



Universidade Federal de Goiás
Instituto de Física

LUCAS DE SOUZA FERREIRA

Simulações entrópicas do modelo de Bell-Lavis para a água

Goiânia
2020



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE FÍSICA

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA) PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES

E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a [Lei 9.610/98](#), o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

O conteúdo das Teses e Dissertações disponibilizado na BDTD/UFG é de responsabilidade exclusiva do autor. Ao encaminhar o produto final, o autor(a) e o(a) orientador(a) firmam o compromisso de que o trabalho não contém nenhuma violação de quaisquer direitos autorais ou outro direito de terceiros.

1. Identificação do material bibliográfico

Dissertação Tese

2. Nome completo do autor

Lucas de Souza Ferreira

3. Título do trabalho

Simulações entrópicas do modelo de Bell-Lavis para a água

4. Informações de acesso ao documento (este campo deve ser preenchido pelo orientador)

Concorda com a liberação total do documento SIM NÃO¹

[1] Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. Após esse período, a possível disponibilização ocorrerá apenas mediante:

a) consulta ao(à) autor(a) e ao(à) orientador(a);

b) novo Termo de Ciência e de Autorização (TECA) assinado e inserido no arquivo da tese ou dissertação.

O documento não será disponibilizado durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

Obs. Este termo deverá ser assinado no SEI pelo orientador e pelo autor.



Documento assinado eletronicamente por **Álvaro de Almeida Caparica**,
Usuário Externo, em 28/05/2020, às 18:02, conforme horário oficial de



Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **LUCAS DE SOUZA FERREIRA, Usuário Externo**, em 02/06/2020, às 10:49, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1355855** e o código CRC **CE1A6A23**.

Referência: Processo nº 23070.012434/2020-86

SEI nº 1355855

LUCAS DE SOUZA FERREIRA

Simulações entrópicas do modelo de Bell-Lavis para a água

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Física.

Área de pesquisa: Física Estatística

Orientador: Prof. Dr. Álvaro A. Caparica

Goiânia
2020

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Ferreira, Lucas de Souza
Simulações entrópicas do modelo de Bell-Lavis para a água
[manuscrito] / Lucas de Souza Ferreira. - 2020.
106 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Álvaro de Almeida Caparica.
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de Física (IF), , Goiânia, 2020.
Bibliografia. Apêndice.
Inclui gráfico, tabelas, lista de figuras.

1. Modelo de Bell-Lavis. 2. Simulações Entrópicas. 3. Modelo de Ising. 4. Transições de Fase. I. Caparica, Álvaro de Almeida , orient. II. Título.

CDU 531.21



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

INSTITUTO DE FÍSICA

ATA DE DEFESA DE TESE

Ata Nº 56 da sessão de Defesa de Tese de Lucas de Souza Ferreira que confere o título de Doutor em Física, na área de concentração em Física.

Aos 07 dias do mês de abril de 2020, a partir das 10h00min, por meio de videoconferência, realizou-se a sessão pública de Defesa de Tese intitulada “Simulações entrópicas do modelo de Bell-Lavis para a água”. Os trabalhos foram instalados pelo Orientador, Professor Doutor Álvaro de Almeida Caparica (IF/UFG), com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: Professor Doutor Marco Aurélio Alves Barbosa (FUP/UnB), membro titular externo; Professor Doutor Jorge Chahine (IBILCE/UNESP), membro titular externo; Professor Doutor Andris Figueiroa Bakuzis (IF/UFG), membro titular interno; e Professor Doutor José Nicodemos Teixeira Rabelo (IF/UFG), membro titular interno. Durante a arguição, os membros da banca não fizeram sugestão de alteração do título do trabalho. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Tese, tendo sido o candidato aprovado pelos seus membros. Proclamados os resultados pelo Professor Doutor Álvaro de Almeida Caparica, Presidente da Banca Examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelo mesmo e pelo Professor Doutor Wesley Bueno Cardoso, Vice-Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Física da UFG, aos 07 dias do mês de abril de 2020.

TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA



Documento assinado eletronicamente por **Álvaro de Almeida Caparica, Usuário Externo**, em 07/04/2020, às 17:11, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Wesley Bueno Cardoso, Vice-Coordenador de Pós-graduação**, em 07/04/2020, às 19:34, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Andris Figueiroa Bakuzis, Coordenador de Pós-graduação**, em 15/05/2020, às 12:46, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Jose Nicodemos Teixeira Rabelo, Professor do Magistério Superior**, em 19/05/2020, às 16:54, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?



[acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0](#), informando o código verificador **1219927** e o código CRC **8B66C70F**.

Referência: Processo nº 23070.012434/2020-86

SEI nº 1219927

© 2020 Lucas de Souza Ferreira.

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do(a) autor(a) e do orientador(a).

Lucas de Souza Ferreira

Graduou-se em Física na UFG - Universidade Federal de Goiás. Durante sua graduação, foi pesquisador do CNPq em um trabalho de iniciação científica. Fez o mestrado com o professor Dr. A. A. Caparica na UFG e atualmente trabalha com simulações de Monte Carlo com ênfase em simulações entrópicas para sistemas magnéticos, polímeros e líquidos.

Dedico este trabalho aos meus filhos Gabriela e André Lucas.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo amor e perseverança que me tem concedido.

Aos meus pais por todo o apoio e carinho.

À minha esposa pela paciência e compreensão.

Ao grande amigo Lucas Nunes Jorge pelas horas de conversa e discussões.

Aos companheiros de percurso Rhayson e Ricardo Maycon.

Ao orientador Prof. Dr. Álvaro de Almeida Caparica que iluminou o caminho em dias escuros.

A todos os amigos da pós graduação em Física da UFG.

E a CAPES pelo apoio financeiro.

“Porque Deus amou o mundo de tal maneira que deu o seu Filho unigênito, para que todo aquele que nele crê não pereça, mas tenha a vida eterna. João 3:16”

– **Jesus Cristo**

RESUMO

Neste trabalho usamos a simulação entrópica para estudar o modelo de Bell-Lavis para água. Estimamos a densidade de estados conjunta com a qual obtivemos as médias das propriedades termodinâmicas energia, calor específico, densidade de partículas, energia de ligação de hidrogênio e a susceptibilidade da densidade de partículas para vários valores das constantes ϵ_H e μ . Através da análise dessas grandezas determinamos os possíveis estados fundamentais e os valores de ϵ_H e μ para os quais ocorre transição entre os estados fundamentais. Observamos que para $\epsilon_H = 1,0$ e $0,0 < \mu < 0,5$ a densidade de partículas apresenta um máximo que está associado à transição de uma configuração de baixa densidade para a configuração de alta densidade. Nesse intervalo o calor específico apresenta dois máximos, o primeiro está associado ao máximo na densidade, e não apresenta efeito de tamanho finito, e o segundo a uma transição ordem-desordem. Para $0,5 < \mu < 1,5$ os dois máximos do calor específico se fundem. Fazendo um estudo de tamanho finito para $\mu = 1,0$ observando grandezas que caracterizam uma transição de segunda ordem encontramos uma temperatura crítica $T_c = 0,510718(49)$ e quando observamos o cumulante de energia de quarta ordem, conhecido por revelar transição de primeira ordem, obtemos $T_c = 0,564520(37)$. Tais resultados sugerem a presença de duas ordens de transição de fase a temperaturas próximas. Para entender esse comportamento analisamos o comportamento do parâmetro de ordem para o modelo de Ising em uma dimensão e concluímos que a escolha correta do parâmetro de ordem é crucial para a visualização de uma transição de fase. Para o modelo de Bell-Lavis a escolha de tal parâmetro ainda é um desafio a ser superado, devido ao grande número de configurações existentes para a fase de alta densidade.

Palavras - chave: Modelo de Bell-Lavis, Simulações Entrópicas, Modelo de Ising, Transições de Fase.

ABSTRACT

In this work we used the entropic sample simulation to study the Bell-Lavis model for the liquid water. We estimated the joint density of states with which we obtain the average of the thermodynamic properties of the energy, specific heat, density of particles, hydrogen bond energies, and the susceptibility of the density of particles to many values of the constants ϵ_H and μ . Through of the analyze of this quantities we determined the possible ground states and the values for ϵ_H and μ for which happen the transition between the ground states. We observe that for $\epsilon_H = 1,0$ and $0,0 < \mu < 0,5$ the density of particles shows a maximum associated to transition from a configuration of low density to a configuration of high density. In this range the specific heat show two maxima, the first associated to maximum in the density, and do not shows finite size effects , and the second a transition order disorder. For $0.5 < \mu < 1.5$ we have only one maximum for the specific heat which is the fusion of the two before. We performed a finite size scaling study for $\mu = 1,0$ observing the thermodynamic quantities that characterize a second order fase transition and we found a critical temperature $T_c = 0,510718(49)$, while when observing the thermodynamic quantities that characterize a first order fase transition we obtain $T_c = 0,564520(37)$. Such results indicate the presence of two orders of phase transitions at very close temperatures. For understand the behavior we analise the order parameter to the one dimensional Ising model and conclude that the right choice of the order parameter for the model is decisive to visualize the phase transition. For the Bell-Lavis model the choice of this parameter is yet a challenge to be overcome.

Key - words: Bell-Lavis model, Entropic simulation, Ising model, Phase Transition.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1:	Representação da energia livre como função da temperatura e do campo externo. O valor da constante de acoplamento entre os spins é $J = 1$	31
Figura 2.2:	Caixa de simulação e suas réplicas.	39
Figura 3.1:	Esquerda: Evolução da temperatura do máximo do calor específico durante a simulação de Wang-Landau, iniciando a partir f_8 , para um rodada particular. Os pontos mostram onde o fator modificador foi atualizado e a linha reta o resultado obtido usando os dados exatos retirados da Ref.[1]. Direita: Evolução da temperatura do pico do calor específico para sete simulações independentes iniciando dos mesmos resultados no fim do nível f_6 . A linha reta mostra o valor exato. O figura inserida é uma ampliação dos passos iniciais.	43
Figura 3.2:	Topo: Simulação para a temperatura do pico do calor específico iniciando a partir do fim de cada nível de WL para $L = 32$ (esquerda) e $L = 80$ (direita). As linhas retas abaixo são obtidas usando o valor exato dado por Ref. [1] para $L = 32$ e o melhor resultado para $L = 80$ a partir de simulações prévias. Abaixo: Tempo de CPU para simulações iniciando de diferentes níveis de WL para $L = 32$ (esquerda) e $L = 80$ (direita). A linha reta mostra o tempo de CPU gasto pela simulação completa. Estes resultados foram obtidos a partir de um computador com processador Intel quad core com frequência de 2.7 GHz e 16 Gb de memória ram. . .	44
Figura 3.3:	Resultados do efeito de escala de tamanho finito para a temperatura crítica T_c usando o calor específico e a suscetibilidade (esquerda), os expoentes críticos β (centro), e γ (direita) para o primeiro conjunto de simulação, usando o procedimento para o inicio no nível de WL f_7	44
Figura 4.1:	Esquema de rede com $L = 12$ para uma configuração aleatória. . .	49

Figura 4.2:	a) Os dois tipos de moléculas que podem estar na rede. b) Exemplo de uma configuração do tipo LDL.	52
Figura 4.3:	Representação de uma configuração em uma rede triangular e sua transformação para a rede quadrada.	53
Figura 4.4:	Algumas fases apresentadas pelo modelo Bell-Lavis. Em a) e b) são duas representações para a fase HDL e c) uma possível fase intercalada.	53
Figura 4.5:	Diagrama de fases do modelo Bell-Lavis. Reproduzido a partir da referência [2], com autorização do autor.	54
Figura 4.6:	Diagrama de fases do modelo Bell-Lavis, adaptado de [3], para $\epsilon_{vdW} = 0$ e $L = 120$: Os pontos foram obtidos a partir da temperatura do calor específico. Os círculos sólidos são pontos T_c , as cruzes vermelhas denota os pontos da anomalia Schottky e o triângulo representa o ponto tricrítico. A notação HON corresponde a ocupação $n_1 = n_2, n_0 > 0$, e HON_0 (fase HON perfeita) correspondente a $n_1 = n_2, n_0 = 0$. A densidade n_0 corresponde ao número de sítios vazios.	55
Figura 5.1:	(em cima) Densidade de dímeros interagentes, energéticos e sítios vazios, juntamente com calor específico para $\epsilon = 0$, e escolhas diferentes dos parâmetros ϵ' e μ . (em baixo) Energia total por sítio e a configuração do estado fundamental para cada caso. As linhas representam os resultados exatos usando a técnica da matriz de transferência, e os pontos são os dados da simulação com barras de erro sendo menores que os símbolos.	58
Figura 5.2:	(em cima) Densidade de dímeros interagentes, dímeros energéticos e sítios vazios, juntamente com calor específico para $\epsilon = 1$, e diferentes escolhas para os parâmetros ϵ' e μ . (em baixo) Energia por sítio e a configuração fundamental para cada caso. As linhas representam o resultado exato usando a técnica da matriz de transferência e os pontos são os dados simulados com barra de erro menor que os símbolos.	59
Figura 5.3:	(Em cima) Densidade de dímeros interagentes/não-energéticos, dímeros energéticos e vazios, juntamente com o calor específico para $\mu = 3.5, \epsilon = 1$, e diferentes escolhas dos parâmetros ϵ' . (Abaixo) Energia por sítios e as configurações para cada caso. As linhas representam os resultados usando a matriz de transferência, e os pontos são os dados simulados com barra de erro sendo menores que os símbolos.	60

Figura 5.4:	Diagrama de fases para o modelo de dímeros interagentes para $\varepsilon = 0$. As cores definem a temperatura crítica para cada par $(\mu:\varepsilon')$. Os nomes sobre a superfície denota a estrutura do estado fundamental para a escolha dos parâmetros energéticos dentro dos contornos de fases.	62
Figura 5.5:	Comportamento da energia, calor específico, energia de interação e densidades de dímeros na transição de fase quando $\varepsilon' = -1$ e $\mu = -1$. As linhas são os resultados analíticos e os pontos obtidos através da simulação.	63
Figura 5.6:	Diferença entre os auto valores $\lambda_+ - \lambda_-$ em função da temperatura e potencial químico para $\varepsilon' = -1$	64
Figura 5.7:	Comportamento do parâmetro de ordem do modelo de dímeros interagentes com $\varepsilon' = -1$ e $\mu = -1$ para as redes $L = 54, 72, 84$ e 102	64
Figura 5.8:	Comportamento da susceptibilidade do parâmetro de ordem para as redes $L = 54, 72, 84$ e 102 usando $\varepsilon' = -1$ e $\mu = -1$	65
Figura 5.9:	Dependência de $V_i(L)$ na temperatura crítica com o tamanho da rede L . O coeficiente angular é o inverso do expoente crítico ν	66
Figura 5.10:	Dependência da temperatura do máximo do parâmetro de ordem com o tamanho da rede L com $\nu = 2,0360(34)$	67
Figura 5.11:	Gráfico log-log da dependência do máximo da susceptibilidade do parâmetro de ordem.	68
Figura 5.12:	Gráfico log-log da dependência do parâmetro de ordem na temperatura do máximo da susceptibilidade.	68
Figura 5.13:	Densidade de estados conjunta para uma rodada independente, para $L = 12$	69
Figura 5.14:	Diagrama de fases e propriedades termodinâmicas para o modelo de Bell-Lavis usando $\epsilon_{vdW} = 0$ para $L = 12$. No centro está representado o máximo do calor específico dependendo dos parâmetros ϵ_H e μ . Ao redor está representado as propriedades termodinâmicas para cada uma das regiões delimitadas pelos contornos de fases, diferentes cores mostradas na figura. Os valores de $(\mu : \epsilon_H)$ utilizados para obter as propriedades termodinâmicas foram a) $(-1, 0 : 1, 0)$, b) $(0, 5 : 1, 0)$, c) $(1, 0 : 1, 0)$, d) $(1, 5 : -1, 0)$, e) $(0, 5 : -2, 0)$, f) $(0, 0 : -1, 5)$ g) $(-0, 75 : -1, 5)$ e h) $(-1, 0 : -1, 0)$	71
Figura 5.15:	Diagrama de fases para a temperatura do máximo do calor específico para $L = 12$ usando $\epsilon_{vdW} = 0$. Percebemos claramente os contornos de fases.	72

Figura 5.16:	Corte do diagrama de fases da temperatura do máximo do calor específico em $\epsilon_H = 1$ e $\epsilon_{vdW} = 0$ para $L = 6$ e $L = 12$. A linha representa o máximo para a maior temperatura e os quadrado e as cruces os de menor temperatura.	74
Figura 5.17:	Corte do diagrama de fases para o máximo do calor específico em $\epsilon_H = 1$ e $\epsilon_{vdW} = 0$ para $L = 6$ e $L = 12$. A linha representa o máximo para a maior temperatura e os quadrado e as cruces os de menor temperatura.	75
Figura 5.18:	Comportamento do número de partículas do tipo II, número de ligações de hidrogênio, suscetibilidade da densidade de partículas e ligação de hidrogênio para diferentes valores de μ e $\epsilon_H = 1$ e $\epsilon_{vdW} = 0$. A densidade de partículas do tipo II mostra que temos duas transições com relação ao número de partículas na rede, sendo que para $\mu < 0$ o estado fundamental é representado pela rede totalmente ocupada, para $0 < \mu < 1,5$ a rede é ocupada por $2/3$ de moléculas e para $\mu > 1.5$ é vazia. Para o número de ligações de hidrogênio visualizamos apenas uma transição quando $\mu = 1.5$. . .	77
Figura 5.19:	Ajuste linear para a temperatura e expoente α para o modelo de Bell-Lavis usando $\mu = 1$, $\epsilon_H = 1$ e $\epsilon_{vdW} = 0$	78
Figura 5.20:	Comportamento do cumulante da energia de quarta ordem como função de μ e T. Para $\mu > 0,5$ percebemos um comportamento diferente do convencional para uma transição contínua e descontínua. Para $\mu > 1,5$ o comportamento é típico de uma transição descontínua.	79
Figura 5.21:	Ajuste linear para o mínimo e para a temperatura do mínimo do cumulante da energia de quarta ordem usando $\mu = 1$, $\epsilon_H = 1$ e $\epsilon_{vdW} = 0$. O valor de a é o coeficiente linear da reta de ajuste e mostra um comportamento de transição de descontínua.	80
Figura 5.22:	Distribuição de probabilidade de energia e inverso da temperatura microcanônica para $L = 30$ e $\mu = 1$, $\epsilon_H = 1$ e $\epsilon_{vdW} = 0$. A linha horizontal representa a temperatura do máximo do calor específico.	80
Figura 5.23:	Representações das configurações mais prováveis para $\mu = 1,0$ e temperaturas $T = 0,05$, $0,40$, $0,50$, $0,60$. Percebemos que ocorre uma transição de uma fase LDL para HDL quando $T = 0.40$. Para temperaturas $T > 0.40$ temos configurações com várias ordens coexistindo.	81

Figura 5.24:	Propriedades termodinâmicas c_v , n_i , ϵ_H e n para o modelo de Bell-Lavis usando $\mu = 1$, $\epsilon_H = 1$ e $\epsilon_{vdW} = 0$. onde $L = 12$. Percebemos que as densidades não possuem um comportamento de parâmetro de ordem e possuem um máximo na mesma região de temperatura do máximo do calor específico.	82
Figura 5.25:	Configurações de spin para $L = 4$. O primeiro representa duas configurações, o segundo oito e assim por diante. $g(E, M)$ enumera os estados considerando a magnetização como parâmetro de ordem, enquanto $\tilde{g}(E, M)$ representa a degenerescência quando o parâmetro de ordem é o módulo da magnetização.	88
Figura 5.26:	Magnetização como função da temperatura exibindo um comportamento claro de efeito de tamanho finito As linhas representam o resultados analíticos, e os pontos os simulados. As barras de erros são menores que os símbolos.	90
Figura 5.27:	Dependência com o tamanho para o máximo de V_j . As inclinações produzem $1/\nu$. As barras de erros são menores que os símbolos. E a dependência dos extremos nas diferentes quantidades termodinâmicas com $\nu = 2.92749$. As barras de erros são menores que os símbolos.	91
Figura 5.28:	Calor específico como função da temperatura para $L = 1024$. A linha sólida representa a solução exata dada pela técnica da matriz de transferência.	92

SUMÁRIO

Capítulo 1: Introdução	21
Capítulo 2: Revisão da Literatura	24
2.1 Mecânica Estatística	24
2.1.1 Equilíbrio	25
2.2 Transição de fase	26
2.2.1 O limite termodinâmico	27
2.2.2 Contorno de fase e transição de fase	28
2.2.3 Tipos de transições de fases	28
2.2.4 Existência da transição	29
2.2.5 Modelo de Ising	29
2.2.6 Transição de fase	31
2.2.7 Propriedades termodinâmicas	33
2.2.8 Finite-size scaling (FSS)	34
2.2.9 Transições Descontínuas	36
2.3 Flutuações	37
2.4 Simulação de Monte Carlo	37
2.5 Condições periódicas de contorno	38
Capítulo 3: Simulação Entrópica	40
3.1 Limiar da convergência	42
3.2 Densidade de estados conjunta	46
Capítulo 4: Modelos	48
4.1 Modelo de dímeros interagentes	48
4.1.1 Modelo	48
4.1.2 Técnica da matriz de transferência: ensemble grand-canônico	49
4.2 Modelo de Bell-Lavis para água	51
Capítulo 5: Resultados	57
5.1 Dímeros interagentes	57
5.1.1 Transição de fase	61

5.2	Modelo de Bell-Lavis	69
5.2.1	Transição de fase contínua	78
5.2.2	Transição de fase descontínua	79
5.3	Modelo de Ising em uma dimensão	83
5.3.1	O Parâmetro de ordem	86
5.3.2	Resultados	87
5.3.3	Detalhes da simulação	89
Capítulo 6: Conclusões		93
 APÊNDICES		96
 Apêndice A: Cálculo das propriedades termodinâmicas para o modelo de dímeros		97
A.1	Energia média	97
A.2	Calor específico	98
A.3	Número de interações por sítio	98

INTRODUÇÃO

A água é fundamental para a existência da vida, além de ser um excelente solvente para a maioria das substâncias. Tendo em vista a sua importância, compreendê-la se torna essencial para o desenvolvimento de novas tecnologias que aprimorem o uso desse bem precioso. Entretanto seu estudo não é simples. Ela apresenta várias anomalias, entre elas um máximo na densidade em torno da temperatura de 4 °C. Essa anomalia está relacionada a um comportamento de metaestado da água [4], que por sua vez está intimamente ligado a uma transição líquido-líquido (TLL) que ocorre em água super-resfriada [5]. Tal transição é alvo de intensos debates, uma vez que os resultados experimentais não fornecem dados definitivos que provem a existência dessa hipótese [6, 7], tendo assim a simulação um papel fundamental para a confirmação. Nesse sentido as modelagens computacionais usando o potencial nomeado de ST2 [8], que suporta em princípio a existência de uma transição líquido-líquido, propondo, em vez disso, que o que foi previamente interpretado como uma TLL é, na verdade, cristalização do gelo [9, 10]. Esse desafio à hipótese da TLL estimulou uma quantidade significativa de novos trabalhos para resolver a controvérsia e para entender melhor a natureza de uma TLL em modelos de computador semelhantes à água. Resolvendo inequivocamente esse debate, foi mostrado recentemente que o código usado nos estudos que mais desafiam a hipótese da TLL contém um sério erro conceitual que impediu os autores de caracterizar adequadamente o comportamento de fase do modelo de água ST2[11]. Como estado final da arte temos a hipótese de uma TLL confirmada por vários modelos computacionais [5].

Diferentes tipos de interação têm sido propostos para descrever esse cenário. Muitos deles reproduzem o máximo na densidade, outros, propriedades parecidas com as da água. Podemos agrupar esses modelos em dois grupos: isotrópicos e orientacionais. Em ambos existem modelos contínuos e de rede. Os do primeiro grupo, também chamado de *core-softened models*, visam obter as características da água usando um potencial que é atrativo, como de costume, e uma repulsão suave, além de considerar esfera rígida [12, 13, 14, 15, 16]. O segundo grupo enfatiza a característica orientacional das ligações de hidrogênio. Sob esse ponto de vista as propriedades termodinâmicas, anomalias e a TLL

também estão presentes [17, 18, 19, 20].

Dentro do segundo grupo se enquadra o modelo de Bell-Lavis para a água, que considera as moléculas de água em uma rede bidimensional, na qual possuem apenas duas orientações espaciais. Este modelo já foi estudado previamente por aproximações de campo médio[21, 22], análise de grupo de renormalização[23, 24], método de variação de clusters [25] e cálculos de Bethe para Husimi cactus[2]. Simulações de Monte Carlo também foram realizadas [26, 3, 27]. Os resultados encontrados para TLL são controversos. Para campo médio a transição é de primeira ordem já para grupo de renormalização e simulações de Monte Carlo a transição é de segunda ordem, e em alguns casos existe a possibilidade de uma transição de primeira ordem fraca. Essa situação é muito parecida com a encontrada no modelo de Baxter-Wu (BW) 2D spin 1 [28], onde trabalhos usando grupo de renormalização [29] encontraram uma transição de primeira ordem e simulações de Monte Carlo [30] uma transição de segunda ordem. Recentemente uma nova visão sugere a coexistência entre transições de fases para o modelo de BW 2D [31]. A de primeira ordem está relacionada à passagem de uma configuração ordenada (ferromagnética) para outras duas configurações, uma desordenada e outra ordenada (ferrimagnética), enquanto que a de segunda ordem passa de uma configuração ferrimagnética para a desordem.

Esse cenário abre oportunidades para que a TLL possa ser analisada sobre um novo ponto de vista: ao invés de existir uma controvérsia a respeito da ordem da transição de fase, podemos supor que há uma coexistência de duas transições. Partindo desse pressuposto a pergunta que deve ser respondida é: Quais fases participam da transições de fases e de qual ordem elas são? Nesse sentido, estudos prévios mostraram a existência de competição entre duas fases específicas para a região onde encontra-se o máximo da densidade de partículas, elas são chamadas de líquido de baixa densidade e líquido de alta densidade, cuja sigla em inglês são LDL (Low density liquid) e HDL (High density liquid) respectivamente. Existem várias técnicas para responder a essa pergunta, porém em 2001 foi desenvolvido um método baseado no nivelamento do histograma de energia que possibilita o cálculo da densidade de estados. Ele ficou conhecido como simulações de Wang-Landau [32] ou simulações entrópicas e têm se mostrado uma poderosa ferramenta no estudo de transições de fases e fenômenos críticos. Nenhum estudo anterior usou este método para obter informações do modelo de Bell-Lavis para água. Esse formalismo para estudar a água é particularmente interessante, pois permite que a densidade de estados seja obtida de forma direta e com isso possibilita o cálculo das médias termodinâmicas de quaisquer grandezas do modelo, tais como a energia interna, o calor específico, o parâmetro de ordem, a densidade, entre outras. A vantagem em relação a outros métodos de simulação é a quantidade de informação obtida através de uma única simulação, além de ter menor custo computacional.

Neste trabalho estudaremos o modelo de Bell-Lavis para a água usando simulações entrópicas com objetivo de encontrar uma coexistência entre duas transições de fase,

fazendo uma análise completa do diagrama de fases. Para isso iremos melhorar o tempo computacional propondo uma metodologia simples durante a simulação[33], ver capítulo de simulações. Iremos realizar simulações entrópicas usando a densidade de estados conjunta para um modelo de dímeros interagentes unidimensional com o [34] intuito de estabelecer um procedimento para elaboração do diagrama de fases de um sistema. Esse modelo possui solução exata no ensemble grand-canônico, obtida através da técnica da matriz de transferência, possibilitando a comparação direta dos resultados simulados para qualquer valor dos parâmetros energéticos e temperatura. Com isso podemos analisar a região de validade das nossas simulações e prever o comportamento das grandezas termodinâmicas nas regiões de transições de fases, bem como construir o diagrama de fases dependente dos parâmetros energéticos e da temperatura. Os resultados dos dímeros em uma dimensão abrem uma nova visão sobre transições de fases em modelos em uma dimensão, uma vez que ao se escolher corretamente o parâmetro de ordem é possível observar transição de fase entre duas fases ordenadas e a desordem, que coexistem para um dado valor dos parâmetros energéticos e temperatura.

Tal resultado contraria o teorema de Mermin-Wagner que afirma que sistemas unidimensionais que possuem solução via técnica da matriz de transferência não podem apresentar transição de fase a temperatura finita. Afim de validar nossos resultados voltamos ao modelo precursor do estudo de transições de fases, o modelo de Ising para um ferromagneto, e mostramos que ao se escolher adequadamente o parâmetro de ordem a única forma de obter uma solução exata é através da contagem das configurações, que somente é factível para tamanhos pequenos. Entretanto com a simulação alcançamos os tamanhos de rede necessários e mostramos que o modelo de Ising com interação de curto alcance possui transição de fase a temperatura finita através de um estudo de tamanho finito. A temperatura encontrada está em pleno acordo com os resultados encontrados na literatura[35]. Por fim discutimos as implicações dos resultados encontrados para o modelo de Bell-Lavis para a água.

REVISÃO DA LITERATURA

Nesta seção relembremos alguns pontos importantes que serão necessários no desenvolvimento deste trabalho.

2.1 Mecânica Estatística

Quando nos propomos a estudar as propriedades da matéria condensada uma dificuldade crucial associada a um sistema físico é que ele possui muitas partes constituintes, tipicamente átomos e moléculas. Muitas vezes todas essas partículas são iguais e obedecem a equações de movimento. Entretanto o grande número de graus de liberdade torna inviável o cálculo dessas equações. Por isso utilizamos a estatística para obter as propriedades macroscópicas do sistema através de uma média sobre as configurações microscópicas. Todo esse estudo foi realizado por Gibbs, Maxwell e Boltzmann, formando a base da física estatística.

Considere um sistema que esteja em um dado estado μ (configuração). Definimos $R(\mu \rightarrow \nu)dt$ como a taxa de probabilidade de transição de μ para ν depois de um tempo dt . Ela é tudo que sabemos sobre a dinâmica do nosso sistema e em geral é considerada independente do tempo. Também definiremos um conjunto de probabilidades $\omega_\mu(t)$ que representam a probabilidade do sistema estar no estado μ no instante t . A mecânica estatística se firma sobre essas probabilidades e nela está todo o conhecimento sobre o sistema. De posse dessas definições podemos escrever a equação da evolução de $\omega_\mu(t)$ em termos da taxa de transição $R(\mu \rightarrow \nu)$:

$$\frac{d\omega_\mu(t)}{dt} = \sum_\nu [\omega_\nu(t)R(\nu \rightarrow \mu) - \omega_\mu(t)R(\mu \rightarrow \nu)]. \quad (2.1)$$

Esse conjunto de equações é conhecido como equação mestra. O primeiro termo do lado direito representa a taxa de transição do sistema para o estado μ , ao passo que o segundo representa a taxa de transição do sistema para o estado ν . As probabilidades

$\omega_\mu(t)$ devem obedecer a regra da soma

$$\sum_{\mu} \omega_{\mu}(t) = 1, \quad (2.2)$$

em todos os instantes de tempo. A resolução da equação 2.1 com o vínculo 2.2 determina a evolução temporal das probabilidades $\omega_\mu(t)$.

O valor esperado de uma grandeza termodinâmica A num dado instante de tempo é dado por:

$$\langle A \rangle = \sum_{\mu} A_{\mu} \omega_{\mu}(t) \quad (2.3)$$

onde A_{μ} é o valor dessa grandeza para um determinado estado μ .

2.1.1 Equilíbrio

Considere a equação mestra 2.1 novamente. Se os dois termos do lado direito dessa equação forem iguais então $\omega_\mu(t)$ se tornam constantes no tempo. Esse seria um estado de equilíbrio. A equação mestra se torna então uma equação de primeira ordem com valores reais e com os valores de ω_μ entre zero e um (proibindo uma solução exponencial). Neste trabalho trataremos o sistema termodinâmico usando a técnica de Monte Carlo em simulações de equilíbrio. Falaremos mais adiante sobre as taxas de transição $R(\mu \rightarrow \nu)$.

Um importante ponto que devemos conhecer *a priori* são as probabilidades de equilíbrio ω_μ que chamaremos de probabilidade de ocupação de equilíbrio e a denotaremos por

$$p_{\mu} = \lim_{t \rightarrow \infty} \omega_{\mu}(t) \quad (2.4)$$

Em 1902 Gibbs mostrou que para um sistema em equilíbrio térmico com um reservatório a temperatura T as probabilidades de ocupação são dadas por

$$p_{\mu} = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_{\mu}}, \quad (2.5)$$

onde E_{μ} é a energia da configuração μ , $\beta = 1/k_B T$ onde k_B é a constante de Boltzmann, cujo valor é $1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$. Ao satisfazer o vínculo 2.2 encontramos Z como

$$Z = \sum_{\mu} e^{-\beta E_{\mu}}. \quad (2.6)$$

Z é conhecida como função de partição e é muito mais do que somente uma constante de normalização. O conhecimento dessa função da temperatura pode nos dizer muito sobre o comportamento macroscópico do sistema. A distribuição de probabilidades 2.5 é conhecida como distribuição de Boltzmann.

Para um sistema no equilíbrio o valor esperado de uma grandeza termodinâmica

A é

$$\langle A \rangle = \sum_{\mu} A_{\mu} p_{\mu} = \frac{1}{Z} \sum_{\mu} A_{\mu} e^{-\beta E_{\mu}} \quad (2.7)$$

onde a soma é realizada sobre todas as configurações. Em algumas situações é conveniente agruparmos as configurações com mesma energia e realizar a soma sobre os níveis energéticos do sistema. Para isso precisamos conhecer a densidade de estados, ou número de microestados do sistema para uma energia E , que denotaremos por $g(E)$. Com isso em mãos podemos realizar a média da seguinte forma

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_E \langle A \rangle_E g(E) e^{-\beta E}}{\sum_E g(E) e^{-\beta E}}. \quad (2.8)$$

onde $\langle A \rangle_E$ corresponde à média microcanônica para cada nível de energia.

Boltzmann demonstrou que a entropia é dada por

$$S = k_B \ln g(E) \quad (2.9)$$

lembrando que nessa representação todas as configurações são equiprováveis, para energia fixa. Essa definição possibilita a conexão entre o ensemble microcanônico e a termodinâmica. No entanto, essa conexão deve ser feita no limite termodinâmico, ou seja para $E, V, N \rightarrow \infty$, com densidades fixas, $E/N = \text{const}$ e $V/N = \text{const}$. Somente nesse limite podemos eliminar os efeitos das condições de contorno. Na prática esse limite é determinado através da teoria de escala de tamanho finito, que permite obter expoentes críticos a partir de uma escala universal.

2.2 Transição de fase

Em vista do que esperamos, o objetivo geral da mecânica estatística é calcular a função de partição Z para o volume de configurações do sistema Ω definido pela Hamiltoniana do sistema H_{Ω} . Definimos o volume e a área da superfície do espaço por $V(\Omega)$ e $A(\Omega)$. Frequentemente será melhor nos referirmos ao nosso sistema como apenas uma característica da dimensão linear L , então $V(\Omega) \propto L^d$ e $A(\Omega) \propto L^{d-1}$, onde d é a dimensão do sistema. As condições de contorno do volume e da superfície são especificadas sobre Ω .

Em geral podemos representar a Hamiltoniana para um sistema como

$$-\frac{H_{\Omega}}{k_B T} = \sum_n K_n \Theta_n \quad (2.10)$$

onde K_n são as constantes de acoplamento e Θ_n são as combinações dinâmicas dos graus de liberdade do sistema, que são somados sobre as configurações. As constantes de acopla-

mento são parâmetros externos, tais como campo de troca, campo externo, \dots . Ao definir os modelos a serem estudados abordaremos esse conceito com mais detalhes. A função de partição depende das constantes de acoplamento de forma que podemos reescreve-la como $Z[K]$, onde $[K] = [\{K_n\}]$ representa um conjunto de possíveis constantes.

A energia livre do sistema é definida por

$$F_\Omega[K] = -k_B T \ln Z_\Omega \quad (2.11)$$

e contém toda a informação termodinâmica do sistema Ω através de suas derivadas $\partial F_\Omega / \partial K_n$, $\partial^2 F_\Omega / \partial K_n \partial K_m$, que incluem efeitos de *bulk*, efeitos de superfície e efeitos de tamanhos finitos.

2.2.1 O limite termodinâmico

A experiência mostra que a energia livre é extensiva para um sistema muito grande: $F_\Omega \propto V(\Omega)$. Então, esperamos que para um tamanho finito do sistema, possamos escrever

$$F_\Omega = V(\Omega)f_b + A(\Omega)f_s + O(L^{d-2}), \quad (2.12)$$

onde f_b é a energia livre por unidade de volume ou densidade de energia livre do *bulk* e f_s é a energia livre de superfície por unidade de área. Uma definição precisa dessas quantidade pode ser obtida como segue:

$$f_b[K] \equiv \lim_{V(\Omega) \rightarrow \infty} \frac{F_\Omega}{V(\Omega)} \quad (2.13)$$

quando o limite existe e é independente de Ω . Para sistemas que são definidos em uma rede, com $N(\Omega)$ sítios de rede, a energia livre por unidade de sítios é

$$f_b[K] \equiv \lim_{N(\Omega) \rightarrow \infty} \frac{F_\Omega}{N(\Omega)} \quad (2.14)$$

quando o limite existe e é independente de Ω . A energia livre de *bulk* $f_b[K]$ descreve o comportamento termodinâmico extensivo, mas não descreve a superfície ou efeitos de tamanho finito. Essa informação pode ser computada a partir da energia livre de superfície

$$f_s[K] \equiv \lim_{A(\Omega) \rightarrow \infty} \left[\frac{F_\Omega - V(\Omega)f_b[K]}{A(\Omega)} \right] \quad (2.15)$$

quando o limite existe e é independente de Ω .

Os limites nas equações 2.13, 2.14 e 2.15 são conhecidos como limite termodinâmico. Às vezes uma restrição auxiliar também é imposta sobre o sistema: por exemplo, em um sistema fluido, impomos que a densidade seja constante, assim o limite $V(\Omega) \rightarrow \infty$ e $N(\Omega) \rightarrow \infty$ deve satisfazer $N(\Omega)/V(\Omega) = \text{const}$. O conceito de fase e de transição de fase serão definidos a partir desses limites.

2.2.2 Contorno de fase e transição de fase

Quando $f_b[K]$ existe, então uma definição precisa de contorno de fase é a seguinte. Vamos supor que há D constantes de acoplamentos. Os eixos do diagrama de fases são K_1, K_2, \dots, K_D , assim a dimensão do diagrama de fase é D . Como função de $[K]$, $f_b[K]$ é analítica em quase todos os pontos. As possibilidades de não analiticidade de $f_b[K]$ são pontos, linhas, planos e hiperplanos, etc. no diagrama de fase. Esses locais singulares tem uma dimensionalidade associada com eles ($D_s = 0, 1, 2, \dots$ respectivamente), e o invariante importante para cada tipo de local singular é a codimensão C :

$$C \equiv D - D_s. \quad (2.16)$$

Esse é um invariante no sentido de que se decidirmos incluir uma variável extra no conjunto $\{K_n\}$, ambos D e D_s aumentam 1, de maneira que C permanece invariável.

As regiões de analiticidade de $f_b[K]$ são chamadas de fases. O local de codimensão $C = 1$ (local que separa as fases), são chamados de contorno de fases. Locais de codimensão maiores que um não podem representar um contorno de fase. Um exemplo prosaico, para dividir uma sala em duas parte precisamos construir uma parede, um poste no centro da sala não seria suficiente.

A definição de fase é ambígua. Pode existir um caminho ao longo do qual $f_b[K]$ é analítico indo de um lado a outro de um contorno de fase. Usando nossa analogia da sala, isso seria como se a parede não chegasse ao teto, sendo assim um mosquito pode passar voando de um lado a outro sem encontrar nenhum impedimento, enquanto que a nível do solo a sala encontra-se repartida em duas partes. Essa definição de contorno de fase pode ser encontrada no livro do Goldenfelde [36].

2.2.3 Tipos de transições de fases

Partindo da suposição de que $f_b[K]$ é continua em quase todos os pontos do diagrama de fases. Temos que os contornos de fases existem e podem ser divididos em duas classes:

- (1) $\partial f_b[K]/\partial K_i$ é descontinua através do contorno de fase. Isso pode acontecer para uma ou mais derivadas de $f_b[K]$. Se isso acontece dizemos que a transição é de primeira ordem ou descontinua.
- (2) A outra possibilidade é que $\partial f_b[K]/\partial K_i$, seja continua através do contorno de fase e a segunda derivada apresente uma descontinuidade, neste caso dizemos que é uma transição de fase contínua.

2.2.4 Existência da transição

Uma questão fundamental é: Para um modelo específico existe transição de fase para algum valor de $[K]$? Para responder a essa pergunta é necessário a construção do diagrama de fases do sistema. Uma técnica bastante útil é a chamada argumento energia-entropia, que será apresentada a seguir. A altas temperaturas a entropia S sempre domina a energia livre, e a energia livre é minimizada pela maximização de S . A baixas temperaturas é possível que a energia interna E domine TS na energia livre, a energia livre pode ser minimizada pela minimização da energia interna E . Se o estado macroscópico do sistema obtido por esses dois métodos são diferentes, então concluímos que pelo menos uma transição de fase ocorreu em alguma temperatura intermediária.

2.2.5 Modelo de Ising

Para entender como são observadas as transições de fases na prática, precisamos de um modelo que sirva de referência, para isso iremos utilizar o modelo pioneiro no estudo das transições de fases, o modelo de Ising.

Proposto em 1925 por Lenz e Ising como um modelo para descrever o comportamento de um material ferromagnético ou anti-ferromagnético, o qual foi resolvido por eles para a dimensão $d = 1$, e pela ausência de transição de fases acreditava-se estar incorreto, não representando um sistema magnético real. Entretanto ele serve como base para o estudo de transições de fases e têm figurado como modelo padrão, uma vez que várias aproximações podem ser testadas, dentre elas destaca-se a técnica da matriz de transferência, introduzida por Kramers e Wannier (1941). O modelo de Ising tenta representar um sistema magnético de spin $1/2$ em uma rede. Ao tratar os spins dessa forma as constantes de acoplamento entre os spins que dependem da distância entre eles se tornam constantes, sendo assim, podemos escrever a Hamiltoniana do sistema como

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - H \sum_i \sigma_i, \quad (2.17)$$

onde J e H são a constante de acoplamento e o campo externo aplicado, respectivamente, $\langle i, j \rangle$ representa a soma sobre os primeiros vizinhos e σ_i são chamadas de variáveis de spins e podem assumir os valores $+1$ ou -1 .

Para o caso unidimensional essa Hamiltoniana pode ser reescrita da seguinte forma

$$\mathcal{H} = -J \sum_i \sigma_i \sigma_{i+1} - \frac{H}{2} \sum_i (\sigma_i + \sigma_{i+1}), \quad (2.18)$$

juntamente com a condição de contorno $\sigma_{N+1} = \sigma_1$. A partir daqui podemos escolher qual aproximação será usada. Iremos obter as grandezas termodinâmicas do sistema usando a

técnica da matriz de transferência. Para isso escrevemos a função de partição do sistema

$$Z(J, H, \beta) = \sum_{\{\sigma_i\}} \exp \left[\beta \sum_i \left\{ J \sigma_i \sigma_{i+1} + \frac{H}{2} (\sigma_i + \sigma_{i+1}) \right\} \right] \quad (2.19)$$

O termo $\{\sigma_i\}$ refere-se a todas as configurações possíveis para o modelo. Podemos reescrever de forma mais concisa

$$Z(J, H, \beta) = \sum_{\{\sigma_i\}} \prod_i T_{\sigma_i, \sigma_{i+1}} \quad (2.20)$$

onde $T_{\sigma_i, \sigma_{i+1}}$ é a matriz de transferência que leva em conta todas as possíveis interações entre os primeiros vizinhos

$$T_{\sigma_i, \sigma_{i+1}} = \exp \left[\beta \left\{ J \sigma_i \sigma_{i+1} + \frac{H}{2} (\sigma_i + \sigma_{i+1}) \right\} \right]. \quad (2.21)$$

Escrevendo em formato matricial temos

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} T_{1,1} & T_{1,-1} \\ T_{-1,1} & T_{-1,-1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{\beta(J+H)} & e^{-\beta J} \\ e^{-\beta J} & e^{-\beta(J+H)} \end{pmatrix},$$

então

$$Z(J, H, \beta) = \sum_{\sigma_1} \cdots \sum_{\sigma_N} T_{\sigma_1, \sigma_2} T_{\sigma_2, \sigma_3} T_{\sigma_3, \sigma_4} \cdots T_{\sigma_N, \sigma_1}. \quad (2.22)$$

A partir das regras de multiplicação de matrizes e do traço de uma matriz, chegamos a

$$Z(J, H, \beta) = \text{Tr}(\mathbf{T}^N) \quad (2.23)$$

Diagonalizando a matriz \mathbf{T} obtendo os autovalores λ_1 e λ_2 , encontramos

$$Z(J, H, \beta) = \lambda_1^N + \lambda_2^N. \quad (2.24)$$

Consideremos o caso em que $\lambda_1 \neq \lambda_2$ e que $\lambda_1 > \lambda_2$ assim

$$Z(J, H, \beta) = \lambda_1^N \left[1 + \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^N \right], \quad (2.25)$$

no limite termodinâmico $N \rightarrow \infty$

$$Z(J, H, \beta) \simeq \lambda_1^N [1 + O(e^{-\alpha N})], \quad (2.26)$$

onde $\alpha \equiv \ln(\lambda_1/\lambda_2)$ é uma constante positiva. Então somente o maior autovalor da matriz de transferência é importante para o limite termodinâmico. Determinando o maior

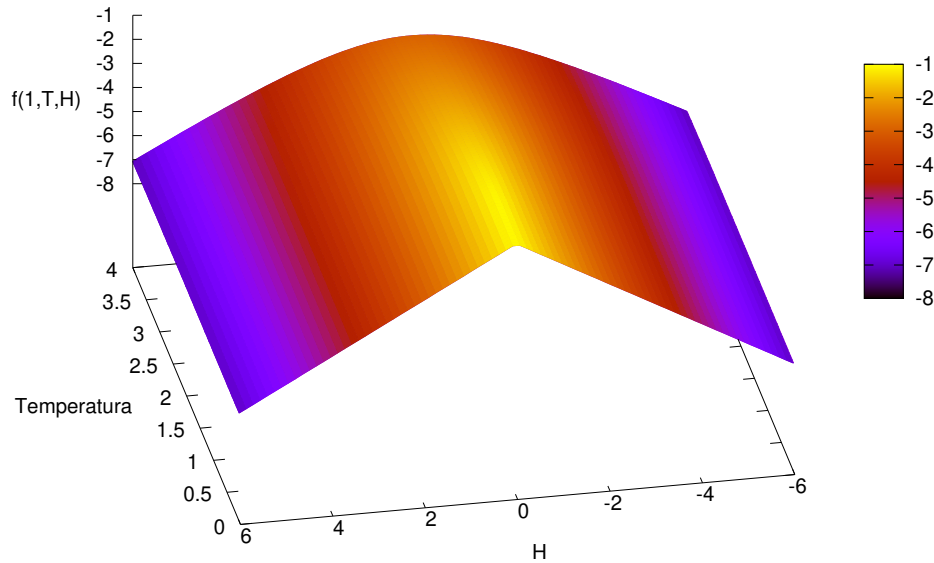


Figura 2.1: Representação da energia livre como função da temperatura e do campo externo. O valor da constante de acoplamento entre os spins é $J = 1$

autovalor de \mathbf{T} obtemos:

$$\lambda_1 = e^{\beta J} \left[\cosh(\beta H) + \sqrt{\sinh^2(\beta H) + e^{-4\beta J}} \right], \quad (2.27)$$

com ele podemos determinar a energia livre do sistema dada por

$$f(J, H, \beta) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{F_N(J, H, T)}{N} = -k_B T \ln \lambda_1 \quad (2.28)$$

e a partir dela derivar todas as demais grandezas termodinâmicas.

2.2.6 Transição de fase

Para compreender o surgimento da transição de fase precisamos analisar o comportamento do maior autovalor da matriz de transferência, pois é a partir dele que teremos todas as propriedades termodinâmicas do sistema. Para $\beta > 0$ o argumento da raiz quadrada na equação 2.27 é positivo, para J e H reais. A expressão de f é analítica para $\beta > 0$ como pode ser vista na figura 2.1. Entretanto apresenta uma cúspide para $H = 0$ e baixas temperaturas, $0 < T < 0,5$.

As possibilidades para que ocorra uma transição de fase são: que λ_1 seja uma função não analítica de J e H , que a raiz quadrada desapareça, neste caso os autovalores se tornam degenerados: $\lambda_1 = \lambda_2$, ou que $\lambda_1 = 0$. Para $T > 0$ nenhuma dessas condições

podem ocorrer. Podemos ver isso a partir do teorema de Perron.

Teorema 1 *Para uma matriz $N \times N$ ($N < \infty$) A com $A_{ij} > 0$ para todo i, j , o maior autovalor é*

1. *real e positivo*
2. *não degenerado*
3. *uma função analítica de A_{ij} .*

Em uma dimensão, a matriz de transferência para uma gama finita de interações satisfaz o teorema de Perron. Assim nenhuma transição de fase pode ocorrer para $T > 0$. Agora veremos o que acontece quando $T = 0$. O maior autovalor pode ser expandido e se torna

$$\lambda_1 = e^{\beta J} \left[\cosh(\beta H) + \sqrt{\sinh^2(\beta H)(1 + O(e^{-4\beta J}))} \right]. \quad (2.29)$$

Relembrando que

$$\sqrt{x^2} = |x| \quad (2.30)$$

obtemos

$$\lambda_1 = e^{\beta J} \left[\cosh(\beta H) + |\sinh(\beta H)|(1 + O(e^{-4\beta J})) \right]. \quad (2.31)$$

Agora

$$\cosh(\beta H) + |\sinh(\beta H)| = e^{|\beta H|}, \quad (2.32)$$

e

$$\lambda_1 = e^{\beta J + |\beta H|}. \quad (2.33)$$

Assim, em $T = 0$ a energia livre se torna

$$F = -N(J + |H|). \quad (2.34)$$

Calculando a magnetização em $T = 0$ obtemos

$$M = -\frac{1}{N} \frac{\partial F}{\partial H} = \begin{cases} 1, & H > 0; \\ -1, & H < 0, \end{cases}$$

como esperado para o valor da magnetização. Note que a não analiticidade decorre de um termo $\sqrt{(\beta H)^2} = |\beta H|$. Para $T > 0$ esse termo é da forma $\sqrt{(\beta H)^2 + \epsilon^2}$ que é analítico em $H = 0$ enquanto $\epsilon \neq 0$.

2.2.7 Propriedades termodinâmicas

Começamos por $H = 0$. Assim

$$\lambda_1 = e^{\beta J} (1 + e^{-2\beta J}) = 2 \cosh(\beta J). \quad (2.35)$$

A energia livre é portanto

$$F = -k_B T N [\beta J + \ln(1 + e^{-2\beta J})] \quad (2.36)$$

no limite de baixas e altas temperaturas

$$f \equiv \frac{F}{N} = \begin{cases} -J, & T \rightarrow 0; \\ -k_B T \ln 2, & T \rightarrow \infty. \end{cases}$$

Para altas temperaturas o termo dominante para a energia livre é devido a entropia do sistema, enquanto que para baixas temperaturas o comportamento é dado pela energia interna.

O calor específico é fácil de se obter, basta derivar a energia interna E :

$$E = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad (2.37)$$

$$= - N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(2 \cosh \beta J) \quad (2.38)$$

$$= - N J \tanh \beta J. \quad (2.39)$$

Portanto

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = -k_B \beta \frac{\partial E}{\partial \beta} \quad (2.40)$$

$$= N J^2 k_B \beta \operatorname{sech}^2(J\beta). \quad (2.41)$$

O calor específico não exibe nenhuma singularidade, mas nota-se a presença de um máximo perto de $J \sim k_B T$, que é conhecido como anomalia de Schottky.

Para calcular a magnetização, escrevemos a energia livre por spin da seguinte forma

$$f = -J - k_B T \ln \left[\cosh \beta H + \sqrt{\sinh^2 \beta H + \epsilon^2} \right], \quad (2.42)$$

onde $\epsilon^2 \equiv e^{-4\beta J}$ é a probabilidade relativa de duas configurações abaixo, que diferem por um único spin:

$$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow \quad \uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow.$$

Assim

$$M = -\frac{1}{N} \frac{\partial F}{\partial H} \quad (2.43)$$

$$= k_B T \frac{\partial}{\partial H} \ln \left[\cosh \beta H + \sqrt{\sinh^2 \beta H + \epsilon^2} \right] \quad (2.44)$$

$$= \frac{\sinh \beta H}{\sqrt{\sinh^2 \beta H + \epsilon^2}}. \quad (2.45)$$

A suscetibilidade magnética χ_T descreve como a magnetização muda em resposta ao campo externo aplicado:

$$\chi_T \equiv \frac{\partial M}{\partial H}. \quad (2.46)$$

Antes de tomarmos a derivada é conveniente tomarmos o limite

$$\lim_{\beta H \rightarrow 0} M \sim \frac{\beta H}{\epsilon}. \quad (2.47)$$

Assim, temos

$$\chi_T = \frac{e^{2J/k_B T}}{k_B T}. \quad (2.48)$$

No limite de baixas e altas temperaturas os comportamentos são

$$\chi_T \sim \begin{cases} 1/k_B T, & T \rightarrow \infty; \\ e^{2J/k_B T} \frac{1}{k_B T}, & T \rightarrow 0. \end{cases}$$

2.2.8 Finite-size scaling (FSS)

Devido ao grande número de graus de liberdade contidos num sistema macroscópico a simulação do tamanho real do sistema é praticamente impossível para a capacidade de processamento dos atuais computadores. Entretanto podemos estudar uma pequena parte desse sistema e extrapolar o resultado para um sistema macroscópico. Tal estudo é chamado de *finite-size scaling* [37, 38, 39, 40]. De acordo com essa teoria, a parte singular da energia livre reduzida pode ser descrita fenomenologicamente por uma forma de escala universal

$$f(t, H; L) = L^{-d} Y(atL^{1/\nu}, bHL^{\Delta/\nu}) \quad (2.49)$$

onde $t = (T_c - T)/T_c$ é a temperatura reduzida que nos mostra quão distante ou próximos estamos da temperatura crítica, H é o campo de ordenamento externo, a e b são fatores métricos, d é a dimensão espacial do sistema, Δ e ν são expoentes críticos estáticos e L é a dimensão linear do sistema. Partindo da definição da energia livre pode-se obter várias quantidades termodinâmicas, tais como a expressão da magnetização para campo zero, a

susceptibilidade magnética e o calor específico, respectivamente,

$$m \approx L^{-\beta/\nu} \mathcal{M}(tL^{1/\nu}), \quad (2.50)$$

$$\chi \approx L^{\gamma/\nu} \mathcal{X}(tL^{1/\nu}), \quad (2.51)$$

$$c \approx c_\infty + L^{\alpha/\nu} \mathcal{C}(tL^{1/\nu}), \quad (2.52)$$

onde \mathcal{M} , \mathcal{X} e \mathcal{C} são funções universais de escala desconhecidas que na criticalidade ($t = 0$) são constantes e α , β e γ são também expoentes críticos estáticos que devem satisfazer as relações de hiper-escala.

$$\Delta = \beta\delta = \beta + \gamma \quad (2.53)$$

$$2 - \alpha = d\nu = 2\beta + \gamma. \quad (2.54)$$

Podemos perceber que todas as relações expostas não permitem calcular os expoentes críticos separadamente. Por isso usualmente define-se um conjunto de quantidades termodinâmicas provenientes do logaritmo da derivada da magnetização [41],

$$V_1 \equiv 4[m^3] - 3[m^4], \quad (2.55)$$

$$V_2 \equiv 2[m^2] - [m^4], \quad (2.56)$$

$$V_3 \equiv 3[m^2] - 2[m^3], \quad (2.57)$$

$$V_4 \equiv (4[m] - [m^4])/3, \quad (2.58)$$

$$V_5 \equiv (3[m] - [m^3])/2, \quad (2.59)$$

$$V_6 \equiv 2[m] - [m^2], \quad (2.60)$$

onde

$$[m^n] \equiv \ln \frac{\partial \langle m^n \rangle}{\partial T}. \quad (2.61)$$

Esses cumulantes permitem determinar o expoente crítico ν mesmo desconhecendo ainda a temperatura crítica, pois partindo da equação 2.50 é fácil mostrar que

$$V_i(L) \approx (1/\nu) \ln L + \mathcal{V}_i(tL^{1/\nu}) \quad (2.62)$$

para $i = 1, 2, \dots, 6$. Na temperatura crítica T_c ($t = 0$), temperatura na qual as funções assumem o valor máximo, os coeficientes \mathcal{V}_i são constantes independentes do tamanho do sistema e através do ajuste linear do gráfico de $V_i(L) \times \ln L$, encontramos o expoente $1/\nu$ que é o coeficiente angular da reta. Uma vez determinado o expoente ν a temperatura crítica T_c pode ser estimada através dos picos do calor específico e da suscetibilidade, pois

nessa posição as equações 2.51 e 2.52 variam assintoticamente como

$$T_c(L) \approx T_c + a_q L^{-1/\nu}, \quad (2.63)$$

onde a_q é uma constante, permitindo então a determinação de T_c .

2.2.9 Transições Descontínuas

Numa transição de fase descontínua as relações de escala definidas na transição contínua não são satisfeitas. Geralmente as propriedades termodinâmicas, tais como magnetização e calor específico escalam com a dimensão do sistema. A temperatura de transição do sistema pode ser determinada usando o cumulante de energia que escala com o tamanho da rede [42]. O cumulante de quarta ordem da energia é definido como

$$U_E(T) \equiv 1 - \frac{\langle E^4 \rangle_T}{3\langle E^2 \rangle_T^2}. \quad (2.64)$$

Essa função tem um mínimo [43, 44, 45], cuja temperatura escala com

$$T_L = T_c + \lambda L^{-d}. \quad (2.65)$$

onde d é a dimensão do sistema. Extrapolando para $L \rightarrow \infty$ temos a temperatura de transição T_c para um sistema infinito. E o mínimo escala como

$$U_E(L) = U_E^\infty + bL^{-1} \quad (2.66)$$

onde U_E^∞ é o valor para uma rede infinita e b é uma constante.

Outra forma de determinar a temperatura de transição é a análise da distribuição de probabilidade de energia. Na região da temperatura de transição a probabilidade tem um pico duplo de mesma altura e a região entre os picos tem probabilidade nula [46, 47, 48]. No ensemble canônico a distribuição de probabilidade de energia é calculada como

$$P(E, T) = g(E)e^{-\frac{E}{k_B T}}. \quad (2.67)$$

Este método permite calcular o calor latente da transição como a diferença entre as energia ΔE_L entre os dois picos, que obedece a relação de escala com L^{-1} [46]. A temperatura para a qual os dois picos alcançam a mesma altura também escala como a equação 2.65.

Se a entropia é dada como um função da energia pode-se calcular a temperatura microcanônica diretamente pela definição

$$\beta = \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}, \quad (2.68)$$

e o comportamento dessa quantidade muda com a ordem da transição de fase. Na transição descontínua ela tem o formato de um s , que a linha reta na temperatura de transição divide em duas partes de mesma área [49, 50].

2.3 Flutuações

As flutuações de uma grandeza termodinâmica são propriedades fisicamente interessantes, pois podem ser relacionadas com propriedades termodinâmicas do sistema utilizadas para determinar o comportamento dos expoentes críticos. A flutuação quadrática de uma média é dada por $\sigma^2 = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2$, ela nos diz quão afastada da média está nossa amostragem. Calculando para a energia obtemos:

$$\sigma^2 = \frac{\sum_E E^2 g(E) e^{-\beta E}}{\sum_E g(E) e^{-\beta E}} - \left(\frac{\sum_E E g(E) e^{-\beta E}}{\sum_E g(E) e^{-\beta E}} \right)^2. \quad (2.69)$$

Esta expressão é exatamente o negativo da derivada da energia média com respeito a β . Além disso, da termodinâmica sabemos que a capacidade térmica é dada por $C = \partial U / \partial T$ e usando a regra da cadeia chegamos em

$$C = \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{k_B T^2}. \quad (2.70)$$

Vemos assim que a flutuação da energia está relacionada diretamente com a capacidade térmica do sistema estudado. Outro ponto importante da flutuação da energia é que é através dela que demonstramos a equivalência entre a energia interna e a energia média calculada pela física estatística, para $N, V \rightarrow \infty$ com a densidade N/V constante.

2.4 Simulação de Monte Carlo

A principal função da simulação de Monte Carlo é obter o valor esperado de uma grandeza termodinâmica $\langle A \rangle$ relacionado com a quantidade observada A , tal como energia interna de um gás ou magnetização para um modelo magnético. Como definido anteriormente, a forma ideal de calcular a média de uma grandeza é através da Eq. 2.7 percorrendo todos os estados possíveis do sistema. Entretanto isso só é tratável para sistemas extremamente pequenos. Em sistemas enormes a quantidade de estados visitados pela simulação é somente uma fração muito pequena do total, que introduz imprecisão no resultado do cálculo. A técnica de Monte Carlo se assenta na escolha de um subconjunto de estados aleatórios de alguma distribuição de probabilidade p_μ que especificamos. Suponha que escolhermos M estados do total, uma melhor estimativa da quantidade A será dada

por

$$A_M = \frac{\sum_{i=1}^M p_{\mu_i}^{-1} A_{\mu_i} e^{-\beta E_{\mu_i}}}{\sum_{j=1}^M p_{\mu_j}^{-1} e^{-\beta E_{\mu_j}}}, \quad (2.71)$$

A_M é chamado de estimativa de A . A medida que M é incrementado a média se torna cada vez mais próxima do valor real, e quando $M \rightarrow \infty$ temos $A_M = \langle A \rangle$. A grande questão é como escolher a distribuição de probabilidade que melhor representa seu sistema. No algoritmo de Metropolis [51] é utilizada a distribuição de Boltzmann, tornando assim a estimativa numa simples média aritmética dos valores visitados

$$A_M = \frac{\sum_{i=1}^M A_{\mu_i}}{M}. \quad (2.72)$$

Uma outra opção é realizar a simulação entrópica, utilizada pela primeira vez por Lee [52], que significa escolher nossa distribuição como sendo proporcional ao inverso da densidade de estados microcanônica

$$p(E) \propto \frac{1}{g(E)} \quad (2.73)$$

onde $g(E)$ é o número de estados com energia E . Então a probabilidade de escolher uma configuração que tenha energia E é

$$g(E) p(E) = \frac{1}{K}, \quad (2.74)$$

onde K é uma constante de proporcionalidade. Em outras palavras, a probabilidade de se escolher uma configuração com energia E é constante para todas as energias. Dessa forma a equação para estimar uma quantidade termodinâmica é da forma da Eq. 2.8. Conseguindo estimar a densidade de estados a média passa a não depender da quantidade M de estados visitados e sim da eficiência do algoritmo utilizado para realizar a estimativa de $g(E)$.

2.5 Condições periódicas de contorno

Nas simulações de Monte Carlo usamos condições periódicas de contorno para evitar efeitos de borda. Em simulações de sistemas de spin de Ising os spins das bordas interagem com os vizinhos mais próximos e com os da extremidade oposta ao sentido da interação, esse procedimento é análogo ao de replicar o sistema em todos os lados da caixa de simulação, como mostrado na Fig. 2.2. Nela temos a caixa de simulação no centro e as réplicas no entorno, assim podemos perceber com facilidade que o spin da posição 1 realizará interação com os spins 2, 3, 4 e 5. Os demais spins das bordas seguem o mesmo padrão de interação.

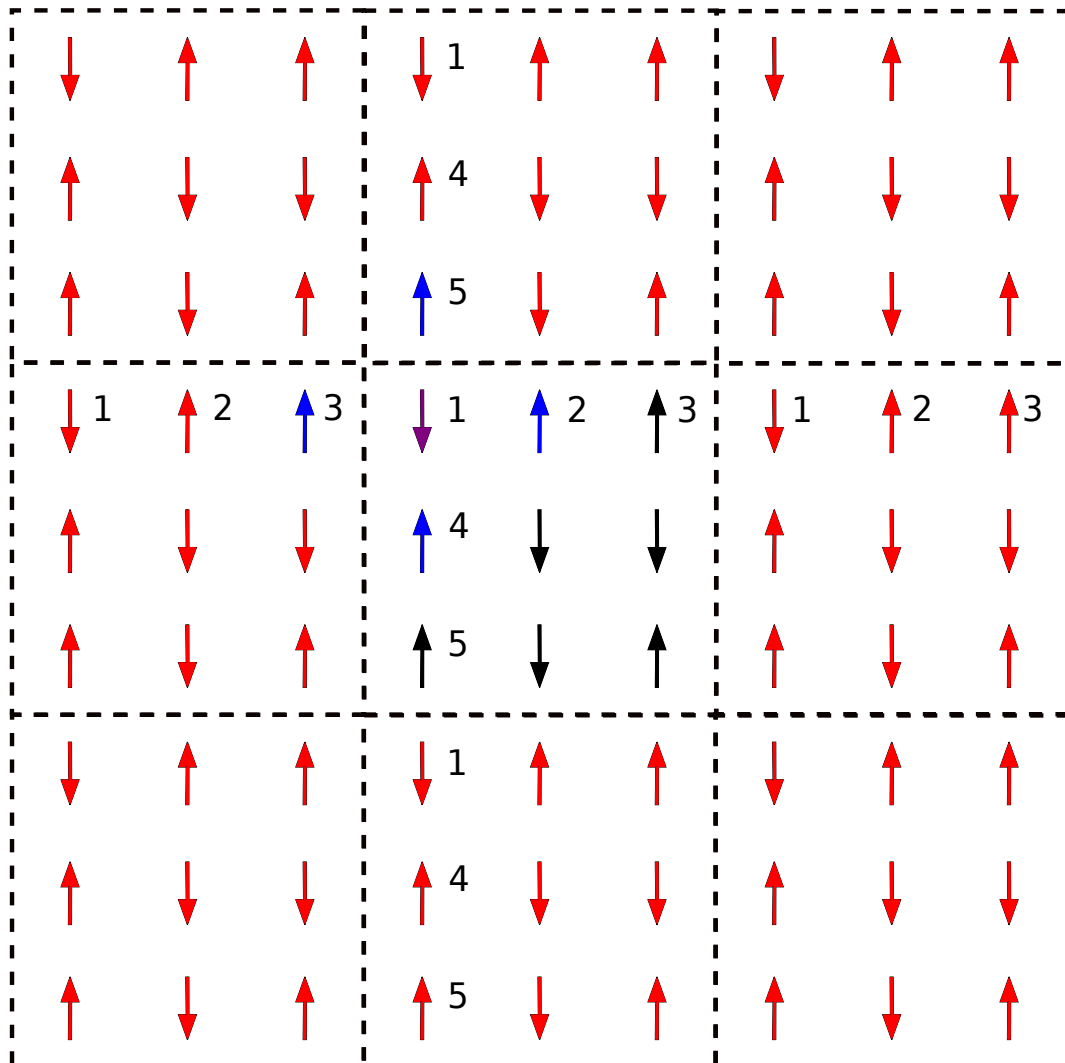


Figura 2.2: Caixa de simulação e suas réplicas.

SIMULAÇÃO ENTRÓPICA

A função da simulação entrópica é estimar a densidade de estados do sistema estudado. Esse tipo de simulação tem chamado a atenção pela eficiência em abordar comportamentos críticos. Por ser uma simulação razoavelmente nova, pesquisadores em geral têm aplicado a sistemas que possuem solução bem conhecida para testar sua validade, obtendo resultados animadores. De certa forma os procedimentos realizados por esse algoritmo foram propostos de forma empírica.

O algoritmo é baseado na criação e monitoramento de um histograma de energia [32, 53]. Toda vez que o histograma fica suficientemente nivelado temos uma estimativa da densidade de estados, onde a equação 2.74 torna-se, aproximadamente, válida. Assim consideramos que o critério de nivelamento garante que a probabilidade de obter uma configuração com uma energia qualquer é constante.

Em nossa simulação estamos interessados em determinar o número de configurações em uma dada energia. Como esse número é extremamente grande para sistemas com muitas partículas, simulamos o logaritmo da densidade de estados, definindo a quantidade $S(E)$ como

$$S(E) = \ln g(E). \quad (3.1)$$

$S(E)$ é conhecida como entropia microcanônica e $g(E)$ a densidade de estados que inicialmente não é conhecida, de forma que atribuímos a ela o valor unitário para todos os níveis de energia, que corresponde a $S(E) = 0$. Para iniciar a simulação partimos de uma configuração qualquer que, por conveniência pode ser a configuração de mais baixa energia, e a partir dela fazemos pequenas alterações na configuração, modificando apenas um spin, essa nova configuração é aceita com probabilidade dada por

$$P(\mu \rightarrow \nu) = \begin{cases} e^{S(E_\mu) - S(E_\nu)}, & \text{se } g(E_\mu) < g(E_\nu) \\ 1, & \text{caso contrário.} \end{cases}$$

O passeio aleatório acontece sobre todos os níveis de energia desde E_{min} até E_{max} . Todas as vezes que uma nova configuração é aceita o histograma é alterado

$H(E_\nu) \rightarrow H(E_\nu) + 1$ e $S(E_\nu) \rightarrow S(E_\nu) + F_i$ é atualizado, onde $F_i = \ln f_i$, com $f_0 \equiv e = 2.71828\dots$. O parâmetro f_i é chamado de fator modificador e sua atualização está relacionada a passagem dos níveis de Wang-Landau, ou seja, quanto maior o índice i maior o refinamento na atualização da densidade de estados. Esse procedimento é repetido por vários passos de Monte Carlo e então realiza-se a verificação de nivelamento exigindo que $H(E) > r\langle H \rangle$ para todas as energias, onde $\langle H \rangle$ é a média sobre todas as energias. Se essa condição é satisfeita então $f_{i+1} = \sqrt{f_i}$ e o histograma é zerado $H(E) = 0$. O valor do parâmetro r é escolhido visando obter uma boa estimativa da densidade de estados em um tempo computacional viável, geralmente escolhe-se $r = 0.8$. O artigo de Wang-Landau [32, 53] sugere finalizar a simulação quando $f \sim 1 + 10^{-8}$, porém recentemente Caparica [54] propôs algumas alterações nesse algoritmo que levam a melhorias significativas. A saber as alterações são

- Atualizar a densidade de estado e o histograma somente depois de cada passo de Monte Carlo. (Um passo de Monte Carlo corresponde a dar a cada componente do sistema a possibilidade de se alterar.)
- Acumular as médias microcanônicas somente após f_7 , o oitavo nível do Wang-Landau.
- E por último, finalizar a simulação em f_{final} definido pela média canônica durante a simulação.

Para realizar esta última alteração investigamos o comportamento do máximo do calor específico, dado pela equação 2.70 onde as médias da energia são realizadas com o $g(E)$ corrente. A partir do f_7 quando o histograma é considerado nivelado calculamos a temperatura do máximo do calor específico $T_c(0)$. Durante a simulação do próximo f calculamos o valor do parâmetro

$$\varepsilon = |T_c(t) - T_c(0)|, \quad (3.2)$$

todas as vezes que verificamos a condição de nivelamento, onde $T_c(t)$ é a temperatura do máximo do calor específico obtida pela densidade estados corrente, se o valor de ε permanecer menor que 10^{-4} durante todas as verificações feitas para um mesmo nível f_i então na passagem para o próximo nível do fator modificador salvamos a densidade de estados e as médias microcanônicas e finalizamos a simulação. Caso contrário, na passagem para o novo nível, atualizamos $T_c(0)$ como a temperatura do máximo do calor específico obtido com a última densidade de estado, prosseguindo com a simulação. Esse procedimento é um critério de finalização da simulação, tendo como base a invariância dos resultados para o calor específico, que nos remete a estabilização da densidade de estados, pois esses resultados dependem exclusivamente de $g(E)$.

Todas as mudanças são de fácil implementação, além de concordar com a teoria da simulação de MC. A primeira das alterações leva à escolha de configurações menos correlacionadas, tornando a amostragem no espaço de energia mais eficaz. A segunda evita levar em consideração nas médias microcanônicas configurações que não são ainda compatíveis com aquelas de máxima entropia. Já a terceira leva em conta a característica estocástica da simulação, prevendo que cada simulação poderá ter um f_{final} diferente.

3.1 Limiar da convergência

Devido ao grande número de amostras que são tomadas para obter uma amostragem que possibilita a obtenção de resultados com alta precisão temos o aumento do tempo de CPU. Visando amenizar esse efeito propomos investigar o algoritmo usando o modelo de Ising 2D para mostrar que não é preciso iniciar cada nova roda tomando $\ln g(E) = 0$ para todas as rodadas, mas ao invés disso, pode-se iniciá-la usando os resultados de um nível mais avançado de WL de uma simulação prévia. Para isso analisamos para qual nível de WL a temperatura do pico do calor específico começa a convergir para um valor final particular de uma rodada, caindo fora de uma distribuição Gaussiana. Observamos que antes desse nível a simulação ainda não está tendenciosa e pode prosseguir para qualquer valor de uma distribuição Gaussiana. Consequentemente os primeiros níveis podem ser simulados apenas uma vez. Nota-se que o ganho no tempo de CPU é mais expressivo quanto maior o tamanho do sistema, aumentando a eficiência do nosso método. Esse resultados foram publicados na referência Ref.[33].

Para demonstrar a eficiência desse procedimento usaremos o modelo de Ising 2D, visto que podemos comparar com os resultados exatos conhecidos da literatura. O modelo de Ising 2D para spin 1/2 é definido em uma rede quadrada $L \times L$ contendo variáveis de spin σ_i em cada sítio da rede que podem tomar os valores +1 e -1 e obedecem a Hamiltoniana

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j, \quad (3.3)$$

onde a soma corre sobre todos os primeiros vizinhos de σ_i , e J é a constante de acoplamento que define a escala de energia. Esse modelo foi resolvido exatamente por Onsager em 1944, demonstrando que o sistema passa por uma transição ordem-desordem a uma temperatura crítica $T_c = \frac{2}{\ln(1+\sqrt{2})} = 2.269185\dots$. Usando as funções de escala universal, e tomando $\nu = 1$, podemos estimar a temperatura crítica e os expoentes críticos β e γ . Onsager obteve para esses expoentes estáticos os valores $\beta = 0.125$ e $\gamma = 1.75$.

Em nossas simulações, a partir do nível f_7 em diante, sempre que verificamos se o histograma está nivelado, calculamos também a temperatura do pico do calor específico usando a densidade de estados corrente, como descrito anteriormente. Na Fig. 3.1 (esquerda) mostramos o comportamento dessa variável durante a simulação como

função do número de passos de Monte Carlo para uma única rodada iniciando no nível de WL f_8 . Podemos ver como essa quantidade converge para um valor particular de uma distribuição Gaussiana em torno do valor exato para aquele tamanho de rede, aproximadamente no nível WL f_{14} . A linha reta mostra o valor correto obtido usando a enumeração exata por Beale [1].

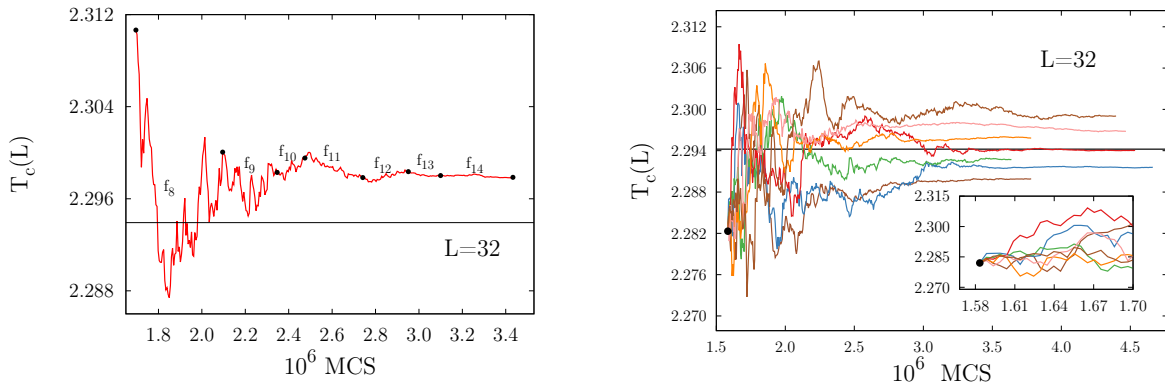


Figura 3.1: Esquerda: Evolução da temperatura do máximo do calor específico durante a simulação de Wang-Landau, iniciando a partir f_8 , para um rodada particular. Os pontos mostram onde o fator modificador foi atualizado e a linha reta o resultado obtido usando os dados exatos retirados da Ref.[1]. Direita: Evolução da temperatura do pico do calor específico para sete simulações independentes iniciando dos mesmos resultados no fim do nível f_6 . A linha reta mostra o valor exato. O figura inserida é uma ampliação dos passos iniciais.

Surge uma pergunta: o que aconteceria se no final de qualquer nível de WL nós salvássemos todos os dados atuais e iniciássemos todas as simulações a partir deste ponto? Os resultados seriam tendenciosos ou não? Como ilustrado na Fig. 3.1 é intuitivo que, para um nível WL mais avançado, os resultados estejam próximos do valor final de f_{14} . A Fig. 3.1 (direita) mostra a evolução da temperatura do pico do calor específico para sete execuções independentes iniciando a partir dos mesmos dados da simulação de referência. O ponto preto mostra o ponto de partida. Na inserção, mostramos uma ampliação dos passos iniciais. Nós vemos que embora todas as rodadas iniciem a partir dos mesmos dados iniciais, elas evoluem para resultados finais distintos distribuídos em torno do valor exato, mostrando que é possível iniciar as simulações a partir de uma simulação prévia.

Para investigar mais a fundo esta questão, realizamos uma simulação para $L = 32$ e, no final de cada nível de WL, salvamos i) a densidade de estados atual, ii) configuração, iii) as somas acumuladas para as médias microcanônicas (magnetização, quadrado de magnetização e número de entradas), iv) temperatura do pico do calor específico, vi) o próximo fator modificador. Então fizemos 24 rodadas independentes começando dos dados do final de f_0 , ou seja, do nível de WL f_1 , até f_{14} e tiramos a média obtendo os resultados finais. Em seguida, repetimos o mesmo procedimento, começando pelos dados do final de f_1 , o fim de f_2 , ..., o final de f_{13} . Como prescrito na Ref.[54], produzimos dez desses

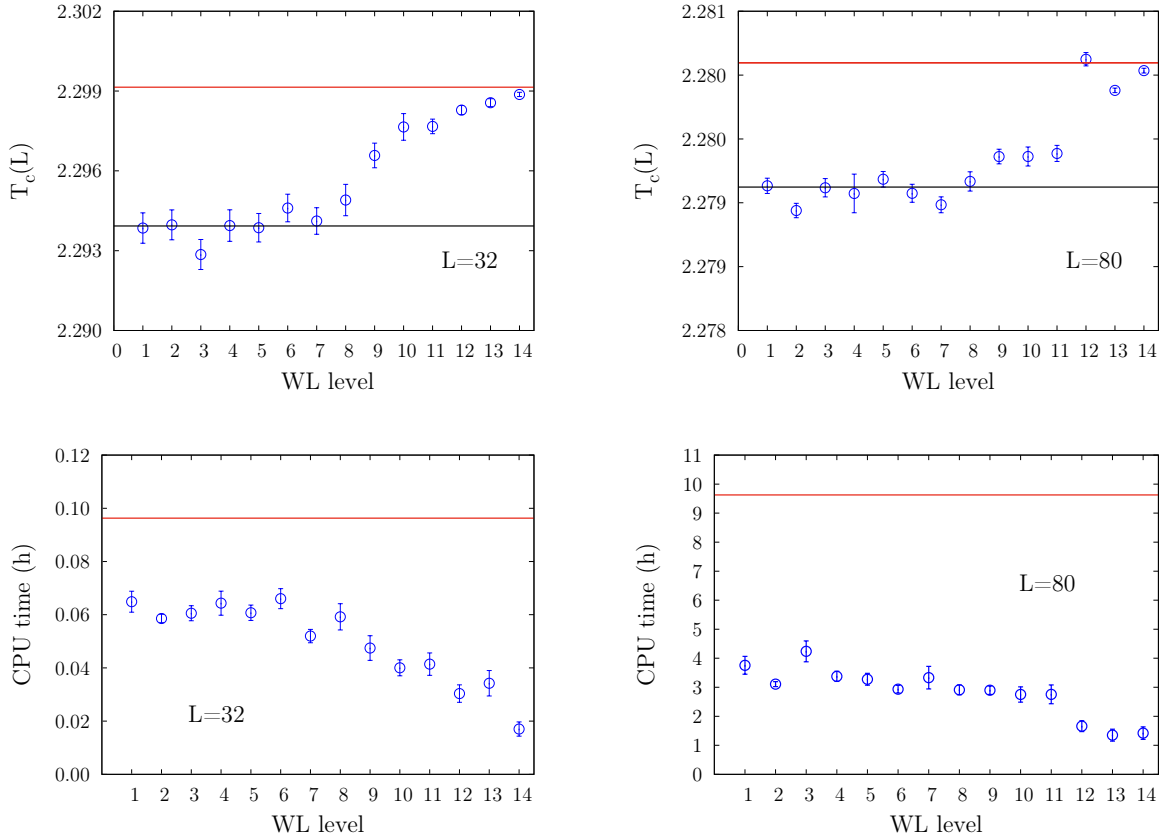


Figura 3.2: Topo: Simulação para a temperatura do pico do calor específico iniciando a partir do fim de cada nível de WL para $L = 32$ (esquerda) e $L = 80$ (direita). As linhas retas abaixo são obtidas usando o valor exato dado por Ref. [1] para $L = 32$ e o melhor resultado para $L = 80$ a partir de simulações prévias. Abaixo: Tempo de CPU para simulações iniciando de diferentes níveis de WL para $L = 32$ (esquerda) e $L = 80$ (direita). A linha reta mostra o tempo de CPU gasto pela simulação completa. Estes resultados foram obtidos a partir de um computador com processador Intel quad core com frequência de 2.7 GHz e 16 Gb de memória ram.

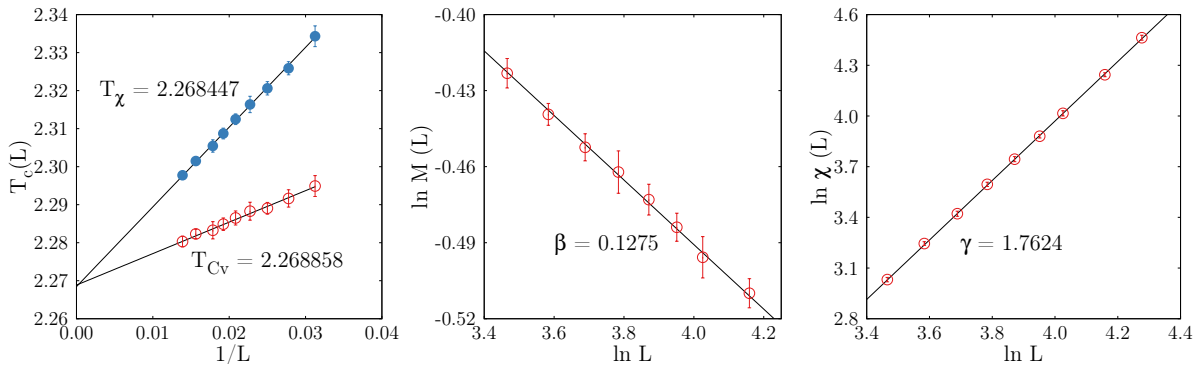


Figura 3.3: Resultados do efeito de escala de tamanho finito para a temperatura crítica T_c usando o calor específico e a suscetibilidade (esquerda), os expoentes críticos β (centro), e γ (direita) para o primeiro conjunto de simulação, usando o procedimento para o início no nível de WL f_7 .

resultados independentes e, em seguida, a média de todos os conjuntos desprezando as barras de erro.

Os resultados são mostrados na Fig. 3.2 (em cima, à esquerda). Pode-se ver que até o nível WL f_7 os resultados finais para a temperatura do pico do calor específico converge para valores próximos ao valor exato, enquanto os seguintes níveis já tendem para o valor particular da rodada original. Isso indica que o limiar de convergência para o valor correto é o nível WL f_6 (o nível WL f_7 começa a usar as saídas do nível WL f_6 da simulação de referência). Para corroborar esta afirmação repetimos o mesmo procedimento para $L = 80$. Na Fig. 3.2 (em cima, à direita) apresentamos o que acontece neste caso. Vemos que o comportamento é semelhante, mas agora o limiar de convergência foi deslocado para o nível f_8 , onde o valor de referência é agora a nossa melhor estimativa de todos os nossos estudos anteriores para $L = 80$. Isso significa que, para tamanhos maiores de rede, a partir de f_7 ainda é mais seguro.

Na Fig. 3.2 (abaixo) mostramos os tempos de CPU gastos em todos os conjuntos para as simulações iniciadas a partir do final de cada nível de WL para os tamanhos de rede $L = 32$ e $L = 80$, incluindo a execução inicial de referência. As linhas retas em ambos os gráficos indicam o custo computacional para a simulação completa. Pode-se observar que para $L = 32$ a economia não é muito significativa, mas para $L = 80$ o tempo de CPU aumenta, para o nível de WL f_7 é em torno de 30 – 40% da simulação completa. Portanto, a economia no tempo de CPU é mais relevante onde o tempo computacional é maior. Estes resultados foram obtidos a partir de um computador com processador Intel quad core com frequência de 2.7 GHz e 16 Gb de memória ram.

Tabela 3.1: Dez resultados de estudo de efeito de tamanho finito para a temperatura crítica T_c , e os expoentes β e γ para simulações iniciadas a partir de f_0 (à esquerda) e a partir de f_7 (à direita). A média sobre todas as rodadas e o valor exato para uma rede infinita são mostrados nas duas últimas linhas.

T_c	β	γ		T_c	β	γ
f_0				f_7		
2.26872(50)	0.1280(27)	1.7584(38)		2.26861(19)	0.1275(10)	1.7624(39)
2.26892(25)	0.1270(10)	1.7467(40)		2.26914(35)	0.1265(22)	1.7557(42)
2.26923(26)	0.1245(12)	1.7574(38)		2.26958(21)	0.1245(14)	1.7630(45)
2.26920(35)	0.1254(21)	1.7556(26)		2.26926(30)	0.1253(17)	1.7610(37)
2.26949(32)	0.1273(17)	1.7489(49)		2.26934(21)	0.1235(10)	1.7536(30)
2.26953(32)	0.1263(17)	1.7643(22)		2.26923(32)	0.1249(16)	1.7627(32)
2.26956(19)	0.1246(11)	1.7597(42)		2.26899(28)	0.1263(15)	1.7673(45)
2.27028(16)	0.1227(10)	1.7509(41)		2.26873(24)	0.1276(14)	1.7541(24)
2.26915(15)	0.1265(10)	1.7624(42)		2.26918(30)	0.1254(11)	1.7649(39)
2.26908(20)	0.1270(11)	1.7573(26)		2.27002(18)	0.1221(13)	1.7522(62)
2.26932(43)	0.1259(16)	1.7562(57)		2.26921(40)	0.1253(17)	1.7597(53)
2.269185...	0.125	1.75		2.269185...	0.125	1.75

A fim de estabelecer a eficiência de nossas simulações a partir dos dados salvos no final do nível WL f_6 , o nível WL f_7 , inicialmente realizamos simulações adotando os critérios estabelecidos na Refs. [55, 54], assim, obtemos dez conjuntos contendo estudo

de efeito tamanho finito e, em seguida, obtivemos as médias de todos os conjuntos. Em cada conjunto adotamos os tamanhos de rede $L = 32, 36, 40, 44, 48, 52, 56, 64, 72$ e 80 com o número de execuções independentes $N = 24, 24, 20, 20, 20, 16, 16, 16, 12$ e 12 , respectivamente, usando o critério normal de 80% de nivelamento. Os resultados para T_c , β e γ são mostrados na Tabela 3.1 (à esquerda).

Em seguida, repetimos as mesmas simulações começando no nível WL f_7 para todos tamanhos de rede. Os resultados são descritos na Tabela 3.1 (direita). Pode-se notar que as estimativas são equivalentes em ambos os procedimentos, onde T_c e β concordam dentro barras de erro estatístico dadas como $\pm\sigma$, onde σ é o desvio padrão da média, enquanto γ concorda dentro das barras de erro de $\pm 2\sigma$. No entanto, o tempo total de CPU gasto para obter os resultados posteriores foi de cerca de 40% do tempo consumido nas simulações a partir de f_0 , representando uma considerável economia de recursos computacionais. Ao aplicar nosso método a outros modelos, seria aconselhável realizar um teste como o mostrado na Fig. 3.2 para o menor tamanho da rede para confirmar o limiar da convergência. Testamos nosso método para o modelo spin-1/2 Baxter-Wu simulado na ref. [56] adotando apenas redes múltiplas de três. Nós encontramos o limiar de convergência a partir de f_8 e simulando a partir deste nível WL obtivemos os seguintes resultados (este trabalho / Ref. [56]): $T_c = 2.269175(51)/2.269242(17)$, $\nu = 0,6543(46)/0,6514(50)$, $\beta = 0,0879(89)/0,0797(99)$ e $\gamma = 1,165(22)/1,174(29)$. Vimos que todos os nossos resultados estão de acordo dentro das barras de erro com aqueles da ref. [56]. Para esse modelo a economia em tempo de CPU foi de 64%, comparando o tempo total entre as duas simulações. Esta nova técnica ao executar a simulação Wang-Landau abre oportunidades promissoras para enfrentar problemas que demanda grande tempo computacional.

O estudo sobre o limiar da convergência foi publicado na revista Journal of Computational Physics [33].

3.2 Densidade de estados conjunta

Simulações entrópicas provaram ser uma ferramenta poderosa no estudo de transições de fase [34, 56, 57, 58, 59, 60] devido à amplitude das informações obtidas, uma vez que estimando a densidade de estados, pode-se calcular valores médios para todas as grandezas termodinâmicas de interesse para qualquer temperatura. Outra vantagem é a possibilidade de estimar a chamada densidade de estados conjunta, que além da energia, pode depender de outros parâmetros.

Estimamos a densidade de estados conjunta, para que se possa calcular as médias canônicas, para diferentes valores das constantes de acoplamento K_n . Tomando a

Hamiltoniana da forma dada na equação 2.10 podemos escrever a energia total como:

$$\frac{E}{k_B T} = K_1 \Theta_1 + K_2 \Theta_2 + \cdots K_n \Theta_n \quad (3.4)$$

onde K_n são as constantes de acoplamento e Θ_n são as combinações dinâmicas dos graus de liberdade do sistema, que são na verdade energias adimensionais que dependem da configuração. Assim no início da simulação configuramos a densidade de estados conjunta $g(\Theta_1, \Theta_2, \cdots, \Theta_n) = 1$ para todos os valores de energia. Agora o passeio aleatório através do espaço das energias acontecem com probabilidade dada por:

$$p(\Theta_1, \Theta_2, \cdots, \Theta_n \rightarrow \Theta'_1, \Theta'_2, \cdots, \Theta'_n) = \min \left\{ \frac{g(\Theta_1, \Theta_2, \cdots, \Theta_n)}{g(\Theta'_1, \Theta'_2, \cdots, \Theta'_n)}, 1 \right\} \quad (3.5)$$

onde $\Theta_1, \Theta_2, \cdots, \Theta_n$ e $\Theta'_1, \Theta'_2, \cdots, \Theta'_n$ são os números de ocupação de cada tipo de energia da corrente e da nova configuração tentativa. A densidade de estados e histograma são atualizados a cada passo de Monte Carlo e o histograma é considerado nivelado quando $H(\Theta_1, \Theta_2, \cdots, \Theta_n) > 0.8 \langle H \rangle$ para todos os números de ocupação, onde $\langle H \rangle$ é a média sobre todas essas entradas. Em adicional acumulamos as médias microcanônicas somente a partir do nível f_7 de Wang-Landau em diante [55]. A finalização da simulação ocorre quando se completa o nível 15 de Wang-Landau. Aqui não estamos utilizando o critério de finalização das simulações devido ao alto custo computacional para a execução.

As médias grand-canônica de qualquer variável A pode ser calculada como

$$\bar{A}(K_1, K_2, \cdots, K_n) = \frac{\sum_{\Theta_1, \Theta_2, \cdots, \Theta_n} \langle A \rangle_{\Theta_1, \Theta_2, \cdots, \Theta_n} g(\Theta_1, \Theta_2, \cdots, \Theta_n) e^{-(K_1 \Theta_1 + K_2 \Theta_2 + \cdots + K_n \Theta_n)}}{\sum_{\Theta_1, \Theta_2, \cdots, \Theta_n} g(\Theta_1, \Theta_2, \cdots, \Theta_n) e^{-(K_1 \Theta_1 + K_2 \Theta_2 + \cdots + K_n \Theta_n)}}, \quad (3.6)$$

onde $\langle A \rangle_{\Theta_1, \Theta_2, \cdots, \Theta_n}$ é a média microcanônica acumulada durante a simulação.

Devido ao grande tempo computacional requerido para execução desse algoritmo ele somente será usado para tamanhos de redes pequenos, com a finalidade de obter o comportamento das grandezas termodinâmicas para diferentes constantes de acoplamento, que permite construirmos o diagrama de fase para qualquer modelo, identificando assim as fases e as possíveis transições de fases.

MODELOS

A mecânica estatística dos polímeros tem sido estudada ao longo dos anos na explicação de vários problemas reais. A mecânica estatística permite uma compreensão da fenomenologia descrita pela termodinâmica a partir de abordagens microscópicas. Os modelos de gás de rede vêm ao longo dos anos sendo estudados nesse contexto. Na literatura, ao longo da história, também podemos encontrar o estudo de fenômenos na física da matéria condensada [61]. Apesar da simplicidade dos modelos aqui apresentados eles podem nos proporcionar resultados que podem auxiliar na descrição de modelos mais complexos. O primeiro modelo apresentado aqui deu origem ao trabalho [34], sendo este uma extensão do artigo [60].

4.1 Modelo de dímeros interagentes

Nesse trabalho aplicamos o técnica da matriz de transferência para obter soluções exatas para dímeros interagindo em um sistema unidimensional e realizamos simulações entrópicas para obter os mesmos resultados. A simulação entrópica usando a densidade de estados conjunta é adotada, de tal forma que não depende apenas da energia, mas também do número total de dímeros e do número de interações entre os dímeros interagentes. Estimamos a densidade de dímeros e de sítios vazios, juntamente com o número de interações por sítio e comparamos com os resultados exatos. A concordância é excelente. Algumas características dos nossos resultados podem lançar alguma luz sobre problemas complexos, como por exemplo, desnaturação de proteína, que em poucas palavras é a mudança do formato da cadeia polimérica que constitui uma proteína.

4.1.1 Modelo

Consideramos um modelo unidimensional em que as moléculas são representadas por N dímeros. O número de dímeros pode variar como $0 \leq N \leq L$, onde L é o comprimento da rede. Cada sítio pode assumir um de três estados: vazio, dímero energético

com energia ε , ou molécula interagente. As partículas interagentes, quando colocadas lado a lado, interagem entre si com uma energia ε' . O parâmetro ε pode ser visto como um campo que afeta apenas um tipo de molécula, enquanto ε' representa uma ligação forte entre dímeros que é atraente ou repulsiva quando ε' é negativo ou positivo, respectivamente. Este modelo simples pode ser descrito pelo Hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \varepsilon \sum_{i=1}^L \delta_{3,q_i} + \varepsilon' \sum_{i=1}^L \delta_{2,q_i} \delta_{2,q_{i+1}}, \quad (4.1)$$

onde a soma se estende por todos os sítios da rede e q_i representa o estado do sítio: $q_i = 1$ para vazio, $q_i = 2$ para dímeros interagentes e $q_i = 3$ para partículas energéticas. O estado fundamental pode ser determinado pela escolha dos parâmetros ε , ε' , e o potencial químico, que ficará mais claro adiante. Na Fig.4.1 mostramos uma configuração possível para $L = 12$. Cada círculo com uma barra horizontal representa um dímero interagente, os círculos com barras verticais correspondem a dímeros com energia ε e os círculos abertos são locais vazios, enquanto as linhas em zig-zag representam os elos de interação.

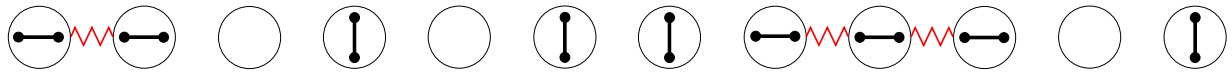


Figura 4.1: Esquema de rede com $L = 12$ para uma configuração aleatória.

4.1.2 Técnica da matriz de transferência: ensemble grand-canônico

Uma maneira de estudar esse modelo, devido à simplicidade, é a técnica da matriz de transferência, que permite o acesso a todas as propriedades termodinâmicas de interesse. No ensemble grand-canônico a função de partição é dada por

$$\Xi = \sum_j \exp(-\beta \mathcal{H}_j + \beta \mu N_j). \quad (4.2)$$

onde $\beta = 1/k_B T$, μ é o potencial químico dos dímeros, \mathcal{H}_j e N_j são a energia configuracional e o número de dímeros na rede, para uma dada configuração respectivamente, e a soma corre sobre todas as configurações possíveis. O potencial químico é igual para os dois tipos de partículas quando $\varepsilon = 0$ e no caso contrário ε representa a diferença entre potenciais químicos $\varepsilon = \mu_2 - \mu_3$. Tal situação fica clara na equação 4.3, em que $\mu_2 = \mu$ e $\mu_3 = \mu - \varepsilon$.

Assim cada estado do sistema é caracterizado por um conjunto de variáveis de rede q_i , que podem assumir um de três estados, a função de partição para nosso modelo

pode ser escrita como

$$\Xi = \sum_{\{q_i\}} \exp \left[-\beta\varepsilon \sum_{i=1}^L \delta_{3,q_i} - \beta\varepsilon' \sum_{i=1}^L \delta_{2,q_i} \delta_{2,q_{i+1}} + \beta\mu \sum_{i=1}^L (\delta_{2,q_i} + \delta_{3,q_i}) \right] \quad (4.3)$$

onde, usando condições periódicas de contorno, adotando uma soma dupla sobre todos os sítios e dividindo por 2 a fim de obter a notação usual da técnica da matriz de transferência. Mais concisamente temos

$$\Xi = \sum_{\{q_i\}} \prod_{i=1}^L T_{q_i q_{i+1}}, \quad (4.4)$$

onde

$$T_{q_i q_{i+1}} = \exp \left[-\frac{\beta}{2}(\varepsilon - \mu)(\delta_{3,q_i} + \delta_{3,q_{i+1}}) + \frac{\beta\mu}{2}(\delta_{2,q_i} + \delta_{2,q_{i+1}}) - \beta\varepsilon' \delta_{2,q_i} \delta_{2,q_{i+1}} \right]. \quad (4.5)$$

onde organizamos os termos de acordo com o estado, facilitando a escrita da matriz de transferência que é portanto definida por (4.5) e pode ser escrita como

$$T = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & z^{1/2} & (wz)^{1/2} \\ z^{1/2} & zw' & w^{1/2}z \\ (wz)^{1/2} & w^{1/2}z & wz \end{pmatrix},$$

onde $z = e^{\mu\beta}$, $w = e^{-\varepsilon\beta}$ e $w' = e^{-\varepsilon'\beta}$. Os auto valores da matriz são

$$\lambda_{\pm} = \frac{1 + zw' + wz}{2} \pm \frac{\sqrt{(1 + zw' + wz)^2 + 4[z(1 - w') + wz^2(1 - w')]} }{2}, \quad (4.6)$$

e $\lambda_0 = 0$. O maior auto valor pode ser expresso como $\lambda = \frac{a+b}{2}$, onde a e b são dados por

$$a = 1 + zw' + wz \quad (4.7)$$

$$b = \sqrt{(1 + zw' + wz)^2 + 4[z(1 - w') + wz^2(1 - w')]} . \quad (4.8)$$

O grande potencial por sítio é definido como

$$\phi = -k_B T \ln \lambda. \quad (4.9)$$

Derivando a entropia do sistema usando a equação de estado $s = -\frac{\partial\phi}{\partial T}$ e as relações $\ln w'z = \frac{\mu-\varepsilon'}{k_B T}$ e $\ln wz = \frac{\mu-\varepsilon}{k_B T}$, após algumas operações algébricas obtemos

$$s = k_B \ln \lambda - \frac{k_B}{2\lambda} \left(1 + \frac{a}{b} \right) (w'z \ln w'z + wz \ln wz) \quad (4.10)$$

$$- \frac{k_B}{\lambda} (w'z + w'wz^2) \ln w' - \frac{k_B}{\lambda} (z \ln z + wz^2 \ln wz^2) (1 - w').$$

A densidade de partículas é definida como

$$\rho = \frac{N}{L} = \frac{z}{\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial z}. \quad (4.11)$$

Considerando o maior auto valor não degenerado λ da matriz de transferência, a densidade de dímeros como função de λ é escrita como

$$\rho = \frac{a-1}{2\lambda} \left(1 + \frac{a}{b}\right) + \frac{z}{\lambda b} (1 + 2wz)(1 - w'). \quad (4.12)$$

Partindo de (4.3) segue que $\bar{N}_3 = -\frac{L}{\beta} \frac{\partial \ln \lambda}{\partial \varepsilon}$, dando

$$n_3 = \frac{\bar{N}_3}{L} = \frac{zw}{2\lambda} \left(1 + \frac{a}{b}\right) + \frac{wz^2}{\lambda b} (1 - w') \quad (4.13)$$

e usando (4.12) temos

$$n_2 = \rho - n_3 = \frac{zw'}{2\lambda} \left(1 + \frac{a}{b}\right) + \frac{z}{\lambda b} (1 + wz)(1 - w') \quad (4.14)$$

e

$$n_1 = 1 - \rho = \frac{1}{2\lambda} \left(1 + \frac{a}{b}\right) + \frac{z}{\lambda b} (1 - w'). \quad (4.15)$$

Com a temperatura indo para o infinito, todas as densidades tendem para $1/3$, o que significa que para altas temperaturas a rede esta igualmente ocupada por dímeros energéticos, não energéticos, e sítios vazios. A energia média e calor específico podem ser obtidos a partir da definição $e(T, \varepsilon, \varepsilon', \mu) = -\frac{\partial \ln \lambda}{\partial \beta}$ e $c(T, \varepsilon, \varepsilon', \mu) = \frac{\partial e}{\partial T}$. Os desdobramentos são mostrados no apêndice A. Em todas as equações acima, se tomarmos $\varepsilon' = 0$, que é $w' = 1$, reproduzimos os resultados descritos em [60].

4.2 Modelo de Bell-Lavis para água

A água é a substância mais importante para a vida, compreendê-la é fundamental para o desenvolvimento de novas tecnologias. Entretanto seu estudo é demasiadamente complicado, uma vez que ela possui várias propriedades anômalas. Em sua forma líquida chama a atenção um máximo na densidade de partículas. Tal anomalia tem sido alvo de diversos estudos afim de compreender o que dá origem a esse fenômeno. A hipótese mais aceita é da transição entre dois tipos de água líquida uma de alta densidade (High density liquid - HDL) e outra de baixa densidade (Low density liquid - LDL)[4, 62, 63, 64]. Essa hipótese vêm sendo atacada por diversos lados sendo eles experimentais e computacionais. Em ambos os casos há uma grande dificuldade no reconhecimento dessas duas fases, primeiro porque estamos tratando um líquido que por definição não apresenta ordem de longo alcance, e segundo, a tecnologia necessária para obter os resultados

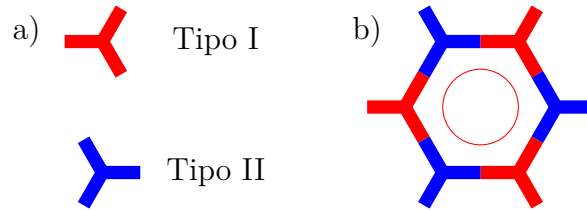


Figura 4.2: a) Os dois tipos de moléculas que podem estar na rede. b) Exemplo de uma configuração do tipo LDL.

que comprovem essa hipótese ainda não está desenvolvida. As simulações computacionais mais bem sucedidas utilizam potenciais como TIP4P, SPC/E e ST2 [8, 65], que ainda apresentam limitações.

Como dito anteriormente o reconhecimento dessas duas fases ainda é um ponto chave para desvendar o que realmente acontece com a água. O que sabemos é que a uma temperatura extremamente baixa, -120 °C, e pressão ambiente a água encontra-se em uma região superesfriada na qual dois líquidos super viscosos podem coexistir. Teoricamente podemos supor uma estrutura para esses dois líquidos levando em consideração as ligações de hidrogênio feitas pelas moléculas de água. Para isso Bell e Lavis [21] propuseram um modelo bidimensional para sistemas líquidos que leva em conta as ligações de hidrogênio em uma rede triangular. Os componentes da rede são trímeros que possuem três direções de interação a 120° uma da outra, havendo apenas dois tipos de moléculas que possuem simetria de rotação de 60° , como pode ser visto na figura 4.2 a). As interações entre primeiros vizinhos podem ocorrer de duas formas: potencial de van der Waals ou ligação de hidrogênio, sendo que o último tipo só ocorre se os trímeros vizinhos apontam um para o outro, como representado na figura 4.2 b). Cada sítio preenchido com uma molécula tem apenas três possibilidades de realizar interações do tipo ligação de hidrogênio e as direções dependem do tipo da molécula, sendo que as direções de interação estão rotacionadas de 120° uma da outra. O círculo aberto representa a ausência de partícula no sítio.

Tal representação é bastante pictórica quando comparada à situação real, contudo a característica a ser considerada é facilmente alcançada por esse modelo. O hamiltoniano do sistema pode ser escrito como

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle i,j \rangle} \eta_i \eta_j \left(\epsilon_{vdW} + \epsilon_H \tau_i^{ij} \tau_j^{ji} \right) + \mu \sum_i \eta_i \quad (4.16)$$

onde η_i é uma variável de ocupação do sítio sendo 1(0) para ocupado(vazio). ϵ_{vdW} e ϵ_H são os parâmetros energéticos dos dois tipos de interação. Os termos τ_i^{ij} e τ_j^{ji} são responsáveis pelas direções de interações dos trímeros, sendo $\tau_i^{ij} = 1(0)$ para o caso de a molécula do sítio i possuir um braço que aponte para o sítio j (caso contrário), da mesma forma para τ_j^{ji} . O último termo representa a interação devido ao potencial químico μ . A soma

do primeiro termo corre sobre os primeiros vizinhos e a última sobre todos os sítios da rede. Para realizar as simulações entrópicas usamos uma transformação isomórfica de

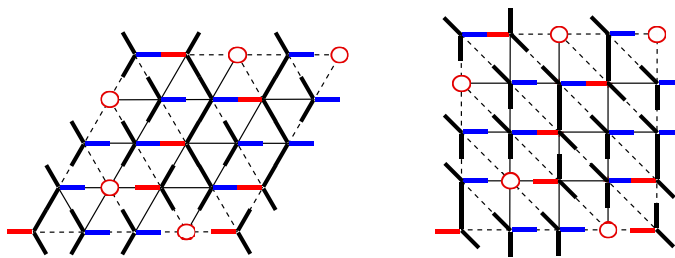


Figura 4.3: Representação de uma configuração em uma rede triangular e sua transformação para a rede quadrada.

uma rede triangular para uma rede quadrada cuja representação encontra-se na figura 4.3, os círculos abertos representam os sítios vazios. Tal prática foi realizada para facilitar a escrita do programa computacional, uma vez que a representação num rede quadrada pode ser feita por uma matriz.

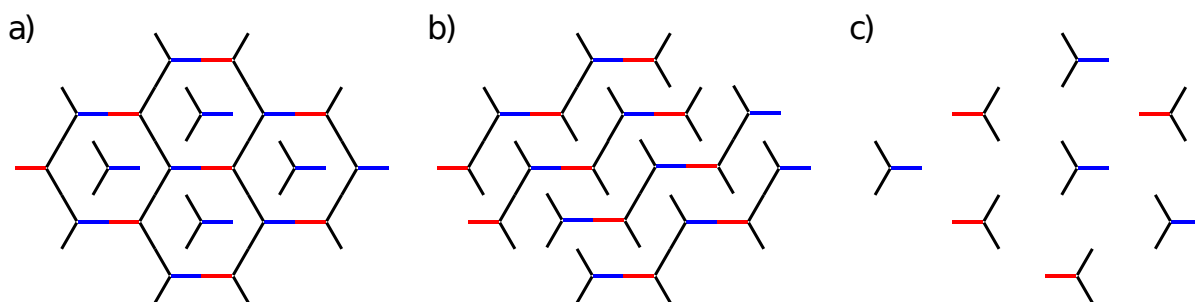


Figura 4.4: Algumas fases apresentadas pelo modelo Bell-Lavis. Em a) e b) são duas representações para a fase HDL e c) uma possível fase intercalada.

Na figura 4.4 são mostradas algumas fases do sistema. A energia dessas configurações dependem dos parâmetros energéticos. E juntamente com as fases caracterizada pela rede vazia e rede preenchida com moléculas que não interagem entre si (fase gasosa), formam as configurações que fazem parte do diagrama de fases do modelo [2], a temperatura zero. A fase representada na Fig. 4.2 b) é conhecida como líquido de baixa densidade (LDL). As fases 4.4 a) e 4.4 b) são chamadas de líquido de alta densidade (HDL). Mostramos apenas duas dessas configurações, no entanto existem várias outras como, por exemplo, na figura 4.4 a) os centros dos hexágonos estão preenchidos com moléculas do tipo 2, elas poderiam ser do tipo 1 ou até mesmo a mistura das duas moléculas. As fases LDL e HDL possuem ordem de longo alcance que é a definição de um sólido, o que contraria os nomes dados a essas estruturas. Porém um líquido de alta e baixa densidade deve conter majoritariamente uma dessas estruturas, respectivamente. Esperamos que um líquido de baixa densidade se manifeste numa região do diagrama de fases onde a fase LDL é o estado fundamental. Da mesma forma para o líquido de alta densidade. Em 4.4

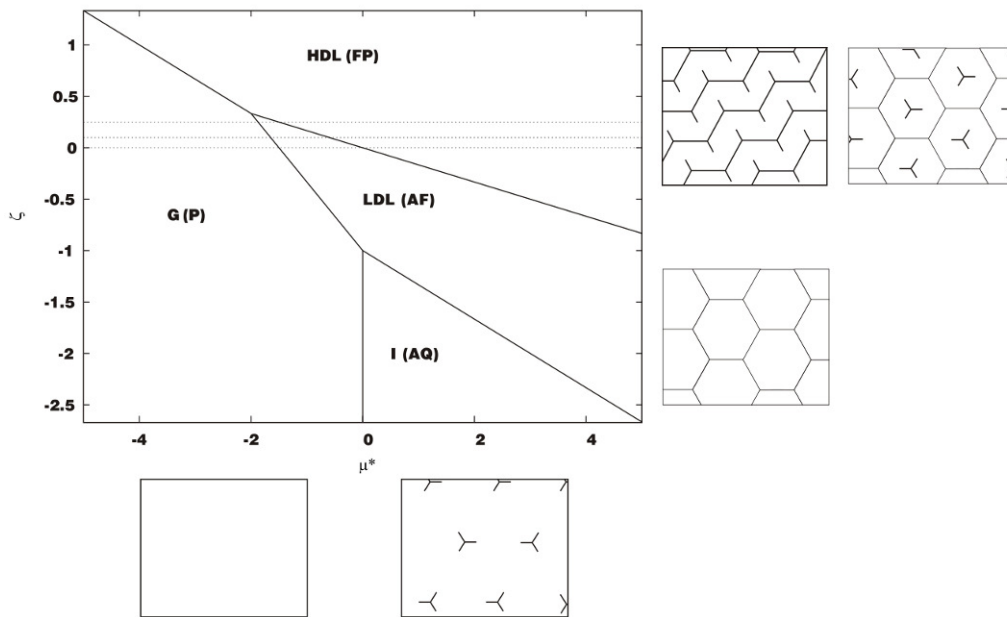


Figura 4.5: Diagrama de fases do modelo Bell-Lavis. Reproduzido a partir da referência [2], com autorização do autor.

c) está mostrado uma possível fase gasosa onde os sítios da rede estão preenchidos por $1/3$ de cada tipo de molécula e os demais permanecem vazios.

Uma ilustração de como essas fases estão dispostas com relação aos parâmetros energéticos foi obtida pela referência [2] e está representada na figura 4.5. No eixo x está representado $\mu^* = \mu/\epsilon_H$ e no y : $\zeta = \epsilon_{vdW}/\epsilon_H$.

Outro ponto importante a ser definido é o parâmetro de ordem do sistema. Em geral para sistemas de rede é usado um parâmetro de ordem análogo à magnetização para sistemas magnéticos [3]. Entretanto esse pode não ser uma boa escolha por causa das muitas fases que o sistema pode ocupar. Uma alternativa para isso é observar a densidade de cada tipo de partícula que poderá revelar qual o estado de agregação do sistema. Esse tipo de parâmetro é utilizado para sistemas líquidos e foi usado para caracterizar as fases de um modelo de dímeros unidimensional no qual foram levados em conta as energias devidas à interação e a um tipo de campo[34].

Usaremos mais de um parâmetro de ordem para caracterizar as fases do sistema. O primeiro deles é a densidade de partículas que é representado por meio de deltas de Kronecker, o primeiro índice refere-se ao tipo de molécula e segundo $n_{i,j}$ o tipo da molécula que ocupa o sítio i, j ,

$$\rho = \frac{1}{L^2} \sum_{i,j} (\delta_{1,n_{i,j}} + \delta_{2,n_{i,j}}) \quad (4.17)$$

que fará a distinção de uma fase totalmente preenchida da fase com buracos. Entretanto ainda não descreve com clareza qual o estado de agregação do sistema, sendo possível que

ele se encontre com todos os sítios em um só estado. Sendo assim definimos

$$n_1 = \frac{1}{L^2} \sum_{i,j} \delta_{1,n_{i,j}} \quad (4.18)$$

e

$$n_2 = \frac{1}{L^2} \sum_{i,j} \delta_{2,n_{i,j}}, \quad (4.19)$$

como as densidades de partículas do tipo 1 e 2, respectivamente. Outro importante parâmetro de ordem é o número de ligações de hidrogênio dado por

$$e_H = \frac{E_H}{L^2} = \frac{1}{L^2} \sum_{\langle i,j \rangle} \tau_i^{ij} \tau_j^{ji}. \quad (4.20)$$

Além disso analisaremos a flutuação da densidade de partículas e da energia de ligações de hidrogênio. Com esse conjunto de parâmetros de ordem mais a energia do sistema podemos caracterizar inequivocamente o estado de agregação do sistema.

O calor específico e a susceptibilidades dos parâmetros de ordem são dados por

$$c = \frac{\langle \mathcal{H}^2 \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle^2}{T^2} \quad (4.21)$$

e

$$\chi_i = \frac{\langle \phi_i^2 \rangle - \langle \phi_i \rangle^2}{T}, \quad (4.22)$$

onde ϕ_i representa os diferentes parâmetros de ordem, essas quantidades apresentam um máximo em torno da temperatura de transição de um estado de agregação para outro.

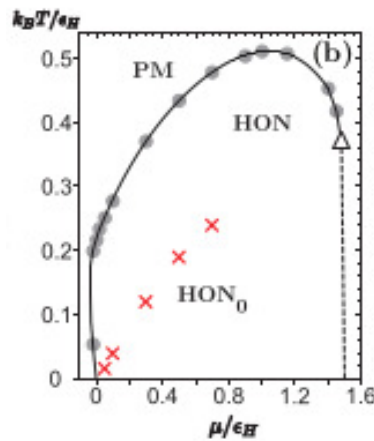


Figura 4.6: Diagrama de fases do modelo Bell-Lavis, adaptado de [3], para $\epsilon_{vdW} = 0$ e $L = 120$: Os pontos foram obtidos a partir da temperatura do calor específico. Os círculos sólidos são pontos T_c , as cruces vermelhas denota os pontos da anomalia Schottky e o triângulo representa o ponto tricrítico. A notação HON corresponde a ocupação $n_1 = n_2$, $n_0 > 0$, e HON_0 (fase HON perfeita) correspondente a $n_1 = n_2$, $n_0 = 0$. A densidade n_0 corresponde ao número de sítios vazios.

Na referência [3] os autores usaram a temperatura do máximo do calor específico para elaborar um diagrama de fase de μ^* pela temperatura que reproduzimos na figura 4.6. Nela os círculos são pontos de temperatura crítica, as cruces vermelhas os pontos de máximo do efeito Schottky e o triângulo o ponto tricrítico. A notação HON se refere a uma fase LDL com algumas moléculas no centro dos hexágonos e HON_0 a fase LDL perfeita.

As propriedades termodinâmicas avaliadas na primeira parte desse trabalho servirão de base para determinar a ordem da transição de fase do sistema. A princípio sabemos que o sistema sofre transição contínua para o intervalo $0 < \mu < 1.5$, região onde obtêm-se um máximo na densidade de partículas e para $\mu > 1.5$ a transição é descontínua [3, 2]. Contudo avaliaremos o comportamento das grandezas termodinâmicas que indicam transição contínua e descontínua em todo o intervalo $-2 < \mu < 2$. Em uma transição contínua a energia média e os parâmetros de ordem não possuem descontinuidade e são calculados conforme a equação 3.6.

RESULTADOS

Iniciaremos a apresentação dos resultados partindo dos dímeros interagentes uma vez que eles servirão como base para o modelo de Bell-Lavis para a água. Como mencionado anteriormente os resultados apresentados aqui são parte do trabalho [34], sendo este uma extensão do artigo [60].

Na segunda parte mostramos os resultados da simulação entrópica para o modelo de Bell-Lavis, de onde podemos obter todas as quantidades termodinâmicas que possibilitam o estudo dos fenômenos críticos da água causados pelas mudanças dos parâmetros energéticos. Nesse tipo de estudo estamos interessados nos estados de agregação do sistema e na temperatura para a qual ocorre a transição de fase. Devido a grande quantidade de informação proveniente da simulação entrópica, podemos obter o diagrama de fases para o sistema para diferentes parâmetros energéticos. Contudo esse estudo é realizado com um tamanho de rede pequeno, devido ao custo computacional, ele serve como base para simulações que levam em conta o efeito de escala. Esse resultado prévio nos auxilia na escolha dos parâmetros energéticos que melhor representam o sistema a ser estudado.

5.1 Dímeros interagentes

Neste trabalho estimamos a densidade de estados conjunta, para que se possa calcular as médias canônicas, para diferentes valores dos parâmetros de energia ε , ε' e μ . Dessa forma podemos reescrever a energia total como

$$E = \varepsilon N_3 + \varepsilon' U - \mu N \quad (5.1)$$

onde

$$N_3 = \sum_{i=1}^L \delta_{3,q_i}, \quad (5.2)$$

$$U = \sum_{i=1}^L \delta_{2,q_i} \delta_{2,q_{i+1}} \quad (5.3)$$

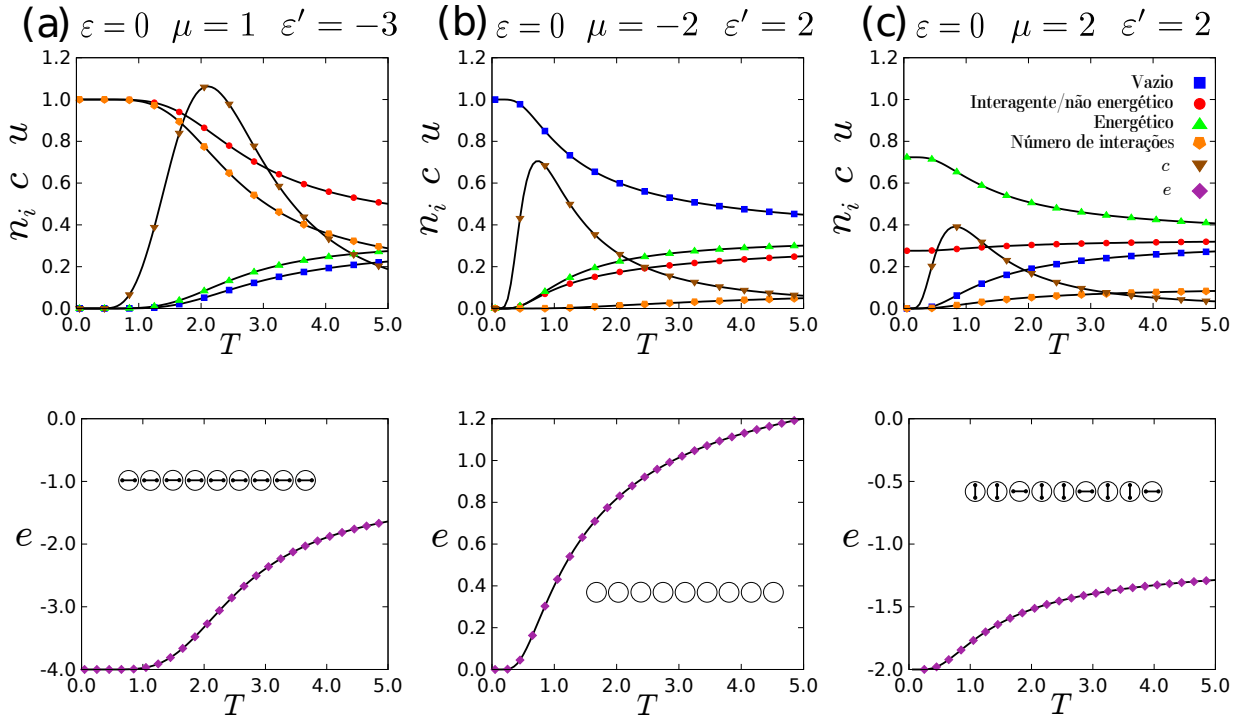


Figura 5.1: (em cima) Densidade de dímeros interagentes, energéticos e sítios vazios, juntamente com calor específico para $\varepsilon = 0$, e escolhas diferentes dos parâmetros ε' e μ . (em baixo) Energia total por sítio e a configuração do estado fundamental para cada caso. As linhas representam os resultados exatos usando a técnica da matriz de transferência, e os pontos são os dados da simulação com barras de erro sendo menores que os símbolos.

e

$$N = \sum_{i=1}^L (\delta_{2,q_i} + \delta_{3,q_i}). \quad (5.4)$$

Nosso modelo tem três graus de liberdade, que são os números de ocupação: N_3 dos dímeros energéticos, U de interações entre os dímeros interagentes e N do número total de dímeros. Por conseguinte, devemos procurar uma densidade de estados conjunta $g(N_3, U, N)$.

Nosso modelo exhibe um amplo cenário de opções para os parâmetros ε - a energia dos dímeros energéticos, ε' - a constante de acoplamento que define a energia de interação de primeiros vizinhos, e μ - o potencial químico. A escolha desses parâmetros conduzem a diferentes conformações de agregação no estado fundamental. Cada sítio possui três estados possíveis: dímero energético, dímero interagente ou vacância. O protocolo de evolução consiste em uma tentativa de mudança do estado atual para um dos outros dois com igual probabilidade. Por causa da simetria de alguns estados fundamentais, o tamanho da rede tem que ser um múltiplo de três par. Como o modelo é independente do tamanho da rede, adotamos $L = 54$, para o qual o tempo de CPU é pequeno. Realizamos dez rodadas independentes e os resultados para todas as quantidades termodinâmicas são uma média sobre eles.

Em todas as situações o sistema sofre uma transição de uma fase ordenada para

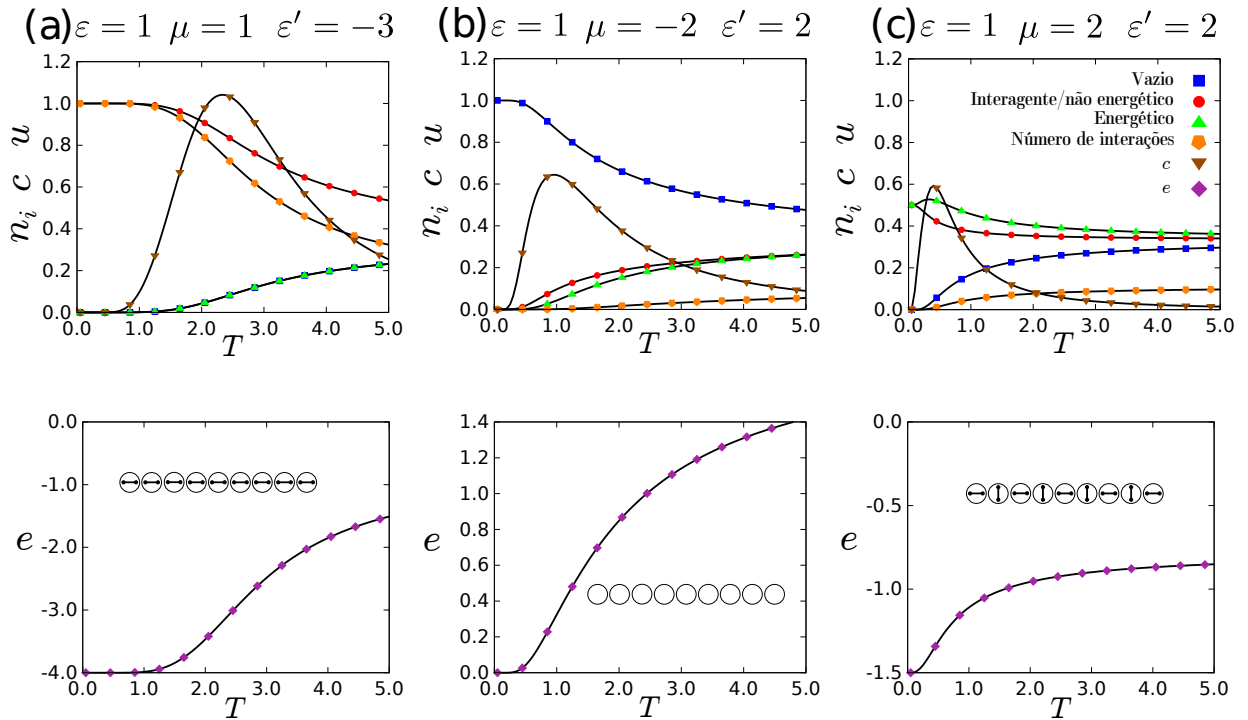


Figura 5.2: (em cima) Densidade de dímeros interagentes, dímeros energéticos e sítios vazios, juntamente com calor específico para $\varepsilon = 1$, e diferentes escolhas para os parâmetros ε' e μ . (em baixo) Energia por sítio e a configuração fundamental para cada caso. As linhas representam o resultado exato usando a técnica da matriz de transferência e os pontos são os dados simulados com barra de erro menor que os símbolos.

uma desordenada. Tal afirmação é baseada no fato que para $T \rightarrow \infty$ a densidade por sítio de cada tipo de dímeros e vazios tende a $1/3$. Nas figuras 5.1 e 5.2 incluímos o calor específico por sítio, de modo que a temperatura dos picos indicam a temperatura de transição ordem-desordem e nas inserções apresentamos a configuração do estado fundamental.

Inicialmente consideramos $\varepsilon = 0$, de modo que a única diferença entre os dímeros é que eles podem estar interagindo com energia ε' , ou não interagindo. Tomando $\mu = 1$ e $\varepsilon' = -3$ temos uma situação que favorece a adsorção das partículas, assim como a agregação dos dímeros interagentes. Na Fig. 5.1(a) mostramos que nesse caso o sistema transita de uma fase polimérica, onde todos os sítios estão preenchidos por dímeros interagentes, para uma desordenada, com uma energia por sítio no estado fundamental $e = -4.0$, uma vez que em baixas temperaturas a rede é completamente preenchida por dímeros interagentes. A diminuição acentuada do número de interações por sítio u em comparação com o número de dímeros interagentes evidenciam a quebra das cadeias poliméricas, enquanto a presença de sítios vazios e os dímeros energéticos aumentam com uma pequena vantagem para os dímeros energéticos.

Por outro lado, quando escolhemos $\mu = -2$ e $\varepsilon' = 2$, a rede repele as partículas e a interação entre dímeros interagentes é repulsiva. A Fig. 5.1(b) descreve essa situação, onde observamos que a baixas temperaturas temos uma rede vazia e a adsorção dos

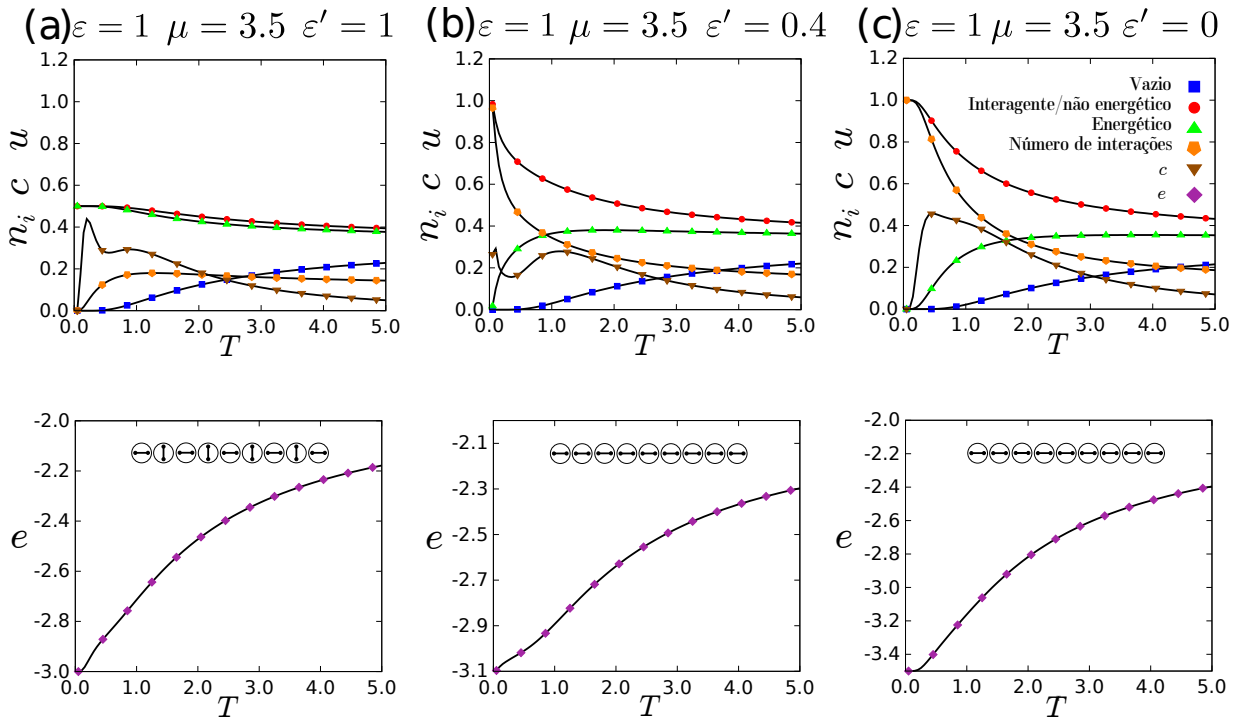


Figura 5.3: (Em cima) Densidade de dímeros interagentes/não-energéticos, dímeros energéticos e vazios, juntamente com o calor específico para $\mu = 3.5$, $\varepsilon = 1$, e diferentes escolhas dos parâmetros ε' . (Abaixo) Energia por sítios e as configurações para cada caso. As linhas representam os resultados usando a matriz de transferência, e os pontos são os dados simulados com barra de erro sendo menores que os símbolos.

dímeros ocorre apenas em altas temperaturas, inicialmente com um aumento dos dímeros energéticos. A baixa incidência de interação por sítios u indica que as configurações favorecem a intercalação dos dois tipos de dímeros.

Finalmente, se tomarmos $\mu = 2$ e $\varepsilon' = 2$, a rede é receptiva à entrada de partículas, mas a interação é repulsiva. Na Fig. 5.1(c) vemos que o estado fundamental é preenchido por $2/3$ de dímeros energéticos e $1/3$ de dímeros de interação de tal forma que nenhum dímero interagente é vizinho um ao outro, de modo que $e = -2,0$. Com o aumento da temperatura, o número de dímeros interagentes permanece quase constante enquanto os dímeros não interagentes dão lugar aos sítios vazios. Mais uma vez, os dímeros são na sua maioria intercalados, produzindo um pequeno número de interações por sítio u .

Em seguida, vamos considerar os dímeros energéticos e interagentes, tomando $\varepsilon = 1$. Os dímeros interagentes são as partículas não energéticas. Escolhendo novamente os mesmos conjuntos de parâmetros, tomamos primeiro $\mu = 1$ e $\varepsilon' = -3$. Na Fig. 5.2(a) vemos mais uma vez a presença de uma fase polimérica com $e = -4,0$, mas agora na transição para a fase desordenada os sítios vazios e os dímeros interagentes apresentam números idênticos de ocupação. No segundo caso, $\mu = -2$ e $\varepsilon' = 2$, mais uma vez a configuração de baixa temperatura é a rede vazia, mas agora vemos uma pequena predominância de dímeros interagentes na transição ordem-desordem. O último conjunto de parâmetros, $\mu = 2$ e $\varepsilon' = 2$ apresenta um comportamento bem diferente, com uma configuração de

estado fundamental alternando dímeros energéticos e interagentes. Agora, cada tipo de dímero está igualmente presente no estado fundamental e com o aumento da temperatura a entrada de dímeros energéticos é inicialmente favorecida e esta prevalência permanece até altas temperaturas. Nesse caso os dois tipos de dímeros dão lugar a sítios vazios com o aumento da temperatura.

Como situação final, vamos considerar uma forte interação entre a rede e os dímeros, tomando $\mu = 3, 5$, $\varepsilon = 1$ e três valores diferentes para ε' . Na Fig. 5.3(a) mostramos os resultados para $\varepsilon' = 1$. O calor específico exibe dois picos, de tal forma que a primeira temperatura pode ser relacionada à transição da configuração do estado fundamental com dímeros energéticos e interagentes alternados para configurações com a rede ainda completamente preenchida, mas com a presença de dímeros interagindo próximos. Os números de cada dímero por sítio permanecem $n_1 = n_2 = 0, 5$, enquanto o número de interação apresenta um claro aumento. Por sua vez, a segunda temperatura está relacionada ao surgimento de vazios. A Fig. 5.3(b) mostra os gráficos obtidos quando $\varepsilon' = 0, 4$. Desde que $\varepsilon' < \varepsilon$, a configuração do estado fundamental consiste em uma fase polimérica com apenas dímeros interagentes. A temperatura do primeiro pico agudo corresponde à entrada de dímeros energéticos com a conseqüente diminuição das interações, enquanto a temperatura do segundo pico aponta novamente para o surgimento de vazios. Finalmente quando $\varepsilon' = 0$ vemos na Fig. 5.3(c) que os dois picos tendem a se fundir. O estado fundamental é o mesmo da última situação, mas as transições são agora mais suaves.

5.1.1 Transição de fase

Nosso principal objetivo aqui é construir o diagrama de fases do sistema e analisar o comportamento das grandezas termodinâmicas do sistema para os pontos de não analiticidade. Começaremos fixando $\varepsilon = 0$ tendo portanto um diagrama que depende de μ e ε' . Para cada par (μ, ε') temos todas as grandezas como função da temperatura, o que nos dá a liberdade de escolher uma dada temperatura para a construção do diagrama de fases. A partir dos resultados mostrados vemos que o calor específico apresenta um máximo que pode ser visto como a passagem de um ordenamento para a desordem. Sendo assim, a temperatura escolhida para cada par (μ, ε') pode ser tomada como a correspondente ao máximo do calor específico. O resultado para este procedimento é mostrado na figura 5.4. Nela percebemos claramente os contornos de fases, dos quais três não apresentam uma linha de coexistência, apenas em um existe a coexistência de fases.

Aplicando a regra de fases de Gibbs [66] para esse modelo consideramos os campos μ , ε' e a temperatura, sendo assim $f = 3 + n - \nu$, onde f representa o grau de liberdade do diagrama de fases, ν o número de fases coexistindo e n o número de componentes. Para uma componente temos $f = 3 + 1 - \nu$, de modo que podemos relacionar o número de fases

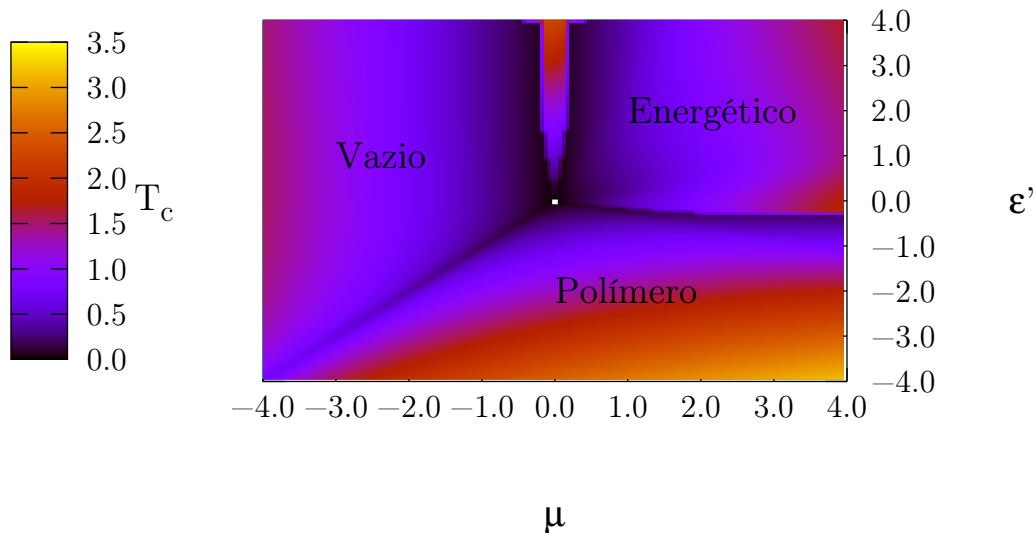


Figura 5.4: Diagrama de fases para o modelo de dímeros interagentes para $\varepsilon = 0$. As cores definem a temperatura crítica para cada par $(\mu:\varepsilon')$. Os nomes sobre a superfície denota a estrutura do estado fundamental para a escolha dos parâmetros energéticos dentro dos contornos de fases.

coexistindo com os graus de liberdade do diagrama, essa construção está representada na tabela 5.1

Tabela 5.1: Relação entre o número de fases coexistindo e os graus de liberdades do diagrama de fases.

ν	f
1	3
2	2
3	1
4	0

Para a existência de uma única fase temos um volume tridimensional, ou seja $f = 3$, como pode ser notado na Fig. 5.4, abaixo da superfície temos um volume que representa a existência de apenas uma fase. O nome da fase está escrito na figura e foi identificada a partir das propriedades termodinâmicas do sistema, como pode ser visto nas figuras 5.1. As superfícies desse diagrama representam o local onde temos a coexistência de duas fases, $f = 2$, e neste caso a parte superior representa a configuração desordenada e a inferior a ordenada. A coexistência de três fases só ocorre sobre a linha que define o contorno entre a fase polimérica e a vazia. E por fim a coexistência das quatro fases

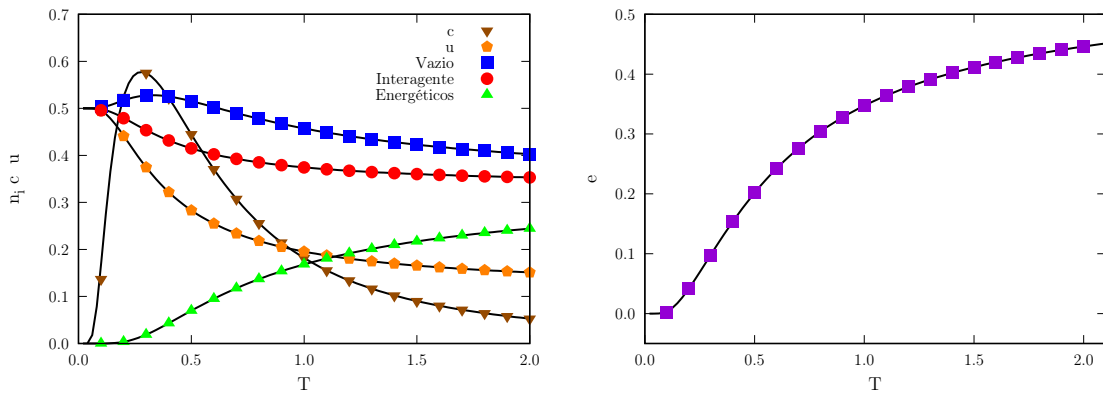


Figura 5.5: Comportamento da energia, calor específico, energia de interação e densidades de dímeros na transição de fase quando $\varepsilon' = -1$ e $\mu = -1$. As linhas são os resultados analíticos e os pontos obtidos através da simulação.

ocorre no ponto central do diagrama.

Se existir uma transição de fase de segunda ordem no modelo de dímeros unidimensional ela deverá acontecer sobre a linha de coexistência. Esperamos que o comportamento das derivadas da energia livre apresentem alguma descontinuidade e a simulação entrópica só irá corresponder ao caso analítico no limite termodinâmico. Os resultados para as derivadas da energia livre, ou seja energia, calor específico e densidade de cada tipo de partícula estão mostradas na figura 5.5, onde usamos os parâmetros $\varepsilon' = -1$ e $\mu = -1$. Quando observamos a energia total do sistema, figura 5.5(a), não encontramos o padrão de uma transição de fase. Já para o número de interações e a densidade de partículas os comportamentos não apresentam efeito de tamanho finito, mas para baixas temperaturas o resultado simulado difere do analítico.

Esse comportamento reflete uma característica das simulações entrópicas, pois se o nível energético for degenerado a quantidade visitada de uma configuração pode não ser a mesma das outras causando erros na média microcanônica. Por isso as simulações da densidade de partículas e do número de interações sobre a linha de coexistência não começa exatamente em 0.5. Outro ponto importante é que o número de dímeros interagentes e sítios vazios sofre uma variação a uma temperatura menor que a do início da variação do número de dímeros energéticos, pode-se dizer que o início da variação dos dímeros energéticos se dá quando o número de sítios vazios apresenta um máximo.

Até agora o comportamento de transição não foi observado, apenas uma pequena variação no comportamento das grandezas analisadas que pode ser atribuída ao método de simulação utilizado. Entretanto a análise do diagrama de fase indica que deve haver uma transição. Para que essa transição exista, uma condição necessária é que os autovalores da matriz de transferência devem ser iguais para algum valor de (T, μ, ε') . Fazendo a diferença entre $\lambda_+ - \lambda_-$ e configurando $\varepsilon' = -1$ obtemos o resultado mostrado na figura 5.6. As cores indicam a diferença, sendo que a distribuição de cores vai de preto a amarelo, zero a três.

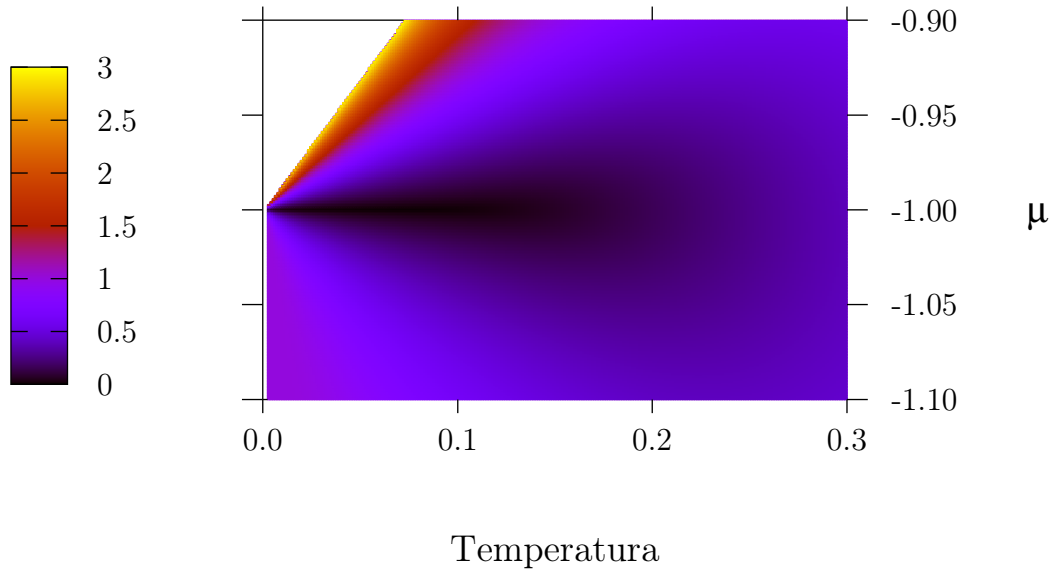


Figura 5.6: Diferença entre os auto valores $\lambda_+ - \lambda_-$ em função da temperatura e potencial químico para $\varepsilon' = -1$.

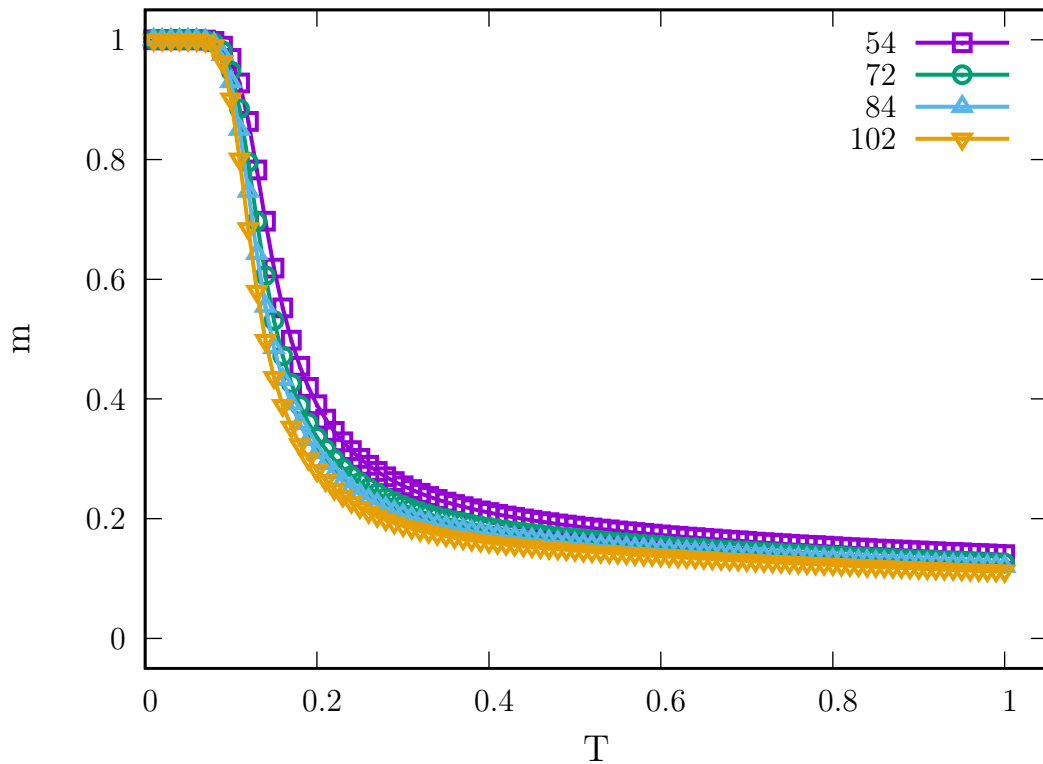


Figura 5.7: Comportamento do parâmetro de ordem do modelo de dímeros interagentes com $\varepsilon' = -1$ e $\mu = -1$ para as redes $L = 54, 72, 84$ e 102 .

É visível que temos uma região onde os dois auto valores são iguais e a temperatura onde isso acontece coincide com as variações obtidas nas outras grandezas termodinâmicas. A grande questão é qual grandeza termodinâmica demonstrará o efeito de tamanho finito? Sabemos que a energia total, o calor específico e as densidades de partículas não apresentam esse efeito, nos restando apenas a derivada do parâmetro de ordem do sistema, que até agora não foi definido, pois o comportamento do sistema era totalmente caracterizado pelas grandezas já mencionadas.

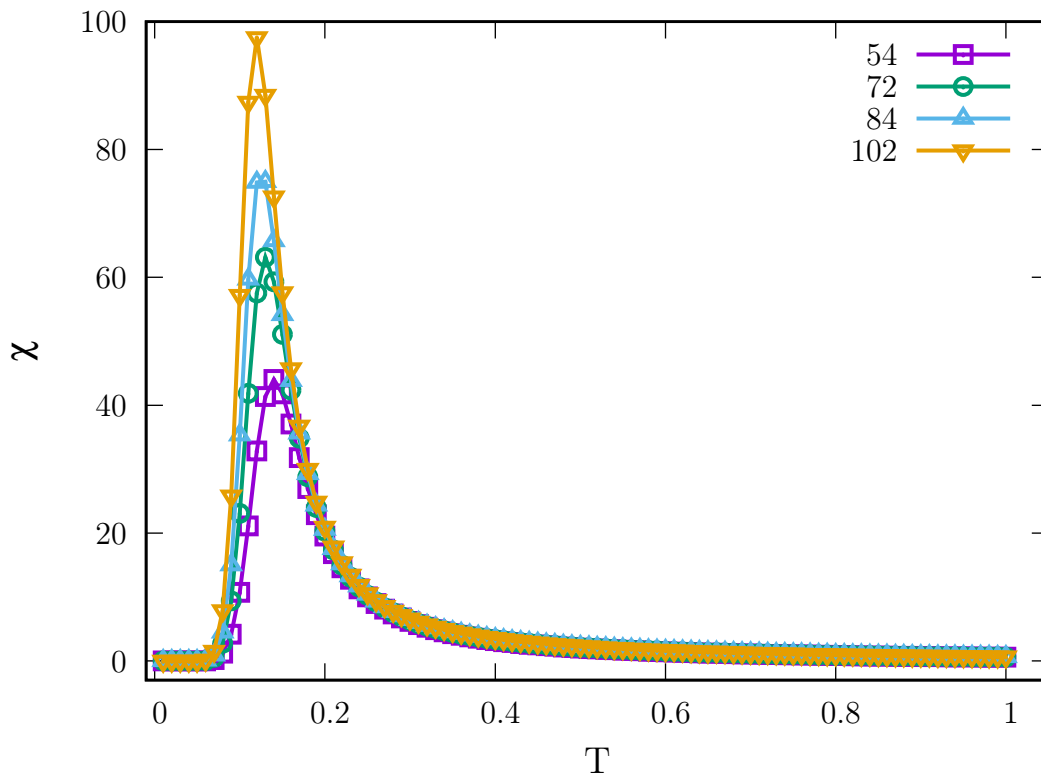


Figura 5.8: Comportamento da susceptibilidade do parâmetro de ordem para as redes $L = 54$, 72 , 84 e 102 usando $\varepsilon' = -1$ e $\mu = -1$.

O parâmetro de ordem do sistema tem como objetivo caracterizar determinada ordem sendo ele igual a um quando a configuração do sistema apresenta a ordem desejada. Para o modelo de Ising um bom parâmetro de ordem é a magnetização pelo número de partículas, sendo igual à unidade quando o sistema está totalmente ordenado ferromagnético, independentemente da orientação dos spins, seja para cima ou para baixo. Já para o nosso caso temos duas configurações possíveis: todos os sítios da rede preenchidas por dímeros interagentes (polímero) e a rede totalmente vazia. Diferentemente do modelo de Ising os dois ordenamentos são distintos. Uma propriedade que poderia ser usada como parâmetro de ordem é as densidades de partículas, pois através dela podemos determinar qual o ordenamento do sistema.

Definindo o parâmetro de ordem do sistema como

$$m = |n_2 - n_1| \quad (5.5)$$

onde n_2 e n_1 são as densidades de dímeros interagentes e a densidade de sítios vazios, podemos definir a susceptibilidade do parâmetro de ordem de forma análoga a do modelo de Ising, assim temos

$$\chi = \frac{\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2}{T}. \quad (5.6)$$

Os comportamentos dessas duas grandezas são apresentados nas figuras 5.7 e 5.8, percebemos que eles exibem os comportamentos esperados. Assim podemos utilizá-los para realizar um estudo de tamanho finito e determinar a temperatura crítica e os expoentes críticos β , γ e ν .

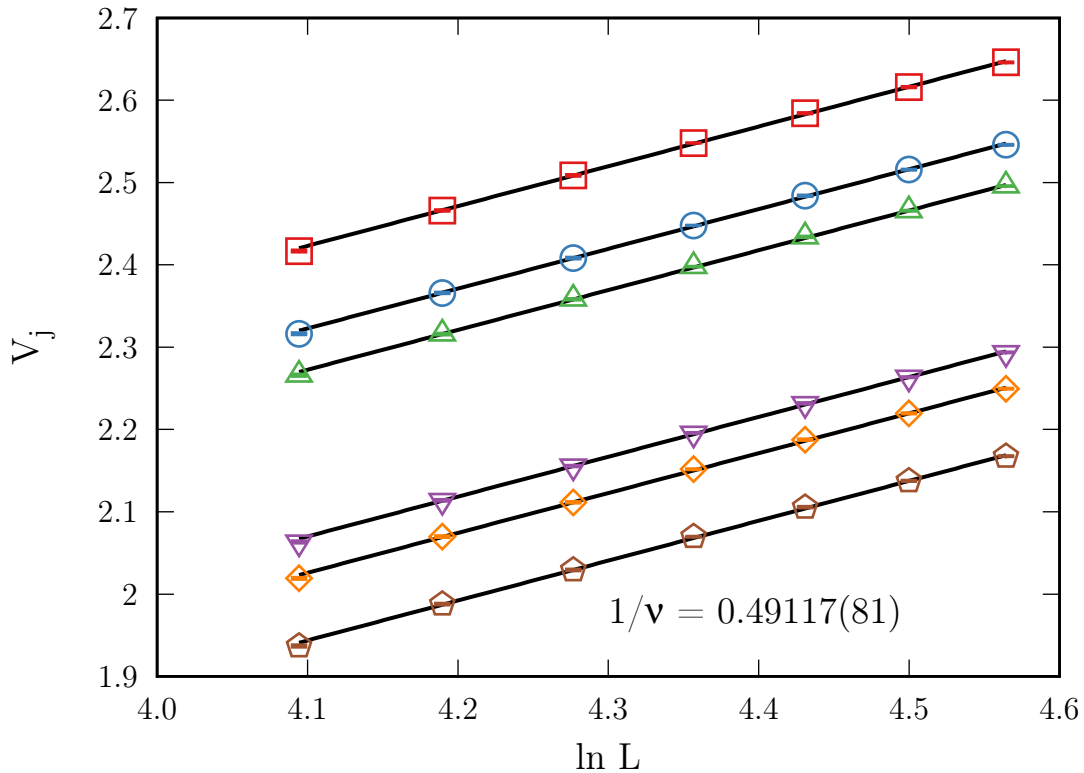


Figura 5.9: Dependência de $V_i(L)$ na temperatura crítica com o tamanho da rede L . O coeficiente angular é o inverso do expoente crítico ν .

No estudo de efeito de tamanho finito utilizamos os seguintes tamanhos de rede $L = 54, 60, 66, 72, 78, 84, 90, 96, 102$ com 24, 20, 20, 20, 16, 16, 16 e 12 rodadas independentes, respectivamente. Na figura 5.9 mostramos o ajuste linear para as funções 2.55 á 2.60 utilizando a equação 2.62. O coeficiente angular das retas é a estimativa do inverso da expoente crítico ν , cujo o valor médio considerando as barras de erros desiguais das seis estimativas está mostrado na figura 5.9. Calculando o expoente crítico $\nu = 1/\frac{1}{\nu}$ e o erro $\Delta\nu = \Delta(\frac{1}{\nu})/(\frac{1}{\nu})^2$ obtemos $\nu = 2.0360(34)$.

Estimamos o valor da temperatura crítica T_c usando a temperatura do máximo da susceptibilidade do parâmetro de ordem que escala com o tamanho da rede na forma da equação 2.63. O resultado do ajuste linear está mostrado na figura 5.10. O coeficiente linear indica a temperatura crítica para uma rede infinita, a qual foi obtida com o valor $T_c = 0.06339(35)$.

Os expoentes críticos β e γ foram obtidos através da dependência do logaritmo do parâmetro de ordem na temperatura crítica $T_c(L)$ com o tamanho da rede e o logaritmo do máximo da susceptibilidade do parâmetro de ordem com o tamanho da rede L . As funções usadas nos ajustes lineares são os logaritmos das equações 2.50 e 2.51, que estão mostradas na figura 5.11 e 5.12. Os valores dos coeficientes angulares das retas fornecem $\gamma/\nu = 1.2522(37)$ e $\beta/\nu = 0.01726(43)$. Usando $\gamma = \nu^{\frac{\gamma}{\nu}}$ com erro dado por $\Delta\gamma = \frac{\gamma}{\nu}\Delta\nu + \nu\Delta\frac{\gamma}{\nu}$, obtemos $\gamma = 2.549(12)$. De maneira análoga obtemos $\beta = 0.03514(93)$.

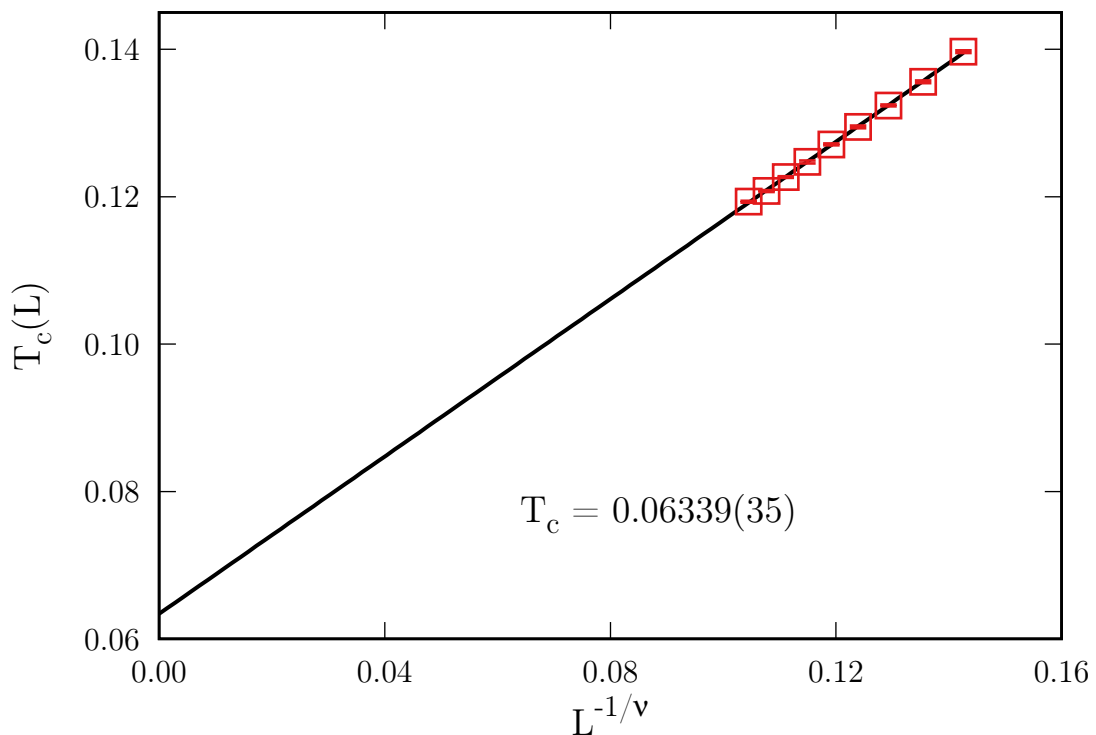


Figura 5.10: Dependência da temperatura do máximo do parâmetro de ordem com o tamanho da rede L com $\nu = 2,0360(34)$.

Os valores obtidos para os expoentes críticos não obedecem a lei de escala $d\nu = \gamma + 2\beta$. O estudo de tamanho finito é inédito para sistemas em uma dimensão. Ele só tornou-se possível devido a escolha do parâmetro de ordem do sistema como $m = |n_2 - n_1|$ que é indistinguível com relação as duas configurações do estado fundamental. Sob essas circunstâncias podemos nos perguntar se esse resultado está correto, uma vez que o modelo nessas condições é análogo ao modelo de Ising em uma dimensão conhecido por

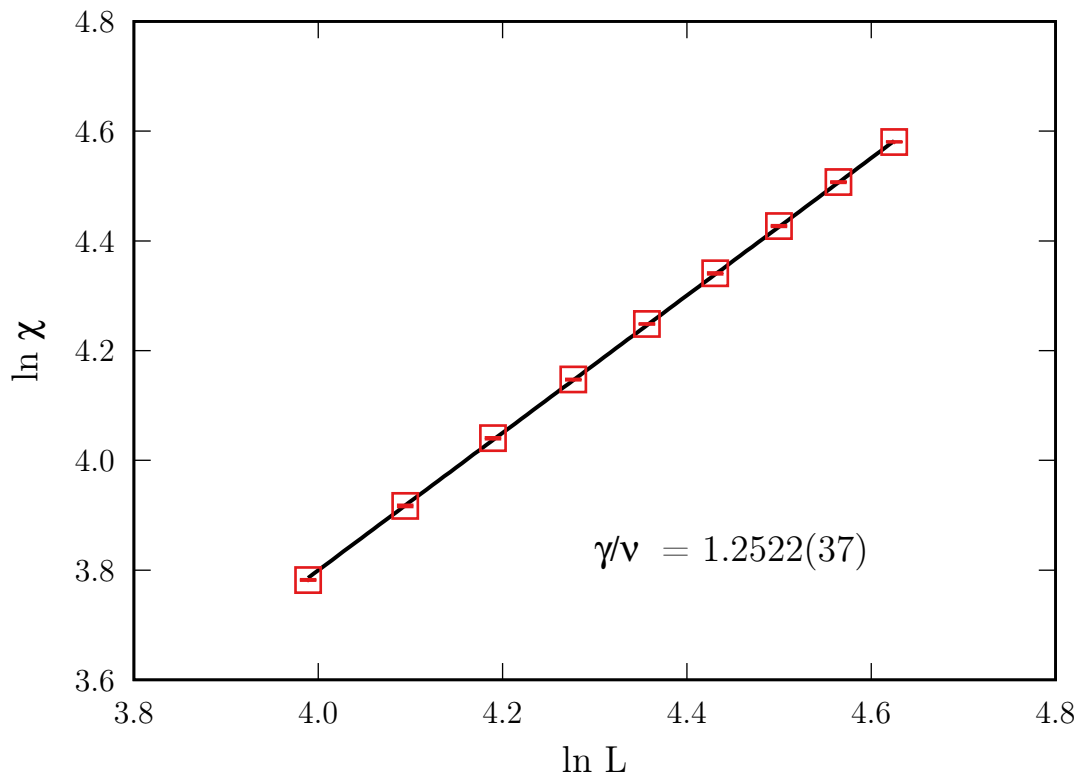


Figura 5.11: Gráfico log-log da dependência do máximo da susceptibilidade do parâmetro de ordem.

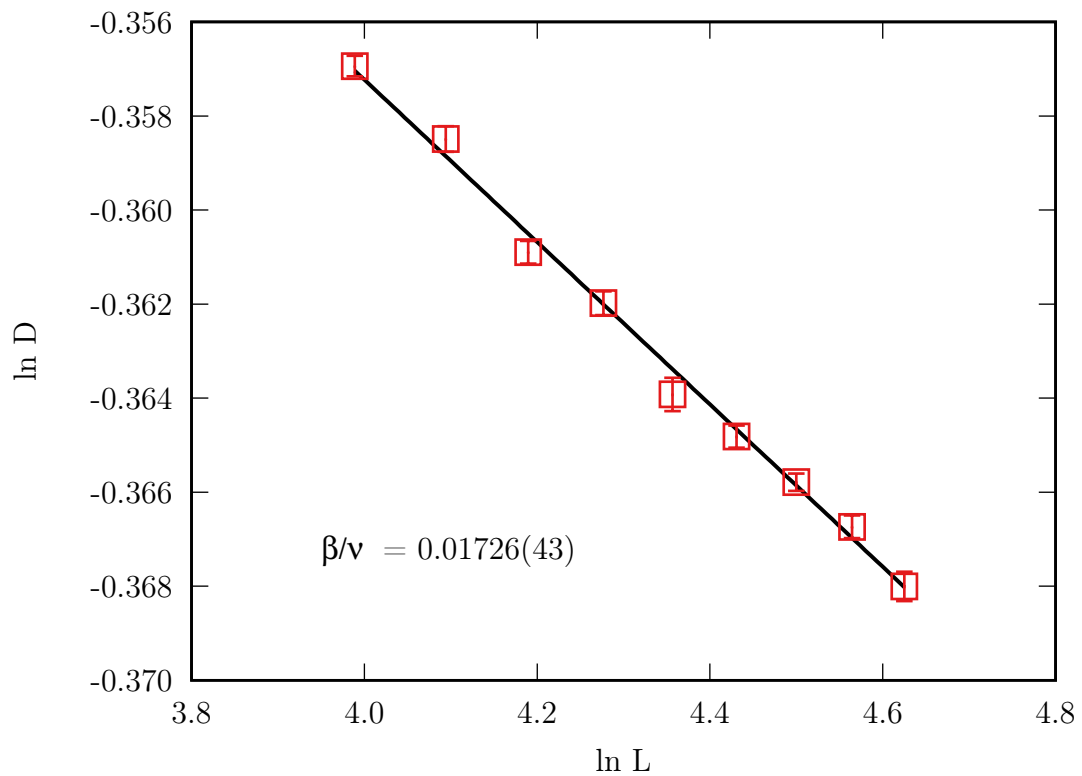


Figura 5.12: Gráfico log-log da dependência do parâmetro de ordem na temperatura do máximo da susceptibilidade.

apresentar transição de fase apenas para $T = 0$. Quando observamos a temperatura de transição vemos que, aparentemente, está muito próxima de zero, contudo ao comparar matematicamente vemos que essas duas quantidades na verdade estão muito distantes uma da outra, isso porque a temperatura crítica encontrada é muito precisa.

Não encontramos na literatura resultados que podem confirmar a veracidade dos resultados obtidos acima. O que pode ser feito agora é aplicar a mesma idéia do parâmetro de ordem para o modelo de Ising e comparar os dois resultados. Se um nova escolha do parâmetro de ordem para o modelo de Ising mostrar transição de fase para uma temperatura finita, então concluímos que a escolha correta do parâmetro de ordem pode mostrar ou mascarar os efeito de uma transição de fase.

5.2 Modelo de Bell-Lavis

O modelo de Bell-Lavis é representado pela Hamiltoniana 4.16, que reproduzimos aqui

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle i,j \rangle} \eta_i \eta_j (\epsilon_{vdW} + \epsilon_H \tau_i^{ij} \tau_j^{ji}) + \mu \sum_i \eta_i. \quad (5.7)$$

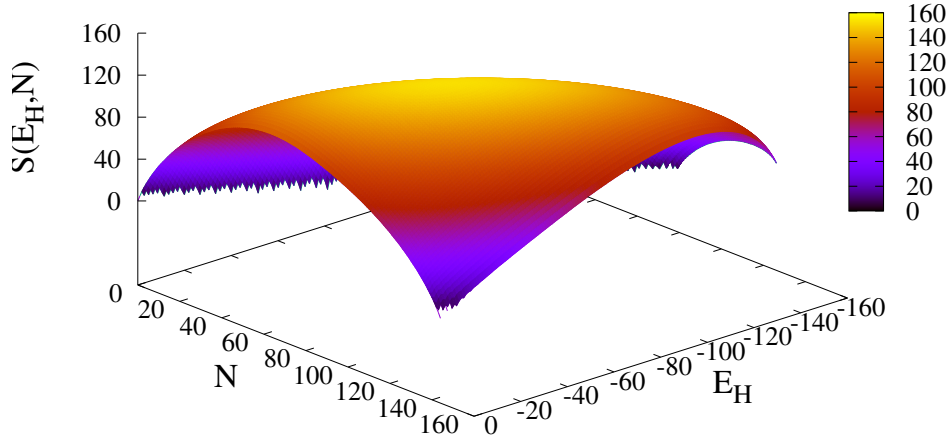


Figura 5.13: Densidade de estados conjunta para uma rodada independente, para $L = 12$.

Para o modelo de Bell-Lavis (BL) inicialmente realizamos simulações entrópicas usando a densidade de estados conjunta com dois parâmetros energéticos $S(E_H, N)$ relacionados com as energias de interação do sistema, onde

$$E_H = \sum_{i,j} \eta_i \eta_j \tau_i^{ij} \tau_j^{ji} \quad (5.8)$$

e

$$N = \sum_{i,j} (\delta_{1,n_{i,j}} + \delta_{2,n_{i,j}}). \quad (5.9)$$

A densidade de estados está mostrada na figura 5.13.

O diagrama foi realizado fixando o valor da interação de van der Waals e variando a interação da ligação de hidrogênio, potencial químico e temperatura. Seguimos o mesmo protocolo usado para a elaboração do diagrama de fases dos dímeros interagentes. A saber, começamos fixando $\epsilon_{vdW} = 0$ tendo portanto um diagrama que depende de μ , ϵ_H e da temperatura. Para cada par (μ, ϵ_H) temos todas as grandezas como função da temperatura, o que nos dá a liberdade de escolher uma dada temperatura para a construção do diagrama de fase. Assim como no caso dos dímeros a temperatura escolhida para cada par (μ, ϵ_H) pode ser tomada como a correspondente ao máximo do calor específico. Esse diagrama está apresentado na figura 5.14, para melhor visualização das transições de fases estamos mostrando o máximo do calor específico como função de μ e ϵ_H , figura central.

Ao redor do diagrama de fases mostramos o comportamento das quantidades termodinâmicas: calor específico (C), densidade de partículas e as médias das energias relacionadas com μ e ϵ_H , como função da temperatura. Nas regiões onde o calor específico apresenta os maiores valores o pico é agudo, o que é um indicativo da ocorrência de efeitos de tamanho finito. Outro fator importante a ser observado é que nesses locais temos a fusão de dois picos, o que sugere a ocorrência de duas transições numa mesma temperatura, assim como nos dímeros, figura 5.3.

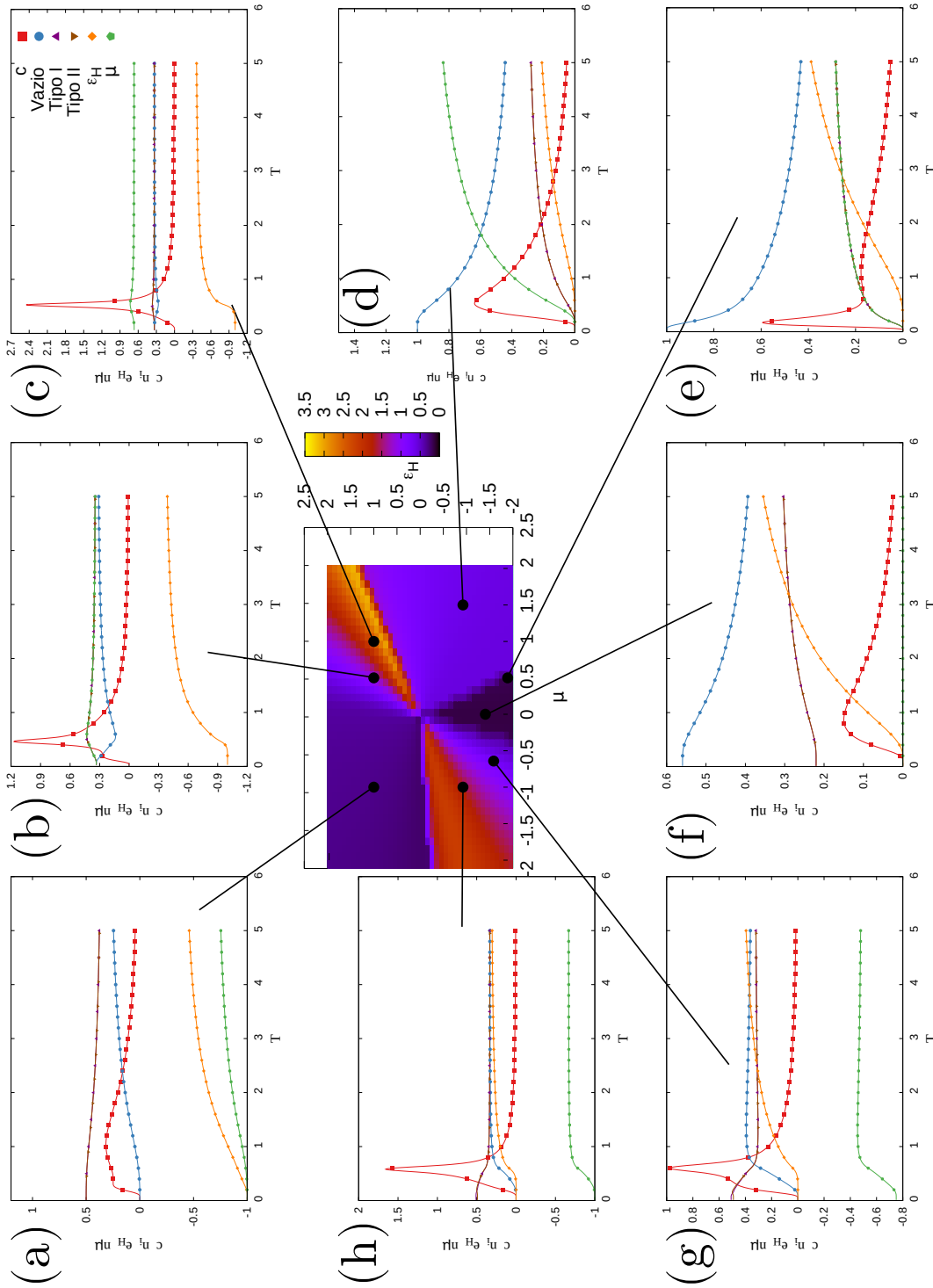


Figura 5.14: Diagrama de fases e propriedades termodinâmicas para o modelo de Bell-Lavis usando $\epsilon_{vdW} = 0$ para $L = 12$. No centro está representado o máximo do calor específico dependendo dos parâmetros ϵ_H e μ . Ao redor está representado as propriedades termodinâmicas para cada uma das regiões delimitadas pelos contornos de fases, diferentes cores mostradas na figura. Os valores de $(\mu : \epsilon_H)$ utilizados para obter as propriedades termodinâmicas foram a) $(-1, 0 : 1, 0)$, b) $(0, 5 : 1, 0)$, c) $(1, 0 : 1, 0)$, d) $(1, 5 : -2, 0)$, e) $(0, 5 : -1, 0)$, f) $(0, 0 : -1, 5)$ g) $(-0, 75 : -1, 5)$ e h) $(-1, 0 : -1, 0)$.

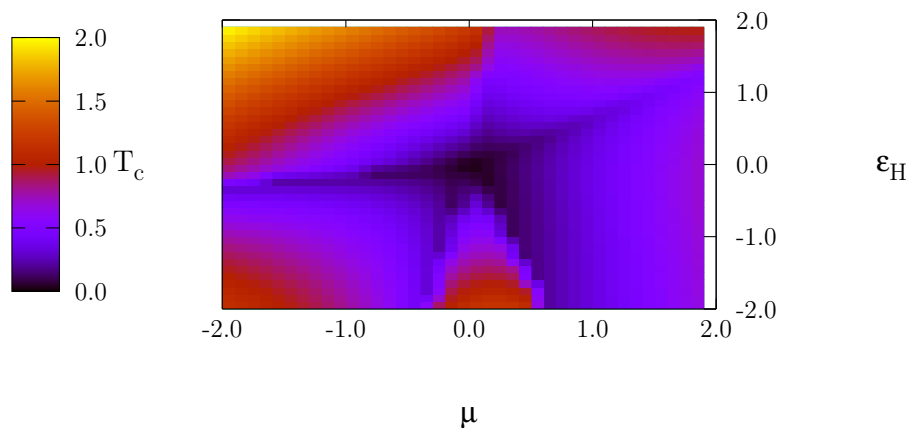


Figura 5.15: Diagrama de fases para a temperatura do máximo do calor específico para $L = 12$ usando $\epsilon_{vdW} = 0$. Percebemos claramente os contornos de fases.

Na figura 5.15 mostramos o diagrama de fases para a temperatura do máximo do calor específico para a rede $L = 12$, percebemos claramente os contornos de fases.

Inicialmente analisamos a região para $\epsilon_H > 0$, isto significa que a interação devido à ligação de hidrogênio é sempre atrativa, em particular $\epsilon_H = 1$. Assim a energia relacionada com essa interação será sempre negativa. Para $\mu = -1$ a interação das partículas com a rede é atrativa, o que favorece a permanência das moléculas na rede, figura 5.14(a). Nessa região a configuração fundamental é uma HDL, figuras 4.4(a) e (b), uma vez que a rede está preenchida por 50% de cada tipo de molécula e as energias de interação e potencial químico estão nos valores mínimos, $e_H = n\mu = -1$. O calor específico apresenta dois picos, o primeiro está relacionado com a variação da energia de ligação de hidrogênio e o segundo com o potencial químico. Devido ao grande número de configurações no estado fundamental e ao fato das configurações terem arranjos diferentes temos a possibilidade da ocorrência de efeitos de escala, como observado no estudo com os dímeros, onde o efeito de tamanho finito só foi encontrado na região onde o estado fundamental era degenerado.

Para $\mu = 1/2$ o estado fundamental é uma configuração LDL como pode ser visto na figura 4.2. As densidades de partículas e sítios vazios iniciam em $1/3$, assim o potencial químico e a energia de interação possui valor $n\mu = 1/3$ e $e_H = -1$, figura 5.14(b). O calor específico apresenta dois máximos, o de baixa temperatura está relacionado com a entrada de moléculas na rede, e por sua vez à uma transição LDL para HDL. Esse máximo pode ser descrito como efeito Schottky e não apresenta comportamento de tamanho finito [3]. Já o segundo pico é mais pronunciado e está associado a uma transição ordem desordem.

Esse pico apresenta efeito de tamanho finito e foi utilizado para obter expoentes críticos para o modelo de Bell-Lavis [3]. Nessa região ocorre o máximo da densidade de partículas. Para o primeiro pico, cuja transição parte de um estado com apenas uma configuração para outro de alto grau de degenerescência, não observamos comportamento de tamanho finito. Já quando a transição parte de um estado altamente degenerado para outro o efeito de tamanho finito é observado, segundo pico.

Adotando $\mu = 1$, figura 5.14(c), notamos que os dois máximos se fundiram e formaram um único pico agudo. O comportamento das densidades de partículas e sítios vazios continua igual ao caso anterior, mantendo também a configuração fundamental. A energia de interação devido à ligação de hidrogênio tornou-se mais abrupta. Supomos que a transição LDL para HDL ocorre juntamente com a transição ordem-desordem. Nessa região não conseguimos separar as duas transições, o que pode levar as grandezas termodinâmicas a demonstrarem características de duas transições diferentes. Em geral quando o efeito de tamanho finito não está presente a transição de fase do sistema é dito de primeira ordem e as grandezas escalam com o tamanho do sistema, fato observado para o primeiro pico do caso anterior. Assim, supomos que teremos características de primeira e segunda ordem nessa região.

Para visualizar o que está ocorrendo fizemos um corte nos diagramas de fases em $\epsilon_H = 1$, que estão representados nas figuras 5.16 e 5.17. Como visto na figura 5.14 há regiões onde existe a presença de dois máximos para o calor específico, então para representar essas duas características representamos com linhas os máximos para aquela que possui maior temperatura e os quadrado e as cruces para a de menor temperatura, usando $L = 6$ e $L = 12$. Dessa forma percebemos as regiões onde ocorre a presença de dois picos e o seus comportamentos.

Para $\mu < -1$ conseguimos distinguir os dois máximos, sendo que o de temperatura menor apresenta efeito de tamanho finito, enquanto o outro não. Para $-1 < \mu < 0$ temos a presença de apenas um máximo definido pela fusão dos dois anteriores, nessa região temos comportamento de tamanho finito. Em $\mu = 0$ ocorre a transição do sistema totalmente preenchido, $\rho = 1$, para o sistema parcialmente preenchido, $\rho = 2/3$, mudança que é caracterizada pela diminuição abrupta da temperatura do máximo do calor específico. Para $0 < \mu < 0,5$ temos a presença de dois máximos bem definidos. O primeiro possui máximo constante, figura 5.17, e aumenta a temperatura de transição com o aumento do potencial químico, o que o faz fundir-se com o segundo máximo, nessa região o efeito de tamanho finito só é observado para o pico de maior temperatura.

Para $0,5 < \mu < 1,5$ não existe distinção entre os dois máximos e a taxa de aumento do calor específico com o potencial químico é alta, figura 5.17. Em torno de $\mu = 1,5$ o sistema sofre uma transição de fase, que ocorre entre as fases LDL/HDL, a rede totalmente vazia e a rede desordenada. A notação LDL/HDL é devido ao não conhecimento de qual fase o sistema está realmente sofrendo a transição, nessa situação

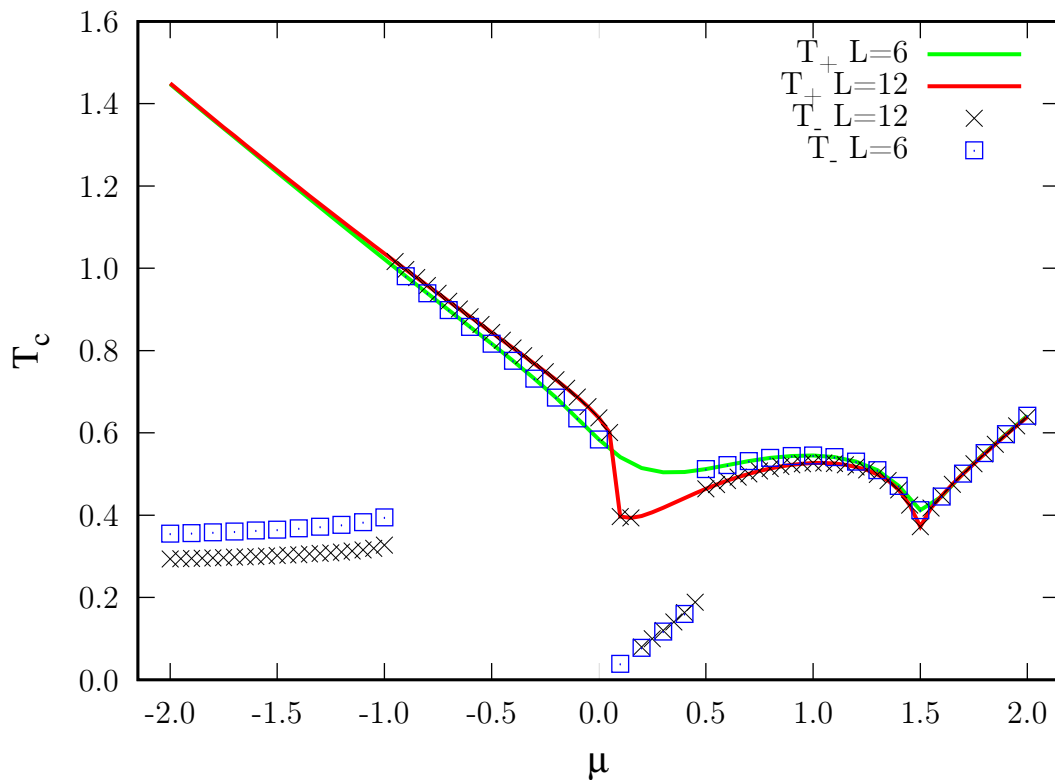


Figura 5.16: Corte do diagrama de fases da temperatura do máximo do calor específico em $\epsilon_H = 1$ e $\epsilon_{vdW} = 0$ para $L = 6$ e $L = 12$. A linha representa o máximo para a maior temperatura e os quadrado e as cruzes os de menor temperatura.

a fase LDL pode passar diretamente para a rede totalmente vazia bem como para a desordem sem encontrar uma configuração HDL, ou sofrer uma transição para HDL e depois a passagem para as outras duas. Nesse ponto as quatro configurações coexistem, sendo este chamado de ponto tetracrítico. Alguns autores não levam em consideração a configuração desordenada na nomeação desse ponto, pois o efeito da temperatura não está presente, assim as possíveis configurações são as encontradas no estado fundamental, de modo que pela literatura esse ponto seria referenciado como tricrítico. Estamos falando da existência de um ponto, pois estamos olhando apenas para um corte do diagrama de fases, se voltarmos ao diagrama tridimensional percebemos que na verdade existe uma linha de pontos tetracríticos, região de maior intensidade do calor específico 5.14.

Calculando o valor da codimensão, equação 2.16, usando o corte do diagrama de fases, temos $D = 1$ e $D_s = 0$ para $\mu = 1,5$, o que leva a $C = 1$. Já para o diagrama tridimensional $D = 2$ e $D_s = 1$, logo $C = 1$, como o esperado, a codimensão C é um invariante.

Para $\mu > 1,5$ temos que a única configuração possível no estado fundamental é a rede totalmente vazia, que pela ação da temperatura passa para uma configuração desordenada, de modo que não é observado efeito de tamanho finito como comentado anteriormente.

Afim de caracterizar a ordem da transição de fase mostramos na figura 5.18 o comportamento dos parâmetros de ordem e de suas derivadas como função de μ e da temperatura, fixando $\epsilon_H = 1$. Para n_2 , o número de partículas do tipo II, canto superior esquerdo, percebemos dois comportamentos de transição de fase, em $\mu = 0$ e $\mu = 1,5$, o comportamento para n_1 é idêntico. O primeiro aparentemente é contínuo enquanto que o segundo acontece de forma abrupta, descontínua. Em altas temperaturas o sistema passa de uma configuração totalmente preenchida para rede vazia de forma contínua.

Em ambos os casos a susceptibilidade da densidade de partículas apresenta um máximo correspondente, que é mais agudo para o primeiro caso. Já para o densidade de ligações de hidrogênio, canto superior direito, percebemos apenas uma transição de fase em $\mu = 1,5$ que possui comportamento muito parecido com n_2 .

Com respeito à ligação de hidrogênio e ao potencial químico temos apenas uma transição de fase, na qual o sistema passa de uma configuração fundamental para outra. Além disso temos a transição ordem-desordem que ocorre devido à temperatura. No caso dos dímeros não houve efeito de escala, pois as configurações dos estados fundamentais eram únicas. Já no modelo de Bell-Lavis vimos que o estado fundamental é não degenerado, configuração LDL, para $0,5 < \mu < 1,5$, porém ocorre uma transição para um estado altamente degenerado e depois o sistema passa para a desordem, isso causa o

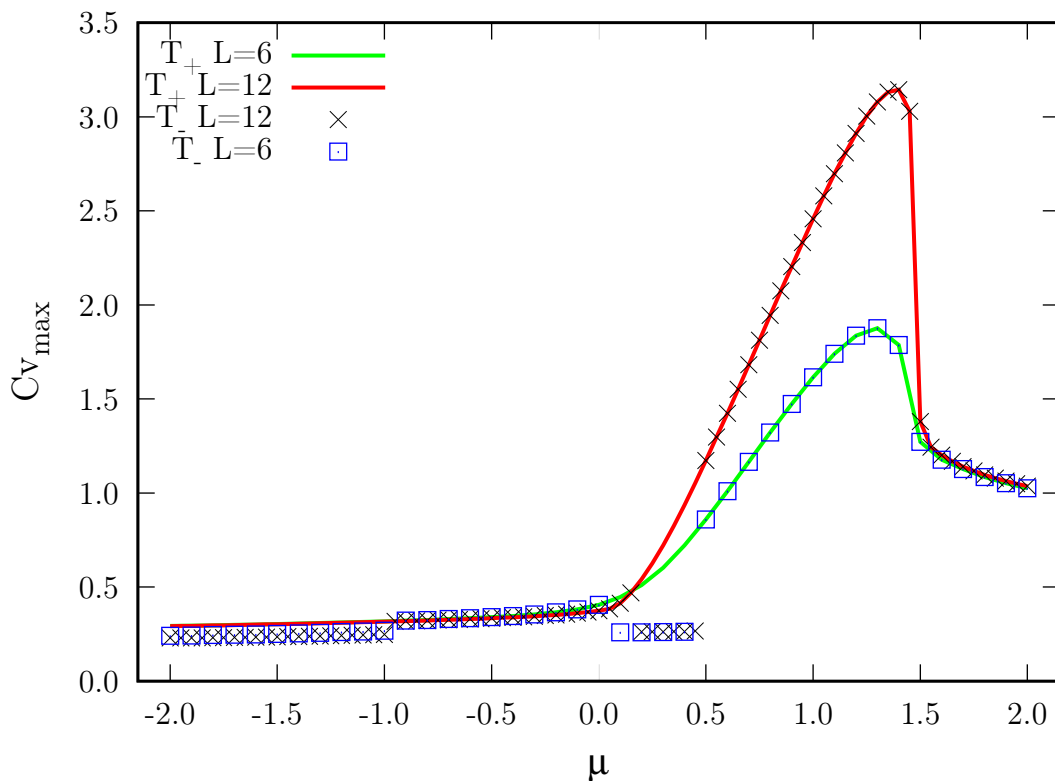


Figura 5.17: Corte do diagrama de fases para o máximo do calor específico em $\epsilon_H = 1$ e $\epsilon_{vdW} = 0$ para $L = 6$ e $L = 12$. A linha representa o máximo para a maior temperatura e os quadrado e as cruzes os de menor temperatura.

efeito de tamanho finito nessa região.

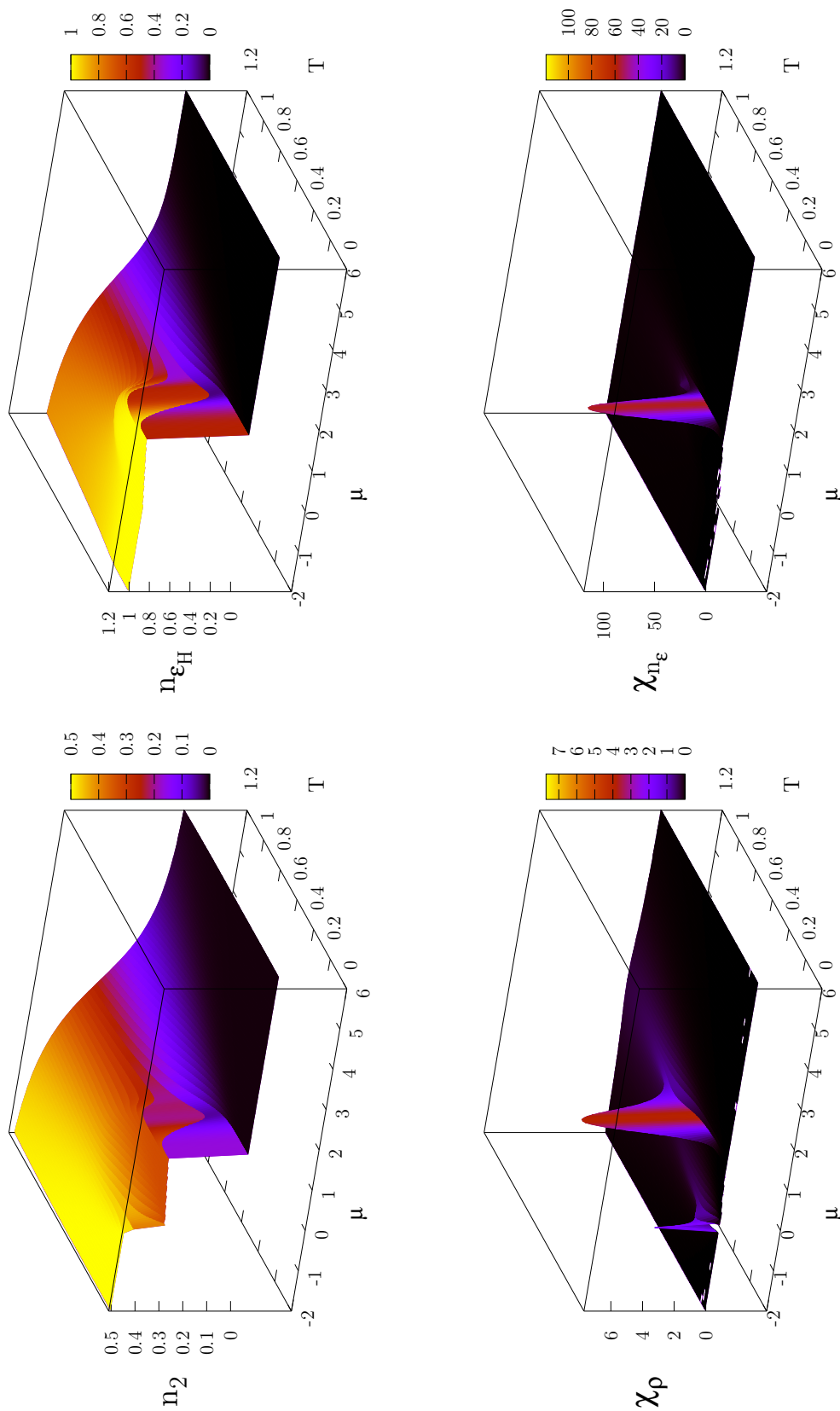


Figura 5.18: Comportamento do número de partículas do tipo II, número de ligações de hidrogênio, suscetibilidade da densidade de partículas e ligação de hidrogênio para diferentes valores de μ e $\epsilon_H = 1$ e $\epsilon_{adW} = 0$. A densidade de partículas do tipo II mostra que temos duas transições com relação ao número de partículas na rede, sendo que para $\mu < 0$ o estado fundamental é representado pela rede totalmente ocupada, para $0 < \mu < 1,5$ a rede é ocupada por 2/3 de moléculas e para $\mu > 1,5$ é vazia. Para o número de ligações de hidrogênio visualizamos apenas uma transição quando $\mu = 1,5$.

5.2.1 Transição de fase contínua

Agora vamos analisar o que ocorre num ponto onde observamos o máximo na densidade de partículas. A região de maior interesse nesse trabalho é aquela que apresenta máximo na densidade de partículas, ou seja $0 < \mu < 1,5$. Sendo assim, a escolha que facilita a elaboração do algoritmo é $\mu = 1$, $\epsilon_H = 1$ e $\epsilon_{vdW} = 0$. O comportamento das quantidades termodinâmicas estão mostradas na figura 5.14(c). Note que esse ponto está bem próximo da transição de fase e o máximo do calor específico é a fusão de dois picos.

Uma dificuldade surge nesse momento. Até agora não definimos, univocamente, o parâmetro de ordem do sistema, ao invés disso usamos vários para a caracterização do comportamento do sistema. É a partir dele que determinamos o expoente crítico ν , sendo este essencial para a determinação da temperatura crítica e dos demais expoentes. Vimos no modelo de dímeros que o comportamento das derivadas logarítmicas do parâmetro de ordem não funcionaram como o esperado, acontecendo o mesmo no modelo de Bell-Lavis.

Contudo iremos realizar um estudo de tamanho finito para o sistema usando o expoente crítico ν reportado na referência [3], a saber $1/\nu = 1,20(2)$, eles usam o parâmetro de ordem para o sistema como um tipo de magnetização. Porém achamos mais conveniente estudar todos os detalhes do modelo para só então propormos um parâmetro de ordem que funcione de maneira geral. Realizamos simulações entrópicas usando os seguintes tamanhos de rede $L = 30, 36, 42, 48, 54, 60, 66, 72$ com 24, 24, 20, 20, 16, 16, 16, 12 rodadas independentes, respectivamente.

Na figura 5.19 mostramos um estudo de efeito de tamanho finito para a temperatura e expoente α , resultando em $T_c = 0,510718(49)$ e $\alpha/\nu = 0,4488(40)$, assim $\alpha = 0,374(34)$ estando em pleno acordo com os resultados reportados, ver tabela I [3]. A incerteza foi calculada usando $\left(\frac{\sigma_\alpha}{\alpha}\right)^2 = \left(\frac{\sigma_{\alpha/\nu}}{\alpha/\nu}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_\nu}{\nu}\right)^2$.

Esses resultados mostram a existência de uma transição contínua, porém quando analisamos o diagrama de fases chegamos à conclusão de que poderia haver uma mistura

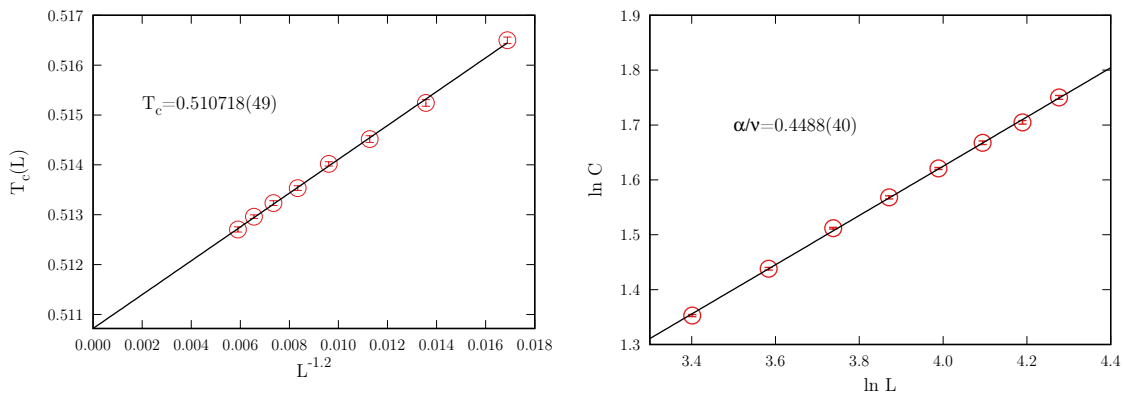


Figura 5.19: Ajuste linear para a temperatura e expoente α para o modelo de Bell-Lavis usando $\mu = 1$, $\epsilon_H = 1$ e $\epsilon_{vdW} = 0$.

de transições de fases devido à fusão dos picos no calor específico. Assim é conveniente analisar as grandezas que revelam o comportamento descontínuo.

5.2.2 Transição de fase descontínua

Uma das grandezas que caracterizam uma transição de fase descontínua é o cumulante de quarta ordem da energia. Inicialmente seu valor é $2/3$ e numa transição descontínua apresenta um vale abrupto. Na figura 5.20 mostramos o comportamento dessa grandeza como função de μ e da temperatura. Percebemos que para $\mu > 0,5$ temos a presença de um vale, entretanto seu comportamento é bastante desordenado quando comparado com a região $\mu > 1,5$. Esse comportamento pode ser atribuído à mistura de transições de fases do sistema, pois é justamente nessa região onde temos a junção dos dois picos do calor específico.

Visto que o comportamento de transição descontínua está presente no caso em estudo podemos analisar o efeito de tamanho finito para essa quantidade. Na figura 5.21 mostramos o efeito de escala da temperatura do mínimo do cumulante com L^2 e a convergência do mínimo do cumulante de quarta ordem da energia. Nela percebemos que a temperatura de transição é diferente da temperatura crítica encontrada na segunda ordem, entretanto elas são muito próximas. A convergência do mínimo apresenta um comportamento diferente do esperado escalando com L^3 e o mínimo não sofre grande variação com o tamanho da rede.

Outra quantidade que revela a ordem da transição de fase do sistema é a distribuição de probabilidade de energia e a derivada da entropia com relação à energia, $dS/dE = 1/T$ ou seja o inverso da temperatura microcanônica, cuja representação para uma rede $L = 30$ encontra-se na figura 5.22.

Seu comportamento é típico de segunda ordem, no qual a distribuição de energia apresenta apenas um pico na temperatura do máximo do calor específico e o inverso da

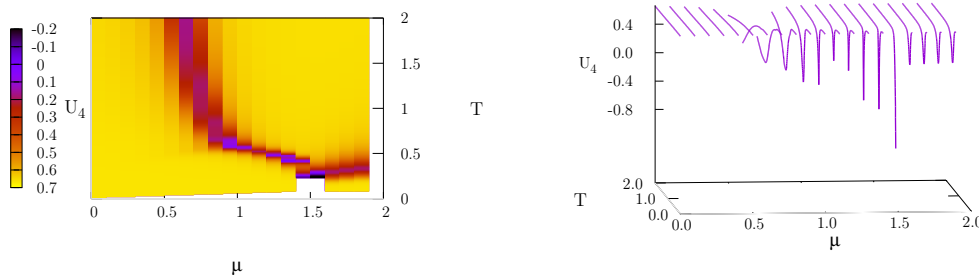


Figura 5.20: Comportamento do cumulante da energia de quarta ordem como função de μ e T . Para $\mu > 0,5$ percebemos um comportamento diferente do convencional para uma transição contínua e descontínua. Para $\mu > 1,5$ o comportamento é típico de uma transição descontínua.

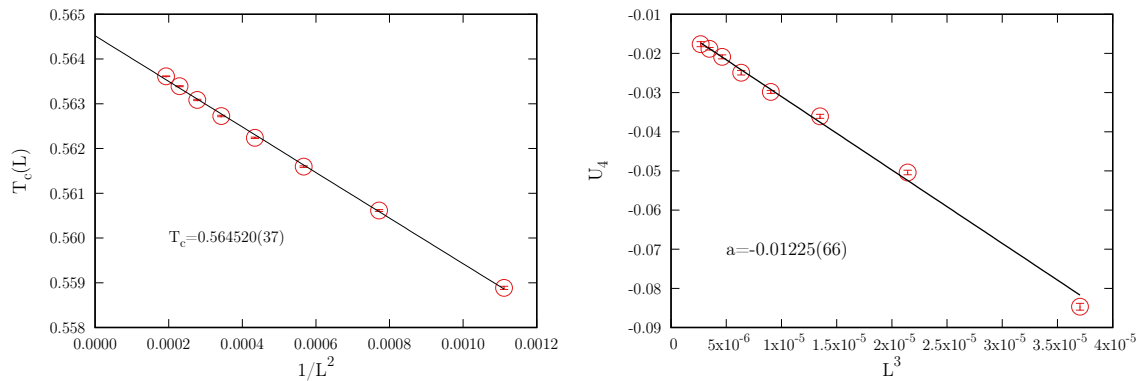


Figura 5.21: Ajuste linear para o mínimo e para a temperatura do mínimo do cumulante da energia de quarta ordem usando $\mu = 1$, $\epsilon_H = 1$ e $\epsilon_{vdW} = 0$. O valor de a é o coeficiente linear da reta de ajuste e mostra um comportamento de transição de descontínua.

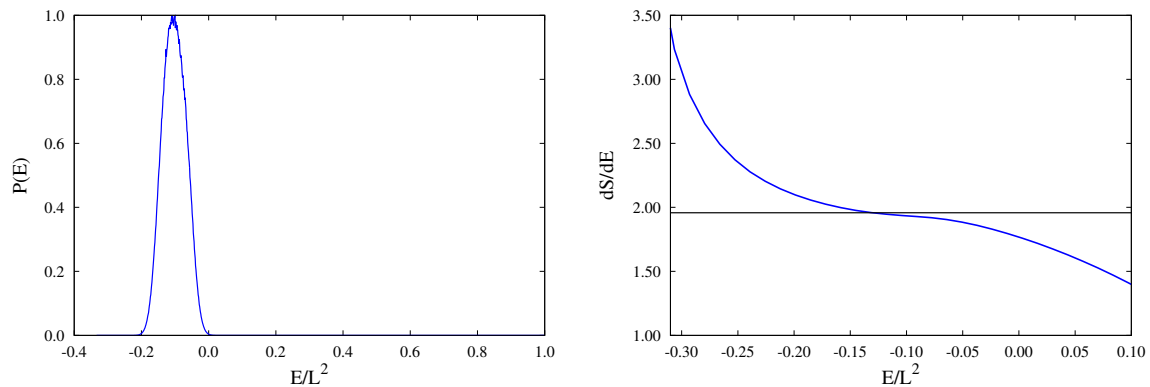


Figura 5.22: Distribuição de probabilidade de energia e inverso da temperatura microcanônica para $L = 30$ e $\mu = 1$, $\epsilon_H = 1$ e $\epsilon_{vdW} = 0$. A linha horizontal representa a temperatura do máximo do calor específico.

temperatura microcanônica não apresenta a forma de "S".

Porém se olharmos para a distribuição de probabilidade de energia como função da energia de ligação de hidrogênio, potencial químico e temperatura, vemos que ela apresenta comportamento bastante exótico, contendo vários picos que aparecem à medida que a temperatura aumenta. Este comportamento é difícil de ser mostrado através de figuras, por isso disponibilizamos um link para download de um gif com esse comportamento, <<https://www.youtube.com/watch?v=vany7Y57pOE>>. O vale entre os picos cresce com a temperatura, fazendo com que eles se confundam. Assim podemos supor que essa transição é formada por várias transições de primeira ordem, que ficam cada vez mais próximas com o aumento da temperatura, até atingir o estado de desordem. Nessa região do diagrama de fases temos a mistura de três estados: LDL, HDL e desordenado, sendo que a fase HDL é altamente degenerada tendo várias configurações com simetrias distintas.

Tendo esses dois estudos em mãos podemos concluir que estamos em face de uma mistura de fases que sofre transição para o estado desordenado. Comportamento semelhante a esse foi observado no modelo de Baxter-Wu spin 1/2 quando simulado

usando redes não múltiplas de três. Mais recentemente o estudo do modelo Baxter-Wu spin 1 mostrou duas transições de fases acontecendo na mesma temperatura e as propriedades termodinâmicas apresentavam comportamento de primeira e segunda ordem, tornando difícil a caracterização da ordem da transição de fase[31].

Para entender o que está ocorrendo investigamos as configurações mais prováveis para uma determinada temperatura e potencial químico. Para isso usamos a probabilidade de uma configuração estar em equilíbrio térmico com reservatório a temperatura T como

$$P(T, \mu) = \frac{g(E_H, N)e^{-\varepsilon_H E_H - \mu N}}{\sum_{E_H, N} g(E_H, N)e^{-\varepsilon_H E_H - \mu N}} \quad (5.10)$$

onde E_H e N são dados pelas equações 5.8 e 5.9, em nossa análise $\varepsilon = 1$ e $g(E_H, N)$ é dado por uma simulação entrópica. Para encontrar as configurações correspondentes ao máximo da probabilidade para um dado T e μ usamos uma densidade de estado previamente simulada como entrada da simulação entrópica. Antes de propor uma nova configuração calculamos quais os valores das quantidades E_H^0 e N^0 que satisfazem a condição de máximo da probabilidade, para então propormos uma modificação aleatória na configuração. Se novos valores de E_H e N forem iguais a E_H^0 e N^0 então essa configuração é salva, se não o processo continua modificando a configuração até que a condição seja satisfeita. Para que as configurações não fiquem correlacionadas as configurações só são salvas depois que

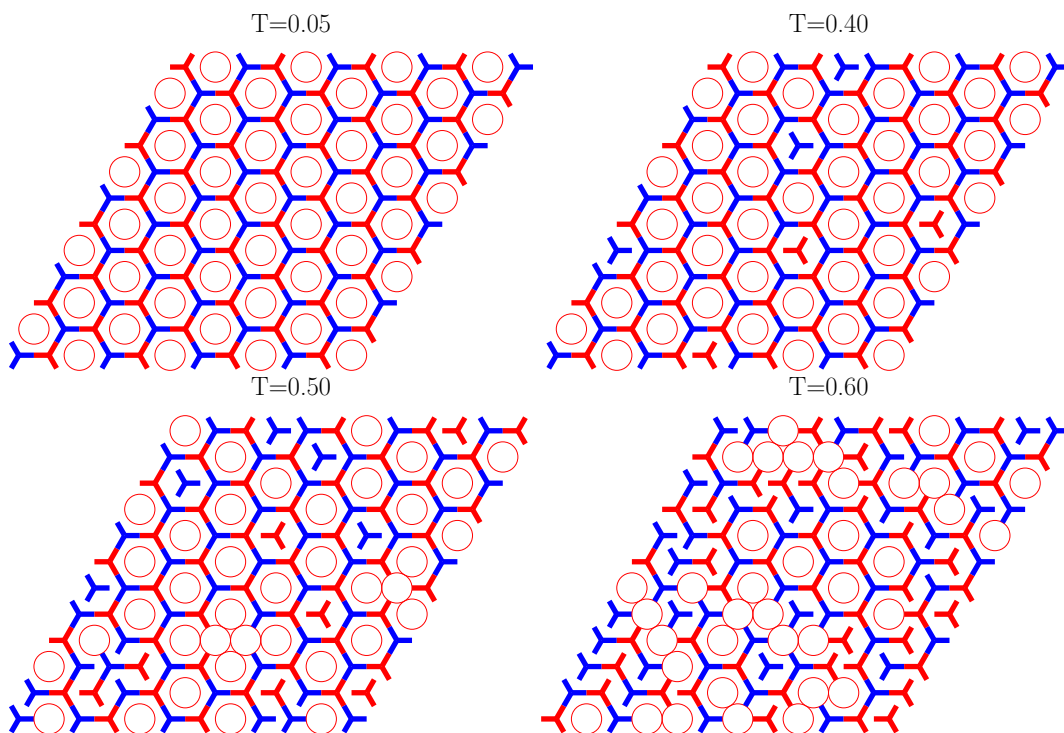


Figura 5.23: Representações das configurações mais prováveis para $\mu = 1,0$ e temperaturas $T = 0,05, 0,40, 0,50, 0,60$. Percebemos que ocorre uma transição de uma fase LDL para HDL quando $T = 0.40$. Para temperaturas $T > 0.40$ temos configurações com várias ordens coexistindo.

o programa encontra uma certa quantidade de configurações que satisfazem o critério de máximo da probabilidade. Nesse protocolo não atualizamos a densidade de estados, ela é mantida constante durante todo o procedimento de escolha das configurações. Repetindo esse processo para outras temperaturas temos um conjunto de configurações prováveis para um potencial químico μ , de modo que podemos organizar todas em uma sequência que vai da menor para a maior temperatura, tal sequência pode ser posta num formato de vídeo.

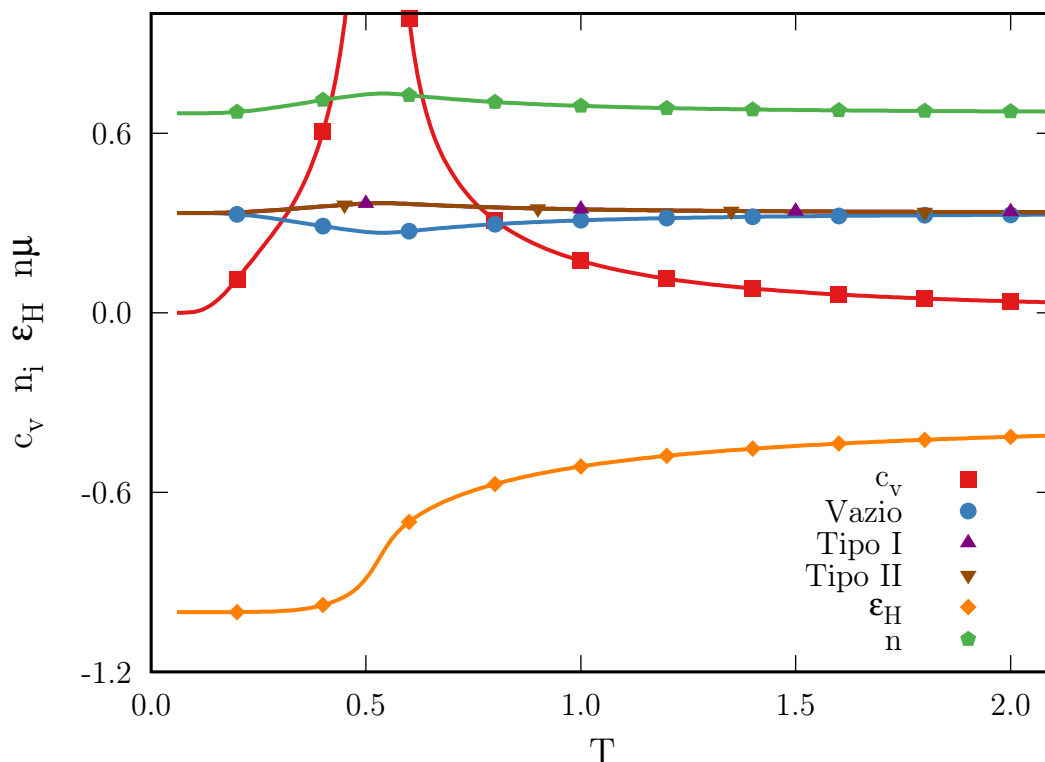


Figura 5.24: Propriedades termodinâmicas c_v , n_i , ϵ_H e n para o modelo de Bell-Lavis usando $\mu = 1$, $\epsilon_H = 1$ e $\epsilon_{vdW} = 0$, onde $L = 12$. Percebemos que as densidades não possuem um comportamento de parâmetro de ordem e possuem um máximo na mesma região de temperatura do máximo do calor específico.

Elaboramos vídeos com $\mu = -1,5, -1,0, -0,5, 0,0, 0,3, 0,5, 1,0, 1,5$ e temperatura variando de $0 < T < 1,6$, o resultado pode ser encontrado em <https://lucas-if-ufg.github.io/>. A figura 5.23 mostra algumas configurações para o caso $\mu = 1,0$, cuja temperatura de transição está em torno de $T \sim 0,5$. Nela vemos que a configuração do estado fundamental é a LDL. À medida que a temperatura aumenta partículas do tipo I e tipo II começam a ocupar os sítios vazios fazendo com que a densidade aumente, como pode ser visto na figura 5.24 onde estão representadas as propriedades termodinâmicas do sistema para $\mu = 1$. À medida que a temperatura aumenta mais partículas entram na rede fazendo com que a configuração passe para um estágio intermediário da fase HDL. Porém o aumento da temperatura também quebra as ligações de hidrogênio fazendo a rede ficar

desordenada. Em $T = 0$, 60 vários ordenamentos HDL e LDL existem e para $T > 0$, 60 a mistura de vários ordenamentos dá origem a configurações totalmente desordenadas.

Concluimos que o sistema passa por duas transições a temperaturas bem próximas, uma delas muda o ordenamento LDL para HDL e a outra de uma fase ordenada para a desordem. A teoria da transição de fase estabelecida até agora estuda a transição ordem-desordem definindo um parâmetro de ordem que é igual a um para a fase ordenada e zero para a desordenada. Através dele calculamos os expoentes críticos e a temperatura crítica. Em nosso modelo não temos apenas uma transição da ordem para a desordem, de modo que se escolhermos um parâmetro de ordem para representar a transição da configuração LDL para a desordem certamente a presença da fase HDL influenciaria nessa transição. Da mesma forma para um parâmetro de ordem que representa a transição da fase HDL para a desordem. Para entender de que forma devemos escolher o parâmetro de ordem fizemos um estudo com o modelo de Ising em uma dimensão.

5.3 Modelo de Ising em uma dimensão

Com o progresso de métodos de crescimento heteroepitaxial tornou-se possível fabricar matrizes contínuas, 1D mono ou dupla camada de um metal sobre um substrato não magnético[67], o que possibilitou o estudo de sistemas no limite de uma dimensão. Em 2002 foi mostrado que uma cadeia 1D de átomos de Co depositado sobre uma superfície de Pt pode ter uma fase ferromagnética a uma temperatura abaixo de 15 K[68], contrariando resultados teóricos clássicos[69, 70].

Tal estudo empulsionou a procura de uma explicação para esse fenômeno, dentre as quais podemos citar o trabalho[71] que investiga a temperatura crítica do modelo de Ising com um termo de longo alcance através de uma lei de potência que decai a grandes distâncias, porém não há nenhuma comparação com resultado encontrado pela Ref.[68]. Li e Liu[72] propõem um modelo de Heisenberg com uma grande anisotropia magnética e um campo magnético aplicado para explicar a cadeia monoatômica de Co. Logo em seguida Vindigni *et. al.*[67] elabora um trabalho que combina resultados experimentais e estudos teóricos da magnetização de sistemas em uma dimensão, usando como referencia o modelo de Heisenberg com um termo de anisotropia, solucionado através da técnica da matriz de transferência.

Recentemente [73] foi realizado um estudo sobre as propriedades magnéticas de uma cadeia unidimensional de Au-Co sobre uma superfície de cobre usando a teoria do funcional da densidade e Monte Carlo cinético (MCC). A simulação MCC utilizou a Hamiltoniana de Heisenberg para uma cadeia unidimensional com termo de anisotropia magnética e o parâmetro de ordem como o módulo da magnetização. Os resultados obtidos mostram a existência de uma temperatura não nula para a transição de fase. Os autores

argumentam que esse resultado não viola o teorema de Mermin-Wagner[69] devido o termo de anisotropia ser diferente de zero.

Em todos esses trabalhos observamos o uso do modelo de Heisenberg com um termo de anisotropia, contudo a primeira aproximação para um modelo magnético em uma dimensão é o modelo de Ising, porém, está bem estabelecido na literatura que tal modelo não apresenta transição de fase a uma temperatura finita. Os resultados teóricos mostram que a magnetização é nula para qualquer temperatura e a susceptibilidade magnética diverge a baixas temperaturas. Porém os resultados experimentais abrem caminho para que o modelo possa ser abordado sob um novo ponto de vista partindo de teorias bem consolidadas.

Em 1966, baseado na discussão de Widom[74] sobre as consequências de considerar a energia livre próxima à transição de fase de segunda ordem como uma função homogênea dos parâmetros que descrevem o desvio do ponto crítico, como por exemplo $\epsilon = (T - T_c)/T_c$, Kadanoff aborda o modelo de Ising usando esse argumento e determina as leis de escala para uma transição de segunda ordem[37]. Para isso, supõe que uma rede infinita possa ser dividida em tamanhos menores de lado L , mas ainda grandes, porém muito menores que o comprimento de correlação do sistema. A aproximação de ordem zero se baseia na suposição de que a energia livre para um sistema isolado de lado L seja uma função analítica com relação a ϵ , porém singular com respeito ao tamanho do sistema.

Kadanoff considera duas possibilidades para a divergência do calor específico, que é dada por $\epsilon^{-\alpha}$. A primeira supõe que o expoente $\alpha \neq 0$ e a segunda que $\alpha = 0$, sendo esta última a que representa o modelo de Ising bidimensional, ou seja, os resultados obtidos com $\alpha = 0$ corroboram os experimentos[37]. Sendo assim, podemos afirmar que numa transição de fase de segunda ordem o calor específico é uma função analítica da temperatura e a singularidade ocorre com o aumento do tamanho do sistema.

A teoria de Landau sobre transições de fases de segunda ordem[70] baseia-se na mudança do ordenamento do sistema de um estado para outro de maneira contínua. As transições de fases de segunda ordem podem estar relacionadas com alguma propriedade de simetria, como por exemplo o ponto de Curie em que uma substância ferromagnética passa para a fase paramagnética. Para descrever a mudança no estado do corpo, Landau define o parâmetro de ordem como uma quantidade η que pode assumir valores não zero (positivo ou negativo) para uma fase ordenada e zero para uma fase desordenada. Além disso ele propõe que a singularidade é observada quando o potencial termodinâmico é expandido em termos do parâmetro de ordem. Para um sistema magnético a propriedade que tem tal comportamento é a magnetização, pois é diferente de zero na fase ordenada e zero na desordenada, cabendo aqui enfatizar que ela está relacionada com o tamanho do sistema.

O modelo padrão no estudo das transições de fase de segunda ordem foi proposto

por Lenz no trabalho de doutorado de seu aluno Ernst Ising para descrever o comportamento de um material magnético em uma dimensão. A solução mostrou que a campo magnético nulo uma transição de fase de segunda ordem só poderia ocorrer a $T = 0$. Posteriormente a solução para o modelo foi obtida também por grupo de renormalização e campo médio. Para o último obtêm-se uma temperatura maior que zero para a transição de fase, porém esse resultado é descartado devido a simplicidade do método. Todos esses métodos objetivam determinar a função de partição do sistema e através dela calcular a energia livre, cujo resultado para o modelo é uma função analítica de T - a temperatura, H - o campo externo e J - a constante de acoplamento, conforme predito por Kadanoff.

Neste trabalho mostramos que como a magnetização na fase ordenada com $H = 0$ pode ser tanto positiva como negativa, ela na média é nula e não satisfaz o critério de Landau para um parâmetro de ordem. A escolha adequada é na verdade o módulo da magnetização. Adotando esse parâmetro de ordem, fizemos cálculos exatos da função de partição para alguns tamanhos pequenos e mostramos que os resultados de simulações entrópicas para esses tamanhos coincidem com os resultados exatos com elevada precisão. Verificamos que, tomando-se o módulo da magnetização, o sistema apresenta efeitos de tamanho finito e conseguimos assim determinar a temperatura crítica de transição, bem como os expoentes críticos. Discutimos este resultado à luz da convicção estabelecida na literatura da impossibilidade da sua existência.

O modelo de Ising em uma dimensão é bastante conhecido e difundido nas literaturas básicas, por isso iremos fazer um breve comentário a respeito do modelo. Em uma dimensão a Hamiltoniana é

$$\mathcal{H} = -J \sum_{i=1}^L \sigma_i \sigma_{i+1} - H \sum_{i=1}^L \sigma_i, \quad (5.11)$$

onde σ_i é uma variável de rede que pode assumir os valores ± 1 , que é associada ao spin, e L é o número de sítios. O primeiro termo é a energia de interação entre os primeiros vizinhos, que é realizada em pares. O segundo é a energia de interação da orientação dos spin com o campo magnético. Quando $H \neq 0$ esse termo diferencia a configuração com todos os spins para cima da configuração com todos os spins para baixo. No entanto quando $H = 0$ essas duas configurações possuem a mesma energia. A magnetização do sistema é dada por

$$m = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L \sigma_i. \quad (5.12)$$

A função de partição para o modelo pode ser calculada a partir da definição

$$Z = \sum_{\{\sigma_i\}} \exp[-\beta \mathcal{H}], \quad (5.13)$$

onde a soma é realizada sobre todas as configurações e $\beta = 1/k_B T$.

5.3.1 O Parâmetro de ordem

O parâmetro de ordem deve sinalizar a passagem de uma determinada ordem para a desordem através de seu comportamento. Tomando a magnetização como parâmetro de ordem do sistema e $H \neq 0$ temos que a magnetização por sítio da configuração do estado fundamental é condicionada ao sinal da campo aplicado, sendo igual a $m_+ = 1$ quando o campo é positivo e $m_- = -1$ quando negativo.

Em $H = 0$ temos uma singularidade, com as duas fases sendo igualmente prováveis. Partindo da probabilidade canônica de obter uma dada configuração com energia \mathcal{H} a uma temperatura T , dada por

$$P(\mathcal{H}, \beta) = \frac{\exp[-\beta\mathcal{H}]}{Z}, \quad (5.14)$$

quando $T \rightarrow 0$ a configuração que apresenta menor energia é a mais provável, e como nessa situação a energia é duplamente degenerada a probabilidade de uma das configurações é igual a da outra. Essa situação é a mesma descrita por Landau para uma transição de primeira ordem, ou seja, temos o equilíbrio de duas fases. Calculando a média da magnetização em $T = 0$ temos

$$\langle m \rangle = m_+ P_{\{\uparrow\uparrow\uparrow\}} + m_- P_{\{\downarrow\downarrow\downarrow\}}, \quad (5.15)$$

onde $\{\uparrow\uparrow\uparrow\}$ ($\{\downarrow\downarrow\downarrow\}$) representa uma configuração com todos os sítios com spin para cima (baixo). Substituindo os valores de m_+ e m_- obtemos $\langle m \rangle = 0$.

Para altas temperaturas as configurações mais prováveis são aquelas que possuem energias comparáveis a $k_B T$ e no limite $T \rightarrow \infty$ elas são as configurações em que $\mathcal{H} = 0$, ou seja, as de maiores energia. Nessas configurações a magnetização é nula e corresponde as configurações em que o número de spins com sinal positivo é igual aos de spins de sinal negativo.

Para $H = 0$ a magnetização não é um bom parâmetro de ordem para estudar a transição de fase de segunda ordem no modelo de Ising unidimensional, pois ela não diferencia uma configuração ordenada de uma configuração desordenada.

Escolhendo o parâmetro de ordem como o absoluto da magnetização temos

$$m' \equiv |m| = \frac{1}{L} \left| \sum_{i=1}^L \sigma_i \right|, \quad (5.16)$$

assim $m'_+ = m'_- = 1$ e obtemos para a magnetização, em $T = 0$, $\langle m' \rangle = P_{\{\uparrow\uparrow\uparrow\}} + P_{\{\downarrow\downarrow\downarrow\}}$, cujo o valor é diferente de uma configuração desordenada, que independente do módulo é nula. Essa escolha já é usada pelos métodos de simulação de Monte Carlo para obter resultados de expoentes críticos para o modelo de Ising 2D e recentemente para obter a magnetização de uma cadeia unidimensional de Au-Co sobre uma superfície de Cu [73],

cujos resultados simulados corroboram os analíticos.

5.3.2 Resultados

Se adotamos o módulo da magnetização com parâmetro de ordem e escrevemos a hamiltoniana em termos desse parâmetro de ordem

$$\tilde{\mathcal{H}} = -J \sum_{i=1}^L \sigma_i \sigma_{i+1} - H \left| \sum_{i=1}^L \sigma_i \right|, \quad (5.17)$$

então podemos calcular a função de partição \tilde{Z} usando $\tilde{\mathcal{H}}$ tal que quando $H = 0$ produzirá resultados confiáveis. Nesse caso a solução via matriz de transferência torna-se inviável, porque o módulo no segundo termo não é fatorável. Assim uma solução para um tamanho de rede infinito neste caso não está disponível, o que pode ser feito é o cálculo direto da função de partição para tamanhos pequenos.

Definindo E_j e M_j como

$$E_j = \sum_{i=1}^L \sigma_i \sigma_{i+1} \quad \text{e} \quad M_j = \sum_{i=1}^L \sigma_i \quad (5.18)$$

onde o índice j denota uma configuração, podemos escrever $\tilde{\mathcal{H}} = -JE_j - H|M_j|$ e a função de partição pode ser escrita como

$$\tilde{Z} = \sum_j e^{\beta(JE_j + H|M_j|)}, \quad (5.19)$$

onde a soma é realizada sobre todas as possíveis configurações. Em termos da densidade de estados conjunta $g_L(E, M)$ para uma rede finita de tamanho L

$$\begin{aligned} \tilde{Z}_L &= \sum_{E=-L}^L \sum_{M=-L}^L g_L(E, M) e^{\beta(JE + H|M|)} \\ &= \sum_{E=-L}^L \sum_{M=0}^L \tilde{g}_L(E, M) e^{\beta(JE + HM)}, \end{aligned} \quad (5.20)$$

onde

$$\tilde{g}_L(E, M) = \begin{cases} g_L(E, -M) + g_L(E, M), & \text{se } M \neq 0; \\ g_L(E, M), & \text{se } M = 0. \end{cases}$$

Na figura 5.25 representamos as configurações possíveis para uma rede $L = 4$, a

$$\begin{array}{l}
\left. \begin{array}{l} \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \\ E = 4 \quad g(4, 4) = 1 \\ M = 4 \quad g(4, -4) = 1 \end{array} \right\} \tilde{g}(4, 4) = 2 \\
\left. \begin{array}{l} \downarrow \uparrow \uparrow \uparrow \\ E = 0 \quad g(0, 2) = 4 \\ M = 2 \quad g(0, -2) = 4 \end{array} \right\} \tilde{g}(0, 2) = 8 \\
\left. \begin{array}{l} \downarrow \downarrow \uparrow \uparrow \\ E = 0 \\ M = 0 \quad g(0, 0) = 4 \end{array} \right\} \tilde{g}(0, 0) = 4 \\
\left. \begin{array}{l} \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \\ E = -4 \\ M = 0 \quad g(-4, 0) = 2 \end{array} \right\} \tilde{g}(-4, 0) = 2
\end{array}$$

Figura 5.25: Configurações de spin para $L = 4$. O primeiro representa duas configurações, o segundo oito e assim por diante. $g(E, M)$ enumera os estados considerando a magnetização como parâmetro de ordem, enquanto $\tilde{g}(E, M)$ representa a degenerescência quando o parâmetro de ordem é o módulo da magnetização.

partir da qual podemos escrever a função de partição para esse tamanho de rede como

$$\begin{aligned}
\tilde{Z}_4 &= \tilde{g}_4(4, 4)e^{4\beta H}e^{4\beta J} + \tilde{g}_4(0, 2)e^{2\beta H} \\
&\quad + \tilde{g}_4(0, 0) + \tilde{g}_4(-4, 0)e^{-4\beta J} \\
&= 2e^{4\beta H}e^{4\beta J} + 8e^{2\beta H} + 4 + 2e^{-4\beta J},
\end{aligned}$$

onde $\tilde{g}_4(E, M)$ é o número de configurações com energia de interação adimensional E e parâmetro de ordem M . Podemos ver que $\tilde{g}_4(4, 4) = 2$, $\tilde{g}_4(0, 2) = 8$, $\tilde{g}_4(0, 0) = 4$ e $\tilde{g}_4(-4, 0) = 2$, onde o primeiro termo corresponde aos estados ordenados, o segundo a uma configuração com um spin desemparelhado e o restante configurações com dois spins desemparelhados, de modo que eles podem ser vizinhos ou não, correspondendo aos termos $\tilde{g}_4(0, 0)$ e $\tilde{g}_4(-4, 0)$, respectivamente.

Usando o mesmo processo de contagem para $L = 8$ obtemos

$$\begin{aligned}
\tilde{Z}_8 &= 2e^{8\beta H}e^{8\beta J} + 16e^{6\beta H}e^{4\beta J} + e^{4\beta H}(16e^{4\beta J} + 40) \\
&\quad + e^{2\beta H}(16e^{4\beta J} + 64 + 32e^{-4\beta J}) \\
&\quad + 8e^{4\beta J} + 36 + 24e^{-4\beta J} + 2e^{-8\beta J}.
\end{aligned} \tag{5.21}$$

Qualquer quantidade termodinâmica pode ser obtida a partir da função de partição. Aqui calculamos o valor médio da magnetização \tilde{M}_L , uma vez que ela é a quantidade apropriada para observar a transição de fase em nosso modelo. Podemos obter \tilde{M}_L usando a energia livre de Helmholtz $\tilde{F}_L = -k_B T \ln \tilde{Z}_L$, com $\tilde{M}_L = \lim_{H \rightarrow 0} (-\frac{\partial \tilde{F}_L}{\partial H})$, obtendo

$$\tilde{M}_4 = 4 \frac{1 + 2e^{-4\beta J}}{1 + 6e^{-4\beta J} + e^{-8\beta J}} \tag{5.22}$$

e

$$\tilde{M}_8 = 8 \frac{1 + 12e^{-4\beta J} + 18e^{-8\beta J} + 4e^{-12\beta J}}{1 + 28e^{-4\beta J} + 70e^{-8\beta J} + 28e^{-12\beta J} + e^{-16\beta J}}. \tag{5.23}$$

Inspecionando o numerador e o denominador das duas quantidades acima vemos que elas podem ser descritas pelas seguintes séries

$$N = \sum_{k=0}^{L/2} \binom{\lfloor \frac{L-1}{2} \rfloor}{k} \binom{L/2}{k} e^{-4k\beta J} \quad (5.24)$$

$$D = \sum_{k=0}^{L/2} \binom{L}{2k} e^{-4k\beta J}, \quad (5.25)$$

onde $\lfloor \cdot \rfloor$ denota o maior inteiro não maior que o argumento e L deve ser uma potência de 2.

Para confirmar essas conjecturas, realizamos simulações entrópicas para $L = 4, 8, 256, 512, e 1024$ para construir a densidade de estados conjunta.

5.3.3 Detalhes da simulação

Simulações entrópicas são baseadas no método de Wang-Landau[32] onde introduzimos algumas mudanças para aprimorar e ajudar a diminuir o tempo de CPU[55, 54, 33]. Finalizamos a simulação quando o décimo sexto nível de Wang-Landau (f_{15}) torna-se nivelado. Com a densidade de estados disponível podemos obter as médias canônicas como

$$\langle E^k M^l \rangle_{T,H} = \frac{\sum_{E,M=-L}^L E^k M^l g(E, M) e^{-\beta(-JE-HM)}}{\sum_{E,M=-L}^L g(E, M) e^{-\beta(-JE-HM)}}, \quad (5.26)$$

$$k, l = 0, 1, 2, \dots,$$

que estão presentes na estimativa das quantidades termodinâmicas como energia média, magnetização, calor específico, susceptibilidade e cumulantes.

A densidade de estados conjunta para uma rede de tamanho L pode ser usada na Eq.(5.26). Fazendo $k = 0, l = 1$ e tomando $|M|$ antes $g_L(E, M)$, obtemos via simulação a mesma magnetização para esses tamanhos de rede para $H = 0$ com

$$\langle |M| \rangle_{T,L} = \frac{\sum_{E=-L}^L \sum_{M=-L}^L |M| g_L(E, M) e^{\beta J E}}{\sum_{E=-L}^L \sum_{M=-L}^L g_L(E, M) e^{\beta J E}}. \quad (5.27)$$

Na figura 5.26 mostramos o resultado analítico e aqueles da simulação para esses tamanhos de rede, tomando $J = 1$. Podemos ver que eles estão em pleno acordo. É também claro que o sistema apresenta efeito de tamanho, sugerindo um estudo de escala de tamanho finito. É importante notar que para tamanhos de rede maiores que 8 as simulações corroboram nossa conjectura sobre as séries mostradas anteriormente. As expressões analíticas da função de partição para $L > 8$ e não uma potência de 2 são inatingíveis. Entretanto as simulações estão livres para ir a maiores e aos mais diversos tamanhos de rede quanto necessários.

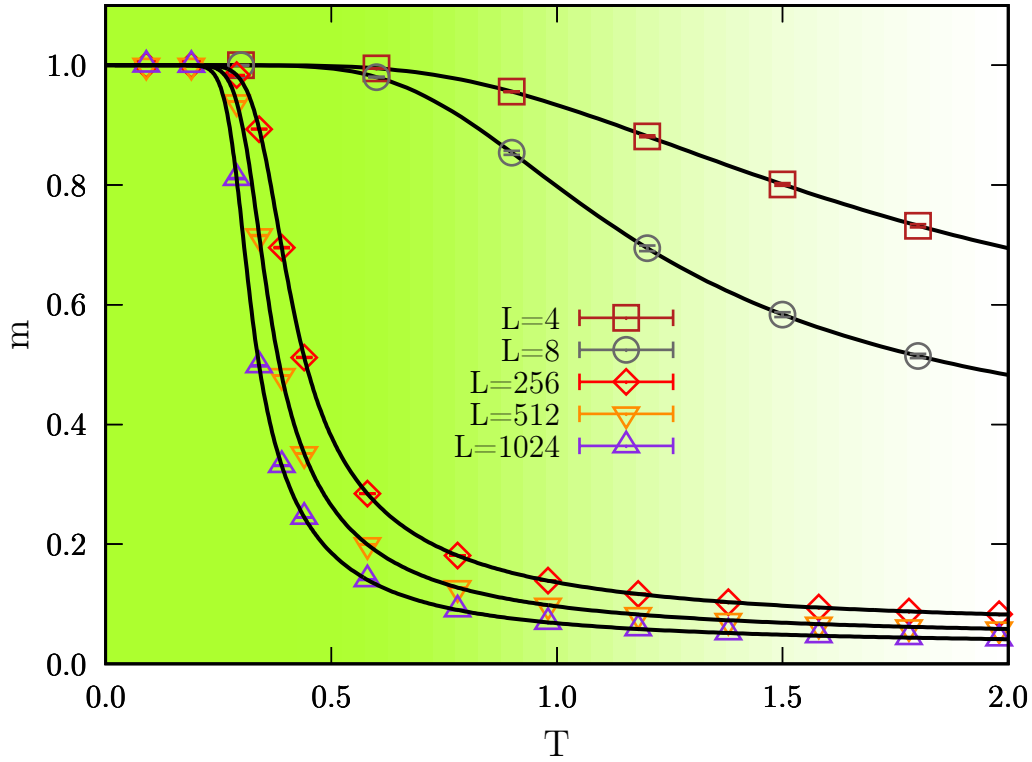


Figura 5.26: Magnetização como função da temperatura exibindo um comportamento claro de efeito de tamanho finito. As linhas representam os resultados analíticos, e os pontos os simulados. As barras de erros são menores que os símbolos.

Seguindo as equações 2.55-2.60 definimos um conjunto de quantidades termodinâmicas relacionadas às derivadas logarítmicas da magnetização que escalam com

$$V_j \approx \frac{1}{\nu} \ln L + \mathcal{V}_j(tL^{1/\nu}) \quad (5.28)$$

para $j = 1, 2, \dots, 6$, onde $t = (T - T_c)/T_c$ é a temperatura reduzida. Esses cumulantes permitem estimar o expoente crítico ν antes de determinar a temperatura crítica.

Realizamos simulações para $L = 256, 320, 384, 448, 512, 640, 768, 896, 1024$, e 1152 com $n = 24, 24, 20, 20, 20, 16, 16, 16, 12$, e 12 rodadas independentes para cada tamanho, respectivamente. Na figura 5.27 mostramos o comportamento dessas quantidades, obtendo $1/\nu = 0.34159(72)$ como valor médio das inclinações dos seis ajustes lineares, produzindo $\nu = 1/(1/\nu) \pm 1/(1/\nu)^2 \Delta(1/\nu) = 2.9274(33)$. O expoente ν também foi obtido para um estudo com o modelo de Ising unidimensional com interação de longo alcance, como $J_{ij} = J_0/|i - j|^{1+\sigma}$, tal que quanto maior σ mais o sistema se aproxima de uma interação de curto alcance. Na referência [75] eles obtêm $\nu = 2.602721$ para 10 spins interagindo e $\sigma = 1.0$, enquanto na referência [76] a estimativa usando método de histograma de Monte Carlo com $\sigma = 1.0$ é $\nu = 2.42(1)$. Esses resultados sugerem que nosso ν consiste em um limite de interações de curto alcance para o sistema de interação de longo alcance.

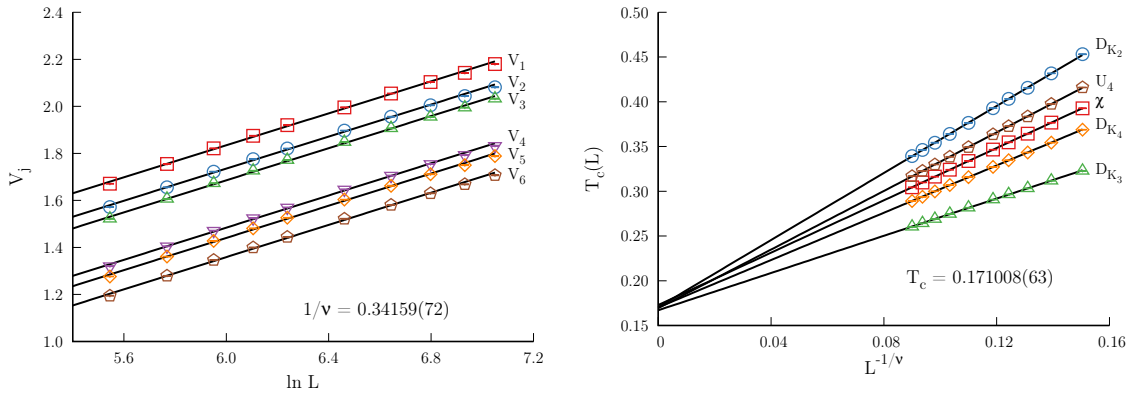


Figura 5.27: Dependência com o tamanho para o máximo de V_j . As inclinações produzem $1/\nu$. As barras de erros são menores que os símbolos. E a dependência dos extremos nas diferentes quantidades termodinâmicas com $\nu = 2.92749$. As barras de erros são menores que os símbolos.

Agora, com o expoente comprimento de correlação ν bem determinado podemos usá-lo na relação de escala de tamanho finito

$$T_c(L) = T_c + aL^{1/\nu}, \quad (5.29)$$

onde a é uma constante, para determinar T_c para uma rede infinita. Essa relação é válida para as quantidades χ , D_{K_2} , D_{K_3} , D_{K_4} , e U_4 , definidas nas referências [77, 41]. Para uma rede infinita ($L \rightarrow \infty$) obtemos cinco estimativas para a temperatura crítica, obtendo como valor médio $T_c = 0.171008(63)$.

Nosso resultado pode ser comparado com o resultado experimental reportado na referência [68], onde uma temperatura de transição de 15 ± 5 K foi obtida com a definição do valor de $2J = 15$ meV para a constante de acomplamento. Então obtemos nossa temperatura crítica como $T_c = 0.171008(63)J/k_B = 14.8835(55)$ K, onde $k_B = 8.6173324(78) \times 10^{-5}$ eV/K, em excelente acordo com o experimento.

É importante notar que neste trabalho analisamos apenas a descontinuidade sobre o parâmetro de ordem, uma vez que o calor específico não apresenta efeito de tamanho finito, em contraste com o sistema em 2D. Na figura 5.28 mostramos como o resultado da simulação ajusta a solução analítica dada pela técnica da matriz de transferência. Tal comportamento é conhecido como efeito Schottky, observado pela primeira vez no sistema de dois níveis, e em geral não é aceito com uma assinatura de transição de fase. Sistemas mais complexos também exibem esse efeito e um entendimento completo da origem desse efeito ainda é desconhecido. Acreditamos que a ocorrência desse efeito é devido ao fato do primeiro termo na equação 5.11 ser fatorável quando calculamos a função de partição, o que não acontece para dimensões maiores.

Resumindo vemos que a escolha apropriada do parâmetro de ordem para o modelo de Ising 1D como o módulo da magnetização, e não simplesmente como a magnetização que na média não distingue um estado ordenado do desordenado, revela a existência de

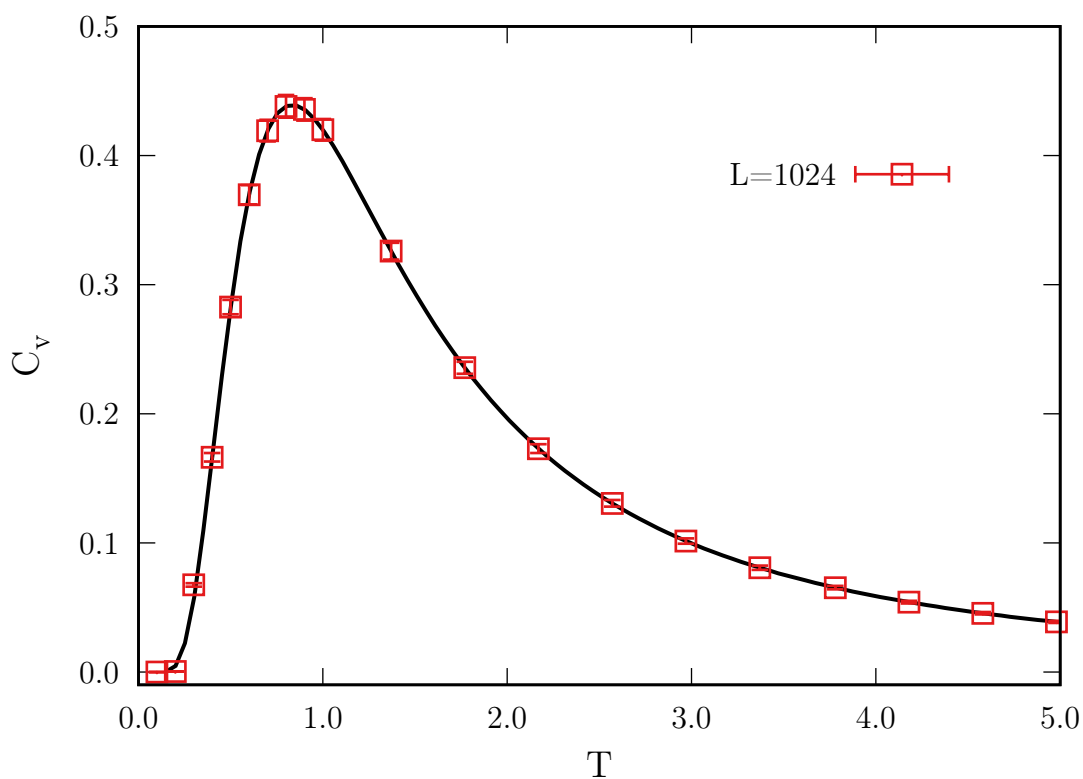


Figura 5.28: Calor específico como função da temperatura para $L = 1024$. A linha sólida representa a solução exata dada pela técnica da matriz de transferência.

uma transição de fase de segunda ordem com uma temperatura crítica finita e bem definida para o modelo, em contraste com o que se acreditava que tal transição era impossível.

Esse resultado abre uma ampla variedade de oportunidades para entender transições de fase em uma dimensão e pode ter ramificações e aplicações em potencial, levando subsequentemente a possíveis avanços em um contexto muito mais amplo.

CONCLUSÕES

Neste trabalho estudamos o comportamento de dois modelos de rede para várias constantes de acoplamento e analisamos as mudanças nos estados de agregação das partículas através da técnica da matriz de transferência e das simulações entrópicas. Para o caso dos dímeros interagentes em uma cadeia unidimensional percebemos que os estados fundamentais são únicos na maior parte do espaço de fase formado pelas constantes de acoplamento μ , ε e ε' . Construimos o diagrama de fases para o modelo dependendo das constantes de acoplamento e da temperatura, o qual possibilitou a determinação das fases e dos contornos de fases, que está em pleno acordo com a regra de fases de Gibbs. As grandezas termodinâmicas não apresentam efeito de tamanho finito, porém observamos que com o aumento da temperatura o sistema muda o estado de agregação passando de uma configuração ordenada para uma configuração de desordem. Analisamos também as regiões onde o sistema apresenta dois máximos no calor específico, eles foram atribuídos a duas mudanças na conformação das partículas na rede, em geral o de temperatura menor está associado a uma transição ordem-ordem e o outro a uma transição ordem-desordem. A mistura dessas duas transições é caracterizada pela fusão dos picos do calor específico tornando-se mais alto e agudo.

Teoricamente uma transição de fase está relacionada com a mudança do estado fundamental do sistema, advinda de uma mudança nas constantes de acoplamento. Na prática observamos os comportamentos das grandezas termodinâmicas com a temperatura e através delas caracterizamos as transições de fase. Entretanto observamos no modelo de dímeros que cada uma das visões está relacionada a um tipo de transição. A mudança nas constantes de acoplamento favorece a transição ordem-ordem, enquanto que o aumento da temperatura a transição ordem-desordem.

Estudamos a transição entre as fases polimérica e a rede vazia. Percebemos que a energia, o calor específico, a densidade de partículas e a densidade de interações como funções da temperatura não apresentam efeito de tamanho finito, característica presente em transições de fases. Porém os dois autovalores da matriz de transferência tornam-se idênticos para temperaturas menores que $0,2 \varepsilon/k_B$, indicando uma transição de fase.

Propusemos um parâmetro de ordem que depende da densidade de dímeros interagentes e da densidade de sítios vazios e obtivemos o efeito de tamanho finito para essa grandeza, bem como para a susceptibilidade do parâmetro de ordem. Estimamos os valores dos expoente crítico $\beta = 0.03514(93)$, $\gamma = 2.549(12)$ e $\nu = 2.0360(34)$ e da temperatura crítica $T_c = 0.06339(35)$. Com esses resultados podemos afirmar que nesse modelo unidimensional com interações de curto alcance temos uma transição de fase de segunda ordem entre as fases ordenadas polimérica e rede vazia para a fase desordenada.

No caso do modelo de Bell-Lavis para a água o cenário é um pouco mais complexo. Construímos o diagrama de fases para o modelo e determinamos as fases para cada região delimitada pelos contornos de fases. Investigamos em particular a região na qual ocorre um máximo na densidade de partículas. Percebemos que o estado fundamental é degenerado em quase toda a região, e atribuímos a essa característica o efeito de tamanho finito. Também observamos a fusão de dois picos no calor específico, neste caso um apresenta comportamento de transição contínua e o outro de transição descontínua. Analisamos o comportamento das grandezas que caracterizam o ordenamento das moléculas na rede como função do potencial químico e da temperatura. Vimos que para baixas temperaturas o sistema sofre duas transições de fase com o aumento do potencial químico. A primeira é contínua e a segunda descontínua, em ambas as susceptibilidades das densidades de partículas apresentaram um máximo bastante pronunciado. As constantes de acoplamentos e a temperatura desse máximo estão relacionados ao ponto tetracrítico do modelo, onde as fases LDL, HDL, rede vazia e a fase desordenada coexistem.

Estudamos a transição ordem-desordem em um ponto onde ocorre o máximo da densidade de partículas. O máximo do calor específico é a fusão de dois picos, de modo que as características de uma transição contínua é observada e está em pleno acordo com os resultados reportados. Obtemos a temperatura crítica $T_c = 0,510718(49)$ e o expoente $\alpha/\nu = 0,4488(40)$. Por outro lado, quando analisamos as quantidades que caracterizam uma transição descontínua encontramos um comportamento bastante peculiar. Na região da fusão dos picos do calor específico o cumulante de quarta ordem da energia apresenta um mínimo típico de uma transição de primeira ordem. Entretanto outras grandezas devem ser analisadas para confirmar a ocorrência de uma transição descontínua. Contudo temos um indicativo da ocorrência de duas ordens de transição.

Todas essas características reforçam a teoria de uma transição líquido-líquido na água. Na prática essa transição é bastante complicada de ser observada uma vez que ela está ocorrendo simultaneamente com uma transição ordem-desordem. As grandezas termodinâmicas devem mudar rapidamente de uma estrutura para outra, fazendo com que os instrumentos de medidas leiam diversas estruturas obtendo como resultado a média das configurações. E como existem várias transições ocorrendo os resultados das medidas podem ser a mistura das transições, dificultando ainda mais a caracterização.

Como perspectivas futuras investigaremos o efeito da interação de Van der Waals

na transição de fase do sistema. Esperamos que ela quebre a degenerescência do estado fundamental, distinguindo a fase LDL da fase HDL, e com isso o desaparecimento do efeito de tamanho finito para a região onde a densidade de partículas apresenta um máximo.

APÊNDICES

CÁLCULO DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS PARA O MODELO DE DÍMEROS

A.1 Energia média

Para calcular a energia do sistema usamos a definição de energia média

$$e = -\frac{\partial \ln \lambda}{\partial \beta} \quad (\text{A.1})$$

e escrevendo λ em termos de a e b obtemos

$$e = -\frac{1}{a+b} \left(\frac{\partial a}{\partial \beta} + \frac{\partial b}{\partial \beta} \right) \quad (\text{A.2})$$

Derivando a e b obtemos

$$a' \equiv \frac{\partial a}{\partial \beta} = (\mu - \epsilon')zw' + (\mu - \epsilon)zw, \quad (\text{A.3})$$

$$b' \equiv \frac{\partial b}{\partial \beta} = \frac{1}{b} \{ (1 + zw' + wz)[(\mu - \epsilon')w' + (\mu - \epsilon)]z \\ + 2[\mu z - (\mu - \epsilon')w'z + (2\mu - \epsilon)wz^2 - (2\mu - \epsilon - \epsilon')z^2ww'] \}.$$

Usando a e a' podemos reescrever b' como

$$b' = \frac{1}{b} \{ aa' + 2[\mu z - (\mu - \epsilon')zw' + (2\mu - \epsilon)wz^2 - (2\mu - \epsilon - \epsilon')z^2ww'] \}, \quad (\text{A.4})$$

tal que a energia média é dada por

$$e = -\frac{1}{2\lambda} \left\{ a' + \frac{1}{b} [aa' + 2[\mu z - (\mu - \epsilon')zw' + (2\mu - \epsilon)wz^2 - (2\mu - \epsilon - \epsilon')z^2ww']] \right\} \quad (\text{A.5})$$

A.2 Calor específico

Partindo da definição de calor específico $c = -\frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial e}{\partial \beta}$. Calculando inicialmente

$$\begin{aligned} \frac{\partial e}{\partial \beta} &= \frac{\partial}{\partial \beta} \left(-\frac{1}{a+b} (a' + b') \right) \\ &= -(a' + b') \frac{\partial}{\partial \beta} (a+b)^{-1} - (a+b)^{-1} \frac{\partial}{\partial \beta} (a' + b') \\ &= -\frac{1}{a+b} \left[e(a' + b') + \frac{\partial}{\partial \beta} (a' + b') \right] \end{aligned}$$

e a derivada de a' e b'

$$a'' \equiv \frac{\partial a'}{\partial \beta} = (\mu - \epsilon')^2 zw' + (\mu - \epsilon)^2 zw, \quad (\text{A.6})$$

$$b'' \equiv \frac{\partial b'}{\partial \beta} = \frac{1}{b} \{ a'a' + a'a + 2[\mu^2 z - (\mu - \epsilon')^2 w'z + (2\mu - \epsilon)^2 wz^2 - (2\mu - \epsilon - \epsilon')^2 z^2 ww'] \} - \frac{b'b'}{b} \quad (\text{A.7})$$

obtemos a equação para o calor específico como

$$c = \frac{1}{(a+b)k_B T^2} [e(a' + b') + (a'' + b'')]. \quad (\text{A.8})$$

A.3 Número de interações por sítio

O número de interações por sítio é definido como $u = -k_B T \frac{\partial \ln \lambda}{\partial \epsilon'}$, assim temos

$$u = -\frac{k_B T}{2\lambda} \left(\frac{\partial a}{\partial \epsilon'} + \frac{\partial b}{\partial \epsilon'} \right). \quad (\text{A.9})$$

Derivando a e b com respeito a ϵ' , temos

$$\frac{\partial a}{\partial \epsilon'} = -\beta zw', \quad (\text{A.10})$$

e

$$\frac{\partial b}{\partial \epsilon'} = -\frac{\beta zw'}{b} [a - 2(1 + zw)]. \quad (\text{A.11})$$

e substituindo na equação acima, obtemos o número de interações por sítio como

$$u = \frac{zw'}{2\lambda} \left(1 + \frac{1}{b} [a - 2(1 + zw)] \right). \quad (\text{A.12})$$

É fácil mostrar que no limite de altas temperaturas

$$\lim_{T \rightarrow \infty} u = \frac{1}{9}. \quad (\text{A.13})$$

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BEALE, P. D. Exact distribution of energies in the two-dimensional Ising model. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 76, p. 78–81, Jan 1996. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.76.78>>. Citado 3 vezes nas páginas 14, 43 e 44.
- [2] BARBOSA, M. A. A.; HENRIQUES, V. B. Frustration and anomalous behavior in the Bell-Lavis model of liquid water. **Phys. Rev. E**, American Physical Society, v. 77, p. 051204, May 2008. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.77.051204>>. Citado 5 vezes nas páginas 15, 22, 53, 54 e 56.
- [3] ŠIMĚNAS, M.; IBENSKAS, A.; TORNAU, E. E. Phase transition properties of the Bell-Lavis model. **Physical Review E**, APS, v. 90, n. 4, p. 042124, 2014. Citado 8 vezes nas páginas 15, 22, 54, 55, 56, 72, 73 e 78.
- [4] POOLE, P. H. et al. Phase behaviour of metastable water. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 360, p. 324, nov. 1992. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/360324a0>>. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 51.
- [5] PALMER, J. et al. Advances in computational studies of the liquid-liquid transition in water and water-like models. **Chem. Rev.**, American Chemical Society, v. 118, n. 18, p. 9129–9151, set. 2018. ISSN 0009-2665. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00228>>. Citado na página 21.
- [6] MISHIMA, O.; STANLEY, H. E. Decompression-induced melting of ice IV and the liquid-liquid transition in water. **Nature**, Macmillan Magazines Ltd., v. 392, p. 164, mar. 1998. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/32386>>. Citado na página 21.
- [7] MISHIMA, O.; STANLEY, H. E. The relationship between liquid, supercooled and glassy water. **Nature**, Macmillan Magazines Ltd., v. 396, p. 329, nov. 1998. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/24540>>. Citado na página 21.
- [8] STILLINGER, F. H.; RAHMAN, A. Improved simulation of liquid water by molecular dynamics. **J. Chem. Phys.**, American Institute of Physics, v. 60, n. 4, p. 1545–1557, fev. 1974. ISSN 0021-9606. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1681229>>. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 52.
- [9] LIMMER, D. T.; CHANDLER, D. The putative liquid-liquid transition is a liquid-solid transition in atomistic models of water. **The Journal of Chemical Physics**, v. 135, n. 13, p. 134503, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.3643333>>. Citado na página 21.

- [10] LIMMER, D. T.; CHANDLER, D. The putative liquid-liquid transition is a liquid-solid transition in atomistic models of water. ii. **J. Chem. Phys.**, American Institute of Physics, v. 138, n. 21, p. 214504, jun. 2013. ISSN 0021-9606. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4807479>>. Citado na página 21.
- [11] PALMER, J. C. et al. Comment on “the putative liquid-liquid transition is a liquid-solid transition in atomistic models of water” [i and ii: *J. chem. phys.* 135, 134503 (2011); *j. chem. phys.* 138, 214504 (2013)]. **J. Chem. Phys.**, American Institute of Physics, v. 148, n. 13, p. 137101, abr. 2018. ISSN 0021-9606. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.5029463>>. Citado na página 21.
- [12] JAGLA, E. A. Phase behavior of a system of particles with core collapse. **Phys. Rev. E**, American Physical Society, v. 58, p. 1478–1486, Aug 1998. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.58.1478>>. Citado na página 21.
- [13] SADR-LAHIJANY, M. R. et al. Waterlike anomalies for core-softened models of fluids: One dimension. **Phys. Rev. E**, American Physical Society, v. 60, p. 6714–6721, Dec 1999. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.60.6714>>. Citado na página 21.
- [14] SCALA, A. et al. Waterlike anomalies for core-softened models of fluids: Two-dimensional systems. **Phys. Rev. E**, American Physical Society, v. 63, p. 041202, Mar 2001. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.63.041202>>. Citado na página 21.
- [15] FRANZESE, G. et al. Generic mechanism for generating a liquid-liquid phase transition. **Nature**, Macmillan Magazines Ltd., v. 409, p. 692, fev. 2001. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/35055514>>. Citado na página 21.
- [16] GIBSON, H. M.; WILDING, N. B. Metastable liquid-liquid coexistence and density anomalies in a core-softened fluid. **Phys. Rev. E**, American Physical Society, v. 73, p. 061507, Jun 2006. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.73.061507>>. Citado na página 21.
- [17] HENRIQUES, V. B.; BARBOSA, M. C. Liquid polymorphism and density anomaly in a lattice gas model. **Phys. Rev. E**, American Physical Society, v. 71, p. 031504, Mar 2005. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.71.031504>>. Citado na página 22.
- [18] TRUSKETT, T. M.; DILL, K. A. Predicting water’s phase diagram and liquid-state anomalies. **J. Chem. Phys.**, American Institute of Physics, v. 117, n. 11, p. 5101–5104, set. 2002. ISSN 0021-9606. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1505438>>. Citado na página 22.
- [19] SOMER, F. L.; KOVAC, J. Variable-structure cell model of two-dimensional liquids and glasses. **J. Chem. Phys.**, American Institute of Physics, v. 102, n. 22, p. 8995–9004, jun. 1995. ISSN 0021-9606. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.468953>>. Citado na página 22.
- [20] SILVERSTEIN, K. A. T.; HAYMET, A. D. J.; DILL, K. A. Molecular model of hydrophobic solvation. **J. Chem. Phys.**, American Institute of Physics, v. 111, n. 17,

- p. 8000–8009, nov. 1999. ISSN 0021-9606. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.480133>>. Citado na página 22.
- [21] BELL, G.; LAVIS, D. Two-dimensional bonded lattice fluids. II. orientable molecule model. **Journal of Physics A: General Physics**, IOP Publishing, v. 3, n. 5, p. 568, 1970. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 52.
- [22] LAVIS, D. A. The steam-water-ice system: a two-dimensional bonded lattice model. the first-order approximation. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 6, n. 9, p. 1530, 1973. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0022-3719/6/i=9/a=010>>. Citado na página 22.
- [23] YOUNG, A. P.; LAVIS, D. A. Critical behaviour of a two-dimensional bonded lattice model. **Journal of Physics A: Mathematical and General**, IOP Publishing, v. 12, n. 2, p. 229–243, fev. 1979. ISSN 1361-6447. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/0305-4470/12/2/012>>. Citado na página 22.
- [24] SOUTHERN, B. W.; LAVIS, D. A. Renormalisation group study of a two-dimensional lattice model with directional bonding. **Journal of Physics A: Mathematical and General**, IOP Publishing, v. 13, n. 1, p. 251–262, jan. 1980. ISSN 1361-6447. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/0305-4470/13/1/026>>. Citado na página 22.
- [25] BUZANO, C.; STEFANIS, E. D.; PRETTI, M. Cluster-variation approximation for a network-forming lattice-fluid model. **J. Chem. Phys.**, American Institute of Physics, v. 129, n. 2, p. 024506, jul. 2008. ISSN 0021-9606. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.2919126>>. Citado na página 22.
- [26] FIORE, C. E. et al. Liquid polymorphism, order-disorder transitions and anomalous behavior: A Monte Carlo study of the Bell-Lavis model for water. **J. Chem. Phys.**, American Institute of Physics, v. 131, n. 16, p. 164506, out. 2009. ISSN 0021-9606. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.3253297>>. Citado na página 22.
- [27] ŠIMĚNAS, M.; IBENSKAS, A.; TORNAU, E. E. Effect of lattice coarsening and exclusion on phase-transition properties of the Bell–Lavis model. **Phase Transitions**, Taylor & Francis, v. 88, n. 8, p. 833–842, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/01411594.2014.983509>>. Citado na página 22.
- [28] BAXTER, R. J.; WU, F. Exact solution of an Ising model with three-spin interactions on a triangular lattice. **Physical Review Letters**, APS, v. 31, n. 21, p. 1294, 1973. Citado na página 22.
- [29] KINZEL, W.; DOMANY, E.; AHARONY, A. Finite size scaling analysis of the dilute Baxter-Wu model. **Journal of Physics A: Mathematical and General**, v. 14, n. 10, p. L417, 1981. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0305-4470/14/i=10/a=007>>. Citado na página 22.
- [30] COSTA, M. L. M.; XAVIER, J. C.; PLASCAK, J. A. Phase diagram and critical behavior of the spin-1 Baxter-Wu model with a crystal field. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 69, p. 104103, Mar 2004. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.69.104103>>. Citado na página 22.

- [31] JORGE, L.; FERREIRA, L.; CAPARICA, A. On the order of the phase transition in the spin-1 Baxter–Wu model. **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications**, p. 123417, 2019. ISSN 0378-4371. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378437119319089>>. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 81.
- [32] WANG, F.; LANDAU, D. Determining the density of states for classical statistical models: A random walk algorithm to produce a flat histogram. **Physical Review E**, APS, v. 64, n. 5, p. 056101, 2001. Citado 4 vezes nas páginas 22, 40, 41 e 89.
- [33] FERREIRA, L. et al. Wang–landau sampling: Saving CPU time. **Journal of Computational Physics**, v. 358, p. 130 – 134, 2018. ISSN 0021-9991. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002199911830007X>>. Citado 4 vezes nas páginas 23, 42, 46 e 89.
- [34] FERREIRA, L. S. et al. Thermodynamic properties of interacting like-rod chains: Entropic sampling simulations. **Chemical Physics**, v. 517, p. 119 – 125, 2019. ISSN 0301-0104. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301010418305366>>. Citado 5 vezes nas páginas 23, 46, 48, 54 e 57.
- [35] FERREIRA, L. S. et al. **Unveiling phase transitions in 1D systems with short-range interactions**. 2019. Disponível em: <<https://arxiv.org/abs/1911.05475>>. Citado na página 23.
- [36] GOLDENFELD, N. Lectures on phase transitions and the renormalization group. Addison-Wesley, Advanced Book Program, Reading, 1992. Citado na página 28.
- [37] KADANOFF, L. P. Scaling laws for ising models near T_c . **Physics Physique Fizika**, American Physical Society, v. 2, p. 263–272, Jun 1966. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysicsPhysiqueFizika.2.263>>. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 84.
- [38] KADANOFF, L. P. et al. Static phenomena near critical points: theory and experiment. **Reviews of Modern Physics**, APS, v. 39, n. 2, p. 395, 1967. Citado na página 34.
- [39] FISHER, M. E.; BARBER, M. N. Scaling theory for finite-size effects in the critical region. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 28, p. 1516–1519, Jun 1972. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.28.1516>>. Citado na página 34.
- [40] KADANOFF, L. P. Scaling and universality in statistical physics. **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications**, Elsevier, v. 163, n. 1, p. 1–14, 1990. Citado na página 34.
- [41] CAPARICA, A. A.; BUNKER, A.; LANDAU, D. P. Classical ferromagnet with double-exchange interaction: High-resolution Monte Carlo simulations. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 62, p. 9458–9462, Oct 2000. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.62.9458>>. Citado 2 vezes nas páginas 35 e 91.
- [42] CHALLA, M. S. S.; LANDAU, D. P.; BINDER, K. Finite-size effects at temperature-driven first-order transitions. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 34, p. 1841–1852, Aug 1986. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.34.1841>>. Citado na página 36.

- [43] BINDER, K.; HEERMANN, D. **Monte Carlo simulation in statistical physics: an introduction**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2010. Citado na página 36.
- [44] VOLLMAYR, K. et al. Finite size effects at thermally-driven first order phase transitions: A phenomenological theory of the order parameter distribution. **Zeitschrift für Physik B Condensed Matter**, Springer, v. 91, n. 1, p. 113–125, 1993. Citado na página 36.
- [45] BINDER, K. Applications of Monte Carlo methods to statistical physics. **Reports on Progress in Physics**, IOP Publishing, v. 60, n. 5, p. 487, 1997. Citado na página 36.
- [46] LEE, J.; KOSTERLITZ, J. Finite-size scaling and Monte Carlo simulations of first-order phase transitions. **Physical Review B**, APS, v. 43, n. 4, p. 3265, 1991. Citado na página 36.
- [47] BINDER, K.; LANDAU, D. P. Finite-size scaling at first-order phase transitions. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 30, p. 1477–1485, Aug 1984. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.30.1477>>. Citado na página 36.
- [48] BINDER, K. Theory of first-order phase transitions. **Reports on progress in physics**, IOP Publishing, v. 50, n. 7, p. 783, 1987. Citado na página 36.
- [49] LANDAU, D. P.; BINDER, K. **A guide to Monte Carlo simulations in statistical physics**. [S.l.]: Cambridge university press, 2014. Citado na página 37.
- [50] SCHNABEL, S. et al. Microcanonical entropy inflection points: Key to systematic understanding of transitions in finite systems. **Physical Review E**, APS, v. 84, n. 1, p. 011127, 2011. Citado na página 37.
- [51] METROPOLIS, N. et al. Equation of state calculations by fast computing machines. **The journal of chemical physics**, AIP Publishing, v. 21, n. 6, p. 1087–1092, 1953. Citado na página 38.
- [52] LEE, J. New Monte Carlo algorithm: Entropic sampling. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 71, p. 211–214, Jul 1993. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.71.211>>. Citado na página 38.
- [53] WANG, F.; LANDAU, D. Efficient, multiple-range random walk algorithm to calculate the density of states. **Physical review letters**, APS, v. 86, n. 10, p. 2050, 2001. Citado 2 vezes nas páginas 40 e 41.
- [54] CAPARICA, A. A. Wang-Landau sampling: A criterion for halting the simulations. **Phys. Rev. E**, American Physical Society, v. 89, p. 043301, Apr 2014. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.89.043301>>. Citado 4 vezes nas páginas 41, 43, 45 e 89.
- [55] CAPARICA, A. A.; CUNHA-NETTO, A. G. Wang-Landau sampling: Improving accuracy. **Phys. Rev. E**, APS, v. 85, n. 4, p. 046702, 2012. Citado 3 vezes nas páginas 45, 47 e 89.

- [56] JORGE, L. N. et al. Critical behavior of the spin-1/2 Baxter-Wu model: Entropic sampling simulations. **Brazilian Journal of Physics**, v. 46, n. 5, p. 556–564, 2016. ISSN 1678-4448. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s13538-016-0439-y>>. Citado na página 46.
- [57] CAPARICA, A.; LEÃO, S. A.; DASILVA, C. J. Static critical behavior of the q-states Potts model: High-resolution entropic study. **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications**, v. 438, p. 447 – 453, 2015. ISSN 0378-4371. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378437115005452>>. Citado na página 46.
- [58] FERREIRA, L. S. et al. The rubber band revisited: Wang–landau simulation. **Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment**, v. 2012, n. 10, p. P10028, 2012. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/1742-5468/2012/i=10/a=P10028>>. Citado na página 46.
- [59] FERREIRA, L.; CAPARICA, A. Computer simulations of a polimer with exact solution. **International Journal of Modern Physics C**, v. 23, n. 08, p. 1240012, 2012. Disponível em: <<http://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/S0129183112400128>>. Citado na página 46.
- [60] FERREIRA, L. S. et al. Thermodynamic properties of rod-like chains: Entropic sampling simulations. **Modern Physics Letters B**, v. 30, n. 31, p. 1650378, 2016. Citado 4 vezes nas páginas 46, 48, 51 e 57.
- [61] HU, C. Historical review on analytic, Monte Carlo, and renormalization group approaches to critical phenomena of some lattice models. **Chin. J. Phys.**, v. 52, n. 1, p. 1–76, 2014. Citado na página 48.
- [62] AMANN-WINKEL, K. et al. Water’s second glass transition. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, National Academy of Sciences, v. 110, n. 44, p. 17720–17725, 2013. ISSN 0027-8424. Disponível em: <<https://www.pnas.org/content/110/44/17720>>. Citado na página 51.
- [63] NOMURA, K. et al. Evidence of low-density and high-density liquid phases and isochores end point for water confined to carbon nanotube. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, National Academy of Sciences, v. 114, n. 16, p. 4066–4071, 2017. ISSN 0027-8424. Disponível em: <<https://www.pnas.org/content/114/16/4066>>. Citado na página 51.
- [64] PERAKIS, F. et al. Diffusive dynamics during the high-to-low density transition in amorphous ice. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, National Academy of Sciences, 2017. ISSN 0027-8424. Disponível em: <<https://www.pnas.org/content/early/2017/06/23/1705303114>>. Citado na página 51.
- [65] JORGENSEN, W. L. et al. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. **J. Chem. Phys.**, American Institute of Physics, v. 79, n. 2, p. 926–935, jul. 1983. ISSN 0021-9606. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.445869>>. Citado na página 52.
- [66] CALLISTER, J. W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering: an Introduction**. 8. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2009. ISBN 0-471-39551-X. Citado na página 61.

- [67] VINDIGNI, A. et al. Finite-sized heisenberg chains and magnetism of one-dimensional metal systems. **Applied Physics A**, v. 82, n. 3, p. 385–394, Feb 2006. ISSN 1432-0630. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00339-005-3364-4>>. Citado na página 83.
- [68] GAMBARDELLA, P. et al. Ferromagnetism in one-dimensional monatomic metal chains. **Nature**, v. 416, n. 6878, p. 301–304, 2002. ISSN 1476-4687. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/416301a>>. Citado 2 vezes nas páginas 83 e 91.
- [69] MERMIN, N. D.; WAGNER, H. Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one- or two-dimensional isotropic heisenberg models. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 17, p. 1307–1307, Dec 1966. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.17.1307>>. Citado 2 vezes nas páginas 83 e 84.
- [70] LANDAU, L.; LIFSHITZ, E. **Statistical Physics**. [S.l.]: Pergamon Press, 1980. ISBN 0080230393. Citado 2 vezes nas páginas 83 e 84.
- [71] CURILEF, S.; PINO, L. A. del; ORELLANA, P. Ferromagnetism in one dimension: Critical temperature. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 72, p. 224410, Dec 2005. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.72.224410>>. Citado na página 83.
- [72] LI, Y.; LIU, B.-G. Long-range ferromagnetism in one-dimensional monatomic spin chains. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 73, p. 174418, May 2006. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.73.174418>>. Citado na página 83.
- [73] KOLESNIKOV, S. V.; TSYSAR, K. M.; SALETSKY, A. M. Magnetic properties of one-dimensional au-co chains on the copper(110) surface. **Physics of the Solid State**, v. 57, n. 8, p. 1513–1518, Aug 2015. ISSN 1090-6460. Disponível em: <<https://doi.org/10.1134/S1063783415080120>>. Citado 2 vezes nas páginas 83 e 86.
- [74] WIDOM, B. Equation of state in the neighborhood of the critical point. **The Journal of Chemical Physics**, AIP, v. 43, n. 11, p. 3898–3905, 1965. Citado na página 84.
- [75] GLUMAC, Z.; UZELAC, K. Finite-range scaling study of the 1d long-range ising model. **Journal of Physics A: Mathematical and General**, IOP Publishing, v. 22, n. 20, p. 4439–4452, oct 1989. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/0305-4470/22/20/020>>. Citado na página 90.
- [76] BAYONG, E.; DIEP, H. T.; TRUONG, T. T. Phase transition in a general continuous ising model with long-range interactions. **Journal of Applied Physics**, American Institute of Physics, v. 85, n. 8, p. 6088–6090, abr. 1999. ISSN 0021-8979. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.370270>>. Citado na página 90.
- [77] CHEN, K.; FERRENBURG, A. M.; LANDAU, D. Static critical behavior of three-dimensional classical Heisenberg models: A high-resolution Monte Carlo study. **Physical Review B**, APS, v. 48, n. 5, p. 3249, 1993. Citado na página 91.