

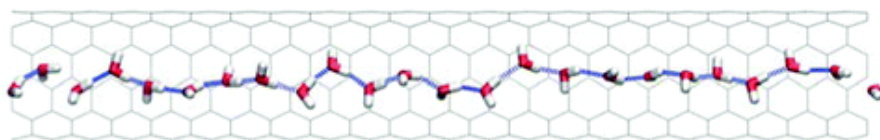
Trabajo Fin de Grado en Física

Simulación Monte Carlo de líquidos anómalos en una dimensión

Ezequiel López López

Universidad de Granada

September de 2015



Tutor: Francisco de los Santos Fernández
Departamento de Física Computacional
Universidad de Granada

Resumen

It is well-known the wide set of anomalies that some fluids experimentally present. The use of Monte Carlo methods as a statistical approach to the properties of these systems is quite useful to clarify the source of these anomalies. It allows us to carry out a quantitative accuracy through computational methods based on Statistical Mechanics. In this way, we can reproduce experiments technically extremely difficult to develop in a laboratory. In this project, our goal is trying to reproduce the second critical point anomaly for a one-dimensional fluid, based on the studies for the two-dimensional case. To achieve this, we are able to turn a thermodynamical problem into a geometrical one through a dynamical process of creation-destruction of hydrogen bounds between molecules. And finally carrying out further analysis of the density function versus temperature at low temperatures.

Índice

1	Introducción	3
1.1	Concepto de Líquido	3
1.2	Anomalías en Líquidos	3
1.3	Transiciones de Fase	5
1.4	Técnicas computacionales	6
1.5	Modelos existentes	6
1.5.1	Análisis Termodinámico	8
2	Objetivos	9
3	Metodología	9
3.0.2	Aproximación analítica	9
4	Modelo	12
4.1	Simulación	14
5	Resultados	15
6	Conclusiones	19
7	Agradecimientos	19
	Referencias	20
8	Apéndice: Código de la Simulación (lenguaje C++)	21

1 Introducción

En primer lugar vamos a necesitar algunos conceptos para el análisis de nuestro sistema.

1.1 Concepto de Líquido

Consideramos líquido a materia en un estado altamente incompresible para un amplio rango de presiones. Se consideran que las moléculas vibran y están unidas por enlaces, mucho más flexibles que los de un sólido. A diferencia del fluido gaseoso, el líquido no tenderá a ocupar todo el espacio disponible. La variación entre distancias moleculares es muy pequeña y a veces presenta una preferencia a la hora de orientarse, lo que puede dar lugar a propiedades ópticas debido a la anisotropía.

Normalmente se presenta una tensión superficial en las interfases con otros medios, lo que provoca que en ausencia de fuerzas externas den lugar a una distribución esférica, como en una gota.

La mayoría de los líquidos, sufren una dilatación cuando aumenta la temperatura y una dilatación cuando ésta disminuye, debido a la mayor o menor energía cinética adoptada por las moléculas que lo componen.

A los fluidos que contradicen este y otros comportamientos generales se les llama fluidos anómalos. El agua es uno de ellos, como veremos a continuación.

Termodinámicamente podemos representar la evolución de una sustancia según variaciones de presión y temperatura. Es lo que llamamos un diagrama de fase P-T.¹

En él podemos observar cómo podemos 'jugar' con la presión y la temperatura y experimentar cambios de fase. La línea verde muestra cómo varía el punto de congelación, la azul cómo varía el punto de ebullición y la roja el de sublimación. Está también representado el comportamiento anómalo del agua con la línea de puntos.

1.2 Anomalías en Líquidos

«Water is the most extraordinary substance! Practically all its properties are anomalous...
- Albert Szent-Georgi, 1893-1986»

Encontramos, por ejemplo, en el caso anómalo del agua líquida, más de 65 anomalías [1] y para la mayoría de ellas no necesitamos una avanzada instrumentación para observarlas y las encontramos en diversos aspectos: anomalías en el diagrama de fases, anomalías en la densidad, anomalías termodinámicas, etc. El diagrama de fases del agua es amplio y complejo: existen más de dieciséis fases cristalinas y dos o más cristales han sido registrados. La fase líquida además tiene un comportamiento interesante, como la existencia de un máximo de densidad para 1 atm y 4°C.

Las fluctuaciones de volumen $\langle(\delta V)^2\rangle$, fluctuaciones de entropía, $\langle(\delta S)^2\rangle$ y la combinación de ambas fluctuaciones $\langle(\delta V\delta S)\rangle$, proporcionales a la magnitud de compresibilidad isoterma κ_T , calor específico a volumen constante C_p y expansividad térmica a presión constante α_p respectivamente, muestran anomalías al crecer en magnitud a medida que se enfría.

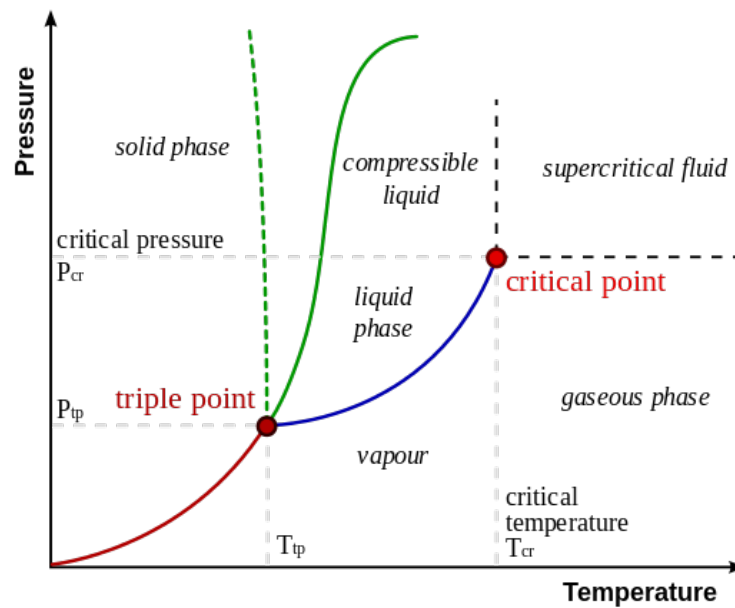


Figura 1: Diagrama de fase P-T [15]

Microscópicamente, el comportamiento anómalo del agua líquida es entendido como resultado de la tendencia de moléculas vecinas a formar enlaces de hidrógeno (HB) hasta enfriarse, con un decrecimiento de energía potencial local, decrecimiento de la entropía local e incremento local de volumen, debido a la estructura de las moléculas cuando están ligadas.

Algunas de ellas son:

1. Tiene unos altos puntos de fusión, ebullición y críticos.
2. Cuando se encuentra en estado sólido exhibe una gran cantidad de estructuras estables.
3. La conductividad térmica se reduce cuando se aumenta la presión.
4. La estructura líquida cambia a altas presiones.
5. A muy bajas temperaturas encontramos dos fases y un segundo punto crítico.
6. En estado líquido es más fácil llevarla a muy bajas temperaturas que en estado sólido.
7. El agua caliente puede enfriarse más rápidamente que el agua fría, debido al efecto Mpemba.
8. Las moléculas disminuyen su volumen a medida que la temperatura aumenta y se expanden con el incremento de presión.
9. La densidad del hielo aumenta al aumentar la temperatura.
10. El agua disminuye de volumen al fundirse.

11. La densidad de la superficie es mayor que la del interior.
12. La presión reduce la temperatura de máxima densidad.
13. El número de vecinos más cercanos aumenta con la temperatura.
14. Tiene una compresibilidad inusualmente baja.
15. Tiene una viscosidad inusualmente alta.

Y un largo etcétera. Como hemos afirmado anteriormente, algunas de las anomalías pueden ser vistas diariamente, como la expansión al pasar de estado líquido a hielo, comportamiento opuesto a la mayoría de sustancias con las que tratamos.

Sin embargo, otras muchas son inaccesibles a experimentos, ya que están más acen-
tuadas en el régimen de muy bajas temperaturas, a unos -50°C .

Generalmente, se acepta como principal causa del comportamiento anómalo del agua, la compleja interacción entre las moléculas, a través de los enlaces de hidrógeno, que generan una red. Esta visión nos puede ser útil a un nivel descriptivo-cualitativo, pero carece de toda capacidad predictiva si no profundizamos más.

Por ejemplo, el movimiento de difusión de moléculas enlazadas mediante enlaces de hidrógeno (HB en adelante) se torna muy complejo debido a heterogeneidades dinámicas, es decir, la presencia de grupos (clústers) de moléculas que van cambiando y evolucionando con diferentes características dinámicas.

¿Pero a qué nos referimos cuando hablamos de **complejo**? Estamos tratando con sistemas compuestos por muchos elementos, que aunque existan unas simples interacciones entre ellos, la evolución conjunta del sistema se puede volver difícil de predecir. Es necesario pues, el uso de técnicas estadísticas que nos den una idea del comportamiento macroscópico del sistema a partir del comportamiento microscópico de sus elementos.

Acabamos de introducir una descripción estadística del sistema. Para ello, elegiremos una colectividad, que nos sirva de base para desarrollar un modelo.

Dicha colectividad, propuesta por primera vez por Gibbs, será un conjunto hipotético de elementos, en este caso moléculas, cuyas características comunes nos permitan realizar un análisis estadístico dle sistema.

1.3 Transiciones de Fase

Uno de los aspectos más interesantes y objeto de investigación y simulación es la transición de fase. Desde siempre entendemos por cambio de fase las diferentes transiciones entre estados de agregación de la materia, pero podemos referirnos a cualquier otro cambio de fase. Por ejemplo caótico-laminar, líquido alta densidad- líquido baja densidad, ferromagnética-paramagnética.

Un sistema estará determinado por unos parámetros de control y otros de orden, y estos pueden variar de manera diferente según en la fase en la que nos encontremos. Es aquí es donde entra en juego el potencial de Gibbs,

$$G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.1)$$

medidor de la dinámica espontánea del sistema. Tanto dicho potencial como el potencial químico μ deben ser continuos en los cambios de fase. Podemos encontrar puntos críticos en las discontinuidades respecto a algunas variables termodinámicas.

De hecho, el orden de transición de fase está directamente relacionado con las propiedades de las respectivas derivadas de G .

Así para una transición de fase de primer orden encontramos que la primera derivada es discontinua, como ocurre en los cambios de estado.

Para una transición de fase de segundo orden por ejemplo, la primera derivada de G será continua, pero la segunda será discontinua.

La frontera entre ambas fases está delimitada por los llamados puntos críticos. Un cambio infinitesimal en una de las variables termodinámicas provocará el paso de una fase a otra. En el caso en el que tengamos una mezcla de fases, por ejemplo, líquido de alta densidad y líquido de baja densidad, un pequeño cambio provocará la separación de la mezcla.

Al estar hablando de propiedades macroscópicas, el tamaño del sistema juega un papel fundamental. No siendo posible, por ejemplo, experimentar un cambio de fase en un sistema compuesto de pocos elementos.

1.4 Técnicas computacionales

La necesidad de simulación computacional se plantea porque la situación experimental a estudiar se da lugar en un escenario inaccesible experimentalmente o bien porque el gran número de componentes que interaccionan y dan lugar a una propiedad macroscópica, es imposible de analizar analíticamente de manera determinista.

Tenemos la gran herramienta del Método Monte Carlo combinado con el algoritmo de Metropolis, mediante los cuales se van realizando de manera aleatoria ensayos de cambio en el sistema, se mide su influencia sobre los parámetros de interés y se decide si aceptamos dicha evolución o no con una probabilidad. La repetición y el número de pasos Monte Carlo que podemos usar en una simulación dinámica mejorará nuestra estadística, al igual que la repetición de cualquier experimento de laboratorio. Nos ampara el teorema del límite central **TLC**, mediante el cual, la suma de variables aleatorias dará lugar a una distribución normal para dicha variable, y suponiendo una poderosa herramienta no determinista.

1.5 Modelos existentes

Cuatro escenarios se han propuesto para el comportamiento de fase P-T del agua líquida para bajas temperaturas, cada uno prediciendo una termodinámica diferente. Pero el mecanismo físico que conduce a cada una está aún por debatir. Es difícil conocer cuál de los escenarios describe mejor el agua, ya que no hay pruebas experimentales definitivas.

1. El escenario límite de estabilidad (SL), parte de la hipótesis de que una espinodal líquido-gas a alta temperatura y presión negativa vuelve a entrar la región positiva de P por debajo de $T_H(P)$, temperatura de nucleación homogénea (-38°C a 1

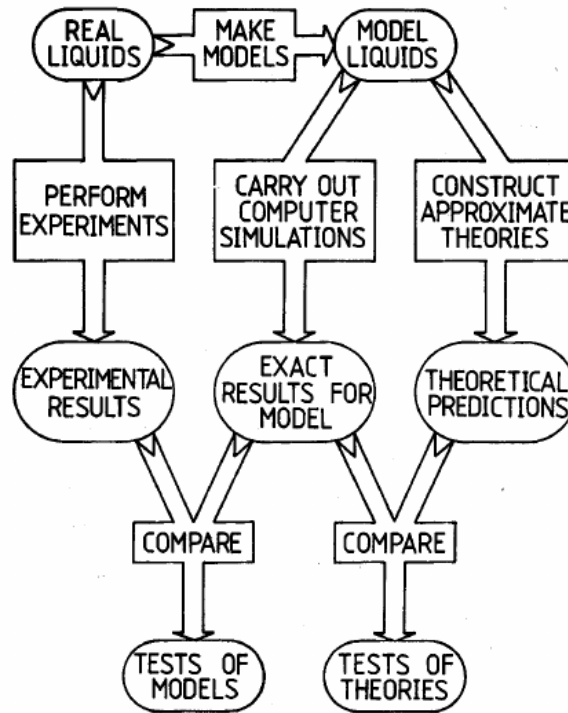


Figura 2: Conexión entre experimento, teoría y simulación

atm). El estado líquido está así, delimitado por $P_s(T)$, bordeando los estados supercalentado, comprimido y super-enfriado. No hay referencia sobre hacia qué fase el líquido evoluciona cuando $P \rightarrow P_s(T)$. A medida que nos acercamos a la espinodal, κ_T , C_P y α_P divergen.

Una consecuencia termodinámica de este escenario es que la intersección entre la espinodal retráctil y la línea de coexistencia líquido-gas debe ser un punto crítico. La presencia de un punto crítico de estas características en la transición líquido-vapor, aunque posible, no está comprobado experimentalmente. Esto constituye el mayor problema de este escenario.

2. El escenario de punto crítico líquido-líquido (LLCP) parte de la hipótesis de que existencia de una línea de transición de fase de primer orden entre dos líquidos, uno de baja densidad (LDL) y otro de alta densidad (HDL) que acaban en un punto crítico líquido-líquido C' .
3. El escenario libre de singularidad (SF) parte de la hipótesis que la anticorrelación a baja temperatura entre volumen y entropía es suficiente para causar anomalías.
4. El escenario libre de puntos críticos (CPF) se basa en la hipótesis de una transición de fase orden-desorden, con un posible carácter de transición de primer orden débil, separando ambas fases sin un punto de coexistencia.

Algo común a todos los escenarios, es que el incremento de la compresibilidad isoterma K_T a medida que disminuye la temperatura por debajo de lo que llamamos línea de máxima densidad (TMD) con pendiente negativa es un requisito para la termodinámica. Debemos pues imponer esta ligadura a la termodinámica del sistema.

1.5.1 Análisis Termodinámico

Como sigue *Sastry et al*[5], primero se deriva una relación general entre la pendiente de la TMD (temperatura de máxima densidad) y la dependencia de K_T respecto de la temperatura a presión constante. Esta relación se aplica a todo fluido anómalo y tiene su importancia en el caso del agua.

Comenzamos encontrando la ligadura impuesta por la compresibilidad isoterma, debido a la existencia de una línea TMD.

$$K_T \equiv -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T \quad (1.2)$$

Consideremos un camino en el plano (P,T) a lo largo del cual no cambie el coeficiente de expansión térmica α_P

$$\alpha \equiv \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = \text{const.} \quad (1.3)$$

La condición para este camino será

$$d\alpha_P = 0 = \left(\frac{\partial \alpha_P}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial \alpha_P}{\partial P} \right)_P dP \quad (1.4)$$

Sustituyendo en la expresión de α_P

$$0 = \left(-\alpha_P^2 + \frac{1}{v} \frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right) dT + \left(K_T \alpha_P + \frac{1}{v} \frac{\partial^2 v}{\partial P \partial T} \right) dP \quad (1.5)$$

De donde obtenemos

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{d\alpha_P=0} = \frac{\alpha_P^2 - (1/v)(\partial^2 v / \partial T^2)}{K_T \alpha_P + (1/v)(\partial^2 v / \partial P \partial T)} \quad (1.6)$$

a lo largo de la línea de TMD, en la que $\alpha_P = 0$

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{d\alpha_P=0} = \left(\frac{dP}{dT} \right)_{TMD} \quad (1.7)$$

Y la pendiente de la línea TMD será

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{TMD} = -\frac{\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)}{\left(\frac{\partial^2 v}{\partial P \partial T} \right)} \quad (1.8)$$

Ahora calculando la dependencia térmica de K_T para presión constante

$$\left(\frac{\partial K_T}{\partial T} \right)_P = -\frac{1}{v} \frac{\partial^2 v}{\partial P \partial T} + \frac{1}{v^2} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T = -\left[\frac{1}{v} \frac{\partial^2 v}{\partial P \partial T} + K_T \alpha_P \right] \quad (1.9)$$

Si consideramos un punto (P,T) con $\alpha_P = 0$

$$\left(\frac{\partial K_T}{\partial T}\right)_{P,TMD} = -\frac{1}{v} \frac{\partial^2 v}{\partial P \partial T} \quad (1.10)$$

Y comparando ecuaciones encontramos

$$\left(\frac{\partial K_T}{\partial T}\right)_{P,TMD} = \frac{1}{v} \frac{\partial^2 v / \partial T^2}{(\partial P / \partial T)_{TMD}} \quad (1.11)$$

Esta ecuación tiene su interés debido a la relación entre la dependencia térmica de K_T y la pendiente de la curva TMD en el plano T,P. Puede verse que a lo largo de la curva TMD, los signos de $(\partial K_T / \partial T)_{P,TMD}$ y $(\partial P, \partial T)_{TMD}$ son iguales, por lo que son cantidades inversamente proporcionales.

Donde TMD tenga pendiente negativa en el plano (T,P) encontraremos que K_T aumentará a medida que disminuye la temperatura. Por tanto, para un líquido anómalo como el agua, e incremento de compresibilidad isoterma con el enfriamiento está indudablemente ligado a la presencia de TMD.

2 Objetivos

Ahora conocemos algunas de las anomalías del agua y algunas técnicas con las que podríamos estudiarlas. Nos interesa en concreto la anomalía de la densidad, cuyo origen es asunto de debate. Teóricamente tenemos principalmente dos propuestas: *la hipótesis del segundo punto crítico* y *el escenario libre de singularidades*, que comparten el mismo origen microscópico, pero surgen de diferente elección de parámetros, cómo la fuerza de enlace o la geometría. Vamos a considerar el Hamiltoniano propuesto por *Sastry et al* que se basa en un escenario libre de singularidades y al que posteriormente le añadiremos las interacciones entre moléculas.

El objetivo es predecir, basándonos en el modelo y los previos trabajos para sistemas bidimensionales, la presencia de un segundo punto crítico, que marca una transición de fase líquido-líquido (alta densidad-baja densidad) para 1 dimensión y la posibilidad de recuperar el escenario libre de singularidades haciendo nula la contribución de interacción molecular.

3 Metodología

3.0.2 Aproximación analítica

Nos encontramos en una colectividad NPT, es decir, para un número de partículas, presión y temperatura constantes, dejamos evolucionar el sistema. Nuestro sistema, compuesto de N partículas en una dimensión, lo cual podemos imaginar como una cadena de moléculas confinadas a moverse solamente a lo largo del eje OX.

Suponemos que cada molécula tiene dos "brazos", en analogía con la molécula de agua, cada uno en posible interacción con su respectivo vecino colindante.

Para un caso general en el que tenemos más de un estado posible para cada uno de los brazos [7], es decir, $q > 1$ y finita J_σ consideramos un parámetro de orden $m \in [-1, 1]$, las variables n_i y un parámetro de orden $m_\sigma \in [0, 1]$ y las variables referidas a la orientación σ_{ij} . El parámetro de orden m es proporcional a la densidad del líquido $n = \sum_i \frac{n_i}{N}$, mientras que m_σ es proporcional al número de moléculas n_σ con igual estado para HB.

Si abordamos el análisis del sistema usando *aproximación de campo medio*. Esto consiste en asumir que las relaciones entre n y m , y entre n_σ y m_σ son lineales:

$$n = \frac{1 + m}{2} \quad (3.1)$$

y

$$n_\sigma = \frac{1 + (q - 1)m_\sigma}{q} \quad (3.2)$$

Para esta aproximación, tenemos que la densidad molar será $\rho = \frac{nN}{V}$:

$$\rho = \frac{1 + m}{2v_0 + v_{HB}p_{HB}\gamma} \quad (3.3)$$

con $v_0 = V_0/N$, $\gamma = 4$ número de brazos de la molécula, en este caso general son 4, es el caso bidimensional a partir del cual llegamos al unidimensional. Y p_{HB} es la probabilidad de formar un enlace HB entre dos moléculas vecinas. Ya que todas están a una distancia en el rango de interacción de este enlace, $p_{HB} = n^2 p_\sigma$ donde n^2 es la probabilidad de tener dos moléculas cerca (en este caso general existen huecos, lo cual conduce a difusión. En nuestro caso no habrá huecos entre moléculas), y p_σ es la probabilidad de que dos brazos que se encuentran enfrentados tengan el mismo estado (misma variable Potts).

Para encontrar la expresión para p_σ , tenemos que tener en cuenta que para temperaturas lo suficientemente bajas, las variables Potts tienden a ordenarse en el mismo estado, como consecuencia de las interacciones entre ellas. Es decir, la tendencia es que todos los brazos tengan el mismo estado para T suficientemente bajo, y entonces se hace $m_\sigma = 1$.

Por tanto, p_σ aumenta para T decreciente, $p \rightarrow 1$ para $T \rightarrow 0$ y $p \rightarrow 1/q$ para $T \rightarrow \infty$.

Para incluir de alguna manera el efecto de cooperación entre moléculas, se considera que cada variable Potts (i.e. cada brazo) interacciona con un campo medio generado por todas los brazos circundantes. Al romperse la simetría, ordenándose todos en el estado de HB elegido, tenemos la opción de considerar dicho campo proporcional a la densidad de partículas en el estado preferido n_σ con un factor de proporcionalidad dado por la fuerza de la interacción y por el número de variables vecinas (2 en nuestro caso, unidimensional y sin huecos).

En una aproximación de primer orden, el campo generado por tres de las variables Potts en una molécula actuando sobre la molécula número 4 es:

$$h = 3J_\sigma n_\sigma \quad (3.4)$$

Para nuestro caso unidimensional tendríamos $h = J_\sigma n_\sigma$

Si escribimos la función de partición Z_h para la cuarta variable Potts (σ_{ij}) interactuando con las variables vecinas enfrentadas, con ambas variables en el campo h , la probabilidad p_σ en este caso puede expresarse como

$$Z_h p_\sigma = \sum_{\sigma_{ij}, \sigma_{ji}} \delta_{\sigma_{ij}, \sigma_{ji}} \exp \left\{ [(J - P v_{HB}) \delta_{\sigma_{ij}, \sigma_{ji}} + h(\delta_{\sigma_{ij}, 1} * \delta_{1, \sigma_{ji}})] / k_B T \right\} \quad (3.5)$$

donde la suma se hace sobre todos los posibles estados de las variables Potts, y donde

$$Z_h = \sum_{\sigma_{ij}, \sigma_{ji}} \exp \left\{ [(J - P v_{HB}) \delta_{\sigma_{ij}, \sigma_{ji}} + h(\delta_{\sigma_{ij}, 1} * \delta_{1, \sigma_{ji}})] / k_B T \right\} \quad (3.6)$$

La expresión que resulta para p_σ es pues

$$p_\sigma(T, P) = \left[1 + (q - 1) \frac{2\omega_T + q - 2}{\omega_{P,T} [\omega_T^2 + q - 1]} \right] \quad (3.7)$$

para $\omega_{P,T} = \exp[(J - P v_{HB}) / (k_B T)]$ y $\omega_{P,T} = \exp[3J_\sigma(1 + m_\sigma) / (k_B T)]$

Y recordando el comportamiento mencionado anteriormente $p \rightarrow 1$ para $T \rightarrow 0$ y $p \rightarrow 1/q$ para $T \rightarrow \infty$, comprobamos que efectivamente se cumple.

Si la expresión para p_σ es un caso general en el que cada celda interactúa con las celdas que la rodean y no con el campo h , es decir, $(n_\sigma^2 + (q - 1)(1 - n_\sigma)^2) / (q - 1)^2$. La solución que obtenemos es

$$p_\sigma(T, P) = n_\sigma^2 + (q - 1) \left(\frac{1 - n_\sigma}{1 - q} \right)^2 \equiv \frac{1 + (q - 1)m_\sigma^2}{q} \quad (3.8)$$

y nos da una nueva expresión para $m_\sigma(T, P)$ y $n_\sigma(T, P)$. La ecuación (3.8) no tiene solución para P alta, es decir, sobre un valor límite de P , $P_{max}(T)$ no hay transición de Potts y tendremos $m_\sigma = 0$ y $n_\sigma = 1/q$. Además, resulta que para $T = 0$, $P_{max}(0) \gtrsim P_0$ (recordemos que $\frac{J}{v_{HB}}$) y que $P_{max}(T)$ decrece con T aproximadamente como función lineal de m_σ .

Para calcular el diagrama de fase del sistema, minimizaremos la energía molar libre de Gibbs con respecto a los parámetros m y m_σ , $g = u - Ts + Pv \equiv \mu$, para las respectivas energía libre, entropía y volumen molares ($v = 1/\rho$).

La energía interna tiene además contribuciones intramoleculares y intermoleculares.

$$u = -\frac{\gamma}{2} \{ \epsilon n + [Jn + (\gamma - 1)J_\sigma] p_\sigma \} \quad (3.9)$$

La entropía molar $s = S/(nN)$ tiene una contribución de las N variables, que en aproximación de campo medio significa

$$-\frac{S_0}{k_B N} = n \log(n) + (1 - n) \log(1 - n) \quad (3.10)$$

y una contribución de las $\gamma n N$ variables Potts

$$-\frac{S_\sigma}{k_B \gamma n N} = n_\sigma \log(n_\sigma) + (q - 1)(1 - n_\sigma) \log \left(\frac{1 - n_\sigma}{q - 1} \right) \quad (3.11)$$

donde $n_\sigma = n_\sigma(T, P)$ viene dada por la solución de la ecuación (3.8) cumpliéndose siempre que $P \leq P_{max}(T)$ y por $1/q$.

La entropía molar resultante será $s \equiv (S_0)/(nN)$

De la minimización de $g(T, P)$ encontramos el equilibrio $m(T, P)$, $m_\sigma(T, P)$ y $\mu(T, P)$. Entonces usando la expresión de la densidad con estos valores encontraremos el valor de equilibrio de $\rho(T, P)$. A altas P , la densidad es monótonamente decreciente con T . Para bajas P , ρ tiene un máximo. Decreciendo P , el máximo se desplaza a T altas, y aparece una discontinuidad para T bajas.

La discontinuidad para bajas T desaparece para bajas P , y para altas T tiene lugar una nueva discontinuidad en la densidad.

El máximo en ρ es la línea TMD (temperatura de máxima densidad), que se desplaza a T más altas si disminuimos P , y comprobado experimentalmente. Esta discontinuidad en ρ para bajas T muestra un cambio de fase HDL-LDL de primer orden. La pendiente de la línea de transición HDL-LDL es negativa, como se predice en la hipótesis del segundo punto crítico.

4 Modelo

Diversos modelos estudian el sistema mediante método Monte Carlo. Los modelos citados en [4] [5] [7] [8] [10] tratan del caso bidimensional, donde cada molécula tiene cuatro vecinos cercanos con los que interaccionar y donde existen huecos, y por tanto fenómenos de difusión. La medida de dicha difusión, se convierte en motivo de gran interés, por su gran significado cualitativo, que nos da idea de cómo se forman grupos de moléculas a través del proceso dinámico de creación y destrucción de enlaces HB.

Partiendo desde esta base, se puede desarrollar el modelo unidimensional y sin huecos. Los resultados obtenidos en los trabajos mencionados anteriormente han sido derivados a través de cálculos de energía libre en la aproximación de campo medio y simulaciones Monte Carlo.

Usar método Monte Carlo nos permite convertir el problema termodinámico en uno geométrico. Esta técnica es muy útil cuando el objeto de estudio es un sistema en equilibrio y nos permite asumir que para una T y P dadas, cada paso MC puede ser convertido a tiempo real mediante un factor no dependiente del tiempo.

Para suponer dicha hipótesis, nos basamos en la consistencia con la teoría mode-coupling (MCT), según la cual el tiempo de relajación a largo plazo debe ser independiente de las dinámicas microscópicas, probado para mezclas Lennard-Jones.

La dependencia entre tiempo real y pasos MC puede ser obtenido a partir de la comparación simulación-datos reales y se encuentra una relación lineal entre los logaritmos de ambas cantidades a diferentes T y P constante, correspondiente a una ley de potencias.

Podemos tomar como referencia [6], en cuyo caso tenemos una monocapa de agua confinada entre paredes hidrofóbicas. En nuestro caso no tenemos en cuenta la presencia de paredes, la cadena de moléculas está obligada a moverse en una dimensión, y para cual tenemos condiciones de contorno periódicas.

Consideramos el sistema a constante número de moléculas N , constante P y constante T . Dejando únicamente el volumen V libre para cambiar.

Dividimos el volumen disponible en celdas, de manera que haya una molécula por celda en el caso sin huecos. En el caso general podemos definir una variable de ocupación [6] $n_i = 0, 1 (i = 1, \dots, N)$ si la celda está vacía u ocupada.

La interacción molécula-molécula se puede descomponer en tres términos. El primero, el llamado término de Lennard-Jones, un potencial que incluye la repulsión entre orbitales electrónicos y la atracción de van der Waals. Tomamos dicho potencial truncado para un diámetro R_0 de núcleo duro.

$$U(r) = \epsilon \left[\left(\frac{R_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{R_0}{r} \right)^6 \right] \quad (4.1)$$

para $r > R_0$ y $U(r) \rightarrow \infty$ para $r \leq R_0$

donde ϵ es la energía de interacción y r la distancia entre dos moléculas, es decir, entre centros de celdas contiguas ocupadas. El diámetro R_0 de núcleo duro se introduce para simplificación del modelo, ya que en otro caso las casillas podrían solapar. Según [6], los resultados indican que no dependen de su existencia.

En el segundo término de la interacción molécula-molécula intenta recogerse el carácter geométrico de la interacción para la formación de HB. Así asociamos a cada brazo de la molécula una variable discreta, llamada variable Potts $\sigma_i \in [1, 2, \dots, q]$, siendo q el número de estados posible para cada brazo.

En este caso, y siguiendo los artículos mencionados, elegimos $q = 6$. Lo que quiere decir que cada molécula tiene, debido a sus vecinos, $q^2 = 6^2 = 36$ posibles estado de enlace. En nuestra dinámica, un enlace de hidrógeno se formará si dos brazos vecinos tienen el mismo estado σ_i . El término direccional de la energía será

$$\mathcal{H}_{HB} \equiv -JN_{HB} \quad (4.2)$$

con

$$N_{HB} \equiv \sum_{\langle i,j \rangle} n_i n_j \delta_{\sigma_i, \sigma_j} \quad (4.3)$$

para el caso general y $N_{HB} \equiv \sum_{\langle i,j \rangle} \delta_{\sigma_i, \sigma_j}$ en nuestro caso.

Este último término en la energía conlleva a una reducción local de densidad como consecuencia del empaquetamiento ligado al enlace entre dos moléculas. Para tener en cuenta este término de manera práctica, suponemos que por cada HB formado, se incrementa el volumen del sistema en una pequeña cantidad $v_{HB} = 0.5v_0$, donde v_0 es el volumen de cada molécula.

Así, el volumen total ocupado será

$$V \equiv Nv_0 + N_{HB}v_{HB} \quad (4.4)$$

Estos cambios de volumen no implican un distanciamiento entre moléculas, así que no afectan al término Lennard-Jones, algo que tendremos en cuenta a la hora de calcular las energías en la simulación. El último término energético a incluir en la interacción molecular es el de interacción cooperativa entre HB. Esto es, se producirá una contribución energética negativa por cada molécula cuyos ambos brazos estén en el mismo estado.

$$\mathcal{H}_{coop} = -J_{\sigma} \sum_i n_i \sum_{(k,l)_i} \delta_{\sigma_{il}, \sigma_{il}} \quad (4.5)$$

De esta manera como muestra *Stokely et al*[12], fijando los parámetros ϵ, J y v_{HB} a valores finitos y modificando el valor de J_{σ} es posible obtener todos los posibles escenarios propuestos con anterioridad.

Así finalmente tendremos una entalpía para cierta P como la que sigue

$$H \equiv \sum_{ij} U(r_{ij}) - \mathcal{H}_{HB} - \mathcal{H}_{coop} + PV \quad (4.6)$$

4.1 Simulación

La simulación Monte Carlo se realiza sobre la colectividad NPT, para $MC = 10^4$ pasos Monte Carlo, $N = 100$ moléculas, a diferentes T y P constantes, de orden 1, ya que nuestro interés radica en el carácter cualitativo del modelo. También tendremos los parámetros $q = 6$, $r = v_0 = 1$, $v_{HB} = 0.5$, $J = 0.5$, $k_B = 1$, $J_{\sigma} = 0.05$, pudiendo modificar este último para obtener diferentes escenarios.

Para generar configuraciones en el equilibrio, asignamos aleatoriamente estados $q \in [1, \dots, 6]$ a todos los brazos de las moléculas, manteniendo siempre condiciones periódicas de contorno.

Una vez realizada la inicialización, elegimos aleatoriamente una molécula, y elegimos con probabilidad 0.5 uno de sus brazos (derecho o izquierdo) y lo cambiamos a un nuevo estado.

Medimos la diferencia de entalpía y entropía y calculamos la probabilidad con la que aceptaremos la nueva configuración

$$p = \min \{1, \exp[-\beta(\Delta H - T\Delta S)]\} \quad (4.7)$$

con $\beta = 1/(k_B T)$ constante de Boltzmann y $\Delta S \equiv -N \log(V^{new}/V^{old})$

En esta primera evaluación, no tenemos en cuenta la contribución del potencial de Lennard-Jones, ya que la variación de volumen debida a creación/destrucción de HB no está considerado.

A continuación proponemos un cambio de volumen dentro del intervalo $[V - \delta V, V + \delta V]$ con $\delta V = 0.5$ y lo aceptamos usando la probabilidad anteriormente descrita (algoritmo de Metropolis).

Para generar una configuración adecuada, cada paso MC constará de $2N$ pasos, debido a que cada molécula puede sufrir dos cambios (dos brazos).

Dejamos correr 10^4 pasos antes de empezar a hacer medidas de densidad, y entonces realizamos una medida cada 5000 pasos hasta completar un total de 20 medidas sobre la que hacemos la que tomamos el valor medio.

5 Resultados

Esperamos obtener resultados al menos cualitativamente coherentes con los obtenidos para el caso bidimensional en [6]

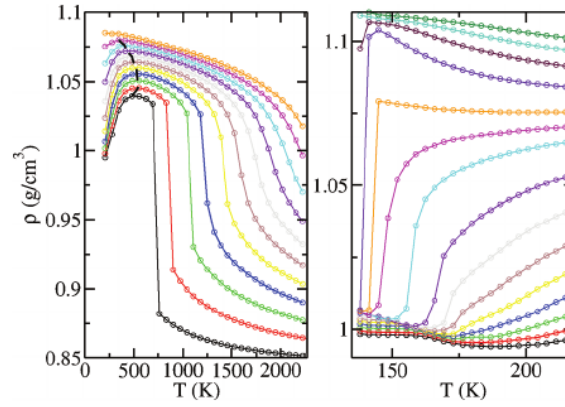


Figura 3: Resultados obtenidos en [6]

Los resultados obtenidos son los siguientes:

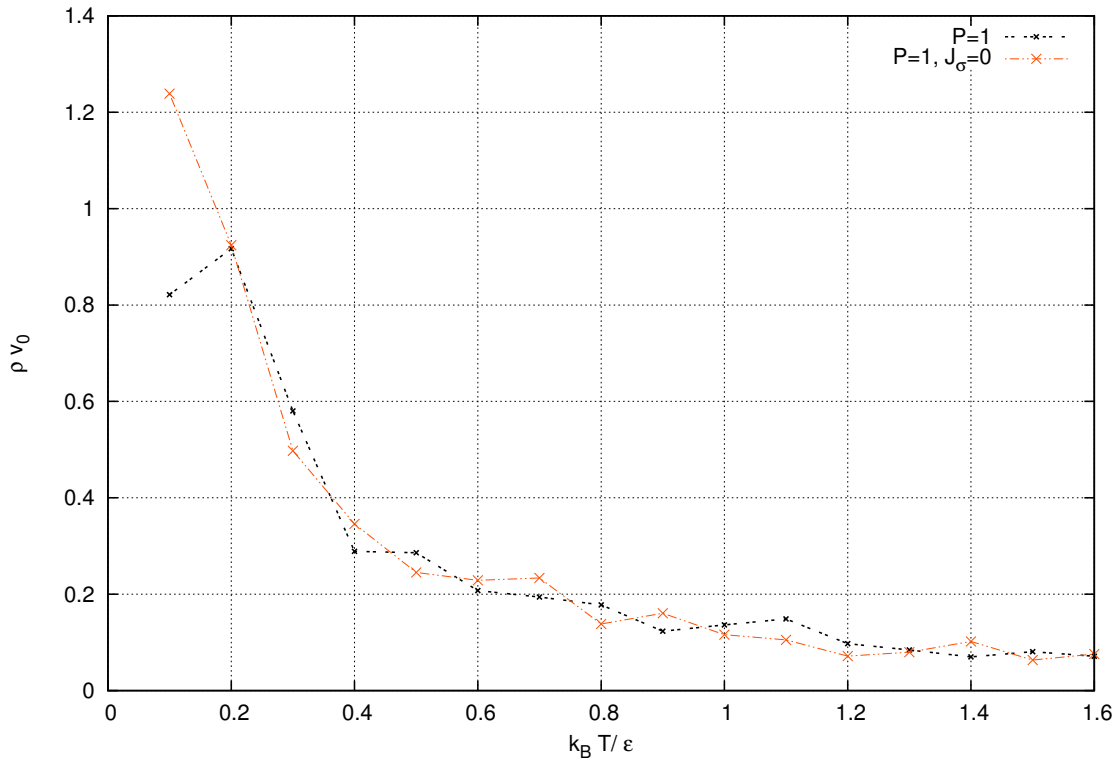


Figura 4: Representación de densidad frente a temperatura a bajas temperaturas, para $N = 10^2$, $P = 1$ para $J\sigma = 0.05$ y $J\sigma = 0$

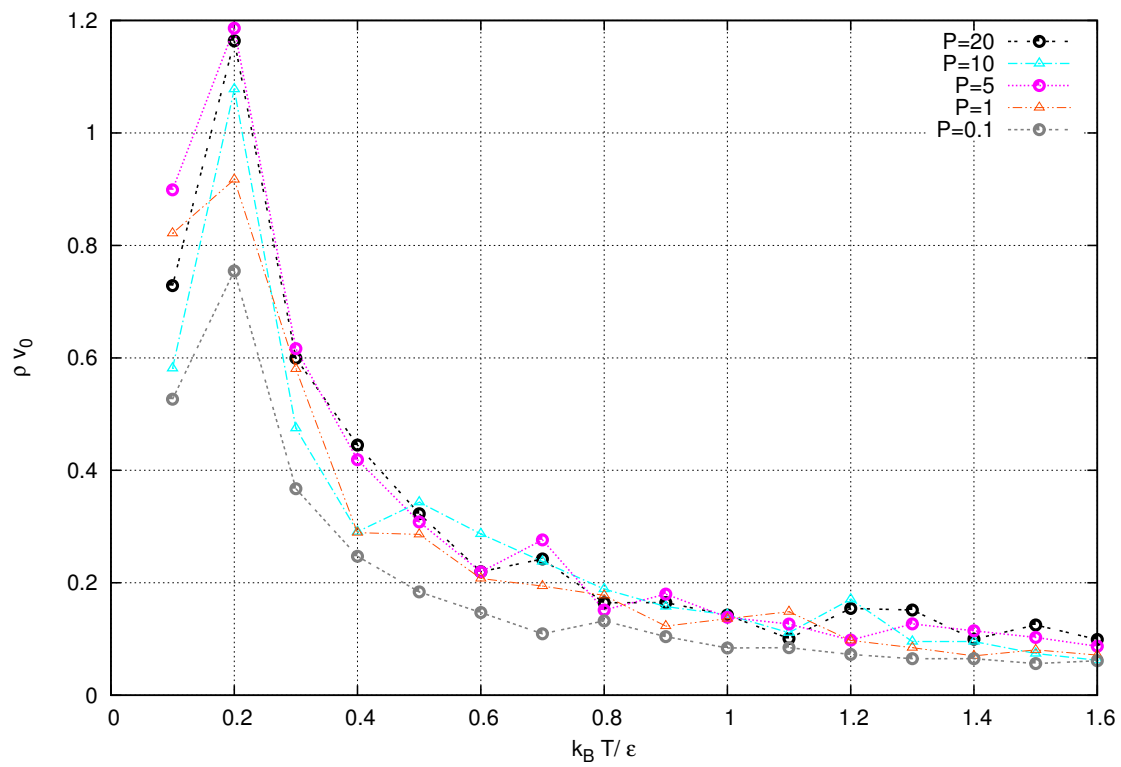


Figura 5: Representación de densidad frente a temperatura a bajas temperaturas, para $N = 10^2$, $P = 20, 10, 5, 1$

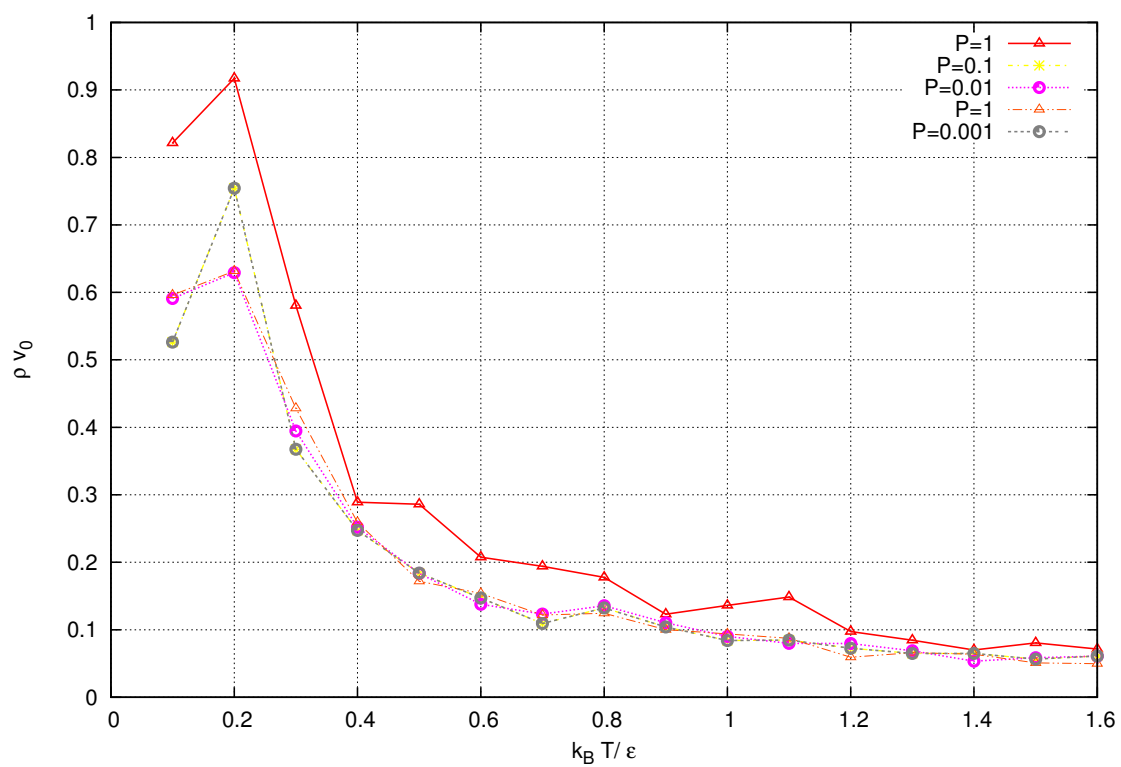


Figura 6: Representación de densidad frente a temperatura a bajas temperaturas, para $N = 10^2$, $P = 1, 0.1, 0.01, 0.001$

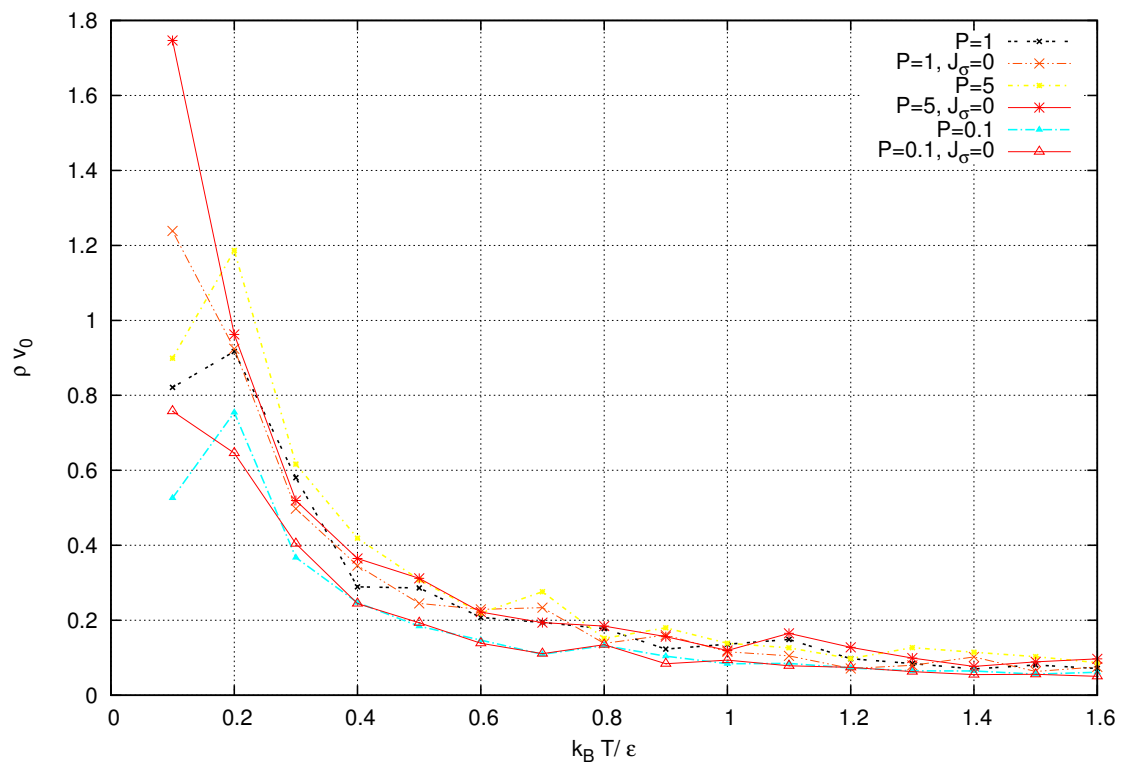


Figura 7: Representación de densidad frente a temperatura a bajas temperaturas, para $N = 10^2$, $P = 5, 1, 0.1$

6 Conclusiones

Podemos observar en las gráficas que hemos cumplido nuestro principal objetivo, podemos apreciar la aparición a baja temperatura del segundo punto crítico, basándonos en cómo creación y destrucción de HB al sistema. Podemos observar en 4, que el punto crítico desaparece cuando hacemos el parámetro que rige la energía de interacción molecular cero, recuperando así el escenario sin singularidades.

Podemos ver diferentes curvas isóbaras en 5 y todas coinciden en dicho punto, con mayoritariamente la misma pendiente.

Las pequeñas fluctuaciones en el resto de la curva son debido a que necesitamos más simulaciones para mejorar la estadística, pero entran dentro de lo aceptable para un análisis cualitativo del sistema. Puede observarse que dicho ruido se hace muy débil para presiones por debajo de la unidad 6 7 y podemos ver como siempre se cumple la recuperación del escenario libre de singularidades.

Podemos concluir pues, que el caso unidimensional es análogo cualitativamente al caso bidimensional. Habría que profundizar más si queremos saber si también son análogos cuantitativamente.

Por tanto puede suponerse que la conversión del problema termodinámico en un problema geométrico, de orientación e interacción intermolecular puede ser un mecanismo clave en la aparición de anomalías en un líquido como el agua.

7 Agradecimientos

Mi agradecimiento al tutor de mi trabajo de fin de grado, Francisco de los Santos por su concisión, flexibilidad y paciencia.

Referencias

- [1] <http://www.lsbu.ac.uk/water/anmlies.html>
- [2] M.P.Allen, D.J. Tildesley
Computer Simulation of Liquids,
(1991) Clarendon Press, Oxford.
- [3] Jun S. Liu
Monte Carlo Strategies in Scientific Computing,
(2008) Springer .
- [4] F.de los Santos, G. Franzese,
Influence of intramolecular couplings in a model for hydrogen-bonded liquids,
(2009) Modeling and Simulation of New Materials: Tenth Granada Lectures.
- [5] S.Sastry, P.G.Debenedetti, F. Sciortino, H.E. Stanley
Singularity-free interpretation of the thermodynamics of supercooled water,
(June 1996) Physical Review E, Volume 53, N6 .
- [6] F.de los Santos, G.Franzese
Understanding diffusion and density anomaly in a coarse-grained model for water confined between hydrophobic walls,
J.Phys.Chem. B 2011, 115, 14311-14320 .
- [7] G.Franzese, H.E. Stanley
Liquid-liquid critical point in a Hamiltonian model for water: analytic solution,
J. Phys.: Condens. Matter **14** (2002) 2201-2209 .
- [8] K. Stokely, M.G.Mazza, H.E.Stanley, G.Franzese *Effect of hydrogen bond cooperativity on the behavior of water*,
PNAS (January 26, 2010) vol.107 no.4 **1301-1306**.
- [9] G.Franzese, M.I.Marqués H.E. Stanley
Intramolecular coupling as a mechanism for a liquid-liquid phase transition,
(2003) Physical Review E **67**, 011103 .
- [10] F.de los Santos, G.Franzese
Relations between the diffusion anomaly and cooperative rearranging regions in a hydrophobically nanoconfined water monolayer,
(2012) Physical Review E **85**, 010602(R).
- [11] G.Franzese, F. de los Santos
Dynamically slow processes in supercooled water confined between hydrophobic plates
J. Phys.: Condens. Matter **21** (2009) 504107 (9pp).
- [12] K.Stokely, M.Mazza, H.E.Stanley, G.Franzese
(2010)Natl.Acad.Sci.USA.,107, 1301-1306.

- [13] G.Franzese, H.E. Stanley
A theory for discriminating the mechanism responsible for the water density anomaly
Physica A 314 (2002) 508 – 513.
- [14] E.G.Strekalova, M.G.Mazza, H.E.Stanley, G.Franzese
Hydrophobic nanoconfinement suppresses fluctuations in supercooled water
J. Phys.: Condens. Matter **24** (2012) 064111 (13pp)
- [15] <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/3/34/Phase-diag2.svg/300px-Phase-diag2.svg.png>

8 Apéndice: Código de la Simulación (lenguaje C++)

```
//=====
// Name      : water_v4.cpp
// Author     : Ezequiel Lopez
// Version    : 4
// Copyright  :
// Description : //Compile as g++ -o water water_v4.cpp -lgsl -lgslcblas
// one initial condition and some tests
//=====

#include <iostream>
#include <cmath>
#include <fstream>
#include "random.h"

using namespace std;

#define TEMP 0.1 // initial temperature
#define P 1 // pressure
#define MOLECULES 100 // number of MOLECULES = number of cells in our case
#define q 6 // possible states for the arms
#define STEPS 10000
#define r0 1 // angstrom , radio van der Waals
#define v0 1 // normal volume of one cell
#define vHB 0.5 // volume added by each new HB
#define deltaV 0.5 //proposal of volume change
#define epsilon 1 // kJ/mol
#define J 0.5 // kJ/mol
#define Js 0.05 // kJ/mol
#define kb 1
#define inf 999999

int HBcount(void); // Number of HB
int HBcoop(void); // Number of molecules with both arms in the same state
float U(float x); // Lennard-Jones potential
float H(float x, float y, float z);
float Hbis(float x, float y, float z);
```

```

float deltaS (float v_i, float v_f);
float accept(float AH, float AS, float temperature);
void PrintMolecules(void);

int i,j,k,z,t,r,l,p,nHB,HBcoop1,m;
float H_o, deltaH, V, prob, T,DENSITY;
float V0;

int larm[MOLECULES], rarm[MOLECULES];
//larm is array for left arms and rarm is array for right arms

int main(){

    INITIALIZE_RANDOM;

    ofstream dataV;
    dataV.open("/home/elopez/Desktop/Simulation.dat"); //Destination of data

    int interval=2*MOLECULES*STEPS;
    int j=k=0;
    int z=1;
    T=TEMP;

    while(T<=1.7){// Loop increasing temperature
        DENSITY = 0.0;

        ///////////////////////////////////INITIAL CONDITIONS ///////////////////////////////////
        for(i=0; i<MOLECULES;i++)//run over both arrays giving
            random state values between 1 and q
        {
            larm[i+1]=RANDOM_INT(q)+1;
            rarm[i]=RANDOM_INT(q)+1;
            //cout << RANDOM_INT(q)+1 << endl;
        }
        rarm[MOLECULES]=larm[0]=RANDOM_INT(q)+1; //Periodic Boundary Conditions
        ///////////////////////////////////

        /////////////////////////////////// SIMULATION ///////////////////////////////////
        V0=MOLECULES*v0;

        for(int m=1; m<STEPS; m++) // MonteCarlo steps
        {
            j++;
            for(t=1; t<=2*MOLECULES;t++) // Each MonteCarlo step implies 2*MOLECULES steps (2 possibilities of
            {
                j++;
                H_o = H(HBcount(),HBcoop(),V0+HBcount()*vHB); // Old Energy, updated every step
                p = RANDOM_INT(MOLECULES); // Choosing a random molecule

                if(RANDOM<0.5) // we choose changing left arm with probability 0.5
                {
                    l=larm[p];    // Saving original state to compare it later

```

```

larm[p]=RANDOM_INT(q)+1; //New state;
V= V0 + HBcount()*vHB;// Volume updated
deltaH = H(HBcount(),HBcoop(),V)-H_o; //(Delta) Energy because of HB formation
//and equal states for both arms

prob = accept(deltaH,deltaS(V0,V),T); //METROPOLI
if((deltaH>0)&&(RANDOM>prob)) // Condition to undo the change
{
larm[p]=1 ; // Change Undone
}
rarm[MOLECULES-1]=larm[0]; //Periodic Boundary Conditions
}

else // we choose changing right arm with probability 0.5
{
r=rarm[p]; // Saving original state to compare it later
rarm[p]=RANDOM_INT(q)+1; //New state;
V= V0 + HBcount()*vHB;// Volume updated
deltaH = H(HBcount(),HBcoop(),V)-H_o; // (Delta) Energy because of HB formation
//and equal states for both arms
prob = accept(deltaH,deltaS(V0,V),T); // METROPOLI

if((deltaH>0)&&(RANDOM>prob)) // Condition to undo the change
{
rarm[p]=r ; // Change Undone
}
rarm[MOLECULES-1]=larm[0]; //Periodic Boundary Conditions
}

//cout<< HBcount() << endl;

V=V0+HBcount()*vHB;// update volume

///////// proposal of change of volume between V-deltaV y V+deltaV ///////////
float V_backup;
V_backup=V; // used to undo the change if it's not accepted
if (RANDOM<0.5) V=V-deltaV;
else V=V+deltaV;
////////////////////////////////////

deltaH = Hbis(HBcount(),HBcoop(),V)-H(HBcount(),HBcoop(),V); // Measure increment of H
prob=accept(deltaH,deltaS(V0,V),T); // METROPOLI

if ((deltaH>0)&&(RANDOM>prob)) V0=V_backup-HBcount()*vHB; // Reject the change and updating volume
else V0=V-HBcount()*vHB;

}

if (j%5000==0)
{
DENSITY = DENSITY + MOLECULES/((V0+HBcount()*vHB);
// we leave 10E4 steps attempts without measure

```

```

z++;
cout<<z<<"and step "<<j<<"and N_HB "<< HBcount()<< endl;
}
}

////////////////////END OF SIMULATION //////////////////////

dataV << T << "\t"<< DENSITY/(z-1) << endl;
T=T+0.05;
}
FREE_RANDOM;
dataV.close();
return 0;
}

//////////////////// FUNCTIONS //////////////////////

int HBcount(void) //Returns number of hydrogen bonds
{
int HB=0;
for(int j=1; j<MOLECULES; j++)
{
if(rarm[j]==larm[j+1]) HB ++; //Forms HB if neighbour arms are in the same state
}
return HB;
}

int HBcoop(void) //Number of molecules with both arms in the same state
{
int HBcoop=0;
for(int j=1; j<=MOLECULES; j++)
{
if(larm[j]==rarm[j]) HBcoop++;
}
return HBcoop;
}

float H(float x, float y, float z)
{
return -J*x - Js*y + P*z;
}

float Hbis(float x, float y, float z)

//After volumen changes, we take into account Lennard Jones potential
// We use in the Lennard-Jones V/MOLECULES as distance between molecules, being V the volumen with
// taking account of the HBs
{
return U((z-HBcount()*vHB)/MOLECULES) - J*x -Js*y +P*z;
}

```



```
}

float U(float x) // Potencial Lennard-Jones
{
if (x>r0) return epsilon*(pow(r0/x,12)-pow(r0/x,6));
else return inf;
}

float deltaS (float v_i, float v_f)
{
return -MOLECULES*kb*log(v_f/v_i);
}

float accept(float AH, float AS, float temperature) // Probability of accepting a new situation
{
float beta=1/(kb*temperature);
float e=exp(-beta*(AH-temperature*AS));
if (e<1) return e;
else return 1;
}

void PrintMolecules(void) /// Muestra los estados esquemáticamente por consola
{
for(int j=1;j<=MOLECULES;j++)
{
cout<<larm[j]<<"*0*"<<rarm[j];
}
cout<<endl;
}
```