bico” presente na linha de fusão da água (que indica mudança abrupta de inclinação) deve necessariamente ser explicado pela mudança na estrutura do sólido, através da transição do gelo I para o gelo III, que é mais denso ($V_{S1} > V_{S2}$), e esperamos que as fases líquidas não apresentem mudança no volume ($V_{L1} \sim V_{L2}$).

Portanto, se a linha de fusão apresenta inclinação positiva em baixas pressões e negativa em altas (como no caso do fósforo e do carbono) e a mudança de inclinação é abrupta, formando um “bico”, esperamos encontrar coexistência entre dois líquidos, já que a mudança entre eles deve ser descontínua. Esta situação é sugerida no carbono e no fósforo por resultados teóricos e experimentais, como representado nas figuras 2.5 e 2.6. Quando a linha de fusão tem inclinação negativa em baixas pressões e positiva em altas e apresenta um “bico” (como no caso da água) esperamos encontrar coexistência entre dois sólidos na região onde ocorre a mudança de inclinação. Esta situação é verificada na água [4], como vemos na figura 5.3.

5.3 Anomalia na densidade

Na água e na sílica, em baixas pressões, o máximo da densidade se encontra na fase líquida [72], característica chamada de anomalia na densidade, pois observamos aumento do volume com a diminuição da temperatura ($\left.\frac{dV}{dT}\right|_{P_{const}} < 0$), comportamento diferente do apresentado pela maioria dos líquidos [30].

A anomalia na densidade na fase líquida indica a existência de estruturas espaciais abertas em baixas temperaturas, que acredita-se estarem relacionadas com a existência de ligações direcionais. Na água e na sílica, o aspecto covalente (de compartilhamento) da ligação entre as moléculas [2, 75] faz com que exista uma limitação no número de ligações que uma molécula deve fazer para minimizar a energia, já que, diferentemente de interações do tipo van der Waals, o número de ligações direcionais que uma molécula pode fazer depende de suas propriedades químicas. Como é necessário haver uma orientação relativa bem estabelecida entre as moléculas para que a ligação direcional ocorra, estes líquidos apresentam uma estrutura local tetraédrica em baixas temperaturas. Com o aumento da temperatura,

que conduz ao aumento da energia e da entropia total, muitas ligações deixam de ser feitas, possibilitando aumento no número de coordenação, e portanto, diminuição do volume.

As substâncias que apresentam anomalia na densidade na fase líquida são as “candidatas naturais” a apresentar transição líquido-líquido, já que nestas há favorecimento energético da fase menos densa em baixas pressões. Nestas, as configurações com menor densidade, têm a maior parte dos vizinhos conectados pelas ligações direcionais, fazendo com que a energia seja baixa e a entropia também, já que há poucas configurações que satisfazem as exigências geométricas impostas por estas ligações. Portanto esperamos que quando estas substâncias exibam transição líquido-líquido, a inclinação da linha de coexistência seja negativa, já que a fase menos densa tem menor entropia. Os trabalhos teóricos que encontram coexistência de líquidos na água confirmam esta expectativa [5].

O fósforo e o carbono apresentam anomalia na densidade na transição sólido-líquido na região de altas pressões, o que pode ser visto pela inclinação negativa na linha de fusão. Porém não temos conhecimento de que exista anomalia na densidade na fase líquida para estas substâncias.

Ainda que a presença de anomalia na densidade na fase líquida possa levar à existência de transições líquido-líquido, este tipo de polimorfismo tem sido proposto em várias substâncias que não apresentam anomalia na fase líquida, como o fósforo e o carbono. Ou seja, a anomalia na densidade na fase líquida parece ser condição suficiente para a existência de transições líquido-líquido, mas não necessária. Este resultado é confirmado pelos resultados do modelo geométrico para a água [20], já que encontramos transição líquido-líquido com e sem anomalia na densidade (linha de coexistência com inclinação negativa e positiva). Como discutimos antes, esperamos encontrar coexistência de líquidos sempre que existam interações que privilegiem configurações de baixa densidade na região de baixas pressões.

Parte II

O EFEITO HIDROFÓBICO: A ÁGUA COMO SOLVENTE

Capítulo 6

O efeito hidrofóbico: a água como solvente

6.1 Diminuição da entropia no solvente

(ou de como um soluto apolar afeta entropicamente um solvente aquoso)

Frank e Evans, em um trabalho clássico de 1945, apresentam um levantamento extenso das propriedades de diferentes solutos em solventes orgânicos e em solventes aquosos [7]. A partir de dados da entropia de vaporização de solutos apolares em solventes orgânicos e em água, os autores verificam que sempre há ganho de entropia, $\Delta S_{vap} > 0$ ¹. Como podemos ver na figura 6.1 este valor é muito maior para a água do que para os solventes orgânicos.

O cruzamento das curvas para solventes aquosos em $T \simeq 50^\circ C$ (figura 6.1) mostra que há uma mudança na relação entre ΔS_{vap} e o tamanho do soluto. Na região de baixas temperaturas, $T < 50^\circ C$, quanto maior o tamanho do soluto, maior o valor de ΔS_{vap} ; enquanto que na região de altas temperaturas, para $T > 50^\circ C$, esta relação se inverte.

Para explicar estes dados, Frank e Evans propõem que a presença de um soluto

¹ ΔS_{vap} é a entropia de vaporização de um mol de soluto da solução para a fase gasosa, ou seja, $\Delta S_{vap} = S_{fase-gasosa} - S_{solucao}$, sendo $S_{fase-gasosa}$ a entropia do soluto na fase gasosa e $S_{solucao}$ a entropia em solução.

Figura 6.1: Entropia de vaporização de solutos apolares em solução aquosa (curvas superiores) e em solventes orgânicos (curvas inferiores) em função da temperatura [7].

apolar ou gás nobre em solução aquosa, modifica a estrutura local da água, tornando-a mais “cristalina”: seria formada uma região microscópica ao redor da molécula de soluto na qual as moléculas de água formariam uma estrutura quase-sólida, chamada pelos autores de *iceberg* [7]. Esse efeito seria relevante apenas na região de temperatura em que a água apresenta extensas redes de ligação de hidrogênio.

Com a idéia da estruturação da água em torno dos solutos, pode-se explicar os dados da figura 6.1. A diminuição da entropia na solução aquosa, devido à formação dos *icebergs*, faz com que ΔS_{vap} seja muito maior para solventes aquosos do que para solventes não polares, já que há uma contribuição adicional para a variação de entropia. Além disso, ΔS_{vap} em baixas temperaturas é proporcional ao tamanho do soluto, já que quanto maior o soluto, maior será a região de *iceberg* formada. Em ordem crescente de ΔS_{vap} temos: hélio (He), neônio (Ne), criptônio (Kr) e radônio (Rn); cujos números atômicos são, respectivamente, 2, 10, 36 e 86. Na região de temperaturas mais altas ($T > 50^{\circ}\text{C}$) a água passa a se comportar como um solvente comum: quanto maior o tamanho do soluto, menor é a entropia de vaporização. Isto ocorre porque a expansão provocada pela dissolução dos solutos maiores é maior, levando a uma maior desordem no solvente, que passa a ter mais

graus de liberdade de rotação e translação [7]. O mesmo tipo de efeito é observado em solventes não-polares.

Com a hipótese da formação de *icebergs* na água, Frank e Evans puderam justificar uma idéia que havia sido proposta pouco antes por Butler, de que a baixa solubilidade de solutos apolares em água era um efeito entrópico e não entálpico [7]. Frank e Evans mostram que para inúmeros solutos apolares, a variação de entalpia quando uma molécula é retirada da solução e levada para o estado gasoso é positiva (a entalpia é maior na fase gasosa), assim, a pressão constante, a energia é menor se o soluto se encontra em solução. Portanto é a entropia que faz com que o sistema separe fases, caracterizando sua baixa solubilidade.

6.2 Solubilidade

Definindo a solubilidade

Definir ou medir solubilidade de um tipo de molécula A requer a existência de duas fases, uma fase de referência e outra fase na qual a solubilidade das moléculas A será determinada, que é sempre uma solução. Portanto a solubilidade é sempre uma medida relativa a uma fase de referência, que pode ser um líquido, sólido ou gás. Nesse caso definimos a solubilidade do sólido, do líquido ou do gás, respectivamente. As duas fases devem estar em equilíbrio termodinâmico, portanto o potencial químico de A é igual nas duas fases [12].

Quando a fase de referência é um gás [9], a solubilidade de Ostwald (L) é definida como:

$$L = \frac{\rho_{liq}}{\rho_{gas}}$$

sendo ρ_{liq} a densidade das moléculas A no líquido e ρ_{gas} a densidade das moléculas A na fase de referência, que é o gás.

A solubilidade de gases

Na figura 6.2 mostramos o comportamento da solubilidade como função da temperatura para solutos gasosos em água e em solvente orgânico (*octano*) na pressão de $1atm$. Para solventes orgânicos a solubilidade é função crescente da tempera-

tura, enquanto para solventes aquosos esta apresenta um mínimo: na região de baixas temperaturas a solubilidade diminui com o aumento da temperatura. Para temperaturas mais altas o solvente aquoso se comporta como o orgânico.

Figura 6.2: Solubilidade de Ostwald para alguns gases não interagentes em água e em *octano* que é um solvente orgânico na pressão de 1atm [9].

Outro comportamento peculiar dos solventes aquosos é que a solubilidade de solutos não polares em água é muito menor que em solutos orgânicos [7, 8, 9]. Em 20°C a solubilidade do Xe em *n-octano* é 37 vezes maior que em água. Vejamos a razão entre as solubilidades $\alpha = L(\text{em } n\text{-octano})/L(\text{em } \text{água})$ para outros exemplos: $\alpha(\text{N}_2) = 12$, $\alpha(\text{O}_2) = 10$, $\alpha(\text{H}_2) = 5,4$, $\alpha(\text{He}) = 3,8$, todos referentes a 20°C [9]. Para estes dados não há relação clara entre tamanho do soluto e solubilidade, ao contrário do que observamos para a entropia de vaporização em baixas temperaturas (figura 6.1).

A baixa solubilidade e a existência de um mínimo podem ser explicados qualitativamente através do efeito de formação de *icebergs*, proposto por Frank e Evans [2, 7]. O ordenamento é proporcional à área de contato solvente-soluto, portanto quanto menor o contato, menor vai ser a diminuição da entropia. Para que a entropia seja a mais alta possível, os solutos apolares são levados a formar agregados, o que diminui a área de contato. Esta é a chamada “força hidrofóbica”, que parece existir

entre as moléculas de soluto, mas que na verdade seria um efeito da estruturação do solvente. Em baixas temperaturas, o aumento da temperatura leva ao aumento da agregação em solventes aquosos, aumentando a entropia.

Frank e Evans, que já conheciam a existência do mínimo da solubilidade de solutos apolares em água, atribuíram o efeito ao ordenamento causado no solvente pelos solutos [7]. O mínimo indicaria a região de temperatura em que a água perde sua estrutura de ligações de hidrogênio, como indicado por medidas de difração de raios-X e espectroscopia Raman [7]. Na mesma região de temperatura ocorre o cruzamento das curvas da entropia de vaporização, ΔS_{vap} (figura 6.1), cujo valor passa a ser proporcional ao tamanho do soluto, comportamento típico dos solventes comuns. É também em torno de $T \simeq 50^\circ C$ que a compressibilidade isotérmica apresenta um mínimo e passa a se comportar como um líquido não associado [30, 31]. A coincidência destes valores é um indicativo de que estes fenômenos estão relacionados com a estrutura de ligações de hidrogênio presente na água em baixas temperaturas.

Podemos separar a entropia de uma solução líquido-gás em três partes:

a) entropia de mistura - é uma entropia “composicional” que favorece a solubilização dos solutos, já que é maior na fase homogênea do que na situação em que há separação de fases.

b) entropia translacional - está relacionada com o aumento de volume disponível quando o soluto se encontra na fase gasosa, situação em que este tem mais graus de liberdade rotacionais e translacionais.

c) entropia orientacional - presente apenas nos solventes aquosos, é resultado do ordenamento da estrutura da água de solvatação (que foi chamado por Frank e Evans de *icebergs*) na região de baixas temperaturas ($T < 50^\circ C$). Favorece a separação de fases.

O fato de que é o ordenamento no solvente aquoso que leva ao comportamento de solubilidade apresentado por gases em água em baixas temperaturas fica evidente a partir de uma análise das componentes da entropia de soluções líquido-gás. Vejamos: a solubilidade dos solventes orgânicos, que é sempre crescente com a temperatura (figura 6.2), indica que este comportamento é devido à entropia de mistura, que é a única que favorece a solubilização dos solutos. Temos $S_{mistura} > S_{translacional}$. Para o solvente aquoso, em baixas temperaturas, a solubilidade diminui com a temperatura, portanto: $S_{mistura} < S_{translacional} + S_{orientacional}$. Em temperaturas mais altas, a entropia orientacional já não está presente, uma vez que a água perdeu parte

importante da rede de ligações de hidrogênio, e para os solvente aquosos passa a valer a mesma relação que para os orgânicos: $S_{mistura} > S_{translacional}$. É a entropia orientacional que faz com que a desigualdade mude de sinal em baixas temperaturas, refletindo o comportamento diferente da solubilidade dos solventes orgânicos e aquosos.

Figura 6.3: Resultados de simulação para o parâmetro de solubilidade de gases nobres (neônio, Ne , argônio, Ar , criptônio, Kr , e xenônio, Xe) e metano (CH_4) em água na linha de saturação. As curvas representam os resultados experimentais. Na figura em destaque, a polarização do soluto é desprezada no cálculo da solubilidade [8].

Guillot e Guissani [8] conseguem reproduzir a curva de solubilidade de solventes aquosos através de simulações de dinâmica molecular usando um modelo para a água com detalhe atômico (SPCE). Os autores medem o parâmetro de solubilidade ($\gamma_l = \exp(-\mu_l/k_B T)$), sendo μ_l o potencial químico de excesso na fase líquida), que é igual à solubilidade de Ostwald na situação em que a densidade de solventes na fase gasosa é muito pequena e pode ser desprezada. Na figura 6.3 mostramos a curva de solubilidade obtida por Guillot e Guissani. Podemos notar que quanto maior o soluto, maior a solubilidade. Uma diferença importante entre as curvas experimentais apresentadas por Pollack [9] e as obtidas por Guillot e Guissani [8], é que as primeiras são medidas feitas a pressão constante (1 atm), enquanto as curvas teóricas não, já que referem à linha de saturação (coexistência gás-líquido da água).

Na figura 6.4 mostramos em separado a contribuição da energia e da entropia

Figura 6.4: Evolução com a temperatura do potencial químico de excesso ($\mu = E_\mu - T\Delta S_\mu$) e suas contribuições energética e entrópica. As curvas superiores representam $-T\Delta S_\mu$, as intermediárias μ e as inferiores E_μ . Quanto maior o soluto (Xe, Kr, CH₄, Ar e Ne) menor a energia de interação soluto-solvente (E_μ) e mais positivo o termo $-T\Delta S_\mu$ [8].

para o potencial químico de excesso, obtidos por Guillot e Guissani. Podemos ver que quanto maior o soluto, mais negativa sua energia de interação com o solvente. Por outro lado, quanto maior o soluto, maior o ordenamento provocado no solvente (e portanto mais positivo o termo $-T\Delta S$), o que causa uma diminuição na solubilidade. Há uma competição: o termo energético favorece a solubilidade dos solutos grandes, enquanto o termo entrópico favorece a solubilidade dos solutos pequenos. O resultado é que o termo energético governa a hierarquia da solubilidade dos gases nobres em água, enquanto o termo entrópico determina seu comportamento com a temperatura [8]. Outro aspecto importante, é que a forma da curva do termo entrópico reproduz a curvatura do potencial químico de excesso, em particular de seu valor máximo, que está relacionado com o mínimo da solubilidade. Os resultados de Guillot e Guissani dão um fundamento quantitativo para a discussão que fizemos, de que é o ordenamento da água o responsável pelo comportamento da solubilidade com a temperatura.

Widom e colaboradores [12] apresentam um modelo que incorpora o que eles consideram o mecanismo básico do efeito hidrofóbico: a inserção de um soluto no solvente é energeticamente favorável mas é entropicamente desfavorável, de forma

que ocorre aumento na energia livre. No modelo, que foi resolvido em uma e duas dimensões (através de cálculo analítico no primeiro caso e de simulações no segundo), as moléculas de água, que têm q estados orientacionais possíveis, se localizam nos sítios de uma rede. Quando duas águas vizinhas estão no estado $q = 1$ considera-se que estas realizam uma ligação de hidrogênio e sua energia de interação é menor que em outros casos. Além disso, quando duas águas vizinhas têm $q = 1$ uma molécula de soluto se acomoda no espaço intersticial entre elas. Assim, em baixas temperaturas o solvente se ordena e garante a dissolução do soluto, efeito que diminui com o aumento da temperatura. Para determinados valores dos parâmetros, o modelo apresenta, em uma e duas dimensões, diminuição da solubilidade com o aumento da temperatura na região de baixas temperaturas. A partir do cálculo do potencial de força média, os autores calculam a contribuição para a interação entre as moléculas de soluto que é mediada pelo solvente, que é a chamada “força hidrofóbica”. Esta aumenta com o aumento da temperatura, mas seu raio de ação diminui. O comportamento da força hidrofóbica com a temperatura é mais uma manifestação da diminuição da solubilidade com o aumento da temperatura.

6.3 A estruturação da camada de hidratação

Apesar da estruturação das águas em torno de substâncias apolares ter sido proposta na década de 60, por Frank e Evans, a existência de tais estruturas ainda carece de dados experimentais mais evidentes. De fato, é muito difícil realizar medidas experimentais que verifiquem a estruturação da primeira camada de hidratação² [8, 12, 78, 79, 80]. Os métodos diretos para verificar a estruturação das moléculas de água, como difração de neutrons e raios-X, fornecem a função de correlação de pares total, e em uma solução diluída estaremos vendo basicamente a correlação entre as moléculas de solvente e não entre as moléculas de solvente e soluto; enquanto os resultados obtidos por métodos indiretos, como espectroscopia, dependem fortemente do modelo utilizado para interpretá-los [80]. Daí a importância dos trabalhos teóricos, que procuram mostrar a existência da camada de hidratação na água, tanto através de simulações de modelos com detalhe atômico [8, 79, 81, 82], como através

²Nos trabalhos mais recentes, o ordenamento das águas vizinhas a solutos apolares, proposto originalmente por Frank e Evans, é referido muitas vezes como estruturação da primeira camada de hidratação.

de modelos simplificados [12, 14, 27].

Resultados experimentais, usando medidas do tempo de relaxação dielétrica, mostram que as águas de hidratação apresentam taxa de rotação menor que as águas do reservatório [78]. Os autores relacionam este fato com uma contribuição entrópica negativa (portanto de ordenamento) da águas de solvatação, que são aquelas que estão em contato com os solutos.

Simulações de dinâmica molecular para soluções aquosas de O_2 (usando o modelo SPCE/E para a água) mostram a presença de ordenamento nas moléculas de água em torno do soluto [81]. A interação entre as águas da primeira camada é mais forte que entre as águas do reservatório. Além disso, as águas de hidratação apresentam dinâmica de difusão e rotação mais lenta, e menor tempo médio de vida da ligação de hidrogênio que as águas do reservatório.

Silverstein, Haymet e Dill [14] apresentam um modelo simplificado para a água em duas dimensões, que pode ser usado para estudar o efeito hidrofóbico. As moléculas de água interagem através de um potencial de Lennard-Jones, e são representadas por discos com três braços posicionados de forma simétrica. Os braços interagem entre si através de uma interação do tipo ligação de hidrogênio, que é uma gaussiana com valor máximo para uma determinada distância e orientação relativa entre as moléculas. A energia da ligação de hidrogênio é considerada 10 vezes mais forte que a de Lennard-Jones e sua distância característica é maior que a distância presente nas interações de Lennard-Jones. O modelo mostra que as águas vizinhas a uma superfície polar apresentam mais ordem rotacional e que as ligações de hidrogênio são mais intensas do que nas águas do reservatório na região de baixas temperaturas [14].

Orientação água-apolar

Existem resultados experimentais e teóricos que mostram existir uma preferência na orientação das águas que são vizinhas de moléculas apolares [2, 8, 79, 80, 82], o que pode ser entendido como uma manifestação da existência do ordenamento das águas de hidratação. Nestes trabalhos há consenso em que as ligações $O-H$ das moléculas de água tendem a tangenciar as moléculas apolares.

Guillot e Guissani [8] obtêm resultados importantes sobre a estruturação da camada de hidratação, através de simulações de dinâmica molecular para modelos com detalhe atômico, para gases nobres e metano em água. Os autores analisam a função de correlação de pares do Ne e do oxigênio, $g(r)_{Ne-O}$, e do Ne e do hidrogênio,

$g(r)_{Ne-H}$. O primeiro pico para as duas medidas da simulação se encontram na mesma posição ($r \simeq 3,15$), indicando que na primeira camada de hidratação as distâncias hidrogênio-neônio e oxigênio-neônio são iguais. O segundo pico de $g(r)_{Ne-O}$ acontece para uma distância menor que o de $g(r)_{Ne-H}$ (respectivamente, $r \simeq 6,0$ e $r \simeq 6,5$). A partir destes resultados os autores concluem que as águas da primeira camada de hidratação têm, em média, a ligação $O-H$ tangencial ao soluto e nas águas da segunda camada de hidratação o oxigênio aponta para o soluto e o hidrogênio para as águas do reservatório. Os resultados de Guillot e Guissani são compatíveis com os de Turner e colaboradores [80], que analisam dados de difração de neutrons de tetrametilamônia em solução aquosa. Também a partir da função de correlação de pares, neste caso obtida experimentalmente, os autores sugerem a existência de uma estrutura do tipo “gaiola” para as águas da primeira camada de hidratação.

Grigera e colaboradores [79] realizam simulações de dinâmica molecular para estudar o comportamento da água entre paredes hidrofílicas e hidrofóbicas, usando um modelo com detalhe atômico para a água (SPC/E). A partir de medidas de distribuição angular das moléculas de água nas proximidades de uma parede hidrofóbica, os autores encontram que estas se localizam preferencialmente com as ligações $O-H$ paralelas à parede.

Urahata e colaboradores [82], obtêm a função de correlação de pares a partir de simulações de Monte Carlo para modelos de água com detalhe atômico (SPC) e moléculas de benzeno, confirmando que na média, as ligações $O-H$ das moléculas de água tendem a se orientar paralelamente à superfície do benzeno.

Uma possível explicação para o ordenamento da primeira camada de hidratação é que este seja resultado de uma tentativa das moléculas de água de realizar o máximo número de ligações de hidrogênio [2]. Assim, a presença de uma molécula apolar leva à diminuição do número de configurações em que todas as ligações são feitas [7], o que levaria a uma diminuição da entropia. Com isso também podemos entender porque as ligações $O-H$ se localizam preferencialmente de forma tangencial às moléculas de soluto, já que se o hidrogênio aponta para o soluto a água não poderia realizar uma ligação.

6.4 Diagramas de coexistência em misturas binárias

Existem três tipos de diagramas de coexistência para misturas binárias com água que apresentam coexistência de fases [83], como mostramos na figura 6.5. O sistema pode separar fases em baixas temperaturas e estar homogêneo em temperaturas mais altas, comportamento exibido pelos modelos de mistura simétrica. Nesse caso há um ponto crítico, chamado de ponto crítico superior (figura 6.5-a). Outra situação acontece quando o sistema apresenta diagrama de solubilidade em forma de círculo fechado (*closed-loop*): este é homogêneo em baixas temperaturas, separa fases em temperaturas intermediárias e em altas temperaturas apresenta novamente uma única fase [83, 84, 85, 86, 87]. Neste tipo de diagrama há dois pontos críticos, já que além do ponto crítico superior, encontrado quando o sistema sai da região de separação de fases e se torna homogêneo, há também um ponto crítico inferior, encontrado quando o sistema entra na região de separação de fases (figura 6.5-b). A terceira situação acontece quando o sistema tende a apresentar diagrama de círculo fechado mas evapora antes de que seja alcançada a fase homogênea novamente. Nesse caso este é homogêneo em baixas temperaturas e separa fases em temperaturas mais altas e há apenas um ponto crítico inferior (figura 6.5-c).

Figura 6.5: Três situações possíveis para o diagrama de coexistência de misturas binárias com água. Em (a) a separação de fases acontece em baixas temperaturas e há apenas um ponto crítico superior. Em (b) a separação de fases acontece para temperaturas intermediárias. Há dois pontos críticos, o superior e o inferior. Em (c) a separação de fases acontece para temperaturas intermediárias e altas (o sistema evapora antes de atingir novamente a fase homogênea) e há apenas um ponto crítico inferior [83].

Para que exista ponto crítico inferior em soluções aquosas, deve existir uma in-

teração forte entre o soluto e o solvente, como a ligação de hidrogênio [83, 85, 87], pois para que o sistema se apresente homogêneo na região de baixas temperaturas é preciso que a interação entre partículas diferentes seja favorecida energeticamente. A nicotina em água apresenta diagrama de círculo fechado, e a trietilamina em água apresenta apenas ponto crítico inferior. Exemplos de misturas que apresentam apenas ponto crítico superior (comportamento apresentado pela maioria dos líquidos) são o butanol ou fenol em água [83].

Nosso maior interesse é estudar diagramas com círculo fechado, já que o ponto crítico inferior de uma curva de coexistência temperatura-concentração pode ser entendido como a manifestação do efeito hidrofóbico [12], pois é o ponto onde a curva de solubilidade apresenta um mínimo. Neste caso, estamos nos referindo à solubilidade de um líquido e não de um gás (discutido na seção 6.2).

Modelos que exibem diagramas de círculo fechado

Walker e Vause [84] apresentam um modelo denso em que são considerados dois tipos de partículas, cada uma com q estados orientacionais possíveis. A única interação acontece entre partículas diferentes, e depende de seu estado orientacional. O modelo é resolvido através do grupo de renormalização, na aproximação de Migdal-Kadanoff. Para que exista círculo fechado, a interação entre partículas no mesmo estado orientacional deve ser atrativa e para estados orientacionais diferentes, repulsiva. A explicação qualitativa para a existência de diagramas de círculo fechado envolve a competição entre a energia e a entropia, sendo a última representada por duas componentes: a entropia de mistura e a entropia orientacional³. Em baixas temperaturas o sistema se apresenta homogêneo, já que esta situação é energeticamente favorecida. A entropia de mistura é baixa pois o sistema apresenta ordem do tipo antiferromagnética. A entropia orientacional também é baixa, já que as partículas estão no mesmo estado orientacional. Em temperaturas intermediárias, ocorre separação de fases e a energia aumenta. Para que haja diminuição da energia livre, a entropia precisa aumentar, o que acontece através do aumento da entropia orientacional, já que as partículas podem ocupar qualquer estado orientacional, e da

³A outra contribuição para a entropia, que chamamos entropia translacional, e está relacionada com o aumento de volume disponível quando uma molécula está na fase gasosa, não aparece pois nesta seção estamos analisando a solubilidade de líquidos, além disso este modelo é denso.

entropia de mistura, que aumenta apesar da separação de fases. Em altas temperaturas, ocorre novamente aumento da energia, já que o sistema é homogêneo mas as partículas podem estar com estados orientacionais quaisquer, o que faz com que a entropia orientacional e de mistura seja alta.

Lin e Taylor [86] apresentam um modelo simplificado para misturas binárias que exibe diagrama do tipo círculo fechado. Dois tipos de partículas, A e B, são dispostas em uma rede quadrada. As partículas A ocupam um quadrado da rede, e as partículas B, que são triangulares, ocupam um quarto de um quadrado da rede. Entre as moléculas A existe uma ligação do tipo Lennard-Jones (ϵ_{AA}) e entre os pares A-B uma ligação direcional (ϵ_{AB}), que acontece apenas na situação em que as moléculas A e B compartilham uma interface. Romero Enrique e colaboradores [87] estudaram uma situação mais geral do modelo de Lin e Taylor, em que também são consideradas interações direcionais entre moléculas B-B (as moléculas B interagem entre si apenas quando estas compartilham uma interface), de energia ϵ_{BB} . Esta situação é mais interessante, pois podemos associar as partículas B com águas, que realizam ligação direcional entre si e com os solutos, e as partículas A com solutos que são capazes apenas de doar (ou aceitar) hidrogênios, e por isso não têm ligação direcional entre si⁴. O modelo de Lin e Taylor é resolvido analiticamente, pois no ensemble grande canônico é possível fazer um mapeamento no modelo de mistura simétrica (Ising com campo magnético) [86, 87].

O critério encontrado por Lin e Taylor para que o modelo apresente círculo fechado é que a interação efetiva, $\epsilon_{AB} - \frac{1}{2}\epsilon_{AA}$, seja maior que zero e $|\epsilon_{AB}| \gg |\epsilon_{AA}|$, com interações A-A e A-B atrativas. Na presença de interações B-B direcionais, a condição para a existência de círculos fechados encontrada por Romero Enrique e colaboradores é que a interação efetiva, $\epsilon_{AB} - \frac{1}{2}(\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB})$, deve ser menor que zero com ϵ_{AA} e ϵ_{AB} positivos e ϵ_{BB} positivo ou negativo. Outra condição para a presença de círculos fechados (com e sem interação B-B) é a existência de buracos no modelo, já que nos dois casos a transição ocorre para valores intermediários de pressão. É possível dar uma explicação qualitativa para o comportamento do modelo [85, 86, 87]. Em baixas temperaturas o sistema está homogêneo, fazendo com que a energia seja pequena e a entropia orientacional também, já que a interação A-B

⁴Os modelos de Walker e Vause e de Lin e Taylor (sem interação B-B), apesar de mostrarem diagramas de círculo fechado, não têm relação com soluções aquosas, já que nos dois casos a única interação direcional presente acontece entre partículas diferentes.

é direcional. A entropia de mistura é relativamente alta. Quando o sistema separa fases a energia aumenta. A entropia de mistura diminui e a entropia orientacional aumenta pois a interação A-A é do tipo Lennard-Jones. Na presença de interações B-B, a entropia orientacional estará presente apenas na fase rica em B, onde os buracos são mais comuns (que na fase rica em A), contribuindo para a diminuição da ordem imposta pelas ligações direcionais. O aumento da temperatura leva novamente à fase homogênea, com aumento da energia, da entropia de mistura e orientacional. A coexistência é resultado da competição entre a interação entre diferentes tipos de partículas (que favorece a fase homogênea) e o aumento de entropia orientacional (que favorece a separação de fases), sendo fundamental a existência de buracos. Lin e Taylor reconhecem a importância dos buracos para que se possa entender a ocorrência do círculo fechado, enquanto Romero Enrique e colaboradores, apesar de se referirem à separação de fases como uma coexistência do tipo gás-líquido ao invés de uma líquido-líquido, atribuem sua existência apenas à competição entre o termo energético e entrópico. Não é claro nos trabalhos a quantidade de buracos presentes, nem sua relação com o aumento da temperatura, o que torna difícil esta análise qualitativa.

Capítulo 7

Água quadrada: soluto inerte e hidratação hidrofóbica

A água quadrada é um modelo para a água líquida em que é considerada a direcionalidade das ligações de hidrogênio: a ligação entre duas moléculas vizinhas depende da orientação relativa entre elas. O aspecto direcional das ligações de hidrogênio é tido como o fator essencial para a compreensão do efeito hidrofóbico e dos fenômenos de agregação em um solvente estruturado, o que torna o modelo especialmente interessante nesse tipo de estudo. A água quadrada é inspirada no modelo do gelo, conhecido como “gelo quadrado”, uma vez que a rede tetraédrica existente no gelo real é representada como uma rede também com número de coordenação 4, mas em duas dimensões [28]. Enquanto no modelo do gelo todas as ligações são realizadas, o que torna o modelo atérmico, na água quadrada são permitidos defeitos, que representam rotações das moléculas de água sob o efeito das flutuações térmicas, dando origem a ligações não realizadas. Fazendo uma analogia com o “gelo quadrado” o modelo é chamado de água quadrada [27, 88].

A idéia de utilizar uma versão térmica do modelo do gelo como um modelo para a água líquida surgiu a partir do trabalho de Zhang *et al.* [89], sobre a transição de fase em bicamadas lipídicas, em que uma modificação do modelo do gelo (são permitidos defeitos mas existem apenas 4 estados) é utilizada para descrever as ligações de hidrogênio entre as cabeças polares dos lipídios. Depois de estarmos há algum tempo trabalhando com o modelo, descobrimos que este já havia sido proposto por Nadler e Krausche [88], em um trabalho que praticamente ficou esquecido na

literatura até recentemente¹ [27].

7.1 Definição do modelo da água quadrada

Como nos modelos do gelo [28], os átomos de oxigênio são colocados nos vértices de uma rede quadrada em 2-D, e os átomos de hidrogênio nas arestas. Cada vértice do modelo tem sempre dois átomos de hidrogênio próximos, caracterizando a molécula de água (esta é a chamada regra do gelo, que é satisfeita). Existem seis estados para a molécula de água, já que há seis formas de distribuir dois hidrogênios próximos de um vértice, como podemos ver na figura 7.1-(a).

Figura 7.1: (a) Seis estados possíveis para a molécula de água. Os oxigênios (que não estão representados na figura) se localizam nos vértices da rede. (b) A ligação de hidrogênio acontece se há apenas um átomo de hidrogênio na aresta. O primeiro par realiza a ligação de hidrogênio (energia $-\epsilon$). A rotação da molécula da esquerda “quebra” a ligação no segundo par. (c) Molécula de água na representação de vértices.

A ligação de hidrogênio entre duas moléculas de água (com energia $-\epsilon$) acontece quando há apenas um átomo de hidrogênio na aresta (à esquerda na figura 7.1-b). Nesse caso, as moléculas de água estão orientadas “corretamente”, ou seja, uma atua como doadora de hidrogênio e outra como aceitadora. A ligação entre duas moléculas vizinhas não acontece quando ambas estão disponíveis como doadoras (dois

¹Attard e Batchelor [90] utilizam o modelo da água quadrada como um modelo para solvente, Izmailian e colaboradores [29] apresentam um trabalho analítico com uma generalização do mesmo, Ramirez e colaboradores [91] utilizam o modelo da água quadrada com o nome de *spin-ice*, para descrever a frustração em sistemas ferromagnéticos. Nenhum destes autores parece ter conhecimento do trabalho de Nadler e Krausche.

hidrogênios na aresta, como podemos ver à direita na figura 7.1-b) ou aceitadoras de hidrogênios (nenhum hidrogênio na aresta). Na figura 7.1-(c) vemos a molécula de água na representação de vértices.

A principal diferença entre o modelo da água quadrada e os modelos de vértices [28], que correspondem a uma generalização do modelo do gelo, é a definição das interações e das energias. Nos modelos de vértices as ligações entre vizinhos sempre acontecem (sempre há um hidrogênio por aresta), e a energia é atribuída às diferentes orientações espaciais que uma molécula pode ter² [28]. No modelo do gelo, por exemplo, todos os estados têm energia nula (portanto é um modelo sem temperatura). Na água quadrada, que tem os mesmos seis estados do modelo do gelo, a interação depende da orientação relativa das moléculas vizinhas, portanto a energia de cada molécula depende de sua vizinhança. O modelo de 6 vértices com defeitos (em que são permitidas ligações não realizadas) com pesos iguais para todos os vértices [90] é equivalente ao modelo da água quadrada.

7.2 Água quadrada pura: situando na literatura

7.2.1 Ligações independentes e percolação

O trabalho de Nadler e Krausche

Nadler e Krausche [88], no início dos anos 90, propõem que o modelo de 6 vértices com defeitos seja usado como um modelo para a água líquida, numa abordagem muito parecida com a que fazemos³. É neste trabalho que o modelo é “batizado” como modelo da água quadrada.

Os autores estudam o modelo da água quadrada (pura) em duas e três dimensões. O modelo em três dimensões tem os mesmos estados da água quadrada, e o mesmo número de coordenação, já que é utilizada uma rede tetraédrica. São apresentadas simulações de Monte Carlo para o modelo da água nos dois casos, e uma aproximação de ligações independentes.

²Estes modelos são interessantes do ponto de vista de sistemas ferroelétricos, mas não têm relação com a água.

³Apenas quando terminamos as simulações para o modelo da água pura nós encontramos este trabalho, cujos resultados tínhamos acabado de reproduzir.

A hamiltoniana da água quadrada

Para escrever a hamiltoniana do modelo da água quadrada, Nadler e Krausche definem o vetor $\vec{v} = (j, k)$, que identifica linha e coluna da rede, com condições periódicas de contorno. É usada uma variável orientacional, $s_i(\vec{v})$, para localizar os hidrogênios da molécula cujo oxigênio está no vértice $\vec{v}$. As quatro arestas são identificadas por: $i = \pm x$ (horizontais) e $i = \pm y$ (verticais). A variável $s_i(\vec{v})$ é escolhida igual a um se a ligação covalente $O - H$ da molécula está na aresta i , e zero se não está. A existência de apenas 6 estados para as moléculas de água é garantida através da condição:

$$\sum_{i=\pm x, \pm y} s_i(\vec{v}) = 2. \quad (7.1)$$

Usando como vetores unitários $\vec{e}_x = (1, 0)$ e $\vec{e}_y = (0, 1)$, podemos construir variáveis de ligação, nas direções x e y :

$$b_x(\vec{v}) = s_x(\vec{v}) + s_{-x}(\vec{v} + \vec{e}_x) - 2s_x(\vec{v})s_{-x}(\vec{v} + \vec{e}_x),$$

sendo similar a expressão para $b_y(\vec{v})$. A variável de ligação b_x assume valor 1 se existe uma ligação de hidrogênio entre $\vec{v}$ e $\vec{v} + \vec{e}_x$ (ou entre $\vec{v}$ e $\vec{v} + \vec{e}_y$ no caso de b_y), e zero se não há.

A hamiltoniana do modelo da água quadrada é dada por:

$$H = -\epsilon \sum_{i=1}^N [b_x(\vec{v}) + b_y(\vec{v})],$$

sendo $-\epsilon$ a energia da ligação de hidrogênio e N o número total de sítios da rede. Os autores escrevem formalmente a função de partição do modelo, com a condição 7.1 introduzida através de um produtório de deltas de Kronecker, mas não apresentam solução.

Os resultados de Nadler e Krausche

Apesar dos autores não apresentarem um estudo sistemático da dependência dos resultados das simulações com o tamanho da rede, fica claro, a partir da energia média por partícula e do calor específico, que não há transição de fase no modelo para água pura, tanto em duas quanto em três dimensões. O comportamento do

modelo em duas e três dimensões (nos dois casos com número de coordenação 4) não apresenta diferença: resultados para a energia média por partícula e para o calor específico, para redes de tamanho 50×50 e $12 \times 12 \times 12$ podem ser fitados pela mesma curva [88].

Nadler e Krausche resolvem analiticamente o modelo da água quadrada através de uma aproximação de ligações independentes. Nesse caso, a função de partição do modelo é simplesmente:

$$Z_{li} = (1 + \exp(\beta\epsilon))^{2N},$$

sendo $\beta = 1/k_B T$, k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta.

Os resultados obtidos a partir desta aproximação, que é uma simplificação enorme do problema, reproduzem muito bem os resultados de energia e calor específico da simulação em duas e três dimensões. Isso levou os autores a propor a existência de uma classe de universalidade de modelos de rede para ligações de hidrogênio cujo comportamento termodinâmico é governado pela teoria de ligações independentes[88], da qual faria parte também o modelo de percolação proposto por Stanley e Teixeira [37], que discutimos a seguir.

Nadler e Krausche sugerem que a água quadrada pode ser usada como um modelo para solvente, mas talvez, o fato do modelo para água pura não apresentar transição de fase [27, 88], tenha feito com que os autores não tenham dado continuidade à proposta de usar o modelo para estudar misturas.

Modelo de percolação

Stanley e Teixeira [37] propõem um modelo de ligações independentes para a água, no qual é estudado um caso particular de percolação, chamada de percolação de sítio correlacionado. No modelo, estudado em uma rede quadrada e em uma rede hexagonal, as ligações entre sítios representam ligações de hidrogênio, e acontecem com probabilidade p_b . O parâmetro p_b é determinado a partir do número médio de ligações de hidrogênio que uma molécula de água realiza $\langle n_{HB} \rangle$, obtido experimentalmente:

$$p_b = \frac{\langle n_{HB} \rangle}{4},$$

que na aproximação de ligações independentes é:

$$p_b = \frac{\exp(\beta\epsilon)}{1 + \exp(\beta\epsilon)}.$$

Os autores classificam as águas em 5 tipos, de acordo com o número de ligações que estas fazem (entre 0 e 4). Como as ligações são independentes, numa rede de coordenação z , a fração de águas com j ligações é dada pela expressão:

$$f_j = \binom{z}{j} p_b^j (1 - p_b)^{z-j}.$$

Blumberg e Stanley [92] mostram, posteriormente, utilizando simulações de dinâmica molecular para um modelo de água com detalhe atômico (*ST2*), que f_j como função de $\langle n_{HB} \rangle$ segue uma distribuição binomial, ainda que não seja possível saber quão robusto é o resultado, já que há uma arbitrariedade na definição do que é uma ligação de hidrogênio em simulações de modelos com detalhe atômico.

Podemos notar que as diferentes espécies não são distribuídas aleatoriamente: uma água-4 não pode ter como vizinha uma água-0, por exemplo. Assim, numa rede quadrada, se as quatro vizinhas de uma molécula **A** são do tipo 4, a molécula **A** também será. As posições de cada tipo de molécula (em especial das águas-4) são altamente correlacionadas, sem que haja um termo energético para isso, o que levou os autores a propor um novo tipo de percolação, chamada de **percolação de sítio correlacionado** [37].

É possível associar uma entropia a cada espécie, s_j , ligada às várias possibilidades de distribuir j ligações entre os z vizinhos. Assim temos:

$$s_4 < s_3 < s_2 < s_1.$$

Os autores também atribuem, de forma *ad hoc*, volumes às diferentes espécies, v_j :

$$v_4 > v_3 > v_2 > v_1 > v_0.$$

Apesar das relações entre os volumes aparecerem de forma totalmente artificial no modelo, estas podem ser, de alguma forma, justificadas pelas propriedades da água real. O modelo apresenta transição de percolação das águas do tipo 4 para $p_b > p_b^c = 0.39$, situação sempre satisfeita pela água em baixas temperaturas [37]. Os autores reproduzem qualitativamente o comportamento anômalo de grandezas como o calor específico a volume constante e a compressibilidade isotérmica em baixas temperaturas, que estaria associado com a transição de percolação. Os autores relacionam a transição de percolação de moléculas 4 com a divergência que parece

existir na região super resfriada da água ($T_s = -45^\circ\text{C}$), como proposto por Speedy e Angell [33].

O modelo proposto por Stanley e Teixeira é resolvido através de uma aproximação de “ordem zero”, ou seja, de ligações independentes. Neste marco, não é possível obter informações sobre a conectividade das ligações de hidrogênio (que são distribuídas aleatoriamente), mas apenas sobre a conectividade das águas que fazem 4 ligações, uma diferença sutil mas importante.

Alguns comentários

Na aproximação de ligações independentes, o modelo de percolação proposto por Stanley e Teixeira e o modelo da água quadrada são iguais. A diferença fundamental entre os dois trabalhos, é que Stanley e Teixeira estudaram propriedades de percolação do modelo, fazendo uma classificação das moléculas segundo o número de ligações que estas realizam. Este aspecto não foi notado por Nadler e Krausche.

Note que as suposições feitas por Stanley e Teixeira no modelo de percolação, também podem ser feitas no modelo da água quadrada. Podemos classificar as moléculas de água quadrada em 5 espécies, segundo o número de ligações de hidrogênio que estas realizam. A relação entre as entropias associadas a cada espécie são exatamente as mesmas usadas por Stanley e Teixeira, ligadas simplesmente ao número de configurações possíveis em que j ligações são feitas com os $z = 4$ vizinhos. E também podemos assumir que quanto mais ligações uma molécula faça, maior seja o volume por ela ocupado.

A aproximação de ligações independentes no modelo da água quadrada (pura) foi capaz de reproduzir os resultados da simulação de Monte Carlo [88]. Da mesma forma, a simulação de dinâmica molecular de Blumberg e Stanley [92] reproduziu alguns resultados obtidos por Stanley e Teixeira no modelo de percolação. Uma possível explicação para o êxito da aproximação de ligações independentes é o fato de que o modelo para a água (pura) não apresenta transição de fase, e portanto as correlações, que não são levadas em conta nesta aproximação, não desempenham papel fundamental.

É interessante notar que Pauling fez um cálculo para a entropia residual do modelo do gelo ($T = 0$), através de uma aproximação de ligações independentes, e

obteve um resultado muito próximo do valor experimental conhecido na época⁴ [28]:

$$S_{Pauling} = 0.805 \text{ cal/K} - \text{mol} \quad S_{exp} = 0.82 \pm 0.05 \text{ cal/K} - \text{mol}.$$

Provavelmente o sucesso do cálculo de Pauling se deva ao mesmo motivo do sucesso na aproximação de ligações independentes de Nadler e Krausche e de Stanley e Teixeira.

Em um trabalho posterior, Hu [95] apresenta um mapeamento da água quadrada em um modelo de percolação de ligações correlacionadas, demonstrando que o esquema de ligações independentes é apenas uma aproximação, ainda que as correlações entre as ligações no caso da água quadrada pura não sejam importantes, como mostra a simulação do modelo feita por Nadler e Krausche [88]. Um trabalho recente [96] mostra que na presença de campo externo de polarização, a aproximação de ligações independentes no modelo da água quadrada não descreve corretamente propriedades como número de ligações de hidrogênio e entropia do modelo, quando comparadas com simulações de Monte Carlo.

Zhang *et al.* [89] estudaram a transição de fase em bicamadas lipídicas utilizando uma modificação do modelo do gelo para descrever as ligações de hidrogênio entre as cabeças polares dos lipídios. Os autores permitem a existência de defeitos, ou seja, de ligações não realizadas. As cabeças têm 5 estados possíveis: 4 em que é possível realizar ligações de hidrogênio (os 4 estados da esquerda na figura 7.1-a) e 1 estado que tem degenerescência e representa todas as orientações da cabeça polar que não permitem realizar ligação de hidrogênio. Os autores utilizam apenas os quatro estados em que os hidrogênios são perpendiculares entre si, pois esta relação é observada em fosfolipídios como o DMPE (dimiristoil-fosfatidil-etanolamina) [89]. Os autores encontram uma transição de fase de primeira ordem para valores altos de

⁴No gelo, a entropia residual tem origem nas várias configurações possíveis em que todas as ligações de hidrogênio são feitas. Como todas as configurações têm igual energia, a entropia por partícula é dada por $s = k_B \ln W$, sendo k_B a constante de Boltzmann. Pauling obtém $W \simeq 1.5$ [93]. Onsager mostrou que o cálculo realizado por Pauling dava um limite inferior para W [94]. Os cálculos realizados por Nagle [94], utilizando expansão em séries ($W_{Nagle} = 1.540 \pm 0.001$), e o cálculo exato da entropia residual do modelo do gelo em duas dimensões, realizado por Lieb [93] ($W_{Lieb} = 1.5396007\dots$), não melhoraram significativamente o resultado de Pauling. Segundo Lieb, o cálculo de Pauling foi uma das aplicações mais bem sucedidas da física estatística elementar às substâncias reais [93].

degenerescência (do estado não-ligado). O modelo também apresenta transição de percolação. Quando não há transição térmica (baixos valores de degenerescência) a percolação não pode ser descrita pela teoria de percolação independente, sendo similar à encontrada na percolação *bootstrap*. Os autores sugerem que seria interessante medir a conectividade das ligações de hidrogênio, pois esta poderia explicar o comportamento de percolação encontrado no modelo. A transição de primeira ordem (observada apenas para valores altos de degenerescência) pode descrever a transição entre uma fase desidratada e portanto com muitas ligações entre os lipídios, presente em baixas temperaturas, e outra hidratada, com poucas ligações entre lipídios devido à presença da água, presente em altas temperaturas. Este tipo de transição é observada por exemplo no DMPE. Curiosamente, na água quadrada, em que não está presente o estado não-ligado (poderíamos então pensar que sua degenerescência é nula) não apresenta transição de fase e o pico no calor específico está ligado ao desordenamento das ligações de hidrogênio [27, 88]. Também o modelo de percolação de Stanley e Teixeira [37], que em muitos aspectos é parecido à água quadrada, apresenta transição de percolação de sítio correlacionado (que não é uma percolação de ligação independente), que está relacionada com as propriedades de conectividade da rede de ligações de hidrogênio.

7.2.2 Mapeamento em modelos de vértices

Recentemente, Izmailian *et al.* fizeram um mapeamento de um modelo de 6 vértices (os mesmos da água quadrada) com defeitos em um modelo de 8 vértices [29]. Os autores utilizam três pesos diferentes para os vértices. Fazendo uma expansão da função de partição, análoga às expansões em aglomerados, é possível construir um mapeamento em um modelo de 16 vértices. Usando propriedades de simetria, o mapeamento leva a um modelo de apenas 8 vértices, cujos pesos não são simétricos por inversão de setas. Ainda que trabalhos anteriores [88, 90, 95] tenham usado o modelo de 6 vértices com defeitos como um modelo para água líquida, Izmailian *et al.* estudam o modelo no caso em que este não se refere à água, já que utilizam pesos diferentes para os vértices. Numa situação especial, em que apenas 4 estados dos vértices são permitidos, os autores mostram que é possível usar a solução de férmions livres para resolver o modelo exatamente, mas essa solução não tem nenhuma relação com a água, já que não há justificativa para permitir apenas 4 dos 6 estados do modelo. Para o modelo com seis estados com defeitos os autores apresentam uma

solução na rede de Bethe.

No apêndice B apresentamos um mapeamento que fizemos do modelo da água quadrada em um modelo de 132 vértices.

Mapeamento em um modelo de 8 vértices

A seguir, apresentamos em detalhes o mapeamento feito por Izmailian *et al.* [29] considerando o caso em que os pesos dos vértices são iguais, e o modelo de 6 vértices com defeitos é o modelo da água quadrada.

Numa rede quadrada com N sítios, há $2N$ arestas ou ligações. Cada aresta pode estar ocupada por 2, 1 ou nenhum hidrogênio. Associamos um par de variáveis de Ising (σ, σ') a cada aresta, representando a presença ($\sigma = 1$), ou ausência ($\sigma = -1$) de hidrogênios.

A cada vértice correspondem 4 variáveis de Ising, que fornecem a localização dos seus dois hidrogênios. Os seis estados da figura 7.1-(a) são descritos por: $(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4) = (-1, 1, 1, -1), (-1, -1, 1, 1), (1, -1, -1, 1), (1, 1, -1, -1), (-1, 1, -1, 1), (1, -1, 1, -1)$, sendo que os índices subscritos se referem aos hidrogênios à esquerda, acima, à direita e abaixo do sítio, respectivamente. Para que a regra do gelo seja satisfeita (neutralidade da molécula de água), a soma dos 4 spins ao redor de um sítio deve ser nula.

Vamos associar um peso $w(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4)$ a cada estado dos vértices. No caso do modelo da água quadrada, bem como no modelo de 6 vértices, os 6 estados permitidos têm igual peso:

$$\begin{aligned}
 w_1(\sigma_1 = -1, \sigma_2 = 1, \sigma_3 = 1, \sigma_4 = -1) &= \\
 w_2(\sigma_1 = -1, \sigma_2 = -1, \sigma_3 = 1, \sigma_4 = 1) &= \\
 w_3(\sigma_1 = 1, \sigma_2 = -1, \sigma_3 = -1, \sigma_4 = 1) &= \\
 w_4(\sigma_1 = 1, \sigma_2 = 1, \sigma_3 = -1, \sigma_4 = -1) &= \\
 w_5(\sigma_1 = -1, \sigma_2 = 1, \sigma_3 = -1, \sigma_4 = 1) &= \\
 w_6(\sigma_1 = 1, \sigma_2 = -1, \sigma_3 = 1, \sigma_4 = -1) &= 1.
 \end{aligned} \tag{7.2}$$

Os estados que não satisfazem a regra do gelo têm peso nulo. A existência de defeitos (ligações não realizadas) é considerada através da variável $E(\sigma, \sigma')$, associada às arestas. Assim, a função de partição é dada por:

$$Z = \sum_{\{\sigma=\pm 1\}} \prod_{\text{vertices}} w(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4) \prod_{\text{arestas}} E(\sigma, \sigma').$$

O primeiro produtório garante que seja respeitada a regra do gelo, e o segundo inclui os defeitos.

Vamos considerar que os dois tipos de defeito tenham peso de Boltzmann $E(\sigma, \sigma') = 1$ e que a ligação de hidrogênio tenha peso $E(\sigma, \sigma') = \exp(K)$, com $K = \epsilon/k_B T$, sendo $-\epsilon$ a energia da ligação de hidrogênio. É fácil mostrar que:

$$E(\sigma, \sigma') = e^{K(1-\sigma\sigma')/2} = e^{K/2} \cosh(K/2) \left[1 - \tanh(K/2) \sigma \sigma' \right].$$

Portanto a função de partição fica:

$$Z = \sum_{\{\sigma=\pm 1\}} \prod_{\text{vertices}} w(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4) \left[e^{K/2} \cosh(K/2) \right]^{2N} \prod_{\text{arestas}} (1 - z \sigma \sigma'), \quad (7.3)$$

sendo $z = \tanh(K/2)$. O produtório nas arestas tem 2^{2N} termos, pois há $2N$ arestas, que podem contribuir com $\sigma\sigma' = 1$ (defeito) ou $\sigma\sigma' = -1$ (ligação de hidrogênio).

Vamos escrever o produtório, que na equação 7.3 é feito nas arestas, como um produtório feito nos vértices. Para tal, vamos mudar a notação: os índices 1, 2, 3 e 4 do vértice (i, j) , que antes eram sub-escritos (σ_4), passam agora a ser sobre-escritos ($\sigma_{i,j}^4$). Por exemplo, no caso de uma aresta horizontal, o produtório de spins será $\sigma_{i,j}^3 \sigma_{i,j+1}^1$, sendo $(i, j+1)$ o vértice à direita de (i, j) . Para uma aresta vertical teremos: $\sigma_{i,j}^2 \sigma_{i-1,j}^4$, sendo $(i-1, j)$ o vizinho acima de (i, j) , como representado na figura 7.2.

Como a cada vértice é associado uma aresta horizontal e uma vertical (por isso existem $2N$ arestas e N vértices), o produtório passa de $(1 - z \sigma \sigma')$ para $(1 - z \sigma_{i,j}^3 \sigma_{i,j+1}^1) (1 - z \sigma_{i,j}^2 \sigma_{i-1,j}^4)$:

$$\begin{aligned} \prod_{\text{arestas}} (1 - z \sigma \sigma') &= \prod_{\text{vertices}} (1 - z \sigma_{i,j}^3 \sigma_{i,j+1}^1) (1 - z \sigma_{i,j}^2 \sigma_{i-1,j}^4) \\ &= \prod_{\text{vertices}} \left[1 - z (\sigma_{i,j}^3 \sigma_{i,j+1}^1 + \sigma_{i,j}^2 \sigma_{i-1,j}^4) + \right. \\ &\quad \left. z^2 \sigma_{i,j}^3 \sigma_{i,j+1}^1 \sigma_{i,j}^2 \sigma_{i-1,j}^4 \right]. \end{aligned}$$

Assim, reescrevemos a função de partição (equação 7.3) como:

$$\begin{aligned} Z &= \left[e^{K/2} \cosh(K/2) \right]^{2N} \sum_{\{\sigma=\pm 1\}} \prod_{\text{vertices}} w(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4) \\ &\quad \prod_{\text{vertices}} \left[1 - z (\sigma_{i,j}^3 \sigma_{i,j+1}^1 + \sigma_{i,j}^2 \sigma_{i-1,j}^4) + z^2 \sigma_{i,j}^3 \sigma_{i,j+1}^1 \sigma_{i,j}^2 \sigma_{i-1,j}^4 \right]. \end{aligned} \quad (7.4)$$

Figura 7.2: O produto $\sigma^3_{i,j} \sigma^1_{i,j+1}$ representa uma aresta horizontal entre os vértices (i, j) e $(i, j+1)$ e o produto $\sigma^2_{i,j} \sigma^4_{i-1,j}$ representa uma aresta vertical entre os vértices (i, j) e $(i-1, j)$.

Note que ao realizar o produtório nos vértices na função de partição, obteremos uma série em $z = tgh(K/2)$. Vamos introduzir uma representação gráfica desta série, de forma análoga à feita em séries de altas temperaturas e nas expansões em aglomerados feita em líquidos.

Nesta representação gráfica, os quatro termos do segundo produtório nos vértices da equação 7.4 são associados às quatro situações possíveis para as linhas que incidem em um vértice (i, j) , respectivamente: nenhuma linha, uma linha, que pode ser horizontal ($\sigma^3_{i,j} \sigma^1_{i,j+1}$) ou vertical ($\sigma^2_{i,j} \sigma^4_{i-1,j}$), ou duas linhas, uma horizontal e uma vertical ($\sigma^3_{i,j} \sigma^1_{i,j+1} \sigma^2_{i,j} \sigma^4_{i-1,j}$). A cada linha associamos um fator $z\sigma\sigma'$, e a ligação acontece ou não, dependendo do produto dos σ 's. Não há correspondência direta entre as configurações de linhas e de ligações de hidrogênio.

Podemos escrever a função de partição, cuja determinação pode ser entendida como uma contagem de linhas, como uma série em função de z :

$$Z = [e^{K/2} \cosh(K/2)]^{2N} (Z_0 + Z_1 + Z_2 + Z_3 + \dots), \quad (7.5)$$

sendo que cada termo Z_i corresponde a uma função de partição parcial com i linhas.

- O termo constante (ordem 0 em z)

Este termo não contém nenhuma linha, e é dado por:

$$Z_0 = \sum_{\{\sigma=\pm 1\}} \prod_{\text{vertices}_n} w_n(\sigma^1, \sigma^2, \sigma^3, \sigma^4) = \left[\sum_{\sigma=\pm 1} w_n(\sigma^1, \sigma^2, \sigma^3, \sigma^4) \right]^N,$$

onde subentendemos que $w_n(\sigma^1, \sigma^2, \sigma^3, \sigma^4)$ quer dizer $w(\sigma_n^1, \sigma_n^2, \sigma_n^3, \sigma_n^4)$. Como este termo não tem interações, o produtório nos vértices se fatoriza. Portanto, temos:

$$Z_0 = (w_1 + w_2 + w_3 + w_4 + w_5 + w_6)^N = 6^N,$$

onde usamos o fato de que no modelo da água quadrada, $w_i = 1$.

- O termo de primeira ordem em z

Este termo contém uma linha, horizontal ou vertical (parte superior da figura 7.3), e é dado por:

Figura 7.3: Superior: configurações possíveis para grafos com 1 linha (primeira ordem). Inferior: configurações possíveis para grafos com 2 linhas (segunda ordem).

$$\begin{aligned} Z_1 &= - \left[\sum_{\{\sigma=\pm 1\}} \prod_{\text{vertices}_n} w_n(\sigma^1, \sigma^2, \sigma^3, \sigma^4) z \sum_{i,j=1}^L (\sigma_{i,j}^3 \sigma_{i,j+1}^1 + \sigma_{i,j}^2 \sigma_{i-1,j}^4) \right] \\ &= -zN \left[\sum_{\sigma_{i,j}} [w_{i,j} (\sigma^1 \sigma^2 \sigma^3 \sigma^4) \sigma_{i,j}^3] \sum_{\sigma_{i,j+1}} [w_{i,j+1} (\sigma^1 \sigma^2 \sigma^3 \sigma^4) \sigma_{i,j+1}^1] + \right. \\ &\quad \left. \sum_{\sigma_{i,j}} [w_{i,j} (\sigma^1 \sigma^2 \sigma^3 \sigma^4) \sigma_{i,j}^2] \sum_{\sigma_{i-1,j}} [w_{i-1,j} (\sigma^1 \sigma^2 \sigma^3 \sigma^4) \sigma_{i-1,j}^4] \right] \left(\sum_{n=1}^6 w_n \right)^{N-2}, \end{aligned}$$

sendo que a somatória em i, j vem do fato de que cada uma das linhas pode estar localizada em qualquer dos vértices, contribuindo com um fator N (definimos $N = L^2$).

A seguir, vamos realizar em separado a soma que envolve os estados possíveis de $\sigma_{i,j}$. Para tal, usamos a equação 7.2:

$$\begin{aligned} \sum_{\sigma_{i,j}} [w_{i,j} (\sigma^1 \sigma^2 \sigma^3 \sigma^4) \sigma_{i,j}^3] &= w_1 + w_2 - w_3 - w_4 - w_5 + w_6 = 0 \\ \sum_{\sigma_{i,j}} [w_{i,j} (\sigma^1 \sigma^2 \sigma^3 \sigma^4) \sigma_{i,j}^2] &= w_1 - w_2 - w_3 + w_4 + w_5 - w_6 = 0. \end{aligned} \quad (7.6)$$

Portanto, o segundo termo da série (ordem z) é zero!

- O termo de segunda ordem em z

Este termo envolve duas linhas, que podem ser horizontais, verticais ou mistas, e que podem estar localizadas no mesmo vértice ou em vértices diferentes (parte inferior da figura 7.3). Quando as linhas estão localizadas em vértices diferentes, a contribuição para a função de partição é nula, pois teremos um produto de dois termos análogos ao de primeira ordem, que é zero.

Resta-nos verificar a situação em que as duas linhas se localizam no mesmo vértice. Vamos analisar o caso em que uma das linhas é horizontal e a outra vertical:

$$\begin{aligned} Z_2 &= \left[\sum_{\{\sigma=\pm 1\}} \prod_{vertices_n} w_n(\sigma^1, \sigma^2, \sigma^3, \sigma^4) z^2 \sum_{i,j=1}^L \sigma_{i,j}^3 \sigma_{i,j+1}^1 \sigma_{i,j}^2 \sigma_{i-1,j}^4 \right] \\ &= z^2 N \left[\sum_{\sigma_{i,j}} w_{i,j} (\sigma^1 \sigma^2 \sigma^3 \sigma^4) \sigma_{i,j}^3 \sigma_{i,j}^2 \right] \left[\sum_{\sigma_{i,j+1}} w_{i,j+1} (\sigma^1 \sigma^2 \sigma^3 \sigma^4) \sigma_{i,j+1}^1 \right] \\ &\quad \left[\sum_{\sigma_{i-1,j}} w_{i-1,j} (\sigma^1 \sigma^2 \sigma^3 \sigma^4) \sigma_{i-1,j}^4 \right] \left(\sum_{n=1}^6 w_n \right)^{N-3}, \end{aligned}$$

onde novamente, a soma em i, j responde à degenerescência e contribui com um fator N .

A soma que envolve os estados possíveis de $\sigma_{i,j}$ é agora diferente de zero:

$$\sum_{\sigma_{i,j}} [w_{i,j} (\sigma^1 \sigma^2 \sigma^3 \sigma^4) \sigma_{i,j}^3 \sigma_{i,j}^2] = w_1 - w_2 + w_3 - w_4 - w_5 - w_6 = -2. \quad (7.7)$$

Entretanto, as somas que envolvem $\sigma_{i,j+1}$ e $\sigma_{i-1,j}$ se anulam:

$$\sum_{\sigma_{i,j+1}} [w_{i,j+1} (\sigma^1 \sigma^2 \sigma^3 \sigma^4) \sigma_{i,j+1}^1] = -w_1 - w_2 + w_3 + w_4 - w_5 + w_6 = 0,$$

analogamente para a soma em $\sigma_{i-1,j}$. O resultado é análogo quando as duas linhas são horizontais ou verticais.

Portanto, o terceiro termo da série (segunda ordem) é zero!

- O termo de ordem 3 em z

Este termo contém três linhas, que podem ser horizontais, verticais ou mistas. Estas podem se distribuir das seguintes maneiras: em três vértices distintos, em dois vértices ou em apenas um vértice (parte superior da figura 7.4). Nos dois primeiros casos, sua contribuição é nula, pois teremos um produto de três termos análogos ao de primeira ordem no primeiro caso e um produto de um termo de primeira ordem e um de segunda ordem no segundo, cujas contribuições são nulas, como vimos.

Figura 7.4: Superior: configurações possíveis para grafos com 3 linhas (terceira ordem). Inferior: configurações possíveis para grafos com 4 linhas (quarta ordem).

Antes de analisar a situação em que as três linhas incidem no mesmo vértice, podemos obter um resultado geral a partir dos cálculos já realizados. Notamos que sempre que incide apenas uma linha a um vértice, ou seja, quando há apenas um $\sigma_{i,j}$ associado a um vértice, a contribuição deste termo é nula. Portanto, apenas os grafos fechados vão contribuir para a função de partição (como no modelo de Ising, ainda que o motivo para isso seja distinto!). Assim, o termo Z_3 é nulo.

- O termo de ordem 4 em z

Fazem parte deste termo todos os grafos com quatro linhas (parte inferior da figura 7.4). Os grafos com figuras abertas darão contribuição nula. Mas os grafos fechados (um quadrado) não:

$$\begin{aligned}
 Z_4 &= \left[\sum_{\{\sigma=\pm 1\}} \prod_{\text{vertices}_n} w_n(\sigma^1, \sigma^2, \sigma^3, \sigma^4) \right. \\
 &\quad \left. z^4 \sum_{i,j=1}^L \sigma_{i,j}^3 \sigma_{i,j+1}^1 \sigma_{i,j+1}^2 \sigma_{i-1,j+1}^4 \sigma_{i-1,j}^3 \sigma_{i-1,j+1}^1 \sigma_{i,j}^2 \sigma_{i-1,j}^4 \right] \\
 &= z^4 N \left[\sum_{\sigma_{i,j}} w_{i,j} (\sigma^1 \sigma^2 \sigma^3 \sigma^4) \sigma_{i,j}^3 \sigma_{i,j}^2 \right] \left[\sum_{\sigma_{i,j+1}} w_{i,j+1} (\sigma^1 \sigma^2 \sigma^3 \sigma^4) \sigma_{i,j+1}^1 \sigma_{i,j+1}^2 \right] \\
 &\quad \left[\sum_{\sigma_{i-1,j}} w_{i-1,j} (\sigma^1 \sigma^2 \sigma^3 \sigma^4) \sigma_{i-1,j}^3 \sigma_{i-1,j}^4 \right] \\
 &\quad \left[\sum_{\sigma_{i-1,j+1}} w_{i-1,j+1} (\sigma^1 \sigma^2 \sigma^3 \sigma^4) \sigma_{i-1,j+1}^4 \sigma_{i-1,j+1}^1 \right] \left(\sum_{n=1}^6 w_n \right)^{N-4},
 \end{aligned}$$

onde os vértices (i, j) , $(i, j+1)$, $(i-1, j)$ e $(i-1, j+1)$ são os quatro cantos do quadrado. A degenerescência ligada a este termo é N (soma em i, j).

A soma que envolve $\sigma_{i,j}$ já foi calculada (equação 7.7). As demais são feitas a seguir:

$$\begin{aligned}
 \sum_{\sigma_{i,j+1}} [w_{i,j+1} (\sigma^1 \sigma^2 \sigma^3 \sigma^4) \sigma_{i,j+1}^1 \sigma_{i,j+1}^2] &= -w_1 + w_2 - w_3 + w_4 - w_5 - w_6 = -2 \\
 \sum_{\sigma_{i-1,j}} [w_{i-1,j} (\sigma^1 \sigma^2 \sigma^3 \sigma^4) \sigma_{i-1,j}^3 \sigma_{i-1,j}^4] &= -w_1 + w_2 - w_3 + w_4 - w_5 - w_6 = -2 \\
 \sum_{\sigma_{i-1,j+1}} [w_{i-1,j+1} (\sigma^1 \sigma^2 \sigma^3 \sigma^4) \sigma_{i-1,j+1}^4 \sigma_{i-1,j+1}^1] &= w_1 - w_2 + w_3 - w_4 - w_5 - w_6 = -2.
 \end{aligned}$$

Portanto, os grafos fechados do termo de ordem 4 contribuem para a função de partição.

Os termos de ordem 5, 6 e 7 não contribuem, pois não é possível construir grafos fechados com este número de ligações. O próximo termo a contribuir é o de ordem 8.

Figura 7.5: Configurações possíveis para grafos com 8 linhas (oitava ordem).

- O termo de ordem 8 em z

Como podemos ver na figura 7.5, entre os grafos fechados de ordem 8, temos:

1) Aqueles formados por dois quadrados separados, cujo cálculo é idêntico ao de ordem 4, feito acima.

2) Aqueles formados por dois quadrados que compartilham uma aresta e dois vértices. Estes grafos não contribuem, pois em dois dos vértices teremos três linhas incidindo, cuja contribuição é nula. Façamos o cálculo que envolve apenas este vértice:

$$\sum_{\sigma_{i,j}} [w_{i,j} (\sigma^1 \sigma^2 \sigma^3 \sigma^4) \sigma_{i,j}^1 \sigma_{i,j}^2 \sigma_{i,j}^3] = -w_1 + w_2 + w_3 - w_4 + w_5 - w_6 = 0. \quad (7.8)$$

3) Aqueles formados por dois quadrados que compartilham apenas um vértice. Estes grafos contribuem de forma não nula para a função de partição. O termo que envolve as quatro linhas é diferente de zero, pois dos quatro spins de cada vértice, dois têm sinal $+1$ e dois têm sinal -1 , portanto seu produto $(\sigma^1 \sigma^2 \sigma^3 \sigma^4)$ é 1.

Vemos assim que os grafos que contribuem para a função de partição são aqueles formados por vértices em que incidem **4, 2 ou nenhuma linha**. Isso nos leva a 8 configurações possíveis para os vértices⁵, como podemos ver na figura 7.6.

Podemos reescrever a função de partição (equação 7.5) como:

$$Z = [e^{K/2} \cosh(K/2)]^{2N} \sum_{\text{conf vertices}_{i,j}} \prod W_{i,j},$$

⁵Note que para pesos w_i que não satisfaçam a regra de reversão de spin, $w(\sigma^1, \sigma^2, \sigma^3, \sigma^4) \neq w(-\sigma^1, -\sigma^2, -\sigma^3, -\sigma^4)$, o número de estados possíveis é 16, já os vértices com 1 ou 3 linhas passam a ter contribuição não nula (equações 7.6 e 7.8), com 4 estados possíveis para cada um.

Figura 7.6: A função de partição é dada pela contagem dos grafos formados por vértices que podem assumir um dos 8 estados acima.

sendo a somatória realizada nas possíveis configurações de vértices e $W_{i,j}$ o peso do vértice (i, j) , que pode estar em um dos 8 estados da figura 7.6, cuja expressão já leva em conta o número de linhas que este abarca:

$$W_{i,j} = \sum_{\sigma_{i,j}^1, \sigma_{i,j}^2, \sigma_{i,j}^3, \sigma_{i,j}^4} \left[w_{i,j}(\sigma^1 \sigma^2 \sigma^3 \sigma^4) \prod_{n=1}^4 (\sqrt{z} \sigma_n) \right], \quad (7.9)$$

onde, por simetria, associamos um peso $\sqrt{z}$ a cada metade da aresta em que há uma linha. O último produtório se realiza nas quatro arestas que circundam o vértice (i, j) e só contribuem as arestas com linhas. Note que a equação 7.9 é válida para qualquer escolha de pesos w_i .

A partir da figura 7.6 e da equação 7.2, podemos obter o peso dos vértices:

$$\begin{aligned} W_1 &= \sum_{\sigma^1, \sigma^2, \sigma^3, \sigma^4} w(\sigma^1, \sigma^2, \sigma^3, \sigma^4) = 6 \\ W_2 &= z^2 \sum_{\sigma^1, \sigma^2, \sigma^3, \sigma^4} w(\sigma^1, \sigma^2, \sigma^3, \sigma^4) \sigma^1 \sigma^2 \sigma^3 \sigma^4 = 6z^2 \\ W_3 &= z \sum_{\sigma^1, \sigma^2, \sigma^3, \sigma^4} w(\sigma^1, \sigma^2, \sigma^3, \sigma^4) \sigma^2 \sigma^4 = -2z \\ W_4 &= z \sum_{\sigma^1, \sigma^2, \sigma^3, \sigma^4} w(\sigma^1, \sigma^2, \sigma^3, \sigma^4) \sigma^1 \sigma^3 = -2z \\ W_5 &= z \sum_{\sigma^1, \sigma^2, \sigma^3, \sigma^4} w(\sigma^1, \sigma^2, \sigma^3, \sigma^4) \sigma^3 \sigma^4 = -2z \\ W_6 &= z \sum_{\sigma^1, \sigma^2, \sigma^3, \sigma^4} w(\sigma^1, \sigma^2, \sigma^3, \sigma^4) \sigma^1 \sigma^2 = -2z \\ W_7 &= z \sum_{\sigma^1, \sigma^2, \sigma^3, \sigma^4} w(\sigma^1, \sigma^2, \sigma^3, \sigma^4) \sigma^1 \sigma^4 = -2z \\ W_8 &= z \sum_{\sigma^1, \sigma^2, \sigma^3, \sigma^4} w(\sigma^1, \sigma^2, \sigma^3, \sigma^4) \sigma^2 \sigma^3 = -2z, \end{aligned} \quad (7.10)$$

com $z = th(K/2)$. Note que $W_3 = W_4 = W_5 = W_6 = W_7 = W_8$, entretanto $W_1 \neq W_2$, o que faz com que o problema não seja solúvel exatamente [97], pois não há simetria por inversão de setas. Dessa forma, não há uma solução analítica para o modelo da água quadrada pura.

Modelos de vértices com defeitos

Existem poucos trabalhos na literatura sobre modelos de vértices com defeitos. Nos anos 80, Glasser apresentou um mapeamento de um modelo de seis estados em que defeitos podem ocorrer apenas nas ligações horizontais, em um modelo de 22 vértices [98]. Para uma determinada escolha das energias de interação, que leva a um modelo de 10 estados, é possível resolver o modelo usando um método de espalhamento quântico. Porém, como existem defeitos apenas nas ligações horizontais, este não é o modelo da água quadrada. Além disso, como o autor não diferencia defeitos em que há dois hidrogênios na aresta daqueles em que não há nenhum, não há como garantir a neutralidade da molécula de água.

Ainda nos anos 90, Attard e Batchelor utilizaram o modelo de seis vértices com defeitos como um modelo para a água líquida. Os autores estudaram a força hidrofóbica repulsiva entre superfícies polares [90], que podem ser, por exemplo, bicamadas lipídicas. O campo eletrostático associado com as moléculas polares causa um ordenamento das águas da superfície, que é representado no modelo através da utilização de condições de contorno fixas.

Uma possível configuração da rede é mostrada na figura 7.7. Neste esquema, o hidrogênio é representado pela seta que aponta para o vértice.

Aproveitando idéias usadas por Lieb nos anos 60 para a solução analítica do modelo do gelo [28, 99], a função de partição é escrita em termos da matriz de transferência. Numa rede quadrada com N colunas e $2M$ linhas, a matriz de transferência (T) é dada por:

$$T = RVS V.$$

R e S são matrizes de transferência de duas linhas horizontais consecutivas, cuja estrutura discutimos a seguir. Um elemento da matriz R é $R(\phi|\phi')$, sendo ϕ e ϕ' , respectivamente, estados do conjunto de setas verticais superiores e inferiores da linha horizontal R (em cada caso há 2^N possibilidades, já que cada seta pode estar apontando para cima ou para baixo, como vemos na figura 7.7). Para uma

Figura 7.7: O modelo da água quadrada com condições de contorno fixas (setas escuras) que podem representar paredes hidrofílicas. Na solução apresentada por Attard e Batchelor [90], a matriz de transferência envolve duas linhas horizontais consecutivas (R e S). ϕ e ϕ' , representam, respectivamente, estados do conjunto de setas verticais superiores e inferiores da linha horizontal R.

configuração de setas verticais dada por ϕ e ϕ' , cada elemento $R(\phi|\phi')$ é gerado considerando todas as possíveis configurações para as setas horizontais da linha R. Cada configuração permitida, ou seja, que satisfaça a regra do gelo (neutralidade da molécula de água) para todos os vértices da linha horizontal em questão e a condição de contorno, é somada com um peso apropriado que considera o número de defeitos horizontais. As configurações não permitidas não são consideradas. Portanto, nas matrizes R e S é garantida a regra do gelo, a condição de contorno (fixa) e são contados os defeitos horizontais. Resta apenas contar os defeitos verticais, o que é feito através da matriz V. Sejam ϕ' e ϕ'' os estados possíveis das setas verticais que conectam as linhas horizontais R e S (ver figura 7.7). Se existem d defeitos no conjunto de setas verticais, cada um com peso de Boltzmann w , um elemento de V é simplesmente $V(\phi'|\phi'') = w^d$. Se nenhum defeito vertical está presente numa dada configuração, V é a matriz identidade.

Assim, a função de partição é dada por:

$$Z = \text{Tr} T^M.$$

Note que na matriz de transferência T são consideradas duas linhas, portanto o expoente que aparece na função de partição é M.

Os autores desenvolvem uma solução numérica para redes com até 12 colunas, e fazem extrapolações para obter o comportamento do modelo no limite termodinâmico. Para estudar a força entre as superfícies polares uma expressão aproximada para a pressão é apresentada. Esta é analisada para diferentes conjuntos de condições de contorno (fixas) e comparada com resultados experimentais.

Attard e Batchelor propõem uma forma aproximada para calcular a função de partição do modelo, usando o método da matriz de transferência. Nos parece que a inclusão de moléculas de soluto, para estudar o modelo para mistura, não tornaria o problema muito mais complicado, entretanto isso está fora do escopo deste trabalho.

Attard e Batchelor [90] e Izmailian *et al.* [29] estudam o modelo de 6 vértices com defeitos, que na situação de pesos iguais para os vértices é o modelo da água quadrada, usando ferramentas dos modelos de vértices. Nenhum dos autores faz referência aos artigos de Nadler e Krausch [88].

7.3 Água quadrada como solvente: cálculos na árvore de Cayley

A geometria da árvore de Cayley, que é uma rede hierárquica, permite que as propriedades termodinâmicas sejam calculadas exatamente no limite de infinitas gerações, que é o limite termodinâmico. Estas coincidem com aquelas obtidas através de um cálculo de campo médio em uma rede de Bravais [100], na qual, na maioria dos casos, é muito difícil realizar cálculos exatos, devido à existência de caminhos fechados.

Izmailian e colaboradores [29] apresentam uma representação de um modelo de 6 vértices com defeito (com pesos diferentes para os vértices) na árvore de Cayley. Consideramos aqui a situação em que os pesos são iguais, que corresponde ao modelo da água quadrada pura. No caso do modelo puro, o estudo da transição de fase é feito através da análise do calor específico. Resolvemos também o modelo da água quadrada com moléculas de soluto inerte na árvore de Cayley, onde através do cálculo da densidade (de águas ou solutos) no sítio central construímos o diagrama de coexistência do modelo.

7.3.1 A água quadrada na representação de spins

Como vimos na seção 7.2.2, podemos escrever o modelo da água quadrada na representação de spins. Nesta, cada estado da água é escrito em função de 4 variáveis de spin, que fornecem a localização dos hidrogênio: $\sigma = 1$ corresponde à presença de um hidrogênio e $\sigma = -1$ à ausência. Portanto, a cada aresta associamos um par de variáveis de spin (σ, σ') .

Para escrever o modelo na árvore de Cayley vamos representar cada partícula por um quadrado, em cujos vértices localizamos as 4 variáveis de spin, como vemos na figura 7.8. Cada variável de spin tem dois índices, o primeiro identifica a geração na árvore, e o segundo identifica a qual dos 4 spins estamos nos referindo. Assim, os spins de um sítio da geração l são: $\sigma_{l1}, \sigma_{l2}, \sigma_{l3}$ e σ_{l4} , como vemos abaixo. Nessa representação, a cada ligação que conecta duas gerações da árvore está associado um par de variáveis de spin. Como fizemos anteriormente, a regra do gelo é garantida através da variável $w(\sigma_{l1}, \sigma_{l2}, \sigma_{l3}, \sigma_{l4})$, que é associada a cada vértice.

Figura 7.8: Representação do modelo da água quadrada na árvore de Cayley. Cada partícula é representada por um quadrado, em cujos vértices localizamos 4 variáveis de spin [29]. Os sítios que fazem parte das gerações $l = N$ e $l = N - 1$ são unidos pelas linhas pontilhadas. Consideramos que a geração do sítio central é $l = 0$.

A função de partição pode ser escrita como:

$$Z(T) = \sum_{\{\sigma_{0i}=\pm 1\}} w(\sigma_{01}, \sigma_{02}, \sigma_{03}, \sigma_{04}) g_N(\sigma_{01}) g_N(\sigma_{02}) g_N(\sigma_{03}) g_N(\sigma_{04}), \quad (7.11)$$

sendo $g_N(\sigma_{0i})$ a função de partição da geração N , relativa ao ramo que se origina no spin σ_{0i} do sítio central. Esta contém toda a informação dos spins deste ramo.

Reproduzimos a seguir a solução que desenvolvemos para o modelo da água quadrada pura na árvore de Cayley, que é muito mais simples que a apresentada por Izmailian e colaboradores. Há uma forma muito fácil de garantir a regra do gelo na árvore de Cayley: basta que dois dos spins centrais sejam iguais a $+1$ e dois iguais a -1 . Como há 6 formas de distribuir dois sinais entre 4 spins ($\frac{4!}{2!2!} = 6$), que são os 6 estados da água quadrada, a função de partição para a água pura (equação 7.11) fica:

$$Z_N(T) = 6g_N^2(+)g_N^2(-). \quad (7.12)$$

Como fizemos na seção 7.2.2, vamos considerar que os defeitos têm peso de Boltzmann $E(\sigma, \sigma') = 1$ e correspondem às situações em que uma aresta é ocupada por spins de sinais iguais: $(\sigma, \sigma') = (+1, +1), (-1, -1)$. A ligação de hidrogênio tem peso $E(\sigma, \sigma') = \exp(K)$, com $K = \epsilon/k_B T$, sendo $-\epsilon$ a energia da ligação de hidrogênio, e acontece quando uma aresta é ocupada por spins de sinais diferentes: $(\sigma, \sigma') = (+1, -1), (-1, +1)$.

Vamos escrever a função de partição do ramo que se origina no spin σ_{01} . Este interage com o spin σ_{N3} , da primeira camada (geração $l = N$), como podemos ver na figura 7.8. Para tal temos que considerar as duas possibilidades para $\sigma_{01} = \pm 1$. Se este tem sinal $+1$ temos:

$$g_N(\sigma_{01} = +) = 3g_{N-1}^2(-)g_{N-1}(+) + 3e^K g_{N-1}(-)g_{N-1}^2(+), \quad (7.13)$$

sendo o primeiro termo da soma corresponde à situação em que não há ligação de hidrogênio ($\sigma_{N3} = +$), e o segundo àquela em que há ligação de hidrogênio ($\sigma_{N3} = -$). No primeiro caso, dois dos outros spins do vértice serão iguais a -1 e um será igual a $+1$, para que a regra do gelo seja respeitada, dando origem ao termo $g_{N-1}^2(-)g_{N-1}(+)$. O fator 3 aparece pois há três formas para distribuir os dois sinais entre os três spins ($\frac{3!}{2!1!} = 3$). No segundo caso, teremos dois spins iguais a $+1$ e um igual a -1 , levando ao termo $g_{N-1}(-)g_{N-1}^2(+)$. Note que na expressão acima já consideramos as duas possibilidades para o spin $\sigma_{N3} = \pm 1$, por isso cada

termo da soma é composto por um produto de 3 funções de partição, referentes aos outros spins do sítio.

Analogamente, se $\sigma_{01} = -1$ temos:

$$g_N(\sigma_{01} = -) = 3e^K g_{N-1}^2(-)g_{N-1}(+) + 3g_{N-1}(-)g_{N-1}^2(+).$$

Definindo $R_N = g_N(-)/g_N(+)$ podemos escrever a relação de recorrência:

$$R_N = \frac{3e^K R_{N-1}^2 + 3R_{N-1}}{3R_{N-1}^2 + 3e^K R_{N-1}},$$

cujos pontos fixos no limite termodinâmico são $R = 1$.

Segundo Gujrati [29, 101] podemos escrever a energia livre de Bethe por partícula como:

$$-\beta f = \frac{q}{2} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{q} [\ln Z_N - (q-1) \ln Z_{N-1}],$$

sendo q o número de coordenação da rede.

Escrevendo a função de partição (equação 7.12) em termos das funções de partição da geração $l = N-1$, obtemos:

$$Z_N(T) = 6 [3g_{N-1}^2(-)g_{N-1}(+) + 3e^K g_{N-1}(-)g_{N-1}^2(+)]^2 \\ [3e^K g_{N-1}^2(-)g_{N-1}(+) + 3g_{N-1}(-)g_{N-1}^2(+)]^2.$$

Portanto:

$$Z_N = Z_{N-1}^3 \left[\frac{3}{2R_{N-1}} (R_{N-1} + e^K)(R_{N-1}e^K + 1) \right]^2$$

Segundo a prescrição de Gujrati obtemos para a energia livre por partícula no ponto fixo:

$$-\beta f = \ln \left[\frac{3}{2}(e^K + 1)^2 \right],$$

a partir da qual é possível obter uma expressão analítica para o calor específico:

$$\frac{C}{k_B} = \frac{2K^2 e^{-K}}{(e^{-K} + 1)^2}.$$

O calor específico obtido a partir da aproximação de ligações independentes para a água quadrada apresentada por Nadler e Krausche (seção 7.2.1) fornece

exatamente o mesmo resultado que o cálculo de campo médio, que acabamos de fazer, ainda que as expressões para as energias livres sejam diferentes.

O calor específico não diverge como função da temperatura, indicando a inexistência de transição de fase no modelo para água pura. Izmailian e colaboradores [29] entenderam que este resultado para o modelo genérico considerado por eles poderia ser um artefato da rede utilizada, e afirmam esperar comportamento singular no calor específico se o modelo for resolvido através de simulações de Monte Carlo. Porém Nadler e Krausche [88] já haviam mostrado há alguns anos que o modelo para água pura não apresenta transição de fase, o que pudemos confirmar em nossas simulações [27].

7.3.2 Introduzindo moléculas de soluto inerte

Incluimos moléculas de soluto inerte na árvore de Cayley. Aos solutos atribuímos variáveis de spin 0, e como estes são não interagentes, quando uma aresta é ocupada por $(\sigma, \sigma') = (0, +1), (0, -1)$ ou $(0, 0)$, a energia de interação é nula⁶.

Na árvore de Cayley não há como garantir que o número de partículas seja constante, por isso, precisamos utilizar o ensemble grande canônico, no qual são constantes o potencial químico da água, μ_a , e o potencial químico do soluto, μ_s .

A função de partição é escrita como:

$$Z(T, \mu) = 6e^{\beta\mu_a} g_N^2(+)(g_N^2(-) + e^{\beta\mu_s} g_N^4(0)). \quad (7.14)$$

O primeiro termo da soma corresponde à situação em que o sítio central está ocupado por uma água. Nesse caso, a única diferença com a função de partição do modelo sem solutos (equação 7.12) é a presença do potencial químico. O segundo termo representa a situação em que o sítio central é ocupado por um soluto, então os 4 spins centrais são iguais a 0, que corresponde a apenas uma configuração, portanto não há um fator combinatório.

Vamos agora escrever as funções de partição parciais associadas ao spin σ_{01} . Para tal é preciso considerar as três possibilidades para σ_{01} , que pode ser $+1, -1$ ou 0 . Se este tem sinal $+1$ temos:

$$g_N(\sigma_{01} = +) = e^{\beta\mu_a} [3g_{N-1}(+)g_{N-1}^2(-) + e^K 3g_{N-1}^2(+)(g_{N-1}(-) + e^{\beta\mu_s} g_{N-1}^3(0))].$$

⁶A idéia para incluir os solutos desta forma veio das simulações do modelo que realizamos, onde cada partícula é caracterizada por 4 variáveis e para os solutos atribuímos variáveis iguais.

O termo que aparece multiplicado por $e^{\beta\mu_a}$ corresponde à situação em que o sítio na geração $l = N$ está ocupado por uma água. Este é igual à equação 7.13 que derivamos para a água pura. O outro termo corresponde à situação em que o sítio na geração $l = N$ está ocupado por uma molécula de soluto. Nesse caso, os outros três spins devem ser iguais a zero e não há energia de interação.

Para o sítio central com sinal -1 e 0 temos, respectivamente:

$$g_N(-) = 3e^{\beta\mu_a} [g_{N-1}^2(+)g_{N-1}(-) + e^K g_{N-1}(+)g_{N-1}^2(-)] + e^{\beta\mu_s} g_{N-1}^3(0),$$

$$g_N(0) = 3e^{\beta\mu} [g_{N-1}^2(+)g_{N-1}(-) + g_{N-1}(+)g_{N-1}^2(-)] + e^{\beta\mu_s} g_{N-1}^3(0),$$

onde por simplicidade escrevemos $g_N(\sigma_{01} = -)$ como $g_N(-)$ (análogo para $\sigma_{01} = 0$). Note que para $g_N(0)$ não há nenhuma energia de interação⁷.

As funções de partição parciais que obtivemos, $g_N(+)$, $g_N(-)$ e $g_N(0)$ são dadas por relações de recorrência, que relacionam a função de partição de uma geração com a de outra geração. Esperamos que no limite termodinâmico, que na árvore de Cayley corresponde à situação em que há um número muito grande de gerações, estas relações não dependam mais da geração.

A densidade no sítio central

A densidade de águas no sítio central é dada por:

$$\rho_{agua}(T, \mu_a, \mu_s) = \frac{6e^{\beta\mu_a} g_N^2(+)g_N^2(-)}{Z}, \quad (7.15)$$

sendo Z a função de partição. Substituindo a equação 7.14 e dividindo cada termo

⁷Em uma árvore de Cayley usual, de número de coordenação 4, escrevemos a função de partição como um produto de 4 termos de funções de partição parciais (dos ramos). Para uma geração qualquer, teremos a função de partição parcial escrita como um produto de 3 termos de funções de partição dos ramos seguintes. Na representação que estamos fazendo, a soma dos expoentes para cada termo da função de partição (equação 7.14) também é 4. Para uma camada qualquer, a soma de cada termo fornece valor 3, como vimos nas equações para $g_N(+)$, $g_N(-)$ e $g_N(0)$, obtidas acima. A diferença com relação à árvore de Cayley usual é que é preciso realizar a soma do expoentes, já que para os sítios de água escrevemos funções de partição parciais diferentes para os sinais $+1$ e -1 .

por $g_N^2(+)$ $g_N^2(-)$, temos:

$$\rho_{agua}(T, \mu) = \frac{6z}{6z + R_N^{-2} S_N^{-2}}, \quad (7.16)$$

sendo $z = e^{\beta\mu}$, $\mu = \mu_a - \mu_s$ e

$$R_N = \frac{g_N(+)}{g_N(0)}, \quad S_N = \frac{g_N(-)}{g_N(0)}.$$

Após alguma manipulação algébrica podemos obter relações de recorrência para R e S , que no limite termodinâmico são dadas por:

$$R = \frac{3z(RS^2 + wR^2S) + 1}{3z(RS^2 + R^2S) + 1},$$

$$S = \frac{3z(R^2S + wRS^2) + 1}{3z(RS^2 + R^2S) + 1}, \quad (7.17)$$

com $w = e^K$. As soluções das equações acima são função de z e w , mas é mais interessante trabalhar com a densidade, $\rho_{agua} = \rho$, que é limitada entre 0 e 1. A partir da equação 7.16, temos uma relação entre ρ e z :

$$3z = \frac{\rho}{2(1-\rho)(RS)^2} = \frac{\gamma}{(RS)^2}, \quad (7.18)$$

com $\gamma = \frac{\rho}{2(1-\rho)}$. Substituindo no sistema de equações 7.17 temos:

$$x = \frac{\gamma(x+y) + 1}{\gamma(x+wy) + 1},$$

$$y = \frac{\gamma(x+y) + 1}{\gamma(y+wx) + 1}, \quad (7.19)$$

com $x = 1/R$ e $y = 1/S$. Vemos que as equações ficam muito mais simples quando escritas em função da densidade⁸.

Como x e y são razões entre funções de partição, estes devem ser positivos. Entre as soluções encontradas para o sistema de equações 7.19, a única que satisfaz esta condição é:

$$x = y = \frac{2\gamma - 1 + \sqrt{(1-2\gamma)^2 + 4\gamma(1+w)}}{2\gamma(1+w)}. \quad (7.20)$$

⁸O mesmo aconteceu no trabalho de Fabiano Cardoso para polímeros na árvore de Cayley [102].

Assim, a relação entre o potencial químico e a densidade (equação 7.18) fica:

$$z = \frac{\gamma x^4}{3}.$$

Vamos trabalhar com a temperatura e o potencial químico em unidades reduzidas, $t = k_B T / \epsilon = 1/K$ e $m = \mu / \epsilon$, respectivamente. Portanto podemos reescrever a equação acima:

$$m = t \ln \left(\frac{\gamma x^4}{3} \right),$$

ou seja:

$$m(\rho, t) = 4t \ln \left[\frac{\rho}{1-\rho} - 1 + \sqrt{\left(1 - \frac{\rho}{1-\rho}\right)^2 + 2 \frac{\rho}{1-\rho} (1 + e^{\frac{1}{t}})} \right] - 4t \ln(1 + e^{\frac{1}{t}}) - t \ln 6 - 3t \ln \left(\frac{\rho}{1-\rho} \right). \quad (7.21)$$

Resultados encontrados

Como mostramos na figura 7.9 o gráfico do potencial químico em unidades reduzidas em função da densidade de águas ($m\rho$) apresenta alças (*loops* de van der Waals) na região de baixas temperaturas ($t < t_{crit}$). A existência de alças, que indicam a coexistência de fases, revela que o cálculo da densidade no sítio central é uma solução de campo médio, como comentamos anteriormente.

Para determinar o potencial químico de coexistência e as densidades das fases que coexistem, é preciso realizar a construção de Maxwell, que é obtida a partir da determinação de áreas iguais. No apêndice C descrevemos com detalhe o algoritmo utilizado para fazer a construção de Maxwell.

Na região de temperaturas muito baixas, não é possível realizar a construção de Maxwell, pois as densidades de coexistência são muito próximas de 0 e 1 (como podemos ver na figura 7.9), valores em que a função m diverge (veja equação 7.21). O valor mais baixo de temperatura em que pudemos calcular as densidades de coexistência foi $t = 0.3$.

Mostramos na figura 7.10 a curva de coexistência para a água quadrada com moléculas apolares inertes obtida através da árvore de Cayley. A partir do extremo da curva identificamos a concentração crítica, que é 50%, e a temperatura crítica, que é $t_c^{cayley} = 0.51389$.

Figura 7.9: Potencial químico em unidades reduzidas ($m = \mu/\epsilon$) versus densidade de águas no sítio central (ρ) para o modelo da água quadrada com moléculas de soluto inertes (buracos). As alças, que indicam coexistência de fases, aparecem apenas na região de baixas temperaturas, $t = 0.3$ (a que apresenta alça mais pronunciada) e $t = 0.4$. A curva que não apresenta alça se refere à $t = 0.6$, temperatura acima da temperatura crítica ($t_c^{\text{cayley}} = 0.51389$).

7.4 Simulações de Monte Carlo

7.4.1 O método de Monte Carlo

Em geral, resolvemos um modelo em mecânica estatística através de simulações quando é muito difícil calcular a função de partição do sistema. Nas simulações de Monte Carlo⁹ as configurações são geradas com o peso de Boltzmann e o cálculo das médias das grandezas termodinâmicas é feito através de uma média simples dos valores destas grandezas em cada configuração. Este cálculo é tão melhor quanto maior o número de configurações estatisticamente independentes geradas na simulação, cuja limitação é o tempo de simulação.

Quando aplicamos o método de Monte Carlo a uma configuração σ do sistema, obtemos uma nova configuração, que chamaremos σ' . Para que as configurações sejam geradas com o peso de Boltzmann é preciso que as prescrições abaixo sejam

⁹Nas simulações de Monte Carlo fazemos uso de números aleatórios, e seu nome é uma alusão à cidade de Monte Carlo, famosa pelos cassinos.

Figura 7.10: Diagrama de coexistência para o modelo da água quadrada com moléculas de soluto inerte (temperatura de coexistência versus concentração de soluto). Resultados de campo médio, obtidos a partir de cálculos na árvore de Cayley, mostrando que a curva de coexistência é simétrica com relação à concentração (concentração crítica de 50%). A temperatura crítica é $t_c^{cayley} = 0.51389$.

respeitadas:

a) A sequência de configurações geradas deve ser uma cadeia de Markov, ou seja, cada configuração deve depender apenas da configuração imediatamente anterior.

b) A probabilidade de transição por unidade de tempo de uma configuração σ para outra σ' , $P(\sigma \rightarrow \sigma')$, gerada pelo método de Monte Carlo, deve satisfazer [3]:

b1) positividade - $P(\sigma \rightarrow \sigma') \geq 0$,

b2) normalização - $\sum_{\sigma'} P(\sigma \rightarrow \sigma') = 1$,

b3) ergodicidade - que significa que todas as configurações possíveis ao sistema devem ser acessíveis,

b4) balanço detalhado - que garante que o sistema está em equilíbrio termodinâmico, dado pela equação

$$\Pi(\sigma) P(\sigma \rightarrow \sigma') = \Pi(\sigma') P(\sigma' \rightarrow \sigma), \quad (7.22)$$

sendo $\Pi(\sigma)$ a probabilidade do sistema estar em σ .

A probabilidade de transição por unidade de tempo se separa em duas partes:

$$P(\sigma' \rightarrow \sigma) = \alpha_{\sigma' \rightarrow \sigma} W_{\sigma' \rightarrow \sigma},$$

sendo que $\alpha_{\sigma' \rightarrow \sigma}$ é a probabilidade de escolher σ a partir de σ' por unidade de tempo e $W_{\sigma' \rightarrow \sigma}$ é a probabilidade de aceitar σ a partir de σ' .

Desde que sejam respeitadas as condições acima, a escolha da probabilidade de aceitação ($W_{\sigma' \rightarrow \sigma}$) e do algoritmo que gera novas configurações (e portanto define $\alpha_{\sigma' \rightarrow \sigma}$) é totalmente arbitrária.

O algoritmo utilizado

Para o sistema com água e moléculas apolares, definimos dois tipos de movimentos para encontrar um novo estado:

1) **movimento da rede de ligações de hidrogênio** - é sorteada ao acaso uma molécula de água e é sorteado, entre os seis estados possíveis, um novo estado para essa molécula.

2) **movimento de partículas** (troca à distância entre moléculas de água e de soluto) - são sorteadas uma molécula de água e uma de soluto, cujas posições são trocadas. É sorteado, entre os seis estados possíveis, o novo estado da molécula de água em sua nova posição.

Uma nova configuração é obtida por apenas um dos movimentos, e esta é aceita ou não segundo a probabilidade usual de Metrópolis [3, 103]. Para decidir qual dos dois movimentos será realizado, definimos uma probabilidade com o objetivo de otimizar as simulações. Após testar alguns valores, decidimos realizar o movimento da rede de ligações em 80% dos casos, pois desta forma a termalização do calor específico em baixas temperaturas é mais rápida. Para o sistema apenas com moléculas de água é utilizado apenas o primeiro movimento.

Os algoritmos que usam a escolha de Metrópolis [3, 103] são tais que $\alpha_{\sigma' \rightarrow \sigma} = \alpha_{\sigma \rightarrow \sigma'}$. Como todas as escolhas que fazemos nos dois movimentos são aleatórias, é imediato verificar essa igualdade em nossas simulações. A probabilidade de aceitar a configuração σ' a partir de σ é definida por:

$$W_{\sigma \rightarrow \sigma'} = 1 \quad E_{\sigma} \geq E_{\sigma'},$$

$$W_{\sigma \rightarrow \sigma'} = \exp\left(-\frac{E_{\sigma'} - E_{\sigma}}{kT}\right) \quad E_{\sigma} < E_{\sigma'},$$

sendo E_σ ($E_{\sigma'}$) a energia do estado σ (σ'). Como a probabilidade do sistema estar numa dada configuração é dada pelo peso de Boltzmann, fazendo a escolha de Metrópolis a equação do balanço detalhado (equação 7.22) é satisfeita. As condições de positividade e normalização também são satisfeitas.

O movimento de partículas é não-local. Estudos sobre o tempo de decaimento de um sistema com movimento de troca à distância mostram que estes apresentam resultados tão bons ou melhores que os movimentos de aglomerados [104, 105]. O tipo de movimento que adotamos (troca à distância) não é muito utilizado na literatura para esse tipo de problema. A dinâmica de Kawasaki, em que são feitas trocas apenas entre primeiros vizinhos, e que garante concentração constante, corresponde a um movimento difusivo, e portanto local, fazendo com que as simulações sejam tão lentas, que dificilmente são estudadas as propriedades dinâmicas de equilíbrio no modelo de Ising com concentração constante [6, 106].

Como o movimento da rede de ligações de hidrogênio é local, as simulações apenas com moléculas de água são lentas, em especial em temperaturas baixas nas redes grandes, quando é muito difícil encontrar o equilíbrio já que o sistema fica preso em fases metaestáveis. A introdução de moléculas de soluto, que permite usar também um movimento global, de troca de partículas, acelera a simulação.

Um passo de Monte Carlo (pmc) é definido como L^2 tentativas de movimento, sendo L o tamanho da rede.

Utilizamos o gerador de números aleatórios *ran 2*, cuja rotina está no *Numerical Recipes* [107], que tem período da ordem de 10^{30} . No apêndice D fazemos uma discussão sobre alguns problemas encontrados quando usamos um gerador com período menor.

Definição das variáveis medidas

a) Calor específico - é uma medida da flutuação da energia $(\Delta E)^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$, ou seja, da dispersão da energia em torno do valor médio:

$$\frac{c}{k_B} = \frac{1}{k_B L^2} \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{(\Delta E/J)^2}{t^2 L^2}, \quad (7.23)$$

sendo E a energia do sistema, L o tamanho da rede e J a energia de ligação. Utilizamos a temperatura em unidades reduzidas, $t = \frac{k_B T}{J}$.

b) Volume médio dos aglomerados de soluto

Sendo n_α^i o número de aglomerados de moléculas de soluto de tamanho α na configuração i , o número médio de aglomerados de tamanho α , $\langle n_\alpha \rangle$, em MC configurações é:

$$\langle n_\alpha \rangle = \frac{1}{MC} \sum_{i=1}^{MC} n_\alpha^i.$$

Definimos o volume médio ocupado pelos aglomerados de tamanho α , V_α , como sendo:

$$V_\alpha = \frac{\alpha \langle n_\alpha \rangle}{N}, \quad (7.24)$$

onde o fator N normaliza a distribuição acima, para que possamos comparar resultados obtidos com redes de tamanhos distintos.

c) Tempo de correlação

O tempo de correlação é uma medida do quanto as configurações geradas são estatisticamente independentes, ou seja, da “memória” que o sistema tem com relação às configurações anteriores. A função de correlação temporal é normalizada entre os valores 0 e 1: se as medidas são estatisticamente independentes, a correlação deve ser próxima de zero, e se estas são completamente correlacionadas, a correlação assume valores próximos de um. Se as configurações geradas em uma simulação de Monte Carlo não são estatisticamente independentes, o erro associado à medida é dado pelo erro estatístico da média e por um termo proporcional ao tempo de correlação [105].

Para medir a correlação temporal de um conjunto de n medidas de uma grandeza A , dividimos as n medidas (que vão da medida 1 a n) em dois segmentos, um formado pelas $n - t$ primeiras medidas (de 1 a $n - t$) e outro formado pelas $n - t$ últimas medidas (de $t + 1$ a n). Neste caso estaremos medindo a correlação temporal no tempo t para a grandeza A . As médias feitas no primeiro intervalo (de 1 a $n - t$) são identificadas pelo sub-índice 0, $A_0(t)$, e as feitas no segundo intervalo (de $t + 1$ a n) são identificadas pelo sub-índice t , $A_t(t)$. A correlação temporal é obtida variando t de 0 até um valor máximo t_{max} ($t = 0, 1, 2, 3, \dots, t_{max}$).

Utilizamos a expressão exata da função de correlação [105], dada por:

$$C_{exata}(t) = \frac{\langle A_0(t)A_t(t) \rangle - \langle A_0(t) \rangle \langle A_t(t) \rangle}{\{[\langle A_0^2(t) \rangle - \langle A_0(t) \rangle^2][\langle A_t^2(t) \rangle - \langle A_t(t) \rangle^2]\}^{\frac{1}{2}}}$$

sendo:

$$\begin{aligned}
 \langle A_0(t) \rangle &= \frac{1}{n-t} \sum_{k=1}^{n-t} A_k \\
 \langle A_t(t) \rangle &= \frac{1}{n-t} \sum_{k=t+1}^n A_k \\
 \langle A_0^2(t) \rangle &= \frac{1}{n-t} \sum_{k=1}^{n-t} (A_k)^2 \\
 \langle A_t^2(t) \rangle &= \frac{1}{n-t} \sum_{k=t+1}^n (A_k)^2 \\
 \langle A_0(t) A_t(t) \rangle &= \frac{1}{n-t} \sum_{k=1}^{n-t} A_k A_{k+t}
 \end{aligned}$$

Uma discussão detalhada do cálculo da correlação temporal em simulações de Monte Carlo é feita na referência [105].

7.4.2 Água pura

Iniciamos as simulações pelo modelo da água quadrada pura, que não apresenta transição de fase, como podemos ver na figura 7.11. Mostramos o comportamento do calor específico para vários tamanhos de rede ($L = 4, 10, 15, 30$) e alguns resultados exatos, para redes de tamanhos $L = 2, 3$, obtidos a partir da enumeração completa dos estados possíveis. Podemos notar que não há mudança significativa para redes de tamanho maior que $L = 10$. A ausência de transição de fase pode ser interpretada qualitativamente como sendo devido à alta entropia do estado fundamental (a entropia por partícula no modelo do gelo é aproximadamente $s = k_B \ln 1.5$ [28]), que faz com que a competição entre um estado de baixa energia e outro de alta entropia seja reduzida.

Nadler e Krausche [88] haviam mostrado previamente que o modelo da água quadrada pura não exhibe transição de fase, entretanto os autores não apresentam um estudo sistemático da dependência dos resultados de simulação com o tamanho da rede.

Como o algoritmo utilizado para movimentar as moléculas de água é local, na região de baixas temperaturas o sistema demora muito para termalizar. Em alguns casos, este fica preso em fases aparentemente metaestáveis, como podemos ver na

Figura 7.11: Calor específico versus temperatura para o modelo da água quadrada pura. Círculos, triângulos, quadrados e diamantes correspondem a resultados de Monte Carlo para redes de tamanho $L = 4, 10, 15, 30$. Os símbolos cheios e vazios representam configurações iniciais ordenadas e desordenadas, respectivamente. As linhas contínua e tracejada curta correspondem à resultados exatos para $L = 2, 3$ e as estrelas ao resultado de simulação para a rede $L = 2$. A linha tracejada longa corresponde à aproximação de ligações independentes [88] e ao cálculo na árvore de Cayley. A pouca mudança no comportamento com o tamanho da rede indica a ausência de transição de fases.

figura 7.12. Mesmo após esperar um número muito grande de pmc (1.5×10^6), as curvas das condições iniciais ordenada e desordenada não convergem. Podemos ver que determinar a termalização utilizando apenas a corrida com condição inicial desordenada, esperando que esta flutue em torno de um valor médio, pode fornecer um valor incorreto das variáveis.

7.4.3 Água com soluto inerte: diagrama de coexistência

Realizamos simulações para o modelo da água quadrada com moléculas de soluto inerte para várias concentrações de soluto, de 10% a 90%, com intervalos de 10%. Mostramos na figura 7.13 o comportamento do calor específico para redes de tamanhos $L = 10, 20, 30, 60$. Para todos os valores de concentração o pico do calor

Figura 7.12: Dificuldade em termalizar: energia média por partícula como função da temperatura para o sistema apenas com moléculas de água ($L = 60, t = 0.2$). As corridas para configurações iniciais ordenada e desordenada estão indicadas na figura. Um passo de Monte Carlo (pmc) é definido como L^2 tentativas de movimento.

específico se torna mais alto e mais pronunciado com o aumento do tamanho da rede, indicando a presença de coexistência de fases.

- **A separação de fases**

A análise do volume médio dos aglomerados de moléculas de soluto (definido na seção 7.4.1) permite identificar as propriedades de agregação do modelo. Vamos definir a temperatura de coexistência, em uma dada concentração, por t_{cx} . Na figura 7.14 podemos identificar dois regimes: na região de baixas temperaturas ($t < t_{cx}$) o sistema apresenta coexistência de fases e na região de temperaturas mais altas ($t > t_{cx}$) o sistema é homogêneo. A coexistência de fases é caracterizada pela existência de dois picos no volume médio de aglomerados, um relativo à fase rica em moléculas de soluto e outro às moléculas de soluto dispersas na fase rica em água. Quando o sistema está homogêneo existem apenas pequenos aglomerados de moléculas de soluto que estão dispersos no solvente aquoso. Comportamento semelhante ao da figura 7.14 é observado para as outras concentrações de soluto estudadas.

- **A temperatura do pico do calor específico**

Figura 7.13: Calor específico versus temperatura para o modelo da água quadrada com soluto inerte (buracos) para diferentes concentrações, de 10% a 90% de solutos, como indicado nas figuras. Círculos, triângulos, quadrados e diamantes identificam redes de tamanhos $L = 10, 20, 30, 60$, respectivamente. Símbolos cheios (vazios) representam configuração inicial ordenada (desordenada).

A dependência da temperatura do pico do calor específico com o tamanho da rede pode ser melhor observada em um gráfico da temperatura do pico versus o inverso do tamanho da rede, para cada uma das concentrações (figura 7.15). Com este gráfico também podemos determinar a temperatura de coexistência obtida a partir do pico do calor específico no limite termodinâmico, que é o limite de redes grandes. Esta é obtida através da extrapolação $L \rightarrow \infty$, que no gráfico corresponde

Figura 7.14: Volume médio dos aglomerados de soluto versus o tamanho do aglomerado para: temperatura abaixo do pico do calor específico (linha contínua cheia), temperatura do pico (linha pontilhada) e temperatura acima do pico do calor específico (linha contínua). Na figura superior vemos a rede de tamanho $L = 30$ e concentração de 30% de soluto para as temperaturas: $t = 0.35$, $t_{cx} \approx 0.41875$ e $t = 0.5$. Na figura inferior vemos a rede de tamanho $L = 60$ e concentração de 30% de soluto para as temperaturas: $t = 0.35$, $t_{cx} \approx 0.41875$ e $t = 0.5$.

a $\frac{1}{L} \rightarrow 0$, sendo L o tamanho da rede. Como vemos na figura 7.15 para definir o valor assintótico da temperatura do pico nas várias concentrações é necessário realizar simulações para outros tamanhos de rede.

• O diagrama de coexistência

A determinação do diagrama de coexistência pressupõe encontrar, para cada concentração, a temperatura de separação de fases do modelo. A busca da temperatura de transição através do pico do calor específico é um método bem estabelecido apenas no ponto crítico, onde esperamos encontrar divergência no calor específico [64, 108]. Shida e Henriques [105] mostraram que o uso deste método para construir o diagrama de coexistência do modelo de Ising (para o qual se conhece o resultado exato), apresentou problemas de convergência nas concentrações distantes do ponto crítico. Na figura 7.16 mostramos os resultados de simulação para o modelo de Ising

Figura 7.15: Temperatura do pico do calor específico como função do inverso do tamanho da rede ($\frac{1}{L}$), para redes de tamanhos $L = 10, 20, 30, 60$. Concentrações indicadas na legenda.

[105] e o resultado exato. As temperaturas de coexistência determinadas a partir do pico do calor específico, mesmo para redes de tamanho $L = 80$ não apresentam convergência para concentrações menores que 30%.

A comparação dos resultados de simulação com os resultados exatos no modelo de Ising (figura 7.16), mostra que o diagrama de coexistência obtido a partir dos picos do calor específico pode ser considerado apenas como uma estimativa. Portanto, nesta situação, é especialmente interessante obter a temperatura de transição a partir de outros métodos, já que é uma forma de testar os resultados da simulação.

A temperatura de coexistência também pode ser determinada através de uma análise do volume dos aglomerados. Como vimos antes, o pico referente ao grande aglomerado está presente apenas para temperaturas menores que a temperatura de coexistência. Seu tamanho vai diminuindo com o aumento da temperatura, até desaparecer na temperatura de transição. Acima desta, este pico não existe mais, pois não há mais coexistência de fases. Portanto, a área sob o pico referente ao grande aglomerado pode ser entendida como um parâmetro de ordem do modelo. Shida e Henriques também determinaram o diagrama de coexistência desta forma [105]. Na figura 7.16 vemos este resultado para a rede de tamanho $L = 80$, que apresenta

Figura 7.16: Diagrama de fases obtido através do calor específico (diversos tamanhos de rede, indicados) e do volume dos aglomerados (identificado por V_{agg} , apenas para a rede $L = 80$). Comparação com a solução exata (linha contínua) [105].

problemas de convergência próximos à concentração crítica, que são esperados, e também longe desta.

No estudo que realizamos para a água quadrada, o diagrama de coexistência foi obtido apenas a partir dos picos do calor específico (figura 7.13), para cada concentração e tamanho de rede. Com estes dados construímos o diagrama de coexistência para o modelo com moléculas de soluto inerte (figura 7.17). Apresentamos resultados para os diferentes tamanhos de rede analisados ($L = 10, 20, 30, 60$), para configurações iniciais ordenada e desordenada, nas várias concentrações. Os erros são definidos a partir do intervalo de incerteza do pico do calor específico. A partir deste diagrama, a localização do ponto crítico (extremo da curva) pode estar entre as concentrações de 40% e 60%.

Na figura 7.18 fazemos a comparação da curva de coexistência para a água quadrada com soluto inerte obtida através da simulação e de cálculos de campo médio (árvore de Cayley). Conforme o esperado, a solução de campo médio fornece um valor maior para a temperatura crítica ($t_c^{cayley} \approx 0.51$) que os resultados da simulação ($t_c^{MC} \approx 0.42$ para a rede de tamanho $L = 60$). Esperamos que o diagrama de

Figura 7.17: Diagrama de coexistência para o modelo da água quadrada com moléculas de soluto inertes (temperatura de coexistência versus concentração de solutos). Círculos, triângulos, quadrados e diamantes representam redes de tamanhos $L = 10, 20, 30, 60$, respectivamente. Configurações iniciais ordenadas (desordenadas) são representadas por símbolos cheios (vazios). Barras de erro indicadas na figura.

coexistência exato esteja entre a curva de campo médio, que é um limite superior, e a curva da simulação, que se refere a um sistema de tamanho finito, e nesse caso fornece um limite inferior.

Na figura 7.19 fazemos a comparação do diagrama de coexistência da água quadrada (resultados de simulação) e do modelo de mistura simétrica [105]. A temperatura de transição no modelo de mistura simétrica é sempre maior que na água quadrada. A temperatura crítica, no caso da mistura simétrica é $t_{ms}^c = 0,5625$, para rede de tamanho $L = 80$, sendo o valor exato $t_c^{exato} = 0,567$ [105]. No caso da água quadrada, para rede de tamanho $L = 60$, a temperatura crítica é $t_{aq}^c = 0.4219$. Esta diferença pode ser qualitativamente entendida ao lembrar que na água quadrada há um termo de entropia, ligado às várias configurações da rede de ligações de hidrogênio, que não está presente na mistura simétrica, que faz com que a água quadrada se torne homogênea em temperaturas menores que a mistura simétrica. Nos dois casos a separação de fases, e portanto a solubilidade, diminui com o aumento da

Figura 7.18: Diagrama de coexistência para o modelo da água quadrada com moléculas de soluto inertes (temperatura de coexistência versus concentração de solutos). Resultados de campo médio, obtido a partir de cálculos na árvore de Cayley, e de simulação, para a rede de tamanho $L = 60$.

temperatura. Não há porque esperar que haja diminuição da solubilidade com o aumento da temperatura na água quadrada com soluto inerte, comportamento típico de gases em água, como vimos no capítulo 6. De fato, as moléculas de soluto inerte podem ser interpretadas como buracos, portanto o diagrama de coexistência da água quadrada (figura 7.17) pode ser entendido como um diagrama de coexistência líquido-vapor da água quadrada.

• Simetria da curva de coexistência

Ainda que a curva de coexistência da água quadrada pareça simétrica (figura 7.17), não temos porque esperar isso, já que por exemplo, o número de configurações num sistema com 30% de água é muito menor do que se temos 30% de apolares, pois cada água tem 6 estados possíveis, enquanto as apolares têm apenas 1. No modelo para mistura simétrica o diagrama de coexistência é simétrico com relação à concentração, uma vez que a definição das partículas de soluto e solvente é arbitrária (lembramos que este é o modelo de Ising para spin ± 1). Assim, um sistema com 30% de soluto ou com 30% de solvente se comporta de forma idêntica.

No ponto crítico o calor específico deve divergir [108], portanto o tamanho do

Figura 7.19: Diagrama de coexistência para o modelo de mistura simétrica [105] (curvas superiores) e para o modelo da água quadrada com moléculas de soluto inertes (curvas inferiores). Tamanhos de rede: $L = 10, 20, 30, 60$ e apenas para mistura simples, também a rede $L = 80$.

pico do calor específico deve aumentar com a aproximação do ponto crítico, para concentrações maiores e menores que a concentração crítica. Na figura 7.20 mostramos a curva do calor específico para a água quadrada com moléculas de soluto inerte como função da temperatura para concentrações entre 20% e 60% de soluto para o maior tamanho de rede analisado ($L = 60$). O valor máximo do calor específico (e portanto o ponto crítico) está entre as concentrações de 30% e 50% de soluto. Note que a curva de 20% está mais próxima do máximo que a curva 60%, o que é mais uma evidência de que o ponto crítico não está na concentração de 50%.

Na figura 7.21, fazemos a análise do tamanho do pico do calor específico como função da concentração. O valor máximo do calor específico, que é um indicativo da localização do ponto crítico, parece estar entre as concentrações de 30% e 50% de soluto. Para a rede de tamanho $L = 60$ (destaque na figura 7.21), notamos que o tamanho do pico para a concentração de 50% é um pouco menor que para as concentrações 30% e 40%, indicando que a curva não é simétrica, ou seja, 50% não é a concentração crítica. Para melhorar a localização do ponto crítico na água quadrada é necessário realizar simulações para outros valores de concentração de

Figura 7.20: Calor específico da água quadrada com moléculas de soluto inerte como função da temperatura para concentrações entre 20% e 60% (indicadas na figura) para rede de tamanho $L = 60$ e configuração inicial desordenada. As curvas para as concentrações entre 30% e 50% são muito parecidas. Comparando as curvas de 20% e 60% vemos que o modelo não é simétrico com relação à concentração.

soluto, entre 30% e 50%.

Figura 7.21: Tamanho do pico do calor específico como função da concentração de solutos inertes (buracos) para redes de tamanho $L = 10, 20, 30, 60$, identificadas por círculos, triângulos, quadrados e diamantes, respectivamente. Configurações iniciais ordenadas (desordenadas) representadas por símbolos cheios (vazios). Com o aumento do tamanho da rede o valor máximo do calor específico parece estar entre as concentrações de 30% e 50%. Em destaque mostramos o tamanho do pico apenas para o maior tamanho de rede analisado ($L = 60$), com linha pontilhada indicamos a concentração de 50%.

Como vimos, os resultados de simulação indicam que o ponto crítico da água quadrada com soluto inerte não está localizado na concentração de 50%. É curioso que o diagrama de coexistência obtido através da árvore de Cayley (figura 7.18), seja simétrico. Este resultado parece indicar que a existência de caminhos fechados no modelo da água quadrada (que não está presente no cálculo de campo médio) é um componente fundamental na definição da forma do diagrama de coexistência. Não temos conhecimento de que efeitos deste tipo, devido à cálculos de campo médio, tenham sido reportados anteriormente. Uma outra possibilidade é que os resultados de simulação apresentem problema de convergência, do mesmo tipo que foi encontrado no modelo de mistura simétrica por Shida e Henriques [105], de tal forma que a assimetria na curva de coexistência seja apenas um artefato. Nesse caso

a convergência deveria ser mais lenta para concentrações maiores de solutos, o que explicaria temperaturas de coexistência mais altas nas concentrações menores.

7.4.4 Estruturação da primeira camada de hidratação

- Águas classificadas segundo o número relativo de ligações

Classificamos as moléculas de água como águas da primeira camada de hidratação, que são as que têm moléculas de soluto como vizinhas, e águas do reservatório, que são aquelas cujos quatro vizinhos são águas. O número absoluto de ligações que podem ser realizadas pelas águas da primeira camada de hidratação é menor que o número de ligações que podem ser feitas pelas águas do reservatório, pois a presença da rede faz com que as águas da primeira camada sempre tenham pelo menos um vizinho soluto, com quem não interagem. Podemos compensar esse efeito, que se deve ao fato do modelo ser definido na rede e não no contínuo, classificando as moléculas segundo o número relativo de ligações que estas fazem. Qualquer molécula do reservatório pode fazer até 4 ligações, já que seus quatro vizinhos são águas. As moléculas da primeira camada podem fazer 3, 2, 1 ou 0 ligações, dependendo do número de solutos em sua vizinhança. O número relativo de ligações que uma molécula pode fazer é dado por quantas ligações são feitas por uma molécula, dividido pelo número máximo de ligações que esta pode fazer.

Na figura 7.22 mostramos que o efeito da temperatura sobre a frequência relativa de ligações é maior nas águas do reservatório que nas águas da camada de hidratação, em especial abaixo da temperatura de separação de fases¹⁰. Quando o número relativo de ligações é igual a 1 as águas estão fazendo todas as ligações que podem. Na figura 7.22 vemos que a percentagem de águas que fazem todas as ligações permitidas é maior nas águas da primeira camada que nas águas do reservatório. Além disso, nas águas da primeira camada a diminuição no número de ligações feitas com o aumento da temperatura é menos pronunciada que nas águas do reservatório,

¹⁰No artigo sobre o modelo vetorial [27] fizemos esta análise de maneira imprecisa, pois ao invés de dividir o número de ligações feitas pelas águas da primeira camada pelo número máximo de ligações que cada uma poderia fazer (entre 3 e 0), nós dividimos sempre por 3. Na figura 7.22 mostramos o cálculo correto para uma rede de tamanho $L = 60$ e concentração de 40%. Em comparação com a figura apresentada no artigo (figura 5, pág. 739), o comportamento qualitativo não mudou.

o que pode ser visto pela maior compactação das curvas das águas da primeira camada.

Figura 7.22: Águas da primeira camada de hidratação e águas do reservatório classificadas de acordo com o número relativo de ligações que fazem. A linha pontilhada, indica a temperatura da separação de fases. Concentração de 40%, rede de tamanho $L = 60$, configuração inicial desordenada.

O número máximo de ligações realizadas diminui com a temperatura, entretanto o fato das águas da primeira camada serem menos sensíveis à temperatura que as águas do reservatório, indica que o modelo apresenta estruturação da primeira camada de hidratação, o que está em acordo com resultados de dinâmica molecular de soluções com detalhe atômico [79, 82, 109].

Na figura 7.23 mostramos o efeito da temperatura nas águas que fazem todas as ligações permitidas (camada de hidratação e reservatório) para diferentes concentrações na rede de tamanho $L = 60$. Vemos que as curvas relativas à primeira camada de hidratação têm inclinação menor, evidenciando menor efeito da temperatura em comparação com as águas do reservatório. Além disso, a curva relativa à primeira

camada assume valores maiores, mostrando que há mais águas de hidratação que realizam todas as ligações permitidas. Há uma leve variação de inclinação antes e depois da temperatura de coexistência. Também podemos notar que a diferença de comportamento entre as águas da primeira camada e do reservatório é mais evidente para concentrações maiores de solutos. O comportamento das águas do reservatório que fazem todas as ligações permitidas não varia com a concentração.

Figura 7.23: Freqüência de águas que fazem todas as ligações permitidas (primeira camada e reservatório) em função da temperatura. Redes de tamanho $L = 60$ e concentrações iguais a 10%, 30% e 40% e configuração inicial desordenada. As temperaturas de transição são: $t = 0.384375$ para a concentração de 10%, $t = 0.41875$ para a concentração de 30% e $t = 0.421875$ para a concentração de 40%. Configuração inicial desordenada.

A limitação no número de ligações permitidas que uma molécula da primeira camada pode fazer está ligada à superfície do agregado, já que por exemplo, as águas da primeira camada podem fazer até 3 ligações quando as moléculas de soluto estão dispersas ou quando a superfície do agregado é lisa. Podemos obter informação

sobre a superfície do agregado analisando as águas segundo essa classificação. Na figura 7.24 mostramos o número absoluto de águas que podem realizar até 3, 2, 1 e 0 ligações (independente de quantas são de fato realizadas) como função da temperatura, para diferentes concentrações no maior tamanho de rede estudado ($L = 60$).

Figura 7.24: Número absoluto de águas da primeira camada que podem realizar até 3, 2, 1 e 0 ligações em função da temperatura, independente de quantas ligações são realizadas. As curvas superiores representam as águas que podem realizar até 3 ligações, as seguintes as que podem realizar 2, e assim por diante. Redes de tamanho $L = 60$. Concentração de 10% (figura superior) e 40% (figura inferior). Configuração inicial desordenada. A temperatura de coexistência é indicada pela linha tracejada.

Quando a concentração é menor (figura 7.24 superior, 10%) a maior parte das águas da primeira camada pode realizar até 3 ligações, enquanto na concentração mais alta (figura 7.24 inferior, 40%), há importante proporção de águas que só podem realizar 2 ligações, especialmente para $t > t_{cx}$. Por exemplo, na concentração

de 40%, para $t = 0.5$, $\sim 30\%$ das águas da primeira camada podem fazer apenas 2 ligações. Isto pode indicar que em concentrações maiores a superfície dos agregados é mais rugosa, e também a presença de pequenos aglomerados acima da temperatura de coexistência. Estes efeitos provavelmente são devidos ao pouco “espaço disponível” para os solutos, que nesta concentração representam uma fração significativa do sistema. Na figura 7.24 o aumento no número absoluto de águas da primeira camada, em especial das águas que podem realizar até 3 ligações, se deve ao aumento no número de apolares dispersas. Em todos os casos analisados este aumento é mais evidente após a temperatura de coexistência, quando não existem grandes aglomerados. A comparação de curvas desse tipo para diferentes tamanhos de rede em uma mesma concentração mostra que não há diferença no comportamento.

Podemos notar que parece haver mudança na concavidade das curvas da figura 7.24 em torno da temperatura de coexistência. Como a energia do modelo é dada exclusivamente pelas ligações entre as águas, isto está relacionado com a mudança de concavidade da curva da energia, que é um dos reflexos do pico no calor específico.

• Tempo de correlação das águas de hidratação

Outra forma de estudar a estruturação da primeira camada de hidratação é através da comparação entre o tempo de correlação das águas da camada de hidratação com o tempo de correlação de todas as águas, representados nas figuras 7.25 e 7.26, para concentração de soluto de 10% e 70%. Podemos ver que as águas da primeira camada têm maior correlação temporal que as águas do reservatório na região de coexistência de fases ($t \leq t_{cx}$), indicando que estas estão mais “presas” temporalmente. Guillot e Guissani [8], em um trabalho de simulação de dinâmica molecular, mostram que na linha de transição líquido-gás as águas de hidratação estão mais ordenadas que as águas do reservatório. Resultados experimentais [78] mostram que as águas de hidratação apresentam taxa de rotação menor que as águas do reservatório, indicando maior ordem. Como esperado, encontramos alta correlação nas temperaturas mais baixas e na temperatura de coexistência, para todas as água e para as águas da primeira camada.

Obtemos um maior tempo de correlação para as águas de hidratação na região de coexistência de fases, em qualquer concentração (como mostramos nas figuras 7.25 e 7.26 para $L = 60$ e concentração de 10% e 70%), exceto para redes de tamanho $L = 10$. Neste caso o tempo de correlação da primeira camada de hidratação é menor que o de todas as águas (para a concentração de 10% de solutos) e igual nas demais concentrações, independente da temperatura. Podemos entender o comportamento

Figura 7.25: Correlação temporal da energia (auto-correlação) de todas as águas e das águas da primeira camada de hidratação. Concentração de 10%, rede de tamanho $L = 60$. Na figura (a) o sistema apresenta coexistência de fases $\frac{t}{t_{coex}} = 0.77$ ($t = 0.3$), a figura (b) se refere à temperatura de coexistência $\frac{t}{t_{coex}} = 1$ ($t = 0.3875$), e a figura (c) a uma temperatura superior a de coexistência $\frac{t}{t_{coex}} = 1.29$ ($t = 0.5$). Configuração inicial desordenada. Na região de separação de fases o tempo de correlação das águas de hidratação é maior.

das redes pequenas, já que nestas há grandes flutuações entre a situação homogênea e a que separa fases, como estudado em detalhe por Shida e Henriques para o modelo de mistura simétrica [105].

Para $t < t_{coex}$ na concentração de 10% (figura 7.25-a) apenas o tempo de correlação curto das águas da primeira camada é diferente, enquanto para 70% (figura 7.26-a) também o tempo de correlação longo é diferente. Para $t = t_{coex}$ nas duas

Figura 7.26: Correlação temporal da energia (auto-correlação) de todas as águas e das águas da primeira camada de hidratação. Concentração de 70%, rede de tamanho $L = 60$. Na figura (a) o sistema apresenta coexistência de fases $\frac{t}{t_{cx}} = 0.71$ ($t = 0.3$), a figura (b) se refere à temperatura de coexistência $\frac{t}{t_{cx}} = 1$ ($t = 0.41875$), e a figura (c) a uma temperatura superior a de coexistência $\frac{t}{t_{cx}} = 1.19$ ($t = 0.5$). Configuração inicial desordenada. Na região de separação de fases o tempo de correlação das águas de hidratação é maior.

concentrações os tempos de correlação curto e longo são diferentes (figuras 7.25-b e 7.26-b). Para temperaturas maiores que a de coexistência (figuras 7.25-c e 7.26-c) as curvas são muito parecidas, mas a correlação das águas da primeira camada é ligeiramente menor que de todas as águas. Isso pode ser entendido ao lembrar que as águas de hidratação realizam menos ligações que as do reservatório e têm, portanto, energia mais alta. Nossos resultados mostram que este efeito não aparece

em baixas temperaturas, quando a rede de ligações de hidrogênio está presente. É importante salientar que estamos comparando a correlação das águas da primeira camada com todas as águas, então a diferença entre as águas de hidratação e as águas do reservatório é maior do que a diferença que vemos nas figuras.

Figura 7.27: Correlação temporal da energia (auto-correlação) de todas as moléculas de solvente e da primeira camada de solvatação no modelo de Ising. Concentração de 10%, rede de tamanho $L = 60$. Na figura (a) o sistema apresenta coexistência de fases $\frac{t}{t_{cx}} = 0.8$ ($t = 1.6$), a figura (b) se refere à temperatura de coexistência $\frac{t}{t_{cx}} = 1$ ($t = 2$), e a figura (c) a uma temperatura superior a de coexistência $\frac{t}{t_{cx}} = 1.1$ ($t = 2.2$). Configuração inicial desordenada. O tempo de correlação da camada de solvatação é sempre menor que o de todas as moléculas de solvente.

Realizamos simulações para o modelo de mistura simétrica (modelo de Ising) com concentração constante para calcular o tempo de correlação da camada de sol-

vatação (correspondente à hidratação no caso de solvente aquoso) e comparar com os resultados obtidos para a água quadrada. Antes de medir a correlação, fizemos medidas do pico do calor específico para comparar com resultados conhecidos [105], como forma de testar o programa desenvolvido. De forma análoga à água quadrada, as moléculas de solvente (identificadas pelo spin +1) vizinhas de algum soluto (identificados pelo spin -1) eram consideradas da primeira camada de solvatação. No modelo de Ising, em todas as situações estudadas ($L = 10, 60$ e concentração de 10%), o tempo de correlação das águas de solvatação era menor que o de todas as partículas de solvente. Na figura 7.27 mostramos resultados para a rede de tamanho $L = 60$ e concentração de 10% de solutos. Outra diferença com os resultados da água quadrada, é que a relação entre os tempos de correlação (camada de solvatação e todas as moléculas de solvente) não muda significativamente com a transição de coexistência. Conforme o esperado há aumento nos dois tempos de correlação na temperatura de coexistência. Não temos conhecimento de que medidas do tempo de correlação na primeira camada de solvatação tenham sido realizadas anteriormente para o modelo de mistura simples.

Com as medidas do tempo de correlação no modelo de Ising, fica claro que o ordenamento das águas de hidratação, presente apenas na água quadrada, é decorrente da direcionalidade nas ligações entre moléculas de água, que é a diferença fundamental entre a água quadrada e o modelo para mistura simples.

Através de duas medidas independentes, que são a classificação das moléculas de água segundo o número relativo de ligações que estas fazem e o cálculo da correlação temporal, encontramos resultados que mostram a presença de estruturação da primeira camada de hidratação no modelo da água quadrada com moléculas de soluto inerte.

Capítulo 8

Água quadrada e soluto polar: um estudo exploratório

Na expectativa de encontrar diagramas de círculo fechado na água quadrada, incluímos no modelo interações direcionais entre as moléculas de água e de soluto (solutos polares). Por escolha arbitrária, vamos considerar moléculas de soluto que sejam apenas doadoras de hidrogênio, e que possam realizar até quatro ligações por molécula, como usado em trabalhos de misturas binárias [87]. Para tal, incluiremos um termo de interação soluto-solvente atrativo, que representará as ligações de hidrogênio, e estará presente apenas quando o hidrogênio da água estiver apontado em direção oposta ao soluto.

8.1 Soluto com interação no modelo da água quadrada

Vamos considerar a situação mais geral possível, em que além da ligação de hidrogênio água-soluto, representada por um termo atrativo $-\delta$, com $\delta > 0$, presente apenas quando o hidrogênio da água aponta em direção oposta ao soluto; serão incluídas também interações de van der Waals entre todas as moléculas: v_{aa} entre duas águas, v_{ss} entre dois solutos e v_{as} entre uma água e um soluto. A energia da ligação de hidrogênio entre duas moléculas de água é $-\epsilon$, com $\epsilon > 0$.

Portanto as energias de interação entre os pares de partículas (ϵ_{x-y}) são:

água-água

faz a ligação de hidrogênio: $\epsilon_{a-a} = -\epsilon - v_{aa}$

não faz a ligação de hidrogênio: $\epsilon_{a-a} = -v_{aa}$

água-soluto

hidrogênio aponta em direção oposta ao soluto: $\epsilon_{a-s} = -\delta - v_{as}$

hidrogênio aponta para o soluto: $\epsilon_{a-s} = -v_{as}$

soluto-soluto

$$\epsilon_{s-s} = -v_{ss}$$

Para verificar se o modelo é capaz de produzir diagramas de solubilidade com círculo fechado é preciso que as interações entre partículas diferentes (solvente-soluto) sejam favorecidas com relação às interações entre iguais (solvente-solvente e soluto-soluto), já que o sistema deve estar homogêneo em baixas temperaturas [83, 85, 86, 87]. Como sistemas densos são capazes de produzir esse tipo de diagrama de coexistência [87], estudamos o modelo sem a presença de buracos.

8.2 Cálculos na árvore de Cayley

Ao introduzir ligações direcionais água-soluto e ligações de van der Waals, realizamos cálculos analíticos do modelo na árvore de Cayley, com a idéia de comparar diferentes relações entre as energias de interação.

Quando consideramos moléculas de soluto interagentes, a função de partição é dada pela mesma expressão que no caso de solutos inertes (equação 7.14):

$$Z(T, \mu) = 6e^{\beta\mu_a} g_N^2(+) g_N^2(-) + e^{\beta\mu_s} g_N^4(0),$$

sendo μ_a o potencial químico da água e μ_s o potencial químico do soluto.

As funções de partição parciais associadas ao spin σ_{01} do sítio central, são dadas por:

$$\begin{aligned} g_N(+) &= 3e^{\beta\mu_a} [e^{\beta v_{aa}} g_{N-1}(+) g_{N-1}^2(-) + e^{\beta(\epsilon+v_{aa})} g_{N-1}^2(+) g_{N-1}(-)] \\ &\quad + e^{\beta(\mu_s+v_{as})} g_{N-1}^3(0), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} g_N(-) &= 3e^{\beta\mu_a} [e^{\beta v_{aa}} g_{N-1}(-) g_{N-1}^2(+) + e^{\beta(\epsilon+v_{aa})} g_{N-1}^2(-) g_{N-1}(+)] \\ &\quad + e^{\beta(\mu_s+\delta+v_{as})} g_{N-1}^3(0), \end{aligned}$$

$$g_N(0) = 3e^{\beta\mu_a} [e^{\beta v_{as}} g_{N-1}(+)g_{N-1}^2(-) + e^{\beta(\delta+v_{as})} g_{N-1}^2(+)g_{N-1}(-)] \\ + e^{\beta(\mu_s+v_{ss})} g_{N-1}^3(0),$$

cuja diferença com relação às expressões encontradas para os solutos inertes, é a presença das energias de interação de van der Waals (v_{aa} , v_{as} e v_{ss}) e da energia devido à interação direcional água-soluto, δ .

A densidade no sítio central

A densidade de águas no sítio central é dada pela mesma expressão que no caso de solutos inertes, equação 7.15:

$$\rho_{agua}(T, \mu_a, \mu_s) = \frac{6e^{\beta\mu_a} g_N^2(+)g_N^2(-)}{Z}.$$

Esta pode ser reescrita como:

$$\rho_{agua}(T, z) = \frac{6z}{6z + X_N^2 Y_N^2},$$

sendo:

$$X_N = \frac{g_N(0)}{g_N(+)}, \quad Y_N = \frac{g_N(0)}{g_N(-)}.$$

No limite termodinâmico, obtemos as seguintes relações de recorrência:

$$X = \frac{3z \left(\frac{e^{\beta v_{as}}}{XY^2} + \frac{e^{\beta(\delta+v_{as})}}{YX^2} \right) + e^{\beta v_{ss}}}{3z \left(\frac{e^{\beta v_{aa}}}{XY^2} + \frac{e^{\beta(\epsilon+v_{aa})}}{YX^2} \right) + e^{\beta v_{as}}}, \\ Y = \frac{3z \left(\frac{e^{\beta v_{as}}}{XY^2} + \frac{e^{\beta(\delta+v_{as})}}{YX^2} \right) + e^{\beta v_{ss}}}{3z \left(\frac{e^{\beta v_{aa}}}{YX^2} + \frac{e^{\beta(\epsilon+v_{aa})}}{XY^2} \right) + e^{\beta(\delta+v_{as})}}. \quad (8.1)$$

Da mesma forma que para o soluto inerte, é mais fácil trabalhar com a densidade do que com o potencial químico. Para solutos interagentes temos:

$$3z = \frac{\rho(XY)^2}{2(1-\rho)} = \gamma(XY)^2, \quad (8.2)$$

com $\gamma = \frac{\rho}{2(1-\rho)}$.

Substituindo no sistema de equações 8.1 vemos que estas se simplificam muito quando escritas em função da densidade, como no caso do soluto inerte:

$$\begin{aligned} X &= \frac{\gamma e^{\beta v_{as}} (X + e^{\beta \delta} Y) + e^{\beta v_{ss}}}{\gamma e^{\beta v_{aa}} (X + e^{\beta \epsilon} Y) + e^{\beta v_{as}}}, \\ Y &= \frac{\gamma e^{\beta v_{as}} (X + e^{\beta \delta} Y) + e^{\beta v_{ss}}}{\gamma e^{\beta v_{aa}} (Y + e^{\beta \epsilon} X) + e^{\beta (\delta + v_{as})}}. \end{aligned} \quad (8.3)$$

Lembrando que $e^{\beta \epsilon} = e^{\frac{1}{t}}$, definimos:

$$e^{\beta \delta} = e^{\frac{v}{t}}, \quad e^{\beta (v_{aa} - v_{as})} = e^{\frac{u}{t}}, \quad e^{\beta (v_{ss} - v_{as})} = e^{\frac{s}{t}},$$

com:

$$v = \frac{\delta}{\epsilon}, \quad u = \frac{v_{aa} - v_{as}}{\epsilon}, \quad s = \frac{v_{ss} - v_{as}}{\epsilon}.$$

Essa definição é conveniente pois passamos a trabalhar com energias de interação relativas: v é a razão entre a ligação de hidrogênio água-soluto e água-água, u dá a importância da ligação de van der Waals (vdw) água-água com relação à vdw água-soluto, e finalmente s , a importância da vdw soluto-soluto com relação à água-soluto.

O sistema de equações 8.3 pode ser reescrito da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \gamma e^{\frac{v}{t}} (X^2 - Y^2) + X - e^{\frac{v}{t}} Y &= 0, \\ \gamma e^{\frac{v}{t}} (X^2 + e^{\frac{1}{t}} XY) + X (1 - \gamma) - \gamma e^{\frac{v}{t}} Y - e^{\frac{s}{t}} &= 0, \end{aligned} \quad (8.4)$$

com $X > 0$ e $Y > 0$ uma vez que são razões entre funções de partição. Como poderíamos esperar, obtivemos um sistema de equações mais complicado que no caso de solutos inertes (equações 7.20).

Para encontrar analiticamente o ponto crítico devemos resolver a equação:

$$\frac{\delta \mu}{\delta \rho} = \frac{\delta^2 \mu}{\delta \rho^2} = 0,$$

que caracteriza um ponto de inflexão na curva do potencial químico. No caso do modelo apresentar um diagrama do tipo círculo fechado, essa equação deve ter duas soluções, referentes aos dois pontos críticos. Infelizmente não conseguimos encontrar uma solução analítica para esta equação.

Resultados encontrados

Estudamos o sistema de equações 8.4, para diversos conjuntos de parâmetros: $v = \frac{\delta}{\epsilon}$, $u = \frac{v_{aa}-vas}{\epsilon}$ e $s = \frac{v_{ss}-vas}{\epsilon}$. A figura 8.1 mostra o comportamento do potencial químico em função da densidade para $v = 0.1$, $u = 0.5$ e $s = 0.5$, situação em que tanto as ligações de hidrogênio quanto as interações de van der Waals favorecem a separação de fases em baixas temperaturas, de fato observada, como podemos ver pela presença das alças de van der Waals.

Figura 8.1: Potencial químico em unidades reduzidas ($m = \mu/\epsilon$) versus densidade de águas no sítio central (ρ) para o modelo da água quadrada com moléculas de soluto que interagem. Parâmetros: $v = 0.1$, $u = 0.5$ e $s = 0.5$ (explicação no texto). As alças, que indicam coexistência de fases, aparecem apenas na região de baixas temperaturas, $t = 0.5$ (linha cheia) e $t = 1.0$ (linha tracejada). A curva que não apresenta alça se refere à $t = 1.5$ (linha tracejada longa), temperatura acima da temperatura crítica.

Não é possível estabelecer um critério para miscibilidade em baixas temperaturas em toda a região de concentrações. Para densidade de solutos abaixo de 25%, devemos ter:

$$v > 1 + \frac{1}{2}(u + s) + \frac{v_{aa}}{2\epsilon}, \quad (8.5)$$

relação que dá uma indicação, apenas, da região de parâmetros a ser investigada.

Alguns conjuntos de parâmetros que favorecem a mistura em baixas temperaturas, como $v = 3$, $u = -0.5$ e $s = -0.5$, apresentam muitos problemas numéricos na região de baixas temperaturas. Na figura 8.2 mostramos o comportamento pouco usual do potencial químico na menor temperatura em que conseguimos realizar o cálculo.

Figura 8.2: Potencial químico em unidades reduzidas ($m = \mu/\epsilon$) versus densidade de águas no sítio central (ρ) para o modelo da água quadrada com moléculas de soluto que interagem. Parâmetros: $v = 3$, $u = -0.5$ e $s = -0.5$ (explicação no texto). Obtivemos comportamento pouco usual para o potencial químico na região de baixas temperaturas, $t = 0.2$ (linha cheia), que não é observado em temperaturas maiores, $t = 1.0$ (linha tracejada).

Exploramos também o comportamento do modelo sem a interação de van der Waals ($u = s = 0$), mas não encontramos diferença qualitativa com relação a valores pequenos de u e s , como os mostrados anteriormente. Notamos que o comportamento pouco usual do potencial químico (mostrado na figura 8.2), se estendia até temperaturas maiores conforme aumentávamos o valor de v , mesmo na ausência de interações de van der Waals.

8.3 Pode haver círculo fechado? Uma estimativa

Fizemos uma estimativa para analisar a possibilidade do modelo da água quadrada com solutos com ligação direcional (sem van der Waals) exibir círculo fechado.

Na figura 8.3 temos duas situações possíveis para o sistema: em baixas temperaturas, T_o , o sistema está homogêneo (estado 1), e em uma temperatura mais alta, $T > T_o$, este pode separar fases (estado 2) ou continuar homogêneo (estado 3).

Figura 8.3: Estados possíveis para o modelo da água quadrada com moléculas de soluto que interagem. Em baixas temperaturas, T_o , o sistema está homogêneo (estado 1), e em uma temperatura mais alta, $T > T_o$, este pode separar fases (estado 2) ou continuar homogêneo (estado 3).

A energia livre dos estados 2 e 3, é dada respectivamente por $F_2 = U_2 - TS_2$ e $F_3 = U_3 - TS_3$. Vamos analisar a diferença $F_2 - F_3 = \Delta U - T\Delta S$, com $\Delta U = U_2 - U_3$ e $\Delta S = S_2 - S_3$, já que na temperatura T o sistema vai escolher o estado com menor energia livre. Para que em baixas temperaturas o sistema esteja homogêneo, as interações água-soluto devem ter energia menor que as interações água-água, portanto ΔU é sempre maior que zero, já que no estado 3 há mais contatos água-soluto.

Nosso interesse é analisar a situação em que $F_2 < F_3$, já que queremos observar a separação de fases na temperatura T . Nesse caso temos:

$$T\Delta S > \Delta U.$$

Como $\Delta U > 0$ essa desigualdade só pode se verificar para $\Delta S > 0$. Portanto, o efeito dominante para que aconteça separação de fases na temperatura T é a maximização da entropia, já que a energia do estado 2 é maior que a do estado 3 ($\Delta U = U_2 - U_3 > 0$). Este resultado está de acordo com o que esperamos: que a separação de fases que

aparece nos diagramas com círculo fechado seja motivada entropicamente, como discutimos antes.

Para estimar a energia e a entropia do modelo nos estados 2 e 3, vamos considerar que em uma rede quadrada de lado L , existem N_a águas e N_s solutos, sendo $N_a + N_s = N = L^2$. A energia da ligação de hidrogênio água-água é ϵ e da ligação água-soluto é δ . Para facilitar o cálculo, não vamos considerar ligação de van der Waals.

Energia

Como esperamos que o círculo fechado aconteça em baixas temperaturas, estimamos a energia supondo que o número máximo de ligações é feita.

A energia do estado 2, que separa fases, pode ser estimada como:

$$U_2 = -2N_a\epsilon, \quad (8.6)$$

onde supomos que todas as águas estão em contato entre si e que todas as ligações são realizadas. A fase rica em soluto não contribui para a energia.

Estimamos a energia do estado 3, que é homogêneo, como:

$$U_3 = -4N_s\delta - (2N_a - 4N_s)\epsilon, \quad (8.7)$$

onde supomos que cada soluto realiza quatro ligações de hidrogênio com a água, já que estes estão dispersos, e que as águas realizam todas as outras ligações de hidrogênio possíveis.

Entropia

Existem duas fontes de desordem no sistema, uma devido à distribuição dos diferentes tipos de partículas, que é considerada através da entropia de mistura, S_{mist} ; e outra devido às várias configurações de ligações de hidrogênio possíveis, considerada através da entropia das ligações de hidrogênio, S_{ph} .

Quando o sistema separa fases (estado 2) a entropia de mistura é muito pequena e pode ser desprezada. A entropia das ligações de hidrogênio, presente na fase rica em moléculas de água, pode ser aproximada pela entropia do gelo, calculada por Pauling para o modelo do gelo, que é idêntico ao modelo da água quadrada quando todas as ligações são feitas [3]. É razoável aproximar a entropia das ligações de

hidrogênio pela entropia do gelo pois estamos considerando a situação de baixas temperaturas, em que fazemos a aproximação de que todas as ligações possíveis são feitas. A entropia do gelo é dada por: $S_{gelo} = k_B \ln(\Omega_{gelo})$, sendo:

$$\Omega_{gelo} = 2^{2N_a} \left(\frac{6}{16} \right)^{N_a},$$

pois existem dois estados possíveis por ligação (seta para a direita ou seta para a esquerda), representados por 2^{2N_a} , mas das 16 configurações por vértice geradas por 4 setas que podem entrar ou sair, apenas 6 correspondem à molécula de água neutra [3, 28]. Portanto a entropia do estado 2 (que separa fases) pode ser escrita como:

$$S_2 = 2N_a k_B \ln(2) + N_a k_B \ln \left(\frac{6}{16} \right). \quad (8.8)$$

No estado 3, temos a presença da entropia de mistura:

$$S_{mist} = -N_a k_B \ln \left(\frac{N_a}{N} \right) - N_s k_B \ln \left(\frac{N_s}{N} \right).$$

Para calcular a entropia das ligações de hidrogênio no estado 3, vamos supor que temos N_l águas ligadas ao soluto e N_b águas do reservatório, tal que $N_a = N_l + N_b$. Seguindo a idéia do cálculo da entropia do gelo, aproximamos o número de configurações por:

$$\Omega_{ph} = 2^{2N_a} \left(\frac{6}{16} \right)^{N_b} \left(\frac{3}{16} \right)^{N_l},$$

já que para as águas que fazem ligação com o soluto, dos 16 estados possíveis, apenas 3 permitem que a ligação de hidrogênio água-soluto aconteça, já que o soluto é apenas doador de hidrogênio, e portanto os hidrogênios da água não podem apontar para o soluto. Dos 6 estados possíveis para a água, 3 satisfazem essa condição.

Portanto a entropia do estado 3 (homogêneo) é:

$$\begin{aligned} S_3 = & -N_a k_B \ln \left(\frac{N_a}{N} \right) - N_s k_B \ln \left(\frac{N_s}{N} \right) \\ & + 2N_a k_B \ln(2) + N_b k_B \ln \left(\frac{6}{16} \right) + N_l k_B \ln \left(\frac{3}{16} \right). \end{aligned} \quad (8.9)$$

A condição do círculo fechado

Portanto $\Delta U = U_2 - U_3$ e $\Delta S = S_2 - S_3$ são dados por:

$$\begin{aligned}\Delta U &= 4N_s(\delta - \epsilon), \\ \Delta S &= 4N_s k_B \ln(2) + N_a k_B \ln\left(\frac{N_a}{N}\right) + N_s k_B \ln\left(\frac{N_s}{N}\right),\end{aligned}$$

supondo que $N_l = 4N_s$. Como podemos ver, se $\delta > \epsilon$, $\Delta U > 0$.

Ao definir a concentração de moléculas de soluto, $\chi_s = \frac{N_s}{N}$, e de água $\chi_a = \frac{N_a}{N} = 1 - \chi_s$, podemos reescrever a desigualdade $T\Delta S > \Delta U$ como:

$$v < t \left[\ln(2) + \frac{\ln(\chi_s)}{4} + \frac{(1 - \chi_s)}{4\chi_s} \ln(1 - \chi_s) \right] + 1, \quad (8.10)$$

lembrando que $v = \frac{\delta}{\epsilon}$ e que $t = \frac{k_B T}{\epsilon}$.

Analisando numericamente a desigualdade 8.10, vemos que a condição $v > 0$ é observada apenas para valores de concentração de soluto maiores que $\chi_s \sim 0.16$. Quando impomos a condição $\Delta S > 0$, obtemos que $\chi_s > 0.156$. Dado um valor para χ_s e para a temperatura, podemos determinar numericamente qual o valor de v que satisfaz a desigualdade 8.10. Por exemplo, para $\chi_s = 0.2$ e $t = 0.2$, $v < 1.013$ e para $t = 0.4$, $v < 1.027$. Como a homogeneidade em $t = 0$ exige $v > 1$ (equação 8.5), as condições favoráveis à existência do círculo fechado são bastante restritas.

Segundo este cálculo aproximado, a condição que encontramos para que exista um círculo fechado, é $\chi_s > 0.156$ e valores pequenos de v . O fato de que v deva ser pequeno faz sentido, já que quanto maior v mais difícil é para o sistema separar fases. Por outro lado, para que o sistema escolha separar fases ao invés de continuar homogêneo, a entropia do estado que separa fases deve ser maior, como vimos antes. Isso pode ser conseguido de duas formas: (i) se a entropia das ligações de hidrogênio da água é alta (que é a contribuição fundamental de entropia quando separa fases) e, (ii) se a entropia da fase homogênea é baixa, o que acontece para concentrações maiores de soluto, que faz com que a entropia de mistura diminua. Assim, os resultados que obtivemos com este cálculo médio confirmam nossa intuição de que são necessárias concentrações maiores de soluto para que se observe a existência de círculos fechados, já que obtivemos um limite inferior para a concentração.

Usando a solução do modelo na árvore de Cayley buscamos a presença de um círculo fechado nesta região de parâmetros (sem considerar interações de van der Waals), mas não encontramos: o sistema se apresentava homogêneo para baixas e altas temperaturas. Ao resolver o modelo da água quadrada com soluto inerte na árvore de Cayley (seção 7.3.2), observamos que a assimetria do diagrama de

coexistência, obtido através de simulações de Monte Carlo, não aparece na árvore de Cayley, que mostra diagrama de coexistência simétrico (seção 7.4.3). Isso pode indicar que a falta de conectividade entre as diferentes camadas faz com que parte da informação entrópica seja perdida, já que um diagrama de coexistência simétrico nos diz que o modelo é equivalente com 30% de água ou de soluto, o que sabemos que não é verdade, já que as águas têm 6 estados disponíveis, enquanto as moléculas de soluto têm apenas 1. Diante disso, nos pareceu conveniente realizar simulações de Monte Carlo para o modelo com moléculas de soluto interagentes, na região de parâmetros que discutimos acima.

8.4 Simulações de Monte Carlo

Modificamos o programa da água quadrada com soluto inerte (discutido na seção 7.4.1), introduzindo as interações de hidrogênio soluto-água. Mantivemos os mesmos movimentos utilizados para solutos inertes: troca à distância água-soluto¹ e mudança de estado da água. Realizamos simulações na região de parâmetros em que o cálculo aproximado indica possibilidade de existir círculo fechado (seção 8.3), em duas situações diferentes: com e sem interação de van der Waals entre as moléculas de soluto.

Como um teste, para o programa sem interações de van der Waals, utilizamos $v = \frac{\delta}{\epsilon} = 0$, obtendo o comportamento do modelo com soluto inerte. Confirmando nossa

¹No modelo de Ising, a cada movimento, ao invés de calcular a energia de toda a rede, é mais fácil calcular apenas a variação de energia entre as configurações “antes” e “depois” da tentativa de movimento. Para isso nos centramos em cada uma das partículas que foram sorteadas para o movimento de troca à distância e calculamos sua energia nas duas configurações, tendo o cuidado de aceitar “virtualmente” o movimento para calcular a energia “depois” corretamente. Este algoritmo foi aplicado com êxito na água quadrada com soluto inerte. Entretanto, ao considerar interações entre as moléculas de água e de soluto, tivemos que introduzir um teste para verificar se as partículas sorteadas para o movimento de troca à distância são vizinhas, já que ao usar este algoritmo a ligação água-apolar é contada duas vezes (quando nos centramos na água e quando nos centramos na apolar). A não verificação dessa condição, quando o estado da ligação água-apolar muda antes e depois do movimento, leva ao cálculo errado da energia. Esse problema não aparece no modelo da água quadrada com soluto inerte e no modelo de Ising já que as interações são simétricas, mas em modelos para anfífilas sim.

expectativa, simulações para valores pequenos de v ($v = 0$ e $v = 0.1$) mostraram separação de fases em baixas temperaturas, enquanto para valores altos de v ($v = 1$ e $v = 2$) o sistema se apresentou homogêneo para temperaturas altas e baixas. Estudamos com mais detalhes o modelo para $v = 1.1$ e $v = 1.01$, como veremos a seguir.

8.4.1 Soluto polar sem interação de van der Waals

Uma dificuldade que aparece com a introdução da interação água-soluto é que não podemos determinar a priori qual é a configuração inicial ordenada. No sistema com soluto inerte, esse problema não existe, já que a configuração ordenada é aquela em que a separação de fases é máxima. Para encontrar a configuração ordenada no modelo com interação água-soluto, iniciávamos o sistema em uma configuração aleatória e durante um determinado número de passos de Monte Carlo só eram aceitos movimentos que diminuíssem a energia. O tempo em que é necessário fazer esse procedimento depende da temperatura: quanto menor a temperatura, maior o tempo para o sistema encontrar as configurações de baixa energia. Apenas depois do sistema ter atingido um estado de energia mais baixa que a energia média, começávamos a termalização para a configuração inicial ordenada. O procedimento pode ser acompanhado na figura 8.4, onde mostramos que a simulação com a configuração inicial ordenada se aproxima a partir de energias menores que a energia média, enquanto a de configuração inicial desordenada se aproxima a partir de energias maiores que a média.

Para $v = 1.1$ e 20% de solutos encontramos dois picos no calor específico, cujo comportamento não se altera com o tamanho da rede, indicando que não há transição de fase. A figura 8.5 mostra o calor específico para os diferentes tamanhos de rede estudados ($L = 10, 30, 60$). Nesta concentração, os picos localizam-se em $t = 0.05$ e $t = 0.7$. A coincidência nas curvas descritas pela configuração inicial ordenada e desordenada mostra que o sistema está termalizado.

Estudamos o comportamento do modelo para diferentes concentrações (de 5% a 40%), como mostrado na figura 8.6, para $v = 1.1$ e redes de tamanho $L = 10$, $L = 30$ e $L = 60$. O aumento da concentração faz com que o pico presente em baixas temperaturas fique mais evidente e o pico de temperaturas mais altas diminua. Enquanto a temperatura do pico de altas temperaturas aumenta com o aumento da concentração, para o pico de baixas temperaturas não há mudança aparente. Notamos que

Figura 8.4: Modelo da água quadrada com soluto interagente ($v = 1.1$). Energia média por partícula para configuração inicial ordenada (linha tracejada) e desordenada (linha cheia) para $L = 60$, concentração de 20% de soluto e temperatura $t = 0.05$. A termalização começa apenas após a configuração inicial ordenada atingir um valor de energia abaixo da energia média. Durante a busca da configuração inicial ordenada e a termalização definimos que o índice do passo de Monte Carlo assume valores negativos.

para as várias concentrações estudadas o sistema não apresenta transição de fase, já que não há mudança no comportamento do calor específico com o tamanho do sistema.

A diminuição da concentração parece levar o sistema ao comportamento da água quadrada pura (seção 7.4.2), que também apresenta um máximo no calor específico sem transição de fase. Na água pura, o valor máximo do calor específico ($\frac{C_v}{k_B} \sim 0.9$) está em $t \sim 0.4$. Na água com soluto polar, o máximo do pico de altas temperaturas vai de $t \sim 0.8$ para 40% de solutos a $t \sim 0.5$ na concentração de 5%, onde seu valor é $\frac{C_v}{k_B} \sim 0.8$; e o máximo de baixas temperaturas vai diminuindo com a diminuição da concentração até desaparecer para 5%. Na figura 8.7 mostramos o calor específico para a água quadrada pura e para a concentração de 5% de solutos polares.

A comparação com a água quadrada pura indica que o pico presente na região de altas temperaturas está relacionado com o desordenamento da água, que acontece

Figura 8.5: Calor específico versus temperatura para o modelo da água quadrada com soluto interagente ($v = 1.1$). Concentração de 20% de soluto para diferentes tamanhos de rede: $L = 10$ (círculo), $L = 30$ (triângulo) e $L = 60$ (quadrado). A coincidência do calor específico para configurações iniciais ordenada (símbolo cheio) e desordenada (símbolo vazio) mostra que o sistema está termalizado. Note que o calor específico apresenta dois picos cujo tamanho não se altera com o tamanho da rede.

de forma gradual. Talvez o aumento da temperatura do pico de altas temperaturas com o aumento da concentração de solutos seja reflexo de uma maior quantidade de águas na primeira camada de hidratação, que como vimos na seção 7.4.4 estão mais ordenadas que as águas do reservatório. Assim, quanto mais águas existam na camada de hidratação, maior deverá ser a temperatura para que estas se desordenem, o que faz com que a temperatura do pico aumente. O pico de baixas temperaturas pode estar relacionado com um comportamento de vidro: este pode ser resultado da dificuldade em encontrar a configuração ordenada, devido à grande entropia do modelo em baixas temperaturas.

Enquanto para $v = 1.1$ o calor específico pode apresentar dois picos, dependendo da concentração de solutos, para $v = 1.01$ este apresenta apenas um, mesmo nas concentrações mais altas. Na figura 8.8 mostramos o calor específico para $v = 1.01$ e para $v = 1.1$, nas concentrações de 10% e 20% de soluto e redes de tamanho $L = 10, 30, 60$. A localização do pico para $v = 1.01$ é exatamente a mesma do pico

Figura 8.6: Calor específico versus temperatura para o modelo da água quadrada com soluto interagente ($v = 1.1$). Comparação do comportamento para diferentes concentrações de soluto: 5% (linha contínua cheia), 10% (linha tracejada longa), 20% (linha contínua) e 40% (linha tracejada curta), como indicado na figura. Diferentes tamanhos de rede são identificados por diferentes símbolos: $L = 10$ (círculo), $L = 30$ (triângulo) e $L = 60$ (quadrado). Podemos ver que com o aumento da concentração se evidencia o pico presente em baixas temperaturas e diminui o pico da região de temperaturas mais altas. A temperatura do pico de altas temperaturas aumenta com o aumento da concentração, enquanto que para o pico de baixas temperaturas não há mudança aparente. Não há mudança no comportamento do calor específico com o tamanho da rede.

de altas temperaturas para $v = 1.1$, nas duas concentrações estudadas. Novamente não há mudança no comportamento do calor específico com o tamanho da rede.

Esperamos que a existência de um círculo fechado no modelo se evidencie pela presença de dois picos no calor específico, já que devemos encontrar dois pontos críticos: um em baixas temperaturas quando o sistema entra na região de coexistência de fases, e outro em temperaturas mais altas, quando o sistema sai da região de coexistência, voltando a ser homogêneo. Assim, ainda que o modelo não apresente

Figura 8.7: Calor específico versus temperatura para a água quadrada pura e para a água quadrada com 5% de solutos polares (identificadas na figura). Círculos, triângulos e quadrados representam redes de tamanho $L = 10, 15, 30$ para a água pura e $L = 10, 30, 60$ para a água com soluto polar. Configurações ordenadas (desordenadas) são representadas por símbolos cheios (vazios). Não há transição de fase em nenhum dos casos.

transição de fases, é surpreendente o fato do calor específico mostrar dois picos para $v = 1.1$. Para saber se este comportamento reflete alguma característica especial de agregação na região intermediária dos dois picos, analisamos o volume médio dos aglomerados de soluto (figura 8.9, para $L = 60$ e 40% de soluto). Por uma escolha energética os solutos ficam isolados em baixas temperaturas e pequenos aglomerados se formam à medida que a temperatura aumenta, sem que haja separação de fases. O primeiro pico do calor específico poderia também estar relacionado com a formação de pequenos aglomerados e não há outra indicação de agregação.

Pela estimativa que fizemos (seção 8.3) obtivemos que uma das condições para o modelo apresentar círculo fechado é que a concentração de soluto seja maior que 16%. De acordo com o resultado das simulações, o calor específico apresenta dois picos apenas para concentrações a partir de 10%, e o pico de baixas temperaturas se torna mais evidente a partir de 20%. Isso poderia indicar a proximidade no espaço de parâmetros da presença de um círculo fechado.

Figura 8.8: Calor específico versus temperatura para o modelo da água quadrada com soluto interagente. Comparação do comportamento para $v = 1.1$ (símbolos cheios) e $v = 1.01$ (símbolos vazios) para diferentes concentrações de soluto: 10% (linha contínua) e 20% (linha tracejada). São mostrados também diferentes tamanhos de rede: $L = 10$ (círculo), $L = 30$ (triângulo) e $L = 60$ (quadrado). Para $v = 1.01$ há apenas um pico no calor específico, que coincide com o pico de altas temperaturas para $v = 1.1$. Não há mudança no comportamento do calor específico com o tamanho da rede.

8.4.2 Soluto polar com interação de van der Waals

Decidimos incluir uma interação de van der Waals que favoreça a separação de fases para $v = 1.1$ (que apresentou dois picos no calor específico quando não consideramos van der Waals). Tal interação, presente apenas entre moléculas de soluto, foi escolhida arbitrariamente como $v_{ss} = 0.5\epsilon$, ou de acordo com as definições da seção 8.2, $u = \frac{v_{aa} - v_{as}}{\epsilon} = 0$ e $s = \frac{v_{ss} - v_{as}}{\epsilon} = 0.5$.

A inclusão da interação de van der Waals fez com que a determinação da configuração inicial ordenada ficasse ainda mais difícil. Em baixas temperaturas o sistema passou a apresentar uma dinâmica muito lenta, o que nos fez mudar o algoritmo

Figura 8.9: Modelo da água quadrada com soluto interagente ($v = 1.1$). Volume médio dos aglomerados para a rede $L = 60$ e concentração de 40% de solutos. Temperaturas em torno do primeiro ($t = 0.01, 0.025, 0.05$) e do segundo ($t = 0.6, 0.8, 0.9$) pico do calor específico. Os picos podem ser localizados na figura 8.6.

utilizado no sistema sem interação de van der Waals para determinar a configuração inicial ordenada. Para determiná-la, nos inspiramos em algoritmos utilizados em vidros de spin: a simulação é iniciada em uma temperatura mais alta, onde o sistema pode visitar grande parte do espaço de estados, e então a temperatura é diminuída gradualmente, até um valor muito baixo (*annealing*). Após realizar este procedimento, durante um certo número de passos de Monte Carlo apenas aceitávamos configurações em que houvesse diminuição da energia (como fizemos para o sistema sem interação de van der Waals). Feito isso, determinávamos a configuração inicial de baixa energia, que era usada para as simulações em várias temperaturas. Em baixas temperaturas o sistema apresenta dinâmica muito lenta: na figura 8.10 vemos que para a rede de tamanho $L = 30$ com 40% de solutos na temperatura $t = 0.01$, 5×10^6 pmc não foram suficientes para o sistema termalizar.

Para todos os tamanhos de rede estudados nas temperaturas muito baixas, ao iniciar a simulação em diferentes configurações aleatórias o sistema muitas vezes ficava preso em mínimos locais da energia que correspondiam à fase homogênea,

Figura 8.10: Modelo da água quadrada com soluto interagente ($v = 1.1$) e interação de van der Waals entre solutos ($u = 0$ e $s = 0.5$). Energia média por partícula para configuração inicial ordenada (linha tracejada) e desordenada (linha cheia) para $L = 30$, concentração de 40% de soluto e temperatura $t = 0.01$. A configuração inicial ordenada foi determinada utilizando um algoritmo “tipo” *annealing*. Mesmo com 5×10^6 pmc o sistema não ficou termalizado. Durante a termalização definimos que os índices dos passos de Monte Carlo assumem valores negativos.

quando sabemos que para $t \leq 0.15$ o sistema separa fases, como veremos adiante. Na figura 8.11 mostramos um exemplo disso para a rede de tamanho $L = 30$ e $t = 0.01$. O modelo apresenta um comportamento “tipo” vítreo, já que além da dinâmica muito lenta, parecem existir vários mínimos locais da energia onde o sistema fica aprisionado.

O gráfico do calor específico como função da temperatura continua apresentando dois picos, como podemos ver na figura 8.12, para redes de tamanho $L = 10, 30, 60$. O pico de altas temperaturas se tornou menos pronunciado do que quando não consideramos interação de van der Waals (figura 8.6 para 40% de soluto). O pico de baixas temperaturas se torna mais evidente com o aumento do tamanho da rede, ao contrário do que acontece quando não há interação de van der Waals, indicando que o modelo apresenta transição de coexistência.

A interação de van der Waals entre as moléculas de soluto faz com que o sistema

Figura 8.11: Figura inferior: Energia média por partícula de duas corridas com configuração inicial aleatória na rede de tamanho $L = 30$, concentração de 40% de soluto e temperatura $t = 0.01$. Na corrida pontilhada fizemos 9×10^4 passos de Monte Carlo nos quais apenas aceitávamos configurações que diminuíssem a energia (procedimento utilizado para determinar a configuração inicial ordenada no sistema sem ligações de van der Waals). Na figura superior vemos o volume médio dos aglomerados para estas corridas, indicando que nestas configurações o sistema está homogêneo. Estes estados representam um mínimo local da energia, já que nesta temperatura o sistema separa fases, como podemos ver na figura 8.13.

separe fases em baixas temperaturas, como podemos ver na figura 8.13. O primeiro pico no calor específico está relacionado com a transição entre uma região em que há separação de fases, em baixas temperaturas, e uma região em que o sistema está homogêneo, em temperaturas mais altas. Na figura 8.13 podemos ver que o segundo pico no calor específico não está relacionado com a agregação das moléculas, já que o sistema se encontra homogêneo para todas as temperaturas maiores que a do primeiro pico. O pico de altas temperaturas, como no caso em que não havia interação de van der Waals (seção 8.4.1), deve estar relacionado com o desordenamento nas ligações de hidrogênio na água.

É curiosa a semelhança entre os gráficos do calor específico para o sistema com e sem interação de van der Waals (figuras 8.6 e 8.12) para $v = 1.1$ e concentração de

Figura 8.12: Calor específico versus temperatura para o modelo da água quadrada com soluto interagente ($v = 1.1$) e interação de van der Waals entre solutos ($u = 0$ e $v = 0.5$). Concentração de 40% de soluto para diferentes tamanhos de rede: $L = 10$ (círculo), $L = 30$ (triângulo) e $L = 60$ (quadrado). Em destaque mostramos a região de temperaturas mais altas, onde podemos ver o segundo pico no calor específico. Configurações iniciais ordenadas e desordenadas são identificadas, respectivamente com símbolos cheios e vazios. Não mostramos dados de baixas temperaturas para a rede de tamanho $L = 60$ devido à dificuldades na termalização. O pico de baixas temperaturas se torna mais evidente com o aumento do tamanho da rede.

40% de soluto, uma vez que no primeiro há transição de coexistência e no segundo o sistema se encontra homogêneo para todas as temperaturas estudadas.

Figura 8.13: Volume médio dos aglomerados para rede de tamanho $L = 30$ e concentração de 40% de soluto. Na figura superior vemos temperaturas mais baixas que o pico de baixas temperaturas ($t = 0.05$ e $t = 0.1$), onde podemos ver coexistência de fases, e uma temperatura próxima da temperatura de coexistência ($t = 0.15$) que se caracteriza pela presença de aglomerados de todos os tamanhos. Na figura inferior vemos temperaturas mais altas ($t = 0.2$, $t = 0.5$ e $t = 0.9$), nas quais o sistema já se apresenta homogêneo. Podemos ver que o pico de altas temperaturas (que acontece em torno de $t \sim 0.7$) não está relacionado com a agregação dos diferentes tipos de partículas.

Capítulo 9

Conclusões e perspectivas

Na água líquida existem duas fontes de desordem para as ligações de hidrogênio, não realmente independentes: a desordem espacial das moléculas, que faz com que o aumento do número de coordenação frustre a realização de ligações de hidrogênio, e a desordem proveniente das rotações das moléculas, que removem o necessário alinhamento exigido pela direcionalidade da ligação. Os modelos que estudamos consideram separadamente estas duas situações: no modelo geométrico está presente apenas desordem espacial e na água quadrada a desordem ligada à direcionalidade das ligações. O modelo geométrico apresenta coexistência entre duas fases líquidas e ponto crítico, que pode estar relacionado com o comportamento anômalo da água em baixas temperaturas. O modelo da água quadrada apresenta estruturação da camada de hidratação e pode ser usado como um modelo de solvente estruturado.

O estudo do modelo geométrico sugere que o favorecimento energético de configurações de baixa densidade é um ingrediente fundamental para encontrar coexistência líquido-líquido, resultado também encontrado em outros trabalhos [68, 110]. Conseguimos reproduzir qualitativamente a transição líquido-líquido que se acredita existir na água super-resfriada [5] e na fase estável do carbono [25, 26]. Apenas no caso da água o valor das energias de interação que usamos é justificado, e está baseado na existência de um número máximo de ligações de hidrogênio que uma molécula pode fazer. Seria interessante definir energias de interação para o carbono que possam ser justificadas por propriedades experimentais. Nossos resultados indicam a importância da entropia das ligações de hidrogênio: isso é evidente ao comparar os diagramas de fase obtidos na presença e na ausência desta entropia (figuras 4.1

e 4.5), cuja linha de coexistência apresenta inclinação de sinal oposto na região do ponto crítico. Lee e Swendsen [68] também encontram inclinação negativa da linha de coexistência líquido-líquido em um modelo de spins em que existe uma entropia ligada às ligações de hidrogênio, enquanto Franzese e colaboradores [69] obtêm inclinação positiva em uma situação em que há apenas favorecimento energético de configurações de baixa densidade, sem a presença de uma entropia ligada à rede de ligações de hidrogênio¹.

Os máximos do calor específico e da compressibilidade para temperaturas mais altas que a crítica podem estar relacionados com as anomalias na água em baixas temperaturas. Não faz sentido discutir se nosso modelo se refere à região super-resfriada ou não, já que este não é capaz de descrever a transição sólido-líquido. Além disso, como o modelo não permite a existência de buracos, não é possível encontrar uma transição líquido-gás.

Buscamos compor um quadro mais geral das transições líquido-líquido. Parece claro que sua existência está ligada ao favorecimento energético de configurações de baixa densidade na região de baixas pressões; discutimos o caso da água, da sílica, do fósforo e do carbono. Analisamos duas situações possíveis para a mudança de inclinação da linha de fusão: se a linha tem inclinação positiva em baixas pressões, como no caso do carbono e do fósforo, esperamos encontrar transição entre dois líquidos; e no caso da linha ter inclinação negativa em baixas pressões, como na água, encontramos transição entre dois sólidos. Discutimos porque substâncias que exibem anomalia na densidade na fase líquida, como a água e a sílica, são “candidatas naturais” a apresentar este tipo de transição, e neste caso, porque esperamos que a inclinação da linha de coexistência seja negativa.

Relacionamos o modelo da água quadrada na aproximação de ligações independentes, feita por Nadler e Krausche [88], com o modelo de percolação de sítio correlacionado de Stanley e Teixeira [37]. Fizemos a conexão de alguns trabalhos sobre modelos de vértices com defeito [29, 90] com a água quadrada, mostrando que o mapeamento em um modelo de oito vértices feito por Izmailian e colaboradores [29] serve para a água quadrada, feita a escolha correta dos pesos dos vértices. Não há, no entanto, solução analítica para o caso da água.

¹Surpreendentemente, Jagla [70] parece encontrar inclinação negativa da linha de coexistência entre dois líquidos usando o mesmo tipo de potencial que Franzese e colaboradores.

Utilizando a representação de spins desenvolvida por Izmailian e colaboradores, resolvemos o modelo da água quadrada na árvore de Cayley, encontrando uma solução muito mais simples no caso da água pura do que a apresentada por estes autores. Resolvemos o modelo da água quadrada com moléculas de soluto inerte na árvore de Cayley. Reproduzimos os resultados de simulação de Nadler e Krausche [88] para a água quadrada pura e, à diferença destes autores, apresentamos um estudo do comportamento do modelo com o tamanho da rede. Mostramos que o calor específico obtido na árvore de Cayley é o mesmo que o encontrado ao fazer a aproximação de ligações independentes de Nadler e Krausche, que reproduz surpreendentemente bem os resultados de simulação [88].

Realizamos simulações para a água quadrada com solutos inertes e construímos o diagrama de coexistência concentração versus temperatura. Os resultados de simulação indicam que o diagrama não é simétrico, enquanto os resultados na árvore de Cayley mostram um diagrama simétrico. A origem da diferença pode indicar que a existência de caminhos fechados (presentes apenas na simulação) é fundamental na definição da forma do diagrama de coexistência ou pode estar ligada à problemas de convergência, como encontrado por Shida e Henriques para a mistura simétrica [105].

Mostramos que a água quadrada apresenta estruturação da camada de hidratação, através de medidas do número relativo de ligações que as moléculas podem fazer e do tempo de correlação das águas da primeira camada. O cálculo do tempo de correlação no modelo de mistura simétrica comprova que o ordenamento apresentado pelas águas de hidratação é resultado da direcionalidade das ligações, já que esta é a diferença fundamental entre os dois modelos. Nossos resultados estão de acordo com medidas experimentais [78] que encontram menor taxa de rotação para as águas de hidratação, o que indica maior ordem; e com resultados de dinâmica molecular [8], que encontram as águas de hidratação mais ordenadas que as águas do reservatório na linha de transição líquido-gás.

Apresentamos um estudo exploratório da água quadrada na presença de solutos polares que são doares de hidrogênios com interação de van der Waals. Resolvemos o modelo na árvore de Cayley e testamos diferentes relações entre as energias de interação, buscando separação de fases em temperaturas intermediárias. Fizemos uma estimativa que sugere que para uma região limitada de parâmetros o modelo pode apresentar diagrama de coexistência do tipo círculo fechado. Realizamos simulações de Monte Carlo do modelo e para alguns conjuntos de parâmetros este apresenta

dois picos no calor específico, cujo tamanho não se altera com o tamanho da rede, indicando que não existem duas transições, mas que podem indicar a proximidade no espaço de parâmetros da presença de círculo fechado.

Os modelos para água apresentados na literatura que utilizam variáveis de Potts para descrever os estados orientacionais das moléculas de água [35, 48] e encontram comportamento anômalo, usam valores grandes de degenerescência para o estado não ligado ($q = 100$ [35], e $q = 24$ ou $q = 12$ [48], por exemplo). No modelo geométrico podemos associar as situações em que a ligação de hidrogênio acontece e não acontece com os estados ligado e não ligado, respectivamente, sendo que o último não tem degenerescência; e encontramos anomalia na densidade e no comportamento da compressibilidade e do calor específico. Além disso, no modelo de Sastry e colaboradores [35] a relação entre volume e ligação de hidrogênio não é descrita de forma puramente estatística, ao contrário do que acontece no modelo geométrico.

Nossos estudos para a água quadrada pura mostram que o efeito da interação orientacional sobre as rotações moleculares não leva à uma transição de fases com a temperatura. Assim, associar uma densidade menor às ligações, como é feito em alguns trabalhos que representam a interação orientacional por variáveis de Potts [35] produziria anomalia na densidade (coeficiente de expansão térmica negativo), mas não uma transição líquido-líquido. No caso do modelo geométrico, em que está presente a competição por ligações sob aumento da densidade, a transição líquido-líquido está presente.

Mostramos que a água quadrada apresenta estruturação da camada de hidratação, portanto nos trabalhos futuros pensamos em usá-la como solvente no estudo de sistemas que apresentam agregação, como membranas e micelas, e no enovelamento de proteínas. Pretendemos continuar o estudo da água quadrada com soluto polar, pois achamos ser possível encontrar diagramas de círculo fechado. Para isso nos parece essencial a inclusão de buracos, que são fundamentais para que o modelo de misturas binárias de Lin e Taylor [86, 87] apresente este tipo de diagrama.

Além disso, estamos desenvolvendo um modelo que considera a desordem espacial (presente no modelo geométrico) e a direcionalidade das ligações (presente na água quadrada). Em uma rede bidimensional de coordenação 6, que permite variação de volume, introduzimos ligações direcionais entre as moléculas de água, de tal forma que o estado de mais baixa energia, em que as moléculas de água realizam todas as ligações de hidrogênio, corresponde ao maior volume. Este modelo permite a

realização de simulações, fundamental para que se vá além de uma aproximação de campo médio, no atual estágio.

Apêndice A

Aproximação de pares para a entropia das ligações de hidrogênio

Como vimos no capítulo 3, existem duas contribuições para a entropia do modelo geométrico para a água, uma ligada à distribuição espacial das moléculas, que leva à entropia de mistura (equação 3.3), e outra ligada à distribuição das ligações de hidrogênio, $\Omega_{HB}(\{n_i\})$.

No desenvolvimento que apresentamos a seguir para a função de partição do modelo, consideramos uma **aproximação de pares** para a degenerescência ligada à distribuição das ligações de hidrogênio, Ω_{HB} , em contrapartida à aproximação de partículas independentes que mostramos no capítulo 3.

Para cada par $r - s$ de moléculas existem $\Omega_{r,s}$ configurações, sendo que em $\Omega_{r,s}^+$ destas a ligação de hidrogênio entre o par é feita e em $\Omega_{r,s}^o$ esta não é feita.

Pela natureza da **aproximação de pares independentes**, o número de estados de cada par não depende de sua vizinhança e a degenerescência Ω_{HB} se fatoriza¹:

$$\Omega_{HB}(\{n_i\}) = \prod_{r,s} [\Omega_{r,s}]^{N_{rs}} = \prod_{r,s} [\Omega_{r,s}^+ + \Omega_{r,s}^o]^{N_{rs}}, \quad (\text{A.1})$$

sendo $\prod_{r,s}$ um produtório sobre os possíveis pares de moléculas: 4 – 4, 4 – 5, 5 – 5, 5 – 6 e 6 – 6, já que as moléculas 4 e 6 não podem ser vizinhas. O número de pares $r - s$ (N_{rs}) na aproximação de campo médio é dado pela equação 3.4.

¹Quando fizemos a aproximação de partículas independentes, no capítulo 3 este produtório era realizado sobre todas as partículas (equação 3.8) e não sobre os pares.

O número total de configurações de um par $r - s$, $\Omega_{r,s}$, é o produto do número de configurações das duas moléculas:

$$\Omega_{r,s} = \left[\frac{r!}{4!(r-4)!} \right] \left[\frac{s!}{4!(s-4)!} \right],$$

já que o número de configurações de cada molécula é dado por $D_r = \frac{r!}{4!(r-4)!}$, como definimos no capítulo 3.

O número de configurações em que a ligação de hidrogênio entre o par acontece, $\Omega_{r,s}^+$, é dado por:

$$\Omega_{r,s}^+ = \left[\frac{(r-1)!}{(r-4)!3!} \right] \left[\frac{(s-1)!}{(s-4)!3!} \right],$$

já que $\frac{(r-1)!}{(r-4)!3!}$ é o número de configurações para cada molécula com uma ligação fixa (a ligação com a outra molécula do par). O número de configurações do par em que a ligação não acontece, $\Omega_{r,s}^o$, é simplesmente a diferença: $\Omega_{r,s}^o = \Omega_{r,s} - \Omega_{r,s}^+$.

A função de partição no ensemble das pressões é dada por:

$$\begin{aligned} Z(T, P, N) &= \sum'_{\{n_i\}} \Omega(E, V) e^{-\beta(E+PV)} \\ &= \sum'_{\{n_i\}} \Omega_{esp} \prod_{\text{pares } r,s} (\Omega_{r,s}^+ e^{\beta\Phi_o} + \Omega_{r,s}^o)^{N_{rs}} e^{-\beta PV(\{n_i\})}, \end{aligned}$$

onde $\sum'$ representa a soma sobre os possíveis conjuntos de $\{n_i\}$, com o vínculo de que o número de moléculas seja constante (equação 3.1). Note que a energia do par $r - s$ é igual a $-\Phi_o$ (que é a energia da ligação de hidrogênio) quando a ligação é feita, e igual a 0 quando esta não ocorre.

Podemos reescrever a função de partição como:

$$\begin{aligned} Z(T, P, N) &= \sum'_{\{n_i\}} e^{-\beta \left[-\frac{\ln \Omega_{esp}}{\beta} - \sum_{r,s} \frac{N_{rs}}{\beta} \ln(\Omega_{r,s}^+ e^{\beta\Phi_o} + \Omega_{r,s}^o) + PV(\{n_i\}) \right]} \\ &= \sum'_{\{n_i\}} e^{-\frac{N\gamma(T, P; \{n_i\})}{k_B T}}, \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

sendo:

$$\gamma(T, P; \{n_i\}) = -\frac{\ln \Omega_{esp}}{N\beta} - \sum_{r,s} \frac{N_{rs}}{\beta N} \ln(\Omega_{r,s}^+ e^{\beta\Phi_o} + \Omega_{r,s}^o) + Pv(\{n_i\}),$$

com $\frac{V}{N} = v$.

Utilizando a equação 3.4 temos:

$$\frac{N_{rs}}{N} = n_{rs} = \frac{1}{2} [r n_r p_s(r) + s n_s p_r(s) (1 - \delta_{r,s})],$$

sendo $n_r = \frac{N_r}{N}$ a frequência de moléculas do tipo r e $p_s(r) = \frac{N_s}{N_{tot}(r)}$ a probabilidade de uma molécula r ter uma molécula s como vizinha, como foi definido no capítulo 3.

Além disso, no limite termodinâmico, podemos identificar:

$$\frac{\ln \Omega_{esp}}{N} = - \sum_{r=4,5,6} n_r \ln n_r = \frac{s_{mist}}{k_B},$$

sendo s_{mist} a entropia de mistura por molécula (equação 3.3).

Assim, utilizando a definição de volume dada pela equação 3.2, temos:

$$\begin{aligned} \gamma(T, P; \{n_r\}) &= -k_B T \sum_{r=4,5,6} n_r \ln n_r - k_B T \sum_{r,s} n_{r,s} \ln (\Omega_{r,s}^+ e^{\beta \Phi_o} + \Omega_{r,s}^o) \\ &\quad + P \sum_{r=4,5,6} n_r v_r \\ &= -k_B T \sum_{r=4,5,6} n_r \ln n_r - k_B T \sum_{r,s} n_{r,s} \left[\ln \Omega_{r,s} + \ln \left[1 + \frac{\Omega_{r,s}^+}{\Omega_{r,s}} (e^{\beta \Phi_o} - 1) \right] \right] \\ &\quad + P \sum_{r=4,5,6} n_r v_r, \end{aligned} \tag{A.3}$$

onde utilizamos que:

$$\begin{aligned} (\Omega_{r,s}^+ e^{\beta \Phi_o} + \Omega_{r,s}^o) &= \Omega_{r,s} + \Omega_{r,s}^+ (e^{\beta \Phi_o} - 1) \\ &= \Omega_{r,s} \left[1 + \frac{\Omega_{r,s}^+}{\Omega_{r,s}} (e^{\beta \Phi_o} - 1) \right]. \end{aligned}$$

Para obter o comportamento do modelo devemos calcular a função de partição, dada pela equação A.2, que contém uma soma em todos os valores possíveis do conjunto $\{n_i\}$ com o vínculo de que o número de partículas seja constante. Novamente, no limite termodinâmico o único conjunto $\{n_i\}$ que precisa ser considerado é o que minimiza a função $\gamma(T, P; \{n_i\})$, que chamamos $\{n_i\}_{min}$ [3]. Portanto a função de partição é dada por:

$$Z(T, P, N)_{\lim N \rightarrow \infty} \simeq e^{-\frac{N}{k_B T} \gamma(T, P; \{n_i\}_{min})},$$

e a energia livre por partícula no ensemble das pressões:

$$g(T, P) = \gamma(T, P; \{n_i\}_{min}).$$

Note que ao realizar uma aproximação de pares independentes para a entropia das ligações de hidrogênio, o termo de energia e a entropia das ligações ficam conectados na expressão da energia livre por partícula (equação A.3).

Apêndice B

Mapeamento da água quadrada em um modelo de vértices

Apresentamos a seguir um mapeamento que fizemos do modelo da água quadrada pura em um modelo de vértices.

Há quatro estados para as arestas, que sempre envolvem duas moléculas: dois em que a ligação de hidrogênio acontece (um hidrogênio na aresta, figuras B.1-(a) e B.1-(b)) e dois em que a ligação não se realiza (dois hidrogênios na aresta, figura B.1-(c) ou nenhum hidrogênio na aresta figura B.1-(d)).

Figura B.1: Mapeamento do modelo da água quadrada pura em um modelo de vértices. A distribuição dos hidrogênios leva a quatro estados para as arestas (primeira coluna). Na segunda coluna vemos a representação dos hidrogênios como setas e na terceira coluna a representação para o mapeamento. As figuras (a) e (b) são os dois estados possíveis para a situação em que a ligação é feita e as figuras (c) e (d) representam os estados em que a ligação de hidrogênio não acontece.

Nos modelos de vértices, o estado de um vértice define quais os possíveis estados para os vértices vizinhos, já que todas as ligações devem ser satisfeitas. No mapeamento que propomos isto também acontece, mas por razões diferentes: uma aresta define o hidrogênio dos dois vértices por ela unidos, independente da ligação entre eles acontecer ou não. Para que seja mantida a neutralidade da molécula de água (dois hidrogênios próximos e dois distantes de cada oxigênio), nem todos os vértices formados pelos 4 estados de arestas são permitidos (isso equivaleria a $4^4 = 256$ vértices!, pois há 4 arestas com 4 possibilidades cada). Para saber quais os vértices permitidos, enumeramos todas as configurações possíveis para um vértice quando este tem 0, 1, 2, 3 ou 4 ligações com defeito, considerando os dois tipos de defeito. Obtemos 132 vértices.

Este cálculo é similar ao desenvolvido por Glasser, que permitiu defeitos apenas nas ligações horizontais, obtendo um modelo de 22 vértices [98].

Apêndice C

Construção de Maxwell

Fazemos a seguir uma descrição do algoritmo utilizado para fazer a construção de Maxwell. O potencial químico de coexistência, m^{cx} , deve cortar a curva de $m \times \rho$ de tal forma que a área do quadrado seja igual à área sob a curva original, com *loop* [52]. Sejam as densidades nas duas fases que coexistem ρ_i^{coex} e ρ_f^{coex} , que são os pontos de menor e maior densidade com $m = m^{cx}$. Quando as áreas são iguais, teremos que a área do quadrado: $(\rho_f^{cx} - \rho_i^{cx})m_{cx}$, vai ser igual à área sob a curva:

$$\int_{\rho_i^{coex}}^{\rho_f^{coex}} m(\rho) d\rho.$$

A idéia do cálculo é determinar um intervalo inicial (definido por ρ_i , ρ_f e m_i , com $\rho_i < \rho_i^{coex}$ e $m_i < m^{coex}$), calcular as áreas e, se estas são diferentes, incrementar o intervalo e repetir o cálculo das áreas, até que estas sejam iguais.

1) Determinação do intervalo inicial

A equação $\frac{dm}{d\rho} = 0$ tem duas raízes, que são os extremos da curva $m \times \rho$ (que chamaremos ρ_1 e ρ_2) Aquela que corresponde ao maior valor de ρ é ρ_2 .

- A determinação de m_i , é feita a partir da raiz que corresponde ao maior valor de ρ , que é ρ_2 , $m_i = m(\rho_2)$.

- O ponto que define o início do intervalo, ρ_i é a raiz com menor valor de ρ da equação $m(r) - m_i = 0$.

- O ponto que define o fim do intervalo, ρ_f é a outra raiz da equação, com maior valor de ρ (no primeiro passo temos $\rho_f = \rho_2$).

2) Cálculo das áreas

A área do quadrado é dada por:

$$A_q = (\rho_f - \rho_i)m_i,$$

e a área sob a curva m é:

$$A_c = \int_{\rho_i}^{\rho_f} m(\rho) d\rho.$$

3) Comparação das áreas

- Se as áreas são iguais, $A_q = A_c$, o potencial químico de coexistência é $m^{cx} = m_i$ e as densidades nas duas fases que coexistem são: $\rho_i^{cx} = \rho_i$ e $\rho_f^{cx} = \rho_f$.
- Se as áreas são diferentes, $A_q \neq A_c$, ρ_i deve ser incrementado de δ , $\rho_i = \rho_i + \delta$.

4) Novos valores de ρ_i , ρ_f e m_i

- O novo valor de m_i é obtido a partir de $m_i = m(\rho_i)$.
- O novo valor de ρ_f será a raiz de maior valor da equação $m(r) - m_i = 0$.
- Com os novos valores de ρ_i , ρ_f e m_i voltamos ao item 2.

Apêndice D

A escolha do gerador de números aleatórios

Ao realizar as simulações para o modelo da água quadrada pura encontramos problemas com o gerador de número aleatórios. Estávamos usando o gerador de números aleatórios cujo algoritmo é sugerido por Heermann [111], com a implementação que consta na tese de doutorado de Cláudio Shida [105]. O problema parece estar no fato de que ultrapassamos o período do gerador, da ordem de 10^9 no computador que usamos.

Nas primeiras simulações realizadas, o gráfico do calor específico (figura D.1) e da energia média por partícula mostravam o pico da rede $L = 30$ entre os picos das redes $L = 10$ e $L = 20$, contrariando a expectativa de que os picos tendam a um mesmo lado com o aumento do tamanho da rede, para que seja possível determinar a temperatura de transição quando $L \rightarrow \infty$. Ao fazer simulações para redes de tamanho $L = 15$ e $L = 25$ acontecia o mesmo tipo de problema.

Na figura D.2 mostramos a energia média por partícula como função do tamanho da rede em uma temperatura muito alta ($t = 20$). O comportamento encontrado é absolutamente fora do esperado já que não há convergência nem flutuação.

A coincidência encontrada entre os cálculos exatos para redes de tamanho $L = 2, 3$ e os resultados de simulação (usando o gerador com período ultrapassado), indica que o comportamento anômalo acontece apenas para redes de tamanho grande, confirmando o fato do problema estar em termos ultrapassado o período do gerador. Para a figura D.2 o número de vezes que eram gerados números aleatórios é 2×10^9

Figura D.1: Calor específico em função da temperatura para a água quadrada pura, usando o gerador de números aleatórios com período ultrapassado. Círculos, triângulos e quadrados se referem às redes de tamanho $L = 10, 20, 30$. Símbolos cheios e vazios representam configuração inicial ordenada e desordenada.

para $L = 35$ e 7×10^9 para $L = 60$, que ultrapassa o período do gerador (da ordem de 10^9). Ao trocar o gerador sugerido por Heermann pelo gerador *ran 2* (cuja rotina está no *Numerical Recipes* [107]), que tem um período da ordem de 10^{30} , obtivemos resultados completamente diferentes para as redes de tamanho $L > 10$, fazendo com que todos os comportamentos “estranhos” do modelo desaparecessem. Não entendemos como o fato de gerar números aleatórios correlacionados pode causar uma mudança tão brusca no comportamento do modelo.

O gráfico do calor específico usando o gerador *ran 2* (apresentado na seção 7.4.2, figura 7.11) é muito diferente do obtido com o gerador com período ultrapassado (figura D.1). Na figura D.3 mostramos a energia média por partícula para $t = 20$ usando o gerador *ran 2*. O fato da figura obtida com o gerador *ran 2* mostrar flutuações é um indicativo de que os resultados estão corretos, já que em altas temperaturas, esperamos a existência de grandes flutuações, que devem diminuir com o aumento do tamanho da rede, de fato observado. É curioso que a única diferença entre as figuras D.2 e D.3 seja o gerador de números aleatórios!

No trabalho de Nadler e Krausche [88] são mostrados resultados de simulação

Figura D.2: Energia média por partícula para o modelo da água quadrada pura como função do tamanho da rede para um valor alto de temperatura ($t = 20$), usando o gerador de números aleatórios com período ultrapassado.

para diferentes geradores de números aleatórios.

Figura D.3: Energia média por partícula como função do tamanho da rede para o modelo da água quadrada pura ($t = 20$) usando o gerador de números aleatórios *ran 2*. Não tivemos preocupação em obter a convergência para diferentes configurações iniciais. As barras de erro estão indicadas.

Apêndice E

Artigos publicados

Reproduzimos a seguir os artigos que publicamos durante o trabalho de doutorado: *A geometrical model for cold water and liquid-liquid transitions*, sobre o modelo geométrico, e *Square water as a solvent: Monte Carlo simulations*, sobre a água quadrada.

A geometric model for cold water and liquid–liquid transitions

Nara Guisoni^{a)} and Vera Bohomoletz Henriques^{b)}

Instituto de Física, Universidade de São Paulo, C.P. 66318, cep 05315-970, São Paulo, SP, Brazil

(Received 9 February 2001; accepted 27 June 2001)

Water is an associated liquid in which the main intermolecular interaction is the hydrogen bond (HB) which is limited to four per atom, independently of the number of neighbors. We have considered a hydrogen bond net superposed on Bernal's geometric model for liquids, which allows for different local environments for the liquid particles. In this study, a mean-field treatment of the two-dimensional version of the model is discussed. Under pressure the model exhibits three phases of different densities and a coexistence line ending in a critical point between low and high density phases. Entropy of the HB network plays an essential role in defining the slope of the coexistence line. The model behavior might be of interest in describing supercooled water and liquid–liquid transitions of other substances. © 2001 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1395565]

I. INTRODUCTION

Liquid polymorphism has been proposed for different systems, both from experimental evidence, as well as from theoretical arguments.^{1–10} The relevant systems must have open molecular coordination environments at low pressures, and may either be liquids associated through a hydrogen-bond net, water being the main example,² or substances for which the different possibilities for hybridized electronic orbitals imply structures of different densities, as in the case of carbon.^{3–6}

The anomalous behavior of water has intrigued physicists and chemists for a long time.^{11–14} It is presently accepted that the special properties are related to hydrogen bonds. Because the energy involved in a hydrogen bond is an order of magnitude larger than the typical van der Waals energy,^{12,15} the fusion and boiling temperatures of water are much higher than those of homologous substances.¹⁴ In fact, liquid water exhibits an extense random network of hydrogen bonds which continuously reformulates, but presents local tetrahedral symmetry, responsible for the large volume at low temperatures.^{14,16}

In the last years, interest in supercooled water arose^{2,17–19} as a means to explore the behavior of isothermal compressibility and specific heat which, differently from most substances, rise as one lowers temperature towards the fusion point and beyond.^{12,20} Search for an explanation of these two properties led to three different hypotheses: a re-tracing liquid–gas spinodal,²⁰ a second critical point in the supercooled region,^{2,17,21} and a “singularity-free” scenario,^{22–24} in opposition to the first two. Sastry and co-workers²² have shown that a singularity is not the only explanation for the compressibility or specific heat low temperature behavior, but molecular dynamics simulations of ST2 water²⁵ indicate that a divergence of compressibility could occur around 2000 atm, 230 K. Among the several simplified models presented in the literature, some do,^{26–28}

others do not^{22–24} present the second critical point, in some cases depending on model parameters used. From the experimental point of view, the question is very difficult to settle, because in the supercooled region one encounters a nucleation line (−38 °C, at 1 atm) beyond which the system spontaneously crystallizes.²

The second critical point of water would be the end of a coexistence line between two metastable liquids with different densities (HDL and LDL for high and low density liquid).² These two liquids would be related to two amorphous solids which exhibit coexistence and are found experimentally beyond the nucleation line.²⁹ The existence of the amorphous phases lends support to the idea of a liquid–liquid transition.

The idea of liquid polymorphism has been applied not only to water, but also to certain molecular liquids, such as I, Se, and S, in order to explain an abrupt increase in conductivity, which would be related to a first order phase transition in the supercooled region.¹ Experimental evidence of a transition between two distinct thermodynamically stable liquid phases in carbon was found³ some years after a suggestion of its existence appeared in the literature.⁴ This transition has also been reported from molecular dynamics simulations⁵ and a scaling formalism.⁶ Experimental results also report a liquid–liquid transition in phosphorus in the stable phase.⁷

A few decades ago Bernal proposed a model for liquids which consisted of a close-packed assembly of different regular or quasiregular polyhedra.³⁰ The typical liquid configuration was expected to be statistically homogeneous and to possess no long-range order, due to the presence of different kinds of polyhedra. Molecules would be located only at the vertices and the edges would represent an average nearest neighbor intermolecular distance. The absence of holes, one of the model hypotheses, reduces the number of allowed polyhedra. Collins studied a mean-field solution for a version of Bernal's model in two dimensions,³¹ in which case the polygons to be considered are squares and triangles. Collins demonstrated that the model could exhibit a phase transition, at fixed volume, for a specially designed set of interaction constants with no physical motivation. The author was look-

^{a)}Electronic mail: nara@fge.if.usp.br

^{b)}Electronic mail: vhenriques@if.usp.br

FIG. 1. (a) Three possibilities for the local molecular environment: 4-, 5-, and 6-molecules (black dots). (b) The existence of a HB between a 4- and 5-molecule depends on the distribution of the 4 molecular bonds (full line) over the respective "neighboring" lines (dashed lines). In the left figure no HB occurs between the two central molecules because the 5-molecule has engaged its four bonds with the other 4 neighbors.

ing for a melting transition, but recognized that the phase change was more analogous to a change of association number from one liquid to another. Interestingly, a recent study³² of a dense system of repulsive Lennard-Jones particles showed that the spatial configurations can be interpreted in terms of random square-triangle tilings, as in Bernal's proposal. A transition between two densities was also found.

We have considered the spatial distribution of particles proposed by Collins and introduced interactions between the molecules which would mimic the HB network. Thus the distribution of energies is a result of the disponibilities of molecules to engage in HBs and favors low-density arrangements at low temperatures and pressures. Also, besides the translational entropy for simple liquids, an entropy term related to the distribution of HBs must be considered. The model does not allow for vacancies, so a gaseous phase is disregarded. A mean-field treatment of the system behavior as a function of pressure and temperature is undertaken. We have also considered a variant of the model, which could describe nonassociated liquids with preference for low density at low pressures (that would be the case of carbon). In the latter case, the HB entropy contribution is absent.

Polymorphism and a critical point are found for both models. However, the slope of the coexistence lines depends on competing entropy contributions. The model for water and the corresponding phase diagram is presented in Sec. II. Liquid-liquid transitions and the phase diagram for nonassociated liquids are discussed in Sec. III. Discussion and summary are presented in Sec. IV.

II. THE MODEL FOR WATER

A. The geometric description

In two dimensions, the Bernal liquid consists of a system of adjacent and randomly distributed squares and triangles of equal sides. The particles are localized at the vertices and there are three possibilities for the number of nearest neighbors r , as shown in Fig. 1(a). A 4- and 6-molecule can never

be nearest neighbors by a geometric constraint. We call n_r the number fraction of molecules with coordination r (r -molecule) and v_r the corresponding specific volume,

$$\begin{aligned} v_4 &= b^2, \\ v_5 &= b^2(2 + \sqrt{3})/4, \\ v_6 &= b^2\sqrt{3}/2, \end{aligned} \quad (1)$$

for fixed intermolecular length b .

Writing $v = V/N$ for the volume per molecule, number and volume conservation are written as

$$\sum_{r=4,5,6} n_r = 1, \quad (2)$$

$$\sum_{r=4,5,6} n_r v_r = v. \quad (3)$$

Interactions must still be specified. In simple liquids, van der Waals interactions depend mainly on interatomic spacings. Hydrogen bonding depends on the availability of neighbors to accept or donate hydrogens, thus in liquid water loss of translational order and increased density results in the frustration of some of the HBs for molecules with over four nearest neighbors.¹⁴ In order to represent this property we introduce, alongside with the distribution of triangles and squares, a distribution of bonds. We have considered 4 as the maximum number of bonds per molecule,³³ thus the HB between a 4-5 pair, for instance, may be absent, depending on the distribution of bonds among the neighbors of the 5-molecule [see Fig. 1(b)]. Note that the energy of the pair depends on the distribution of HBs amongst their neighbors. Because the hydrogen bond is an order of magnitude larger than the van der Waals interaction,¹² in this study we have considered only the HB interaction. The directionality of the hydrogen bond was also ignored.

B. A mean-field approach for the HB network

Our approximation for the distribution of HBs is the following: The four possible bonds of an r -molecule are distributed randomly over the r possible lines and the average energy of an r - s pair is calculated as resulting from the two independent distributions (for example, for 5-molecules there are five possible distributions of four bonds on five lines, so the probability of a HB for a 5-5 pair is $\frac{16}{25}$). In this manner, if the HB energy is $-\epsilon$, then the average r - s energy per bond is given by $\Phi_{rs} = -(4^2/rs)\epsilon$ which makes Φ_{44} (the energy of a pair of 4-coordinated particles) the minimum energy. Under this assumption, the energy of the model may be written as $E = \sum_{rs} N_{rs} \Phi_{rs}$ where N_{rs} is the number of rs pairs.

Standard mean-field conditions may then be implemented by assuming $N_{rs} = rN_r p_s(r) + sN_s p_r(s)$, where $N_r = n_r N$ is the total number of r -molecules and $p_s(r)$ is the probability that an r -molecule has an s -molecule as a neighbor. Notice that the geometric restriction must be taken into account, so assuming random distribution of molecules we have

$$p_s(r) = \frac{N_s}{N_{\text{tot}}(r)}, \quad (4)$$

where $N_{\text{tot}}(r)$ is the maximum number of neighbors for an r -molecule [$N_{\text{tot}}(4)=N_4+N_5$, $N_{\text{tot}}(5)=N_4+N_5+N_6$, and $N_{\text{tot}}(6)=N_5+N_6$].

The average energy per molecule is then

$$e(\{n_i\}) = \frac{1}{2} \sum_r r n_r \sum_s p_s(r) \Phi_{rs}, \quad (5)$$

where $\frac{1}{2}$ stands for double counting.

C. Entropy and Gibbs free-energy

The partition function of the system in the Gibbs (constant pressure) ensemble is written as

$$Z(T, P) = \sum_{\{n_i\}} \Omega(\{n_i\}) e^{-([E + PV]/kT)}, \quad (6)$$

where $\sum'$ represents the summation over n_i constrained by particle number conservation [Eq. (2)], and Ω is the number of states with volume $V(\{n_i\}) = Nv(\{n_i\})$ and energy $E(\{n_i\}) = Ne(\{n_i\})$ [Eqs. (3) and (5)]. Two factors contribute to entropy, one related with the spatial distribution of particles, $\Omega_{\text{part}}(\{n_i\}) = N!/N_4!N_5!N_6!$, and the other related with the distribution of HBs, $\Omega_{\text{HB}}(\{n_i\})$. The degeneracy of HBs is taken into account in the simplest way, by considering independent molecules,

$$\Omega_{\text{HB}} = \prod_r D_r^{n_r}, \quad (7)$$

where $D_r = r!/[4!(r-4)!]$ is the number of possible arrangements of four HBs over the vertices of an r -molecule. Thus Z [Eq. (6)] is rewritten as

$$Z(T, P) = \sum_{\{n_i\}} e^{-[N\gamma(\{n_i\})/kT]}, \quad (8)$$

where $N\gamma = E - TS + PV$ and $S = k \ln \Omega_{\text{tot}}$ ($\Omega_{\text{tot}} = \Omega_{\text{part}} \Omega_{\text{HB}}$). In the thermodynamic limit the Gibbs free energy per molecule is determined by the equation, $g(T, P) = \gamma(T, P; \{n_i\}_{\min})$, where $\{n_i\}_{\min}$ is the set that minimizes γ . In order to find it we minimized γ with the constraint of Eq. (2), obtaining two transcendental equations, which are solved numerically. Henceforth the temperature and pressure will be written in reduced units t and p ($K_B T/\epsilon$ and $P b^2/\epsilon$, respectively).

D. The phase-diagram

We find the equilibrium values of n_i as a function of temperature and pressure using a combination of numerical methods. A rough determination of the free energy minima in an extensive search was followed by the Newton method, for more precision.

The phase diagram of the model for liquid water on the pressure-temperature plane is shown in Fig. 2. At lower temperatures, the model presents two coexistence lines between three phases with different densities, with a triple point at an intermediate temperature. At higher temperatures, the coex-

FIG. 2. Coexistence lines and pressure-temperature phase diagram in reduced variables. Three phases of low, intermediate, and high density are identified (LD, ID, and HD). The LD phase has $n_4 > n_6 > n_5$ for low temperatures, $n_6 > n_4 > n_5$ for $t > 0.06$, and $n_6 > n_5 > n_4$ above $t = 0.09$. ID and HD have, respectively, $n_6 > n_4 > n_5$ and $n_6 > n_5 > n_4$, independently of temperature. The triple and the critical points are indicated. The inset shows the region of interest for supercooled water.

istence between a high density (HD) and a low density (LD) phase ends at a critical point. The critical temperature is obtained both from the study of the free-energy surface as well from the evolution of the order parameter defined as $\lambda = \rho_{\text{HD}} - \rho_{\text{LD}}$, where $\rho_{\text{HD,LD}}$ are the corresponding densities.

The triple and critical points (in reduced units) are given, respectively by $t_{\text{tp}} = 0.0799$, $p_{\text{tp}} = 4.0780$, $t_c = 0.0965$, and $p_c = 3.9241$. Curiously, if one assumes 20 kJ/mol (Ref. 11) for the HB energy (ϵ), a critical temperature of 232 K is obtained (against 230 K obtained from MD simulations²⁵). As for the critical pressure, dimensionality would enter the calculation, rendering it meaningless.

Figure 3(a) illustrates discontinuity of volume on the coexistence lines. The low density phase has more four-coordinated molecules at low temperatures, but on the coexistence line between LD and HD six-coordinated particles predominate in both phases, as can be seen in Fig. 3(b). The three phases differ basically in density. Pressure can produce different local environments in stable liquid water, as seen in experiment and in theory.³⁴ Those local structures may be related to the rich solid polymorphism, typical of water, which, in turn, may also imply that a richer metastable liquid polymorphism is not excluded.

The negative sign of the slope between the HD and LD phases in Fig. 2 indicates, in accordance with Le Chatelier's principle, that entropy increases while volume decreases, on transition into the high temperature phase (HD), as can be seen in Figs. 3(a) and 3(c). The higher density phase has higher entropy than the LD phase. Although it is true that the completely ordered 6-phase has higher entropy than the completely ordered 4-phase, because of the entropy of bonds [see

J. Chem. Phys., Vol. 115, No. 11, 15 September 2001

A geometric model for cold water 5241

FIG. 3. (a) Volume vs temperature on the coexistence lines. Coexistence regions are indicated by gray lines. LD, ID, and HD as in Fig. 2. (b) n_4 (full lines), n_5 (dashed lines), and n_6 (long dashed lines) vs temperature for the LD (circles) and HD (squares) phases on the coexistence line above the triple point. For the region of temperatures shown six-coordinated particles predominate in both phases. (c) Entropy of the HD (squares) and LD (circles) phases vs temperature on the coexistence line.

Eq. (7)], at finite temperatures competition with translational entropy may invert the balance in some regions of the phase diagram, as can be seen in Fig. 2 at very small temperatures. But the overall picture is that the higher density phases also have a higher entropy.

Compressibility and specific heat for the model can be obtained numerically. These quantities present maxima whose magnitude increase with decreasing temperature, as expected on approach of the critical point. The lines of specific heat and compressibility maxima are shown in Fig. 4. The distance between the two lines grows as pressure is lowered. The specific heat maxima are localized at lower temperatures with respect to the compressibility ones, a feature also found for the model discussed by Sastry and co-workers, which presents no liquid-liquid transition.²²

III. LIQUID-LIQUID TRANSITIONS

In case one does not consider the HB net entropy [Eq. (7)], a different phase diagram is obtained. As seen in Fig. 5, the intermediate density phase disappears and an inversion occurs with respect to entropy: the higher entropy phase, in this case, is the low density one, as can be guessed from the slope of the coexistence curve. These features might be related to other liquid-liquid transitions such as that of carbon.

The different structures of solid carbon, diamond, and graphite, are a result of hybridization of the carbon atoms. The diamond structure, stable at higher pressures, is associated with sp^3 tetrahedral hybridization, while graphite is constituted of planes of sp^2 hybrids. Graphite is less dense, but of higher entropy. Experimental and theoretical results^{3,5,6} point to the possibility of a liquid-liquid phase

FIG. 4. Lines of specific heat (squares) and compressibility (circles) maxima and coexistence line (triangles) near the critical point.

transition, between a high density liquid phase (dominated by sp^3 hybridized atoms) and a low density liquid phase (dominated by sp hybridized atoms in the case of MD simulations⁵ and by sp^2 hybridized atoms in a scaling formalism model⁶). As in the solid state,³⁵ the slope of the liquid-liquid coexistence line in the pressure versus temperature diagram is positive^{5,6} and, according to Le Chat-

FIG. 5. Coexistence line on the pressure-temperature phase diagram in the absence of the HB net entropy. The high density phase (HD) has $n_4 > n_6$ and the low density phase (LD) presents $n_4 > n_6$ for low temperatures and $n_6 > n_4$ for $t > 0.06$. The critical point is given by $t_c = 0.0619$ and $p_c = 5.2843$. The inset shows re-entrant behavior at very low temperature.

elier's principle, the lower density phase must present the largest entropy. In the absence of the HB net entropy, the model we propose could be thought of as a mean-field treatment of Brenner's potential, used to describe carbon, and for which bond energies depend on the local environment in such a way as to produce the correct geometries and energies of the known carbon structures.^{5,36} It is not clear whether it would be necessary to consider additional entropy terms, because of the mean-field treatment. As a curiosity, in our model, from $t_c = 0.062$ (Fig. 5), if we consider the carbon bond energy of the order of 600 kJ/mol,³⁷ we obtain $T_c \approx 5000$ K (against 9000 K from MD simulations⁵).

The two cases studied lead to a simple description of potential candidates for liquid polymorphism. We discuss this in terms of analysis of minimization of the Gibbs free-energy. At small temperatures, at which energy wins out against entropy, pressure may produce a transition between a high and a low density if the low energy phase is the less dense ($\Delta G \approx \Delta U - P|\Delta V| < 0$ at some pressure, where ΔX is defined as $X_{HD} - X_{LD}$).

Thus liquid-liquid transitions may arise if low lying energy states are low density states (as is the case of water or carbon) and for any model with energy monotonically increasing with density. Of course, in order for the system to present also a gaseous phase, mean field or van der Waals energy should increase towards very low densities, and thus present an extremum, as pointed out by Tejero and Baus¹⁰ and also implied in Poole and collaborators' proposal.²⁸ However, we understand the van der Waals attractive potential would have to present a minimum (as can be inferred from Ref. 28); as density increases from the gas region, the potential decreases, as in usual van der Waals theory, but a minimum is present at some intermediate density, above which the potential slightly increases, destabilizing a very dense liquid phase, as in this model.³⁸ Once the condition for the liquid-liquid transition is fulfilled, two possibilities arise for the slope of the coexistence line, and these, according to Le Chatelier's principle, will depend entirely on entropy; if the high density phase is the higher entropy phase, as in water, we encounter a negative slope, whereas if it is a smaller entropy phase, as in carbon, we encounter a positive slope.

IV. DISCUSSION AND SUMMARY

In liquid water there are two sources of disorder, not really independent: positional disorder of the molecules and disorder of hydrogen bonds. In the case of the latter, molecules may lose HBs either (i) because there are no nearby molecules free to engage in HB [as in the case of a disfavoured increased local coordination, see Fig. 1(b)] or (ii) because of rotations which remove the necessary alignment between neighboring molecules. In some of the models proposed in the literature only the second feature has been considered,^{39,40} in terms of ice-like models, while in others^{22,23,26} molecular rotations leading to weak bonds are described through Potts variables on cubic lattices, and smaller volume attributed to the disordered bonds in order to account for the first feature (increased nonalignment in dense

environments). Interestingly, both kinds of models (except Ref. 26) present only a liquid-gas transition and no low-temperature transition, in support of the "singularity-free" scenario. A low-temperature transition in the ice model would imply a discontinuity in the number of HBs at the transition, a requirement which would also have to be met in the Potts models (except Ref. 26), for which volume is measured directly in terms of bonds.

In the case of the model discussed in this paper, only the first feature, the distortion of the HB net, leading to rupture of HBs, not due to nonalignment, but to limitation in the maximum number of bonds per molecule, is taken into account. In this case, liquid-liquid transitions are present, independently of model parameters, but for specified geometric constraints for the local structure.

In relation to the dispute on the existence of two supercooled waters, the answer could depend on which of the two mechanisms above, restricted bonding due to varying local coordination, or weak bonding due to thermally induced nonalignment, is most relevant.

Our study of the Bernal model for liquids on the pressure-temperature plane has shown the possibility of liquid-liquid coexistence if energy favors low density configurations. Liquid polymorphism both above and below the fusion line have been suggested in the literature for associating, as well as for nonassociating liquids. Our results point to the role of bond network entropy. The latter becomes patent if one compares Figs. 2 and 5. The inclination of the coexistence lines present opposite signs in the critical point region, for the two systems.

The compressibility and specific heat maxima beyond the critical temperature could relate to the so-called anomalous properties of water. However, as for other models discussed in the literature, it is senseless to discuss whether the polymorphisms belongs to supercooled or stable liquid phase, since it is unable to describe the solid phase. Also, the model does not allow for "holes" and is therefore incapable of describing the liquid-gas transition, but this is not really a shortcoming, because interest lies really in the dense phases.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank S. R. Salinas and M. J. Oliveira for introducing them to supercooled water. One of the authors (N.G.) acknowledges financial support from Fapesp.

¹P. H. Poole, T. Grande, C. A. Angell, and P. F. McMillan, *Science* **275**, 322 (1997).

²O. Mishima and H. E. Stanley, *Nature (London)* **396**, 329 (1998); P. G. Debenedetti, *ibid.* **392**, 127 (1998); O. Mishima and H. E. Stanley, *ibid.* **392**, 164 (1998).

³M. Togaya, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2474 (1997).

⁴O. A. Ferraz and N. H. March, *Phys. Chem. Liq.* **8**, 289 (1979).

⁵J. N. Glosli and F. H. Ree, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4659 (1999).

⁶M. Thiel and F. H. Ree, *Phys. Rev. B* **48**, 3591 (1993).

⁷Y. Katayama, T. Mizutani, W. Utsumi, O. Shimomura, M. Yamakata, and K. Funakoshi, *Nature (London)* **403**, 170 (2000).

⁸S. Aasland and P. F. McMillan, *Nature (London)* **369**, 633 (1994).

⁹H. Tanaka, *Phys. Rev. E* **62**, 6968 (2000).

¹⁰C. F. Tejero and M. Baus, *Phys. Rev. E* **57**, 4821 (1998).

¹¹F. Franks, *Water: A Comprehensive Treatise* (Plenum, New York, 1972), Vol. 1.

J. Chem. Phys., Vol. 115, No. 11, 15 September 2001

A geometric model for cold water 5243

- ¹²D. Eisenberg and W. Kauzmann, *The Structure and Properties of Water* (Oxford University Press, Oxford, 1969).
- ¹³M. V. Volkenshtein, *Biophysics* (Mir, Moscow, 1981).
- ¹⁴F. H. Stillinger, *Science* **209**, 451 (1980).
- ¹⁵P. A. Egelstaff, *An Introduction to the Liquid State* (Clarendon, Oxford, 1999).
- ¹⁶J. Teixeira, *J. Phys. IV* **3**, 163 (1993).
- ¹⁷H. E. Stanley, L. Cruz, S. T. Harrington, P. H. Poole, S. Sastry, F. Sciortino, F. W. Starr, and R. Zhang, *Physica A* **236**, 19 (1997).
- ¹⁸M.-C. Bellissent-Funel, *Europhys. Lett.* **42**, 161 (1998).
- ¹⁹M.-C. Bellissent-Funel and L. Bosio, *J. Chem. Phys.* **102**, 3727 (1995).
- ²⁰C. A. Angell, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **34**, 593 (1983); R. J. Speedy and C. A. Angell, *J. Chem. Phys.* **65**, 851 (1976); R. J. Speedy, *J. Phys. Chem.* **86**, 982 (1982); **88**, 3002 (1982).
- ²¹P. H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann, and H. E. Stanley, *Nature (London)* **360**, 324 (1992).
- ²²S. Sastry, P. G. Debenedetti, F. Sciortino, and H. E. Stanley, *Phys. Rev. E* **53**, 6144 (1996).
- ²³S. Sastry, F. Sciortino, and H. E. Stanley, *J. Chem. Phys.* **98**, 9863 (1993); L. P. N. Rebelo, P. G. Debenedetti, and S. Sastry, *ibid.* **109**, 626 (1998); E. La Nave, S. Sastry, F. Sciortino, and P. Tartaglia, *Phys. Rev. E* **59**, 6348 (1999); G. Franzese, M. Yamada, and H. E. Stanley, in *Statistical Physics*, edited by M. Tokuyama and H. E. Stanley (AIP, Melville, NY, 2000), p. 281.
- ²⁴H. E. Stanley and J. Teixeira, *J. Chem. Phys.* **73**, 3404 (1980); H. E. Stanley, *J. Phys. A* **12**, L329 (1979); R. L. Blumberg and H. E. Stanley, *J. Chem. Phys.* **80**, 5230 (1984).
- ²⁵F. Sciortino, P. H. Poole, U. Essmann, and H. E. Stanley, *Phys. Rev. E* **55**, 727 (1997).
- ²⁶C. J. Roberts and P. G. Debenedetti, *J. Chem. Phys.* **105**, 658 (1996).
- ²⁷E. G. Ponyatovskii, V. V. Sinand, and T. A. Pozdnyakova, *JETP Lett.* **60**, 360 (1994).
- ²⁸P. H. Poole, F. Sciortino, T. Grande, H. E. Stanley, and C. A. Angell, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1632 (1994).
- ²⁹O. Mishima, L. D. Calvert, and E. Whalley, *Nature (London)* **310**, 393 (1984); **314**, 76 (1985); O. Mishima, *J. Chem. Phys.* **100**, 5910 (1994).
- ³⁰J. D. Bernal, *Nature (London)* **183**, 141 (1959); **185**, 68 (1960).
- ³¹R. Collins, *Proc. Phys. Soc.* **83**, 553 (1964).
- ³²M. A. Glaser and N. A. Clark, *Phys. Rev. A* **41**, 4585 (1990); M. Widom, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2094 (1993); see also H. Kawamura, *Prog. Theor. Phys.* **70**, 352 (1983).
- ³³This choice is dictated by the fact that coordination four defines the loosest packed lattice and not by the real water property, relevant in three dimensions.
- ³⁴M. Canpolat, F. W. Starr, A. Scala, M. Reza Sadr-Lahijany, O. Mishima, S. Havlin, and H. E. Stanley, *Chem. Phys. Lett.* **294**, 9 (1998).
- ³⁵F. P. Bundy, H. P. Bovenkerk, H. M. Strong, and R. H. Wentorf, Jr., *J. Chem. Phys.* **35**, 383 (1961); F. P. Bundy, *ibid.* **38**, 631 (1963).
- ³⁶D. W. Brenner, *Phys. Rev. B* **42**, 9458 (1990).
- ³⁷R. Chang, *Physical Chemistry with Application to Biological Systems* (Macmillan, New York, 1981).
- ³⁸Interesting related work on liquid-liquid transitions was published shortly after the submission of this paper: G. Franzese, G. Malescio, A. Skibinsky, S. V. Buldyrev, and H. E. Stanley, *Nature (London)* **409**, 692 (2001).
- ³⁹W. Nadler and T. Krausche, *Phys. Rev. A* **44**, R7888 (1991); T. Krausche and W. Nadler, *Z. Phys. B: Condens. Matter* **86**, 433 (1992).
- ⁴⁰N. Guisoni and V. B. Henriques, *Braz. J. Phys.* **30**, 736 (2000), with free electronic access in www.sbf.if.usp.br/bjpp/

Square Water as a Solvent: Monte Carlo Simulations

Nara Guisoni* and Vera Bohomoletz Henriques†

*Instituto de Física, Universidade de São Paulo,
C.P. 66318, cep 05315-970, São Paulo, SP, Brazil*

Received on 15 October, 2000

Square water takes into account the directionality of hydrogen bonds. The model is reviewed and its properties as a solvent for apolar particles are studied through Monte Carlo simulations. Specific heat measurements are used to identify phase separation. Data for comparison with the lattice gas on the square lattice are presented and the relation to non-associating solvents is discussed. Data for the frequency of hydrogen bonds as a function of temperature indicate a slower rate of bond breaking for the hydration shell as compared to bulk water particles.

I Introduction

Apolar molecules are poorly soluble in water [1, 2]. It has been known for a long time that this is due, in many cases, not to enthalpic, but to entropic effects: the dissolution in water of such molecules results in a decrease both in enthalpy (which would lead to large solubility) and in entropy, despite the disruption of the net of hydrogen bonds characteristic of water. This effect has been qualitatively explained quite some time ago [1] in terms of an effect known as hydrophobic hydration: a tendency of the water molecules to "strengthen" their structure around the apolar molecules. Hydrophobic interaction, leading to a tendency toward aggregation of a nonpolar solute, would also result. NMR and other experimental evidence [3, 4] is in favour of the hydration hypothesis. Molecular dynamics simulations of model water solutions with atomic detail have probed these ideas, but evidence is often contradictory [5] and still not quite conclusive as to which microscopic properties are responsible for the lower entropy [6-9]. The simulation of molecular models with atomic detail is restricted, by current computer facilities, to short times. Simplified models are therefore an alternative tool. In a recently proposed very simple lattice model, Barkema and Widom[10] impose ordering on dissolution and analyse the effective solute interaction. In this paper we follow the more usual approach: we adopt a lattice model for the solvent and look for signs of induced structure around apolar solutes.

The hydrogen bond network[11] is thought to be

responsible for other special properties of pure water such as a maximum in the density curve as a function of temperature. Above the melting temperature the tetrahedrally coordinated open ice structure is distorted, retaining most of the HB network but accommodating some broken bonds and increasing slightly the number of nearest neighbours, and thus the density [12]. At higher temperatures, usual expansion takes place, under increasing disruption of the net [12]. Consideration of water with atomic detail has led to the development of a number of different models [13, 14], all of which present some sort of discrepancy in relation to experimental thermodynamic or structural properties of liquid water. On the other hand, numerous simplified statistical models [15] have been proposed in the search for the main features which may explain the behaviour exhibited by this special liquid. Square water is one of these models, whose properties were studied by Nadler and Krausche[16]. Due probably to its simple thermodynamic behaviour, in which no phase transition is present, it is scarcely mentioned in the literature as a model for water¹.

Square ice incorporates the hydrogen bond net but does not allow for distortions or density fluctuations. Thus the model is incapable of presenting anything like a liquid-ice transition. However, it could represent the net and its fluctuations at temperatures characteristic of liquid water. Rotations which lead to disruption of a bond are considered in an extreme (discrete) form. We have undertaken to study the effect of such an associated model solvent [18] on apolar solutes, both in

*Electronic address: nara@fge.if.usp.br

†Electronic address: vhenriques@if.usp.br

¹Precisely the same model has been used recently to describe "spin-ice" behaviour of frustrated ferromagnets[17], but the resemblance to Nadler's square water has not been noticed.

comparison to nonpolar solvents, as well as in terms of the possible hydration effect.

The pure and mixture models are defined in the following section. Although presented previously by Nadler and Krausche, square water is explained for clarity, and its connection with ferroelectric vertex models is discussed. Simulations and results are presented in Section III and a summary presented in the final section.

II The models and simulations

Square water consists of a square lattice whose points are occupied by oxygens and whose lines² are occupied by hydrogens. There are six different states per water particle, related to the possible distributions of two molecular hydrogens on four lattice lines (Fig. 1a). A hydrogen bond is present when the hydrogen atom of one molecule (donor) points to the oxygen of a neighbouring one (acceptor), and is absent when the molecules are both donors or both acceptors. Typical situations are illustrated in Fig. 1b. In the presence of a hydrogen bond (HB) an energy $-\epsilon$ is attributed to the lattice line, otherwise the energy is zero. Because the bond between a pair of neighbouring molecules depends on the relative position of the hydrogen atoms, the model mimics the directional nature of HBs [11], despite the fact that it is a lattice model. Hydrogen bonding is the only interaction considered, since van der Waals interactions which should also be present are an order of magnitude smaller than HBs [12,18].

The model for water is a generalization of square ice [19, 20] (see Fig. 1c), through the inclusion of thermal fluctuations which produce rotations of the molecules. It must not be confused with ice rule ferroelectric or vertex models [21], for which the energy of neighbouring pairs is either zero or infinite (no broken bonds), and different energies are attributed to the particle states. In the present model particles are allowed six states, but the bond graph representation [21] of the vertices is no longer adequate. As in generalized ferroelectric models, the ice condition is broken, but in a completely different way: each oxygen atom is always accompanied by two hydrogens near it (representing a neutral molecule), but it is possible to have two, none or one hydrogen atom on each lattice line. A HB is present only in the last case. Therefore, unlike in vertex models, the energy depends on the neighbourhood.³

²In order to maintain a clear distinction between lattice bonds and hydrogen bonds we have chosen to call the former lattice lines.

³The model could be written in terms of generalized Potts variables with directional rules for the interactions.

⁴This result could be interpreted qualitatively due to the high entropy of the ground state (the entropy of the ice model is approximately $1.5k_B$ [19] per particle, and therefore the competition between a state with low energy and another one with high entropy is reduced.)

Figure 1. a) The six states for the water particle. Oxygens are on lattice sites. b) An HB is present if there is one hydrogen atom on the lattice line. The first pair contributes with HB energy $-\epsilon$. Rotation of the left molecule "breaks" the bond, as in the second pair. c) Vertex representation of water molecule.

The hydrophobic properties of a square water solvent are tested on a model for aqueous solution of apolar molecules. Single-site nonpolar particles are introduced on the lattice and, for simplicity, are considered inert (interactions with water or amongst themselves are disregarded). Thus HBs are allowed to "break" due either to the presence of nonpolar particles or, as in the pure water model, as a result of thermal fluctuations.

The properties of the two models were studied through Monte Carlo simulations in the canonical ensemble. Two types of movement are needed in order to go through the phase space of the system. For the pure system, a new state is obtained using a local movement of the HB network: a water molecule is randomly chosen and a new state selected. In the mixture system, with the concentration of nonpolar particles fixed, an additional movement is introduced which consists of a random distance exchange [22] between water and nonpolar particles (a global movement). In the latter case, the particles are randomly chosen and their spatial positions exchanged. The state of the water molecule in its new position is chosen randomly. In both cases the Metropolis probability is used [23]. Random numbers are generated from ran2 [24].

III Results and discussion

As shown previously by Nadler and Krausche [16] from simulations, square water does not present a phase transition. In Fig. 2 we present similar results for several lattice sizes, as well as exact calculations for small lattices: there are no significant differences in the specific heats of lattice sizes greater than $L=10$.⁴

738

Brazilian Journal of Physics, vol. 30, no. 4, December, 2000

Figure 2. Specific heat for pure square water. Circles, triangles, squares and diamonds correspond to $L = 4, 10, 15, 30$ Monte Carlo results, respectively. Grey and black symbols represent ordered and disordered initial conditions. Continuous and dashed lines are exact results for $L = 2, 3$. Smooth behaviour as a function of system size indicates absence of phase transition.

The model solution was studied for concentration 20%. The system exhibits phase separation below a reduced transition temperature $t \equiv k_B T / \epsilon \approx 0.4$ which is indicated by the peak in the specific heat shown in Fig. 3. Lattice gas data at 20% obtained from a random exchange algorithm [25] are shown for comparison, as well as the exact result [26] for the homogeneous phase.

Figure 3. Specific heat (full symbols) for the solution of apolar particles at 20% concentration. Gray and black symbols represent ordered and disordered initial conditions. Lattice gas specific heat is shown for comparison (empty symbols for MC results and line for exact result). Circles, triangles and squares respectively for $L = 10, 30, 60$. Peaks indicate phase separation at low temperature.

The square water and lattice gas mixtures may be compared respectively to associated[18], and van der Waals liquids acting as solvents. Associated liquids present a higher boiling temperature and lower solubility than corresponding van der Waals liquids. The

difference between these two model solvents is the directionality of the HB interaction. Comparison of the specific heat peaks shows that phase separation occurs for a larger reduced transition temperature in the case of the lattice gas. In order to understand this result we must look at the absolute transition temperature. van der Waals bond energies $\epsilon(vdW)$ are usually an order of magnitude lower than HB energies $\epsilon(HB)$ [18]. Thus

$$\frac{T_w}{T_{vdw}} \approx 0.7 \frac{\epsilon_{HB}}{\epsilon_{vdw}} \approx 7. \quad (1)$$

The absolute transition temperature of the aqueous solution model (T_w) is an order of magnitude greater than that of the van der Waals solution (T_{vdw}), indicating lower solubility in the first case.

As to solubility properties of the model, it can be argued that it increases with temperature, following the tendency of the system to become homogeneous at higher temperatures[27]. It remains to be seen if this property persists at smaller overall concentrations.

The study of water structure was performed in terms of frequency of bonds. At ambient temperatures the liquid water net presents around 88% of maximum number of bonds [13]. In Fig. 4 we present a histogram of particles classified according to the number of bonds (there are between 0 and 4 HBs per particle) for pure square water typical of this region (80 and 92% of HB, the latter corresponding to a temperature slightly below transition).

Figure 4. Pure square water: particles classified according to the number of bonds. 80% of bonds are present for reduced temperature $t = 0.7$ and 92% of bonds for $t = 0.4$. Monte Carlo data for $L = 60$.

For the mixture we have classified separately first hydration shell (first neighbours of apolar particles) and bulk water particles. The water molecules around the nonpolar particles make fewer bonds and have a smaller frequency for maximum bond number. This result is

in agreement with that obtained from simulations of atomic detail solvent [8]. On the other hand, frequency of maximum bond number in the first hydration shell shows a smaller dependence on temperature as compared to bulk water, as can be seen in Fig. 5. The hydration shell shows a slower rate of decay of bonds with temperature above, and especially below the phase separation transition. Thus the ratio of frequencies of maximum bond number for shell vs bulk water increases with temperature. Similar results have been seen in simulations of atomic detailed water [8, 9], albeit in contradiction to the simplified off-lattice MB model [28].

Figure 5. First hydration shell and bulk water particles classified according to the number of bonds. Dashed line is phase separation temperature. Note slower rate of variation with temperature for hydration shell particles both above and below the transition temperature. Monte Carlo data for $L = 60$.

IV Conclusions

We have compared directional bonded (square water) and simple-bonded (lattice gas) solvents for apolar solutes in relation to phase-separation in terms of their specific heats. For 20% solute concentration, square water presents a lower reduced transition temperature, but the associated HB net which it is intended to describe presents a higher absolute transition temperature. At the concentration studied, solubility increases with temperature, contrary to what one would expect for apolar solutes in water. Simulations at different concentrations must be undertaken in order to check whether this is an overall property of the model.

Hydrophobic properties of square water were also studied in terms of frequency of bonds of bulk and

hydration shell water. Hydration shell water "looses" structure with temperature at a slower rate than bulk water. This might contain some indication of the presence of "hydrophobic" hydration [1].

The study of the effect of such properties on aggregation or structure of amphiphilic molecules may be of interest.

Acknowledgments

We thank P. Wolf for pointing out the relation to the "spin ice" problem and C.E.I. Carneiro for discussions of simulations. NG acknowledges financial support from Fapesp.

References

- [1] H. S. Frank and M. W. Evans, *J. Chem. Phys.* **13**, 507 (1945).
- [2] G. L. Pollack, *Science* **251**, 1323 (1991).
- [3] W. Luck; M. Blandauer and M. Fox in *Water: a Comprehensive Treatise*, ed F. Franks, Plenum 1973.
- [4] K. Hallenga, J. R. Grigera and H. J. C. Berendsen, *J. Phys. Chem.* **84**, 2381 (1980).
- [5] See, for example, D. E. Smith and A. J. Haymet, *J. Chem. Phys.* **98**, 6445 (1993); S. Ludemann, H. Schreiber, R. Abseher and O. Steinhauser, *J. Chem. Phys.* **104**, 286 (1996).
- [6] E. Fois, A. Gamba and C. Redaelli, *J. Chem. Phys.* **110**, 1025 (1999).
- [7] B. Madan and K. Sharp, *Biophys. Chem.* **78**, 33 (1999).
- [8] S. Urahata and S. Canuto, *Chem. Phys. Lett.* **313**, 235 (1999).
- [9] J. R. Grigera, S. G. Kalko and J. Fischbarg, *Langmuir* **12**, 154 (1996); *J. Phys. Chem.* **B102**, 8941 (1998).
- [10] G. T. Barkema and B. Widom, *J. Chem. Phys.* **113**, 2349 (2000).
- [11] F. H. Stillinger, *Science* **209**, 451 (1980).
- [12] D. Eisenberg and W. Kauzmann, *The structure and Properties of Water*, Clarendon, 1969.
- [13] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, M. L. Klein, *J. Chem. Phys.* **79**, 926 (1983).
- [14] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera and T. P. Straatsma, *J. Phys. Chem.* **91**, 6269 (1987).
- [15] See references in H. E. Stanley, S. V. Buldyrev, M. Canpolat, M. Meyer, O. Mishima, M. R. Sadr-Lahjany, A. Scala, F. W. Starr, *Phys. A* **257**, 213 (98).
- [16] W. Nadler and T. Krausche, *Phys. Rev. A* **44**, R7888 (1991); T. Krausche and W. Nadler, *Z. Phys. B*, **86**, 433 (1992).
- [17] A. P. Ramirez, A. Hayashi, R. J. Cara, R. Siddharthan and B. B. Shastry, *Nature* **399**, 333 (1999).
- [18] P. A. Egelstaff, *An Introduction to the Liquid State*, Clarendon, 1999.

- [19] E. H. Lieb, Phys. Rev. Letters **18**, 692 (1967).
- [20] J. Nagle, J. Math. Phys. **7**, 1484 (1966).
- [21] E. H. Lieb and F. Y. Wu, "Two-dimensional Ferroelectric Models," in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, vol.1, (editors: C. Domb and M.S. Green) (1972).
- [22] C. Shida and V. B. Henriques, IJMP C **11**, 1 (2000).
- [23] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller, J. Chem. Phys. **21**, 1087 (1953).
- [24] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, *Numerical Recipes in C*, second edition, Cambridge, 1998.
- [25] C. Shida, PhD thesis, Universidade de São Paulo, 1998.
- [26] L. Onsager, Phys. Rev. **65**, 117 (1944).
- [27] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, fourth edition, Oxford, 1993.
- [28] K. A. T. Silverstein, A. D. J. Haymet and K. A. Dill, J. Chem. Phys. **111**, 8000 (1999).

Referências Bibliográficas

- [1] D. Voet e J.G. Voet, *Biochemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1990.
- [2] F.H. Stillinger, *Water revisited*, Science **209**, 451 (1980).
- [3] N. Guisoni, *Modelos estatísticos para a água*. Dissertação de Mestrado apresentada ao IFUSP sob orientação da Prof. Vera Bohomoletz Henriques (1998).
- [4] D. Eisenberg e W. Kauzmann, *The structure and properties of water*, University Press, Oxford, 1969.
- [5] O. Mishima e H. E. Stanley, *The relationship between liquid, supercooled and glassy water*, Nature **396**, 329 (1998); P. G. Debenedetti, *One substance, two liquids?*, Nature **392**, 127 (1998); O. Mishima e H. E. Stanley, *Decompression-induced melting of ice IV and the liquid-liquid transition in water*, Nature **392**, 164 (1998).
- [6] V. B. Henriques, *Anfífilas em solução: agregação, estrutura e ordem*, Tese de livre docência apresentada ao Instituto de Física da USP, 2001.
- [7] H.S. Frank e M.W. Evans, *Free Volume and Entropy in Condensed Systems*, J. Chem. Phys. **13**, 507 (1945).
- [8] B. Guillot e Y. Guissani, *A computer simulation study of the temperature dependence of the hydrophobic hydration*, J. Chem. Phys. **99**, 8075 (1993).
- [9] G.L. Pollack, *Why Gases Dissolve in Liquids*, Science **251**, 1323 (1991).
- [10] K. Dill, *Dominant forces in protein folding*, Biochemistry **29**, 7133 (1990).
- [11] A.F.P. de Araújo, *Folding protein models with a simple hydrophobic energy function: the fundamental importance of monomer inside/outside segregation*,

- PNAS, **96**, 12482 (1999); L.G. Garcia, W.L. Treptow e A.F.P. de Araújo, *Folding simulations of a three-dimensional protein model with a nonspecific hydrophobic energy function*, Phys. Rev. E **64**, 011912 (2001).
- [12] B. Widom, *Models of the hydrophobic attraction*, Polish J. Chem., **75**, 507 (2001); A.B. Kolomeisky e B. Widom, *Model of the hydrophobic interaction*, Faraday Discuss., **112**, 81 (1999); G.T. Barkema e B. Widom, *Model of hydrophobic attraction in two and three dimensions*, J. Chem. Phys. **113**, 2349 (2000).
- [13] D. Chandler, *Two faces of water*, Nature, **417**, 491 (2002).
- [14] K.A.T. Silverstein, K.A. Dill e A.D.J. Haymet, *Hydrophobicity in a simple model of water: solvation and hydrogen bond energies*, Fluid Phase Equilibria **150-151**, 83 (1998); K.A.T. Silverstein, A.D.J. Haymet e K.A. Dill, *Molecular model of hydrophobic solvation*, J. Chem. Phys. **111**, 8000 (1999).
- [15] P. Rios e G. Caldarelli, *Putting proteins back into water*, Phys. Rev. E, **62**, 8449 (2000).
- [16] R.J. Najmanovich, J.L. deLyra e V.B. Henriques, *The collapse transition in the HP model*, Phys. A **249**, 374 (1998).
- [17] P. A. Egelstaff, *An Introduction to the Liquid State*, Claredon Press, Oxford, 1994.
- [18] F. Franks, *Water: a comprehensive treatise*, vol. 1, Plenum Press, New York, 1972.
- [19] J. Teixeira, *The physics of liquid water*, J. Phys. IV **3**, 163 (1993).
- [20] N. Guisani e V.B. Henriques, *A geometric model for cold water and liquid-liquid transitions*, J. Chem. Phys. **115**, 5238 (2001).
- [21] J. D. Bernal, *Geometrical approach to the structure of liquids*, Nature **183**, 141 (1959).
- [22] J. D. Bernal, *Geometry of the structure of monoatomic liquids*, Nature **185**, 68 (1960).

- [23] R. Collins, *Statistics of simplified two-dimensional Bernal liquid*, Proc. Phys. Soc. **83**, 553 (1964).
- [24] M. Togaya, *Pressure dependence of the melting temperature of graphite and the electrical resistivity of liquid carbon*, Phys. Rev. Lett. **79**, 2474 (1997).
- [25] J. N. Glosli e F. H. Ree, *Liquid-liquid phase transition in carbon*, Phys. Rev. Lett. **82**, 4659 (1999).
- [26] M. Thiel e F. H. Ree, *High pressure liquid-liquid phase change in carbon*, Phys. Rev. B **48**, 3591 (1993).
- [27] N. Guisoni e V.B. Henriques, *Square water as a solvent: Monte Carlo simulations*, Braz. Journ. Phys. **30**, 736 (2000).
- [28] E.H. Lieb e F.Y. Wu, *Two-dimensional Ferroelectric Models*, em *Phase Transitions and Critical Phenomena*, vol.1, editors: C. Domb e M.S. Green, 1972.
- [29] N. Sh. Izmailian, C.-K. Hu e F.Y. Wu, *The 6-vertex model of hydrogen-bonded crystals with bond defects*, J. Phys. A: Math. Gen. **33**, 2185 (2000).
- [30] P.G. Debenedetti, *Metastable liquids - concepts and principles*, Princeton University Press, Princeton, 1996.
- [31] S.-H. Chen e J. Teixeira, *Structure and dynamics of low-temperature water as studied by scattering techniques*, em *Advances in Chemical Physics*, vol. 64, editores: I. Prigogine e S.A. Rice, John Wiley & Sons, Inc., 1986.
- [32] H.E. Stanley, L. Cruz, S.T. Harrington, P.H. Poole, S. Sastry, F. Sciortino, F.W. Starr e R. Zhang, *Cooperative molecular motions in water: the liquid-liquid critical point hypothesis*, Phys. A **236**, 19 (1997).
- [33] R. J. Speedy e C. A. Angell, *Isothermal compressibility of supercooled water and evidence for a thermodynamic singularity at -45°C* , J. Chem. Phys. **65**(3), 851 (1976).
- [34] C. A. Angell, *Supercooled water*, Annu. Rev. Phys. Chem. **34**, 593 (1983); R. J. Speedy, *Stability-limit conjecture - an interpretation of the properties of water*, J. Phys. Chem. **86**, 982 (1982); R. J. Speedy, *Limiting forms of the*

- thermodynamic divergences at the conjectured stability limits in superheated and supercooled water*, J. Phys. Chem. **88**, 3002 (1982).
- [35] S. Sastry, P. G. Debenedetti, F. Sciortino e H. E. Stanley, *Singularity-free interpretation of the thermodynamics of supercooled water*, Phys. Rev. E **53**, 6144 (1996); L. P. N. Rebelo, P. G. Debenedetti e S. Sastry, *Singularity-free interpretation of the thermodynamics of supercooled water. II. Thermal and volumetric behavior*, J. Chem. Phys. **109**, 626 (1998); E. La Nave, S. Sastry, F. Sciortino e P. Tartaglia, *Solution of lattice gas models in the generalized ensemble on the Bethe lattice*, Phys. Rev. E **59**, 6348 (1999).
- [36] P. H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann e H. E. Stanley, *Phase behavior of metastable water*, Nature **360**, 324 (1992).
- [37] E. H. Stanley e J. Teixeira, *Interpretation of the unusual behavior of H_2O and D_2O at low temperatures: Tests of a percolation model*, J. Chem. Phys. **73**, 3404 (1980); H. E. Stanley, *A polychromatic correlated-site percolation problem with possible relevance to the unusual behaviour of supercooled H_2O and D_2O* , J. Phys. A: Math. Gen. **12**, L329 (1979).
- [38] E. Shiratani e M. Sasai, *Molecular scale precursor of the liquid-liquid phase transition of water*, J. Chem. Phys. **108**, 3264 (1998).
- [39] O. Mishima, L. D. Calvert e E. Whalley, *'Melting ice' I at 77 K and 10 kbar: a new method of making amorphous solids*, Nature **310**, 393 (1984).
- [40] O. Mishima, *Reversible first-order transition between two H_2O amorphs at ~ 0.2 GPa and ~ 135 K*, J. Chem. Phys. **100**, 5910 (1994).
- [41] A.K. Soper, *Water and ice*, Science **297**, 1288 (2002).
- [42] C.A. Tulk, C.J. Benmore, J. Urquidi, D.D. Klug, J. Neuefeind, B. Tomberli e P.A. Egelstaff, *Structural studies of several distinct metastable forms of amorphous ice*, Science **297**, 1320 (2002).
- [43] O. Mishima, *Liquid-liquid critical point in heavy water*, Phys. Rev. Lett. **85**, 334 (2000).
- [44] M.-C. Bellissent-Funel, *Is there a liquid-liquid transition in supercooled water?*, Europhys. Lett. **42**(2), 161 (1998).

- [45] F. Sciortino, P. H. Poole, U. Essmann e E. H. Stanley, *Line of compressibility maxima in the phase diagram of supercooled water*, Phys. Rev. E **55**, 727 (1997).
- [46] P.A. Netz, F.W. Star, H.E. Stanley e M.C. Barbosa, *Static and dynamic properties of stretched water*, J. Chem. Phys. **115**, 344 (2001).
- [47] G. Franzese e H. E. Stanley, *Liquid-liquid critical point in an hamiltonian model for water: analytic solution*, J. Phys. Cond. Matt. **14**, 2201 (2002).
- [48] C. J. Roberts e P. G. Debenedetti, *Polyamorphism and density anomalies in network-forming fluids: zeroth- and first-order approximations*, J. Chem. Phys. **105**, 658 (1996).
- [49] P. H. Poole, F. Sciortino, T. Grande, H. E. Stanley e C. A. Angell, *Effect of hydrogen bonds on the thermodynamics behavior of liquid water*, Phys. Rev. Lett. **73**, 1632 (1994).
- [50] E. G. Ponyatovskii, V. V. Sinand e T. A. Pozdnyakova, *Second critical point and low-temperature anomalies in the physical properties of water*, JETP Lett. **60**, 360 (1994).
- [51] H. Tanaka, *Simple physical model of liquid water*, J. Chem. Phys. **112**, 799 (2000).
- [52] H.B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, John Wiley & Sons, New York, 1985.
- [53] E. Whalley, D.D. Klug e Y.P. Handa, *Entropy of amorphous ice*, Nature **342**, 782 (1989).
- [54] P. H. Poole, T. Grande, C. A. Angell e P. F. McMillan, *Polymorphic phase transitions in liquids and glasses*, Science **275**, 322 (1997).
- [55] Y. Katayama, T. Mizutani, W. Utsumi, O. Shimomura, M. Yamakata e K. Funakoshi, *A first-order liquid-liquid phase transition in phosphorus*, Nature **403**, 170 (2000).
- [56] S. Aasland e P. F. McMillan, *Density-driven liquid-liquid phase separation in the system $Al_2O_3 - Y_2O_3$* , Nature **369**, 633 (1994).

- [57] V.V. Brazhkin, R.N. Voloshin, S.V. Popova e A.G. Umnov, *Nonmetal-metal transition in sulphur melt under high pressure*, Phys. Lett. A, **154**, 413 (1991).
- [58] I. Saika-Voivod, F. Sciortino e P.H. Poole, *Computer simulations of liquid-silica: Equation of state and liquid-liquid phase transition*, Phys. Rev. E **63**, 011202.
- [59] D.J. Lacks, *First-order amorphous-amorphous transition in silica*, Phys. Rev. Lett. **84**, 4629 (2000); M. Grimsditch, *Polymorphism in amorphous SiO₂*, Phys. Rev. Lett. **52**, 2379 (1984).
- [60] T. Morishita, *Liquid-liquid phase transitions of phosphorus via constant-pressure first-principles molecular dynamics simulations*, Phys. Rev. Lett. **87**, 105701 (2001).
- [61] J. D. Bernal, *Radial distribution of random close packing of equal spheres*, Nature **194**, 956 (1962).
- [62] D. Tabor, *Gases, liquids and solids (and other states of matter)*, Cambridge, 1991.
- [63] M. A. Glaser e N. A. Clark, *Statistical geometry of simple liquids in two dimensions*, Phys. Rev. A **41**, 4585 (1990); M. Widom, *Bethe ansatz solution of the square-triangle random tiling model*, Phys. Rev. Lett. **70**, 2094 (1993); H. Kawamura, *Statistics of two-dimensional amorphous lattice*, Prog. Theor. Phys. **70**, 352 (1983).
- [64] S.R.A. Salinas, *Introdução à física estatística*, Edusp, São Paulo, 1997.
- [65] F.P. Bundy, *Melting of graphite at very high pressure*, J. Chem. Phys. **38**, 618 (1963); F.P. Bundy, *Direct conversion of graphite to diamond in static pressure apparatus*, J. Chem. Phys. **38**, 631 (1963).
- [66] D. W. Brenner, *Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor-deposition of diamond films*, Phys. Rev. B **42**, 9458 (1990).
- [67] R. Chang, *Physical Chemistry with Application to Biological Systems*, Macmillan, 1981.

- [68] H.K. Lee e R.H. Swendsen, *Simple model of liquid-liquid phase transitions*, Phys. Rev. E **64**, 214102 (2001).
- [69] G. Franzese, G. Malescio, A. Skibinsky, S.V. Buldyrev e H.E. Stanley, *Generic mechanism for generating a liquid-liquid phase transition*, Nature **409**, 692 (2001); S. V. Buldyrev, G. Franzese, N. Giovambattista, G. Malescio, M.R. Sadr-Lahijany, A. Scala, A. Skibinsky e H.E. Stanley, *Models for liquid-liquid phase transition*, Phys. A **304**, 23 (2002).
- [70] E.J. Jagla, *Core-softened potentials and the anomalous properties of water*, J. Chem. Phys. **111**, 8980 (1999).
- [71] S.V. Buldyrev, G. Franzese, N. Giovambattista, G. Malescio, M.R. Sadr-Lahijany, A. Scala, A. Skibinsky e H.E. Stanley, *Models for a liquid-liquid phase transition*, Phys. A **304**, 23 (2002).
- [72] C.A. Angell e H. Kanno, *Density maxima in high-pressure supercooled water and liquid silicon dioxide*, Science **193**, 1121 (1976).
- [73] M.V. Volkenshtein, *Biophysics*, Mir Publishers, Moscow, 1981.
- [74] E.H. White, *Fundamentos de Química para as Ciências Biológicas*, Ed. Edgard Blucher Ltda e Ed. da Universidade de São Paulo, 1972.
- [75] M.J. Sienko e R.A. Plane, *Química*, Comp. Ed. Nacional, 1976.
- [76] J.N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*, Academic Press, San Diego, 1985.
- [77] M.R. Sadr-Lahijany, A. Scala, S.V. Buldyrev e H.E. Stanley, *Waterlike anomalies for core-softened models of fluids: One dimension*, Phys. Rev. E **60**, 6714 (1999).
- [78] K. Hallenga, J.R. Grigera e H.J.C. Berendsen, *Influence of hydrophobic solutes on the dynamic behavior of water*, J. Phys. Chem. **84**, 2381 (1980).
- [79] J.R. Grigera, S.G. Kalko e J. Fischbarg, *Wall-water interface. A molecular dynamics study*, Langmuir **12**, 154 (1996).
- [80] J. Turner, A.K. Soper e J.L. Finney, *A neutron-diffraction study of tetramethylammonium chloride in aqueous solution*, Mol. Phys., **70**, 679 (1990).

- [81] E. Fois, A. Gamba e C. Redaelli, *Hydrophobic effects: A computer simulation study of the temperature influence in dilute O₂ aqueous solutions*, J. Chem. Phys., **110**, 1025 (1999).
- [82] S. Urahata e S. Canuto, *Monte Carlo study of the temperature dependence of the hydrophobic hydration of benzene*, Chem. Phys. Lett. **313**, 235 (1999).
- [83] S. H. Yalkowsky, *Solubility and solubilization in aqueous media*, Oxford University Press, 1999.
- [84] J.S. Walker e C.A. Vause, *Theory of closed-loop phase diagrams in binary fluid mixtures*, Phys. Lett., **79A**, 421 (1980).
- [85] J.S. Walker e C.A. Vause, *Reappearing phases*, Sci. American, **256**, 90 (1987).
- [86] J. Lin e P.L. Taylor, *Exact results for the lower critical solution temperature in an asymmetric model of interacting binary mixture*, Phys. Rev. Lett., **73**, 2863 (1994); J. Lin e P.L. Taylor, *Exact results for phase separation in an asymmetric model of interacting binary mixture*, Phys. Rev. E, **49**, 2058 (1994); J.M.R. Enrique, L.F. Rull e U.M.B. Marconi, *Comment on "Exact results for the lower critical solution temperature in an asymmetric model of interacting binary mixture"*, Phys. Rev. Lett., **79**, 3543 (1997); J.M.R. Enrique, I.R. Ponce, L.F. Rull e U.M.B. Marconi, *Complex fluid behaviour of strongly asymmetric binary mixtures: thermodynamics properties of a generalized Lin-Taylor model*, Molec. Phys., **93**, 501 (1998); J.M.R. Enrique, I.R. Ponce, L.F. Rull e U.M.B. Marconi, *Critical exponents in the Lin-Taylor model of asymmetrical associating binary mixtures*, Molec. Phys., **95**, 571 (1998).
- [87] J.M.R. Enrique, I.R. Ponce, L.F. Rull e U.M.B. Marconi, *Phase equilibria of a lattice model of associating binary mixtures*, Phys. Chem. Chem. Phys. **1**, 4271 (1999).
- [88] W. Nadler e T. Krausche, *Universality in hydrogen-bond networks*, Phys. Rev. A **44**, R7888 (1991); T. Krausche e W. Nadler, *Statistical mechanics of hydrogen bond networks*, Z. Phys. B, **86**, 433 (1992).
- [89] Z. Zhang, J. Tobochnik, M.J. Zuckermann e J. Silvius, *Lattice model for hydrogen bonding and hydration in pure lipid bilayers*, Phys. Rev. E **47**, 3721 (1993).

- [90] P. Attard e M.T. Batchelor, *A mechanism for the hydration force demonstrated in a model system*, Chem. Phys. Lett. **149**, 206 (1988); P. Attard, *Patterns of hydrogen bonding in water and ice*, Physica A **233**, 742 (1996).
- [91] A.P. Ramirez, A. Hayashi, R.J. Cara, R. Siddharthan e B.B. Shastry, *Zero-point entropy in "spin-ice"*, Nature, **399**, 333 (1999).
- [92] R. L. Blumberg e H. E. Stanley, *Connectivity of hydrogen bonds in liquid water*, J. Chem. Phys. **80**, 5230 (1984).
- [93] E. H. Lieb, *Exact solution of the problem of the entropy of two-dimensional ice*, Phys. Rev. Lett. **18**, 692 (1967); E. H. Lieb, *Residual entropy of square ice*, Phys. Rev. **162**, 162 (1967).
- [94] J. F. Nagle, *Lattice statistical of hydrogen bonded crystals. I. The residual entropy of ice*, J. Math. Phys. **7**, 1484 (1966).
- [95] C.-K. Hu, *Bond-correlated percolation model and the unusual behaviour of supercooled water*, J. Phys. A: Math. Gen. **16**, L321 (1983).
- [96] M. Girardi e W. Figueiredo, *Square water in an electric Field*, J. Chem. Phys. **117**, 8926 (2002).
- [97] S.G.A. Quadros e S.R. Salinas, *Renormalization-group calculations for a mixed-spin Ising model*, Phys. A **206**, 479 (1994).
- [98] M.L. Glasser, *A solvable six-vertex model with defects*, J. Stat. Phys. **33**, 753 (1983).
- [99] R.J. Baxter, *Exactly solved models in statistical mechanics*, Academic Press, New York, 1982.
- [100] M.J. de Oliveira e S.R. Salinas, *The Blume-Emery-Griffiths model as a mapping problem*, Revista Brasileira de Física, **15**, 189 (1985).
- [101] P.D. Gujrati, *Bethe or Bethe-like lattice calculations are more reliable than conventional mean-field calculations*, Phys. Rev. Lett., **74**, 809 (1995).
- [102] F.C. Cardoso, *Propriedades termodinâmicas e morfológicas de soluções anfífilas diluídas em modelos estatísticos simplificados*, doutorado em andamento sob orientação da Prof. Vera Bohomoletz Henriques.

- [103] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller e E. Teller, *Equation of state calculations by fast computing machines*, J. Chem. Phys., **21**, 1087 (1953).
- [104] P. Tamayo e W. Klein, *Critical dynamics and global conservation laws*, Phys. Rev. Lett., **63**, 2757 (1989).
- [105] C.S. Shida e V.B. Henriques, *Phase diagram of dilute lattice surfactant solution*, J. Chem. Phys. **115**, 8655 (2001); C.S. Shida, *Estudos físicos-estatísticos e computacionais dos modelos de soluções de rede de mistura simples, de anfifílicas de cauda única e de cauda dupla*, Tese de doutoramento apresentada ao IFUSP sob orientação da Prof. Vera Bohomoletz Henriques (1998).
- [106] C.S. Shida e V.B. Henriques, *Smart and wrong versus correct Monte Carlo simulations of Kawasaki-Ising model*, Int. J. Mod. Phys. C, **11**, 1033 (2000); P.S. Sahni, G. Dee, J.D. Gunton, M. Phani e J.L. Lebowitz, *Dynamics of a two-dimensional order-disorder transition*, Phys. Rev. B, **24**, 410 (1981).
- [107] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling e B.P. Flannery *Numerical Recipes in C*, segunda edição, Cambridge, 1998.
- [108] J. Yeomans, *Statistical mechanics of phase transitions*, Oxford University Press, Oxford, 1992.
- [109] R.L. Mancera, *Hydrogen-bonding behaviour in the hydrophobic hydration of simple hydrocarbons in water*, J. Chem. Soc., Faraday Trans. **92**, 2547 (1996).
- [110] H.E. Stanley, S.V. Buldyrev, N. Giovambattista, E. La Nave, A. Scala, F. Sciortino e F.W. Starr, *Statistical physics and liquid water: "What matters"*, Phys. A **306**, 230 (2002).
- [111] D.W. Heermann, *Computer Simulations Methods in Theoretical Physics*, segunda edição, Springer-Verlag, Berlin, 1990.