



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL
CAMPUS CERRO LARGO
CURSO DE FÍSICA – LICENCIATURA**

MAGAIVER TEN CATEN

**ANÁLISE DA ANOMALIA NA DENSIDADE NA ÁGUA CONTENDO
IMPUREZAS**

**Cerro Largo
2018**

MAGAIVER TEN CATEN

ANÁLISE DA ANOMALIA NA DENSIDADE NA ÁGUA CONTENDO
IMPUREZAS

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentado como requisito para obtenção de
grau de Física – Licenciado da Universidade
Federal da Fronteira Sul.

Orientador: Prof. Dr. Ney M. Barraç Jr.

Cerro Largo
2018

Bibliotecas da Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS

'
Análise da anomalia na densidade na água contendo
impurezas / . -- 2018.
28 f.:il.

Orientador: Doutor Ney Marçal Barraz Júnior .
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) -
Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de
Física-Licenciatura, Cerro Largo, RS , 2018.

1. Dinâmica molecular. 2. Anomalias da água. 3.
Ensemble NVT. 4. Função da distribuição radial . I. ,
Ney Marçal Barraz Júnior, orient. II. Universidade
Federal da Fronteira Sul. III. Título.

MAGAIVER TEN CATEN

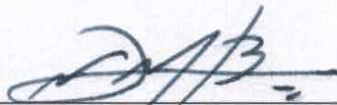
ANÁLISE DA ANOMALIA NA DENSIDADE NA ÁGUA CONTENDO
IMPUREZAS

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado como requisito para obtenção de grau de Física – Licenciatura da Universidade Federal da Fronteira Sul.

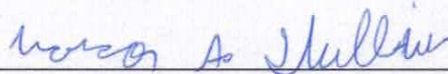
Orientador: Prof. Dr. Ney M. Barraz Jr.

Este trabalho de conclusão de curso foi defendido e aprovado pela banca em:
14 / 12 / 2018.

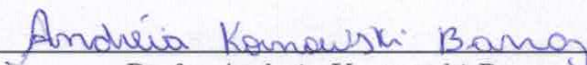
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Ney M. Barraz Jr.
Universidade Federal da Fronteira Sul



Prof. Dr. Marcos Alexandre Dullius
Universidade Federal da Fronteira Sul



Profa. Andreia Kornowski Barraz
Escola Estadual Técnica Guaramano

RESUMO

Este trabalho é fruto da pesquisa desenvolvida na realização do projeto intitulado "Anomalias Termodinâmicas, Dinâmicas e Estruturais em Potenciais Contínuos". Sabemos que a água é uma substância fundamental para a vida, ela é encontrada em meios intra e extracelulares, atuando como solvente universal. A compreensão das suas propriedades é um passo essencial para entendermos os processos biológicos relacionados a manutenção da vida. Ao analisar um copo com água e gelo, podemos perceber que o gelo, estado sólido da água, flutua na água, estado líquido. Este exemplo, mostra o comportamento anômalo da água, o qual classificamos como anomalia na densidade. A anomalia da densidade acontece devido a competição entre duas escalas que água pode possuir, uma de baixa densidade e outra de alta densidade. O objetivo deste trabalho foi de aplicarmos duas técnicas para determinar a existência de anomalia na densidade, em uma amostragem de mistura heterogênea, de água e silício. Tanto a água e o silício apresentam anomalia na densidade, quando são analisados individualmente. Ao efetuarmos uma mistura heterogênea entre essas duas substâncias, qual será o comportamento da anomalia na densidade? Para respondermos essa problemática, utilizamos simulação computacional utilizando o método de Dinâmica Molecular no ensemble NVT e controlamos a temperatura através do termostato de Nosé-Hoover. A Dinâmica Molecular é um método de simulação que calcula a movimentação das moléculas individuais – as posições e momentos das partículas são descritas pelas equações de Newton. Construímos um sistema utilizando dois tipos de partículas, água e silício. Quando realizado a mistura, o silício tem a função de soluto e a água tem a função de solvente. O potencial de interação entre as partículas de água e as partículas de silício é um potencial contínuo efetivo de duas escalas, proporcionando anomalia na densidade. Já o potencial de interação entre as partículas de água e de silício é o potencial contínuo efetivo de uma escala, proporcionando assim a ausência de anomalia na densidade. Para verificarmos a existência das anomalias nesta mistura, utilizamos as técnicas de função de distribuição radial e o do diagrama de fase pressão-temperatura. Após efetuarmos as análises, podemos concluir que ambas as técnicas de análises de dados são eficientes em demonstrar a existência ou não da anomalia na densidade. Desta forma, ambas as técnicas demonstraram coerência nos resultados obtidos.

Palavras chaves: Dinâmica molecular. Anomalias da água. Ensemble NVT. Função da distribuição radial.

ABSTRACT

This work is the result of the research carried out in the realization of the project titled “Thermodynamic, Dynamic and Structural Anomalies in Continuous Potentials”. We know that water is a fundamental substance for life, it is found in intra and extracellular media, acting as a universal solvent. Understanding their properties is an essential step in understanding the biological processes involved in maintaining life. When analyzing a glass with water and ice, we can realize that the ice solid state of the water, floats in the water, liquid state. This example shows the anomalous behavior of water, which we classify as anomaly in density. The density anomaly happens due to the competition between two scales that water can possess, one of low density and one of high density. The objective of this work was to apply two techniques to determine the existence of density anomaly in a heterogeneous mixture of water and silicon. Both the water and the silicon present anomaly in the density, when they are analyzed individually. When we make a heterogeneous mixture between these two substances, what will be the behavior of the anomaly in the density? To answer this problem, we used computer simulation using the Molecular Dynamics method in the NVT ensemble and controlled the temperature through the Nosé-Hoover thermostat. Molecular Dynamics is a simulation method that calculates the motion of the individual molecules the positions and moments of the particles are described by Newton’s equation. We built a system using two types of particles, water and silicon. When the mixture is made, the silicon has the function of solute and the water has the function of solvent. The interaction potential between water particles and silicon particles is an effective continuous potential of two scales, providing anomaly in density. Already the interaction potential between water and silicon particles is the effective continuous potential of a scale, thus providing the absence of density anomaly. To verify the existence of the anomalies in this mixture, we use radial distribution function techniques and the pressure-temperature phase diagram. After analyzing, we can conclude that both techniques of data analysis are efficient in demonstrating the existence or not of the density anomaly. Thus, both techniques demonstrated consistency in the results obtained.

Keywords: Molecular dynamics. Water anomalies. Ensemble NVT. Radial distribution function.

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Dinâmica Molecular e Modelo	3
2.1	Esquema Geral da Simulação	3
2.2	Configuração das Moléculas	4
2.3	Modelo	4
2.3.1	Potencial de Interação Contínuo de uma Escala	5
2.3.2	Potencial de Interação Contínuo de Duas Escalas	6
2.4	Detalhes da Simulação	7
3	Função da Distribuição Radial	9
3.1	Função de Estrutura	9
3.2	Função de Correlação da Densidade	12
3.3	Interpretação Física da Função da Distribuição Radial	13
4	Coleta de Dados e Resultados	15
4.1	Código em Fortran da Função Distribuição Radial	15
4.2	Resultados	16
4.2.1	Diagrama de Fase Pressão-Temperatura	16
4.2.2	Mecanismo da Anomalia na Densidade	17
5	Considerações Finais	20
6	Referências	21

1. INTRODUÇÃO

A água é uma substância fundamental para existência da vida. Este líquido precioso é encontrada nos meios intra e extra celulares, atuando como um solvente fundamental. O entendimento das suas propriedades é um passo essencial para entender os processos biológicos relacionados na manutenção da vida. Além disso, também é ecologicamente aceitável para processos industriais [2, 3].

Para diversos tipos de sólidos e líquidos o volume aumenta à medida que a temperatura cresce, fenômeno causado pela dilatação térmica, o qual comportamento é considerado normal. No entanto, existem outras substâncias, como a água, silício e sílica, o seu volume diminui com o aumento da temperatura, tendo um comportamento anômalo. Como o fenômeno está relacionado com o volume, ou seja, com densidade da água, chamamos este comportamento de anomalia na densidade. Para explicar esse fenômeno, precisamos conhecer a estrutura física da água.

Apesar de ser um líquido importante, a água é uma das menores moléculas da natureza, composta somente por um átomo de oxigênio e dois de hidrogênio, veja a Fig. 1.1(a). Na atualidade, são conhecidos setenta e quatro comportamentos anômalos da água. Acredita-se que tais comportamentos estejam ligados à sua estrutura tetraédrica, que é composta de quatro moléculas de água, conforme mostrada na Fig. 1.1(b). Para baixas temperaturas e com pressão atmosférica as moléculas de água formam uma estrutura tetraédrica, chamada de tetrâmero, com distâncias e ângulos bem definidos.

Ao aumentar a temperatura do sistema, acaba-se provocando uma quebra ou deformação das ligações de hidrogênio, permitindo que o número de primeiros vizinhos aumente. Consequentemente, a rigidez da estrutura tetraédrica diminui, facilitando uma aproximação das moléculas e assim provocando aumento na densidade. Portanto, observa-se na Fig. 1.1(c), a existência de dois arranjos diferentes para as moléculas: um aberto, onde os tetrâmeros formando ligações de hidrogênio, e um fechado onde os tetrâmeros não formam as ligações. Estas configurações para estruturas tetraédricas podem ser modeladas através de potenciais efetivos de duas escalas.

O que é uma anomalia na densidade? Usualmente, a maioria dos líquidos possui uma contração das moléculas com a diminuição da temperatura. No caso da água, sob pressão de 1 *atm*, o fenômeno da contração somente ocorre a temperaturas maiores que 4°C. Em particular, nesta temperatura a água possui a sua densidade máxima, ou seja, abaixo da temperatura de 4°C o volume da água só aumenta. Para diferentes pressões sob as quais a água é submetida, a anomalia na densidade ocorre em diferentes temperaturas.

Qual é a ferramenta físicas disponíveis para analisar uma região que apresenta anomalia na densidade? A anomalia na densidade da água pode ser mostrada por diversas

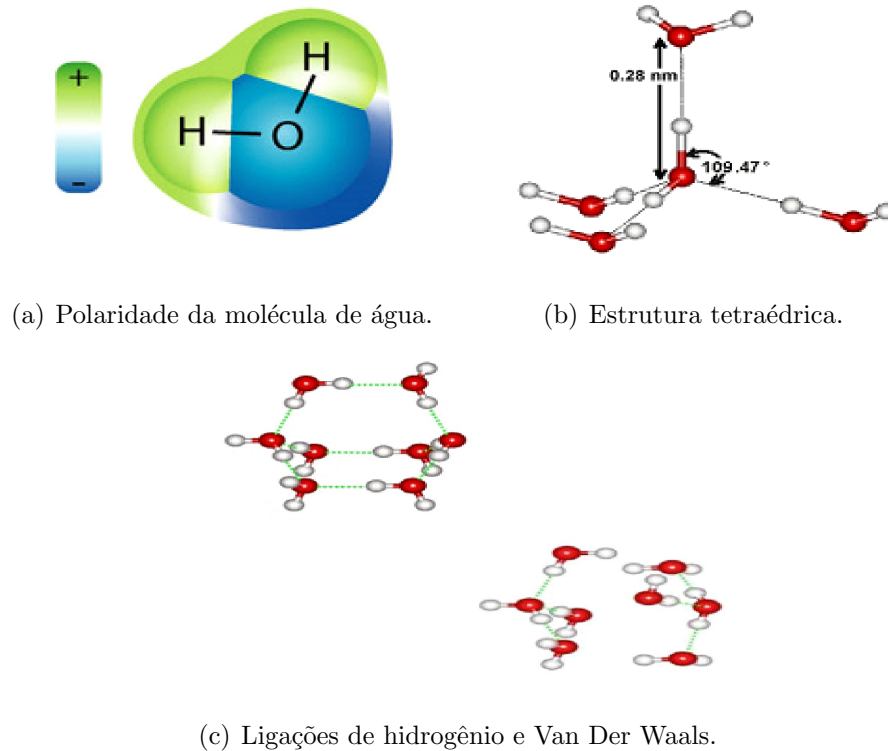


Figura 1.1: Estrutura das moléculas de água.

técnicas, no entanto, neste trabalho vamos demonstrar a função distribuição radial e o diagrama de fases pressão-temperatura.

Este trabalho possui a seguinte estrutura: Capítulo 2, fazemos uma ligeira introdução ao método de simulação e apresentamos dois modelos de potenciais contínuos. No Capítulo 3, realizamos um estudo bibliográfico na definição do conceito da função distribuição radial. Logo em seguida, Capítulo 4, mostramos o código fonte para realizar calculo numérico da função distribuição radial e realizamos a análise física da função e do diagrama de fases. E por fim, Capítulo 5, mencionamos as considerações finais.

2. DINÂMICA MOLECULAR E MODELO

A Dinâmica Molecular [4] é um método de simulação com o objetivo de calcular o movimento das moléculas, de uma maneira individual. Este método utiliza as Equações de Newton para encontrar as posições e os momentos das partículas a cada intervalo de tempo.

ESQUEMA GERAL DA SIMULAÇÃO

A seguir, vamos ver os passos esquemático para realizar a simulação da Dinâmica Molecular em um sistema contendo número fixo de moléculas, o número de partículas deve ser o suficiente para atingir o equilíbrio termodinâmico, isto é, se aumentar o número de moléculas o resultado final não terá modificações. Vejamos os passos:

1. Configurações iniciais a serem geradas: posições e velocidades, dependendo da configuração inicial, pode existir uma estrutura de fluido ou uma estrutura do estado sólido.
3. Este método, utilizar o algoritmo de *Verlet* para integrar as equações de movimento, isto é,

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) + \vec{a}_i(t)\Delta t^2,$$

$$\vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i(t) + \vec{a}_i(t)\Delta t.$$

2. Considerando \vec{F}_i a força exercida e $U(\vec{r}_i)$ o potencial de interação interatômica da i -ésima partícula. As forças exercidas sobre cada molécula deve ser calculada por:
$$\vec{F}_i(t) = -\vec{\nabla}U(\vec{r}_i). \quad (2.1)$$
4. Verificar as condições de contorno;
5. Verificar a estabilidade do sistema;
6. Se não estabilizou o sistema, incrementa-se o tempo e volta ao passo do item (3);

Logo, a aceleração de cada partícula será:

$$\vec{a}_i(t) = \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i}.$$

7. Se o sistema estabilizou, as medidas são realizadas e incrementa-se o tempo, retornando ao passo do item (3).

O número de partículas (N), o volume (V) e a temperatura (T) é um conjunto de configurações que são considerado constante ao realizar a integração das Equações de

Newton. Com estas grandezas fixas, construímos na simulação um *ensemble canônico*, também bastante conhecido como *ensemble NVT*.

Para controlar a temperatura inicial do sistema utilizamos um banho térmico com temperatura fixa. Este controle é realizado por termostato, na literatura possuem vários termostato para realizar este procedimento. Nas simulações que realizamos foi utilizado o termostato de Nosé-Hoover, pois apresenta uma vantagem nos demais termostatos, este é um método determinístico. Ou seja, a temperatura é aumentada ou diminuída com a diminuição ou aumento da velocidade das partículas a cada passo de integração, com o objetivo de ajustar a energia cinética do sistema até a temperatura de referência [5, 6, 7, 8].

CONFIGURAÇÃO DAS MOLÉCULAS

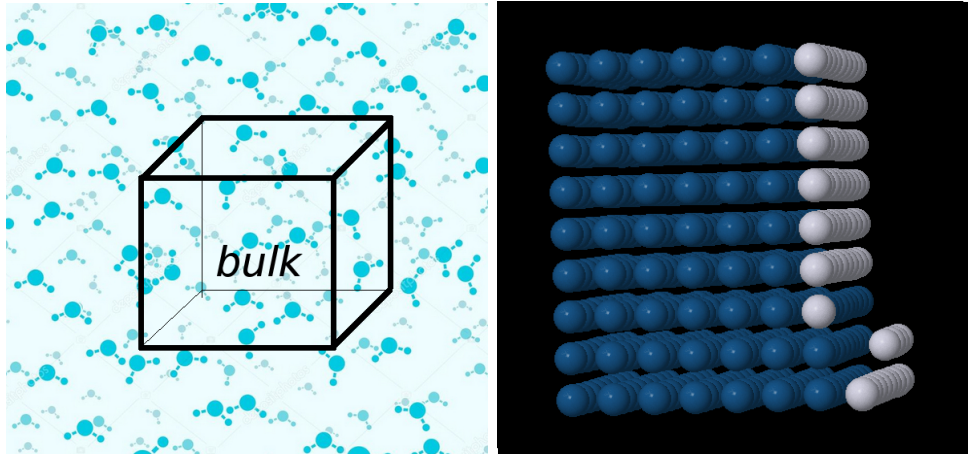
A amostra de água utilizada nas simulações chamamos de *bulk*, conforme mostra na Fig. 2.1(a), para isso, devemos considerar uma amostra de água com condições periódicas de contorno. Essa técnica, das condições periódicas de contorno, é utilizada para remover os efeitos da superfície que qualquer amostra finita de matéria possa ter, para reestabelecer a simetria de translação. De uma forma resumida, a condição de contorno é considerada uma molécula de água que deixa a caixa (ou amostra) de simulação e acaba sendo substituída por nova molécula entrando pela face oposta da caixa, com a mesma velocidade. Assim, o número de moléculas existentes na amostra é mantido constante. Além disso, as partículas da amostra interagem com as partículas encontradas nas amostras vizinhas [9].

No sistema inicial onde as simulações utilizam inicialmente, são composto com moléculas de água e com moléculas de impurezas. As moléculas das impurezas possui o mesmo diâmetro que as moléculas de água. O potencial de interação entre as impurezas é exatamente o mesmo utilizado para as moléculas de água, um potencial contínuo de duas escalas. Porém, o potencial de interação entre as impurezas e a água é do tipo contínuo atrativo e com apenas uma escala.

Na Fig. 2.1(b) mostra o estado sólido utilizado na configuração inicial da simulação, onde as partículas escuras representam as moléculas de água, já as partículas claras representam as moléculas de impurezas. Esta configuração inicial, não necessariamente é sempre do estado sólido, ela pode ter um estado líquido para inicializar o sistema. As impurezas podem ser qualquer tipos de partículas, no entanto, nesta configuração foi considerada partículas do mesmo diâmetro das moléculas de água.

MODELO

Ao considerar um sistema de moléculas devemos afirmar como elas se comportam uma com as outras. As partículas do sistema acabam realizando diversas intensidades de forças uma com as outras. Essas forças depende das distâncias entre as partículas e



(a) Amostra de água limitada pela caixa preta, a qual chamamos de *bulk*. (b) Estado sólido da configuração inicial do sistema de partículas, moléculas de água e de impurezas.

Figura 2.1: Sistema de moléculas utilizada para inicializar a simulação.

são consideradas forças conservativas, ou seja, o trabalho realizado pelas forças somente depende dos pontos inicial e final do movimento realizado. Essa situação, nos permite associar as forças com um potencial de interação $U(r)$, tal que a força pode ser obtida através da Eq. (2.1),

$$\vec{F} = -\vec{\nabla}U(r).$$

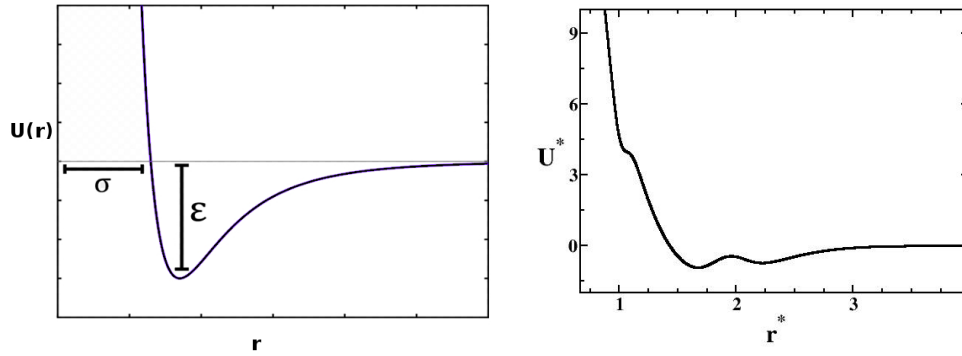
POTENCIAL DE INTERAÇÃO CONTÍNUO DE UMA ESCALA

Um dos potenciais existente na literatura e que satisfaz a condições citadas anteriormente, realizando uma força de atração e repulsão, é o **potencial de Lennard-Jones**:

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (2.2)$$

Onde: i) ϵ representa a profundidade do poço do potencial; ii) O diâmetro das moléculas é representado por σ .

A Fig. 2.2(a) ilustra o potencial contínuo efetivo de uma escala. Essa escala do potencial é chamada escala atrativa, devido a força ser atrativa no lado direito do mínimo do poço. Essa escala possui alcance mais longas, a qual se considera nesta escala as ligações de hidrogênio. As moléculas acabam ficando na escala atrativa quando possui pouca energia, para se libertarem da força de atração.



(a) Potencial contínuo de interação, contendo uma escala, conhecido como Potencial de Lennard-Jones. (b) Potencial contínuo de interação, contendo duas escalas, conhecido como Potencial de Tereza H. Gordon.

Figura 2.2: Potenciais contínuos de interação intermolecular.

Tabela 2.1: Parâmetros para o potencial em unidades de angstrom e de kcal/mol.

Parâm.	Valores	Parâm.	Valores	Parâm.	Valores	Parâm.	Valores
a	9,056	c_1	2,849	w_1	0,253	h_1	-1,137
b	4,044	c_2	1,514	w_2	1,767	h_2	3,626
ϵ	0,006	c_3	4,569	w_3	2,363	h_3	-0,451
σ	4,218	c_4	5,518	w_4	0,614	h_4	0,230

POTENCIAL DE INTERAÇÃO CONTÍNUO DE DUAS ESCALAS

Um dos potenciais contínuos com destaque entre vários existente é o potencial encontrado pela Tereza H. Gordon em 1993 [10], o qual foi obtido através de dados experimentais. A expressão é dada por:

$$U(r) = \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^a - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^b \right] + \sum_{j=1}^4 h_j \exp \left[- \left(\frac{r - c_j}{w_j} \right)^2 \right]. \quad (2.3)$$

O primeiro termo do potencial é o potencial típico Lennard-Jones. O segundo termo, é composto por quatro gaussianas centradas em c_j . Os valores são dados na Tabela 2.1 e o gráfico do potencial é mostrado na Fig. 2.2(b).

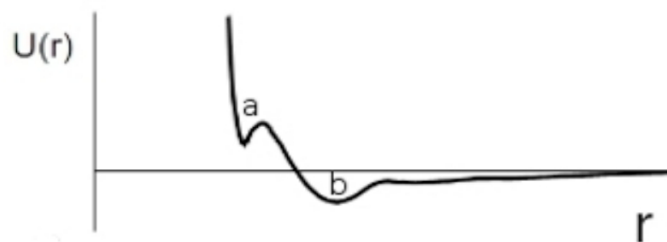


Figura 2.3: Potenciais contínuos de duas escalas genérico.

A Fig. 2.3 ilustra um potencial contínuo genérico com duas escalas, este modelo é para exemplificar as escalas e a relação com as estruturas tetraédricas apresentada pela água. Perceba as duas partes no potencial genérico: (a) a primeira escala do potencial é chamada escala de curto alcance; e (b) a segunda escala é denominada escala atrativa. A primeira escala representa as ligações de curto alcance que, no caso da água, são as interações de “van der Waals”. Enquanto as ligações de longo alcance, que seria a segunda escala do potencial (b) representa as ligações de hidrogênio. No mínimo local (a) da Fig. 2.3, o octâmero da estrutura molecular encontrada na água, se localiza em um estado de alta densidade. A transição para o mínimo absoluto, escala atrativa (b), localiza-se os octâmeros de baixa densidade, esse processo acontece devido a diminuição da energia.

Com as duas estruturas formadas pelos tetrâmeros acabam levando a várias conseqüências. Uma delas acontece em baixas temperaturas, onde as moléculas ficam localizadas na parte atrativa do potencial. Assim, formando uma estrutura menos densa quando comparadas com as moléculas com temperaturas elevadas, onde as partículas formam octâmeros mais compactos. A competição entre as estruturas de alta e baixa densidades, isto é, entre competição entre as trocas das escalas do potencial, (a) e (b) da Fig. 2.3, é responsável pela anomalia na densidade da água.

DETALHES DA SIMULAÇÃO

A simulação foi realizada utilizando o *ensemble NVT*, usando o Método de Dinâmica Molecular com o Termostato de Nosé-Hoover. Foram utilizadas 512 partículas em uma caixa cúbica, com condições de contorno periódicas, interagindo com o potencial intermolecular descrito pelas Eq. (2.2) e Eq. (2.3).

Todas as grandezas físicas são expressas em unidades reduzidas e definidas como [11]:

$$T^* = \frac{k_B T}{\gamma} \quad (2.4a)$$

$$p^* = \frac{pr_0}{\gamma} \quad (2.4b)$$

$$\rho^* = \rho r_0^3 \quad (2.4c)$$

Usamos as condições de contorno periódicas padrão juntamente com o algoritmo preditor-corretor, foram usados para integrar as equações de movimento com um passo de tempo $dt = 0,002$ e o raio de corte do potencial de $r_c^* = 3,5$. As configurações iniciais foram definidas em estado sólido e líquido, o estado de equilíbrio, para ambos os casos, foi alcançado após $t_{eq}^* = 1.200$, que é de fato 600.000 passos. A partir desse momento as quantidades físicas foram armazenadas em intervalos de $\Delta t_r^* = 1$ durante $t_r^* = 1.200$. O sistema não é correlacionado depois de $t_d^* = 10$, a partir da função auto-correlação de velocidade. Um total de 50 amostras – todas descorrelacionadas – foram utilizadas para obter a média das quantidades físicas. A estabilidade termodinâmica do sistema foi

verificada ao analisar a dependência da pressão com a densidade, pelo comportamento das energias e também pela análise visual da estrutura final.

3. FUNÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO RADIAL

FUNÇÃO DE ESTRUTURA

As estruturas moleculares que a água podem adquirir são da ordem de escala de nanômetros. Nestas escalas molecular podemos utilizar uma ferramenta muito conveniente para sondar as estruturas destas escalas, a qual é chamada de “espectroscópias”.

Esta técnica pode ser compreendida da seguinte maneira: ao incidir um feixe de ondas planas sobre uma estrutura formada por uma série de planos paralelos, as ondas irão refletir nos sucessivos planos e um padrão de interferência será produzido pelas ondas refletidas. Desta forma, duas ondas sendo refletidas em dois planos separados por uma distância d irão sofrer interferência construtiva, apenas se a diferença de caminho entre ambas for um número inteiro de comprimento de onda, isto é:

$$2d \sin \theta = n\lambda. \quad (3.1)$$

A Eq. (3.1) e a Fig. 3.1 mostram uma reflexão de Bragg para uma família particular de uma rede plana, separada por uma distância d , conhecido com a **Lei de Bragg**.

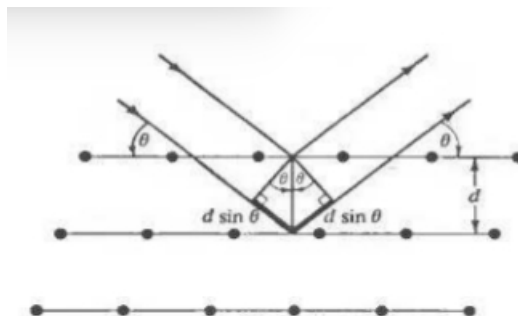


Figura 3.1: Uma reflexão de Bragg para uma família particular de uma rede plana, separada por uma distância d .

O padrão de interferência irá mostrar uma série de picos, chamados de “picos de Bragg” para valores do ângulo θ . Esses picos detectam as flutuações da densidade, com periodicidade de $\lambda/2 \sin \theta$. A ausência de estrutura periódica no material irá se refletir na ausência de picos ou estrutura no padrão de espalhamento. Desta forma, a Lei de Bragg afirma que para sondar estruturas na escala espacial d devemos utilizar ondas de comprimento específico ou energias específicas ($E = \hbar c/\lambda$).

Neste mundo nano, o fenômeno da difração nesta escala tem origem na interação entre a radiação incidente e as moléculas alvo, descrita pela Mecânica Quântica. Considerando $|\vec{k}\rangle$ autoestado da onda incidente e $|\vec{k}'\rangle$ autoestado da onda refletida, e se as

moléculas incidentes interagem com o alvo de forma suficientemente fraca, através do potencial U , a **taxa de transição** de Fermi entre os estados pode ser calculado por:

$$\langle \vec{k} | U | \vec{k}' \rangle = \int e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}} U(\vec{x}) e^{i\vec{k}'\cdot\vec{x}} d^3x$$

$$M_{\vec{k},\vec{k}'} = \int e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}} U(\vec{x}) e^{i\vec{k}'\cdot\vec{x}} d^3x,$$

onde $U(\vec{x})$ é o potencial de interação, responsável pelo espalhamento. Também, usamos as funções $\langle \vec{x} | \vec{k} \rangle = e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}}$ não normalizadas.

O módulo quadrático das taxas de transição estão relacionadas com a **seção de choque** ou **seção de espalhamento diferencial**:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \sim \frac{2\pi}{\hbar} \left| M_{\vec{k},\vec{k}'} \right|^2. \quad (3.2)$$

Para um sistema de moléculas o potencial de espalhamento é a soma dos potenciais individuais criados por cada molécula do mesmo,

$$U(\vec{x}) = \sum_{\alpha} U_{\alpha}(\vec{x} - \vec{x}_{\alpha}),$$

sendo \vec{x}_{α} a posição da α -ésima molécula do sistema. Definindo $\vec{R}_{\alpha} = \vec{x} - \vec{x}_{\alpha}$, logo o elemento de matriz do potencial pode ser escrito da seguinte maneira:

$$\langle \vec{k} | U | \vec{k}' \rangle = \int e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}} \left[\sum_{\alpha} U_{\alpha}(\vec{x} - \vec{x}_{\alpha}) \right] e^{i\vec{k}'\cdot\vec{x}} d^3x$$

$$\langle \vec{k} | U | \vec{k}' \rangle = \sum_{\alpha} \int e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{x}_{\alpha} + \vec{R}_{\alpha})} U_{\alpha}(\vec{R}_{\alpha}) e^{i\vec{k}'\cdot(\vec{x}_{\alpha} + \vec{R}_{\alpha})} d^3\vec{R}_{\alpha}$$

$$\langle \vec{k} | U | \vec{k}' \rangle = \sum_{\alpha} \int U_{\alpha}(\vec{R}_{\alpha}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}_{\alpha} - i\vec{k}\cdot\vec{R}_{\alpha} + i\vec{k}'\cdot\vec{x}_{\alpha} + i\vec{k}'\cdot\vec{R}_{\alpha}} d^3\vec{R}_{\alpha}$$

$$\langle \vec{k} | U | \vec{k}' \rangle = \sum_{\alpha} \int U_{\alpha}(\vec{R}_{\alpha}) e^{-i[(\vec{k} - \vec{k}')\cdot\vec{x}_{\alpha}] + i[(\vec{k} - \vec{k}')\cdot\vec{R}_{\alpha}]} d^3\vec{R}_{\alpha}.$$

Fazendo $\vec{q} \equiv \vec{k} - \vec{k}'$, temos:

$$\langle \vec{k} | U | \vec{k}' \rangle = \sum_{\alpha} \int U_{\alpha}(\vec{R}_{\alpha}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{x}_{\alpha}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_{\alpha}} d^3\vec{R}_{\alpha}$$

$$\langle \vec{k} | U | \vec{k}' \rangle = \sum_{\alpha} \left[\int U_{\alpha}(\vec{R}_{\alpha}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_{\alpha}} d^3\vec{R}_{\alpha} \right] e^{-i\vec{q}\cdot\vec{x}_{\alpha}}.$$

Fazendo,

$$U_\alpha(\vec{q}) \equiv \int U_\alpha(\vec{R}_\alpha) e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_\alpha} d^3\vec{R}_\alpha,$$

onde $U_\alpha(\vec{q})$ é conhecido como **fator de forma atômico**, isto é, uma transformada de Fourier do potencial. Logo,

$$\langle \vec{k} | U | \vec{k}' \rangle = \sum_\alpha U_\alpha(\vec{q}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{x}_\alpha}. \quad (3.3)$$

Por outro lado, ao considerar as moléculas do sistema fixas nas suas posições, as relações anteriores dariam exatamente a seção de choque. Lembrando que todo sistema possui uma pequena agitação térmica, isto é, as moléculas não são completamente estáticas. Elas se deslocam, à medida que passa o tempo, devido o efeito da temperatura finita. Isso implicará na medida do sistema das moléculas, o qual o tempo de resolução das medidas será muito maior que o tempo necessário para a relaxação térmica das partículas. Então, um evento de espalhamento detectado pela medida corresponderá a uma média temporal sobre muitas posições das moléculas.

Como os potenciais de interação entre as moléculas de água são iguais para todo o sistema de partículas, isso faz a Eq. (3.3) se tornar:

$$\langle \vec{k} | U | \vec{k}' \rangle = U_\alpha \sum_\alpha e^{-i\vec{q}\cdot\vec{x}_\alpha},$$

e a seção de choque, Eq. (3.2), torna-se

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \sim |U_\alpha|^2 \left\langle \sum_{\alpha,\alpha'} e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{x}_\alpha - \vec{x}_{\alpha'})} \right\rangle.$$

Para apenas depender das posições das moléculas encontradas no sistema, definimos a **função de estrutura**:

$$I(\vec{q}) = \left\langle \sum_{\alpha,\alpha'} e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{x}_\alpha - \vec{x}_{\alpha'})} \right\rangle. \quad (3.4)$$

Considerando o sistema com N moléculas de água, esta função é tipicamente da ordem N^2 . No entanto, se as posições forem aleatórias todos os termos terão as suas médias nulas, exceto para $\alpha = \alpha'$. Neste caso, é válido para gases e para fluidos que atingem o limite termodinâmico. Para um sistema intensivo da função de estrutura se obtém ao normalizar, isto é:

$$S(\vec{q}) = \frac{I(\vec{q})}{N}, \quad (3.5)$$

esta função intensiva chama-se **fator de estrutura**, é a função mais comum utilizadas para análise das estruturas de moléculas.

FUNÇÃO DE CORRELAÇÃO DA DENSIDADE

Na seção anterior, vimos que a função de estrutura depende apenas das posições das partículas no sistema de moléculas. Nesta seção, vamos ver que ela está intimamente relacionada com as correlações da densidade. O operador densidade de moléculas por unidade de volume, na posição \vec{x} é dado por:

$$\eta(\vec{x}) \equiv \sum_{\alpha} \delta(\vec{x} - \vec{x}_{\alpha}).$$

Este operador é para um sistema quântico, ou uma função do **vetor posição para um sistema clássico**. Para um fluido isotrópico e homogêneo, que é o caso das moléculas de água, a densidade média do sistema $\langle \eta(\vec{x}) \rangle$ no ponto \vec{x} é independente de \vec{x} , implicando no resultado da densidade média $\eta = N/V$. A independência da direção, ou valor de \vec{x} , no caso do fluido em análise, é consequência direta da invariância rotacional e translacional do estado do fluido. Essa situação modifica para um sistema cristalizado, pois as invariâncias são quebradas.

Outra grandeza que caracteriza o estado de um sistema é a **função de correlação de dois pontos**, definida por:

$$C_{nn}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \langle \eta(\vec{x}_1) \eta(\vec{x}_2) \rangle$$

$$C_{nn}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \left\langle \sum_{\alpha\alpha'} \delta(\vec{x}_1 - \vec{x}_{\alpha}) \delta(\vec{x}_2 - \vec{x}_{\alpha'}) \right\rangle.$$

Se o sistema é invariante na translação, então: $C_{nn}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) \equiv C_{nn}(\vec{x}_1 - \vec{x}_2)$. Aplicando a transformada de Fourier na função, temos a correlação da densidade de dois pontos, isto é:

$$I(\vec{q}) = \int e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{x}_1 - \vec{x}_2)} \langle \eta(\vec{x}_1) \eta(\vec{x}_2) \rangle d^3\vec{x}_1 d^3\vec{x}_2$$

$$I(\vec{q}) = \langle \eta(\vec{q}) \eta(-\vec{q}) \rangle$$

onde:

$$\eta(\vec{q}) = \int e^{-i\vec{q}\cdot\vec{x}} \eta(\vec{x}) d^3\vec{x}$$

$$\eta(\vec{q}) = \sum_{\alpha} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{x}_{\alpha}}$$

Este resultado demonstra que os experimentos realizados de espelhamento medem diretamente a funções de correlação. Uma das diversas relações de correlação bastante usada para análise de líquidos homogêneos é a **função de distribuição de pares**, definida por:

$$\langle \eta \rangle^2 g(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \frac{1}{V} \int \left\langle \sum_{\alpha \neq \alpha'} \delta(\vec{x}_1 - \vec{x}_{\alpha}) \delta(\vec{x}_2 - \vec{x}_{\alpha'}) \right\rangle d^3\vec{x}_2$$

$$\langle \eta \rangle^2 g(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \frac{1}{V} \left\langle \sum_{\alpha \neq \alpha'} \int \delta(\vec{x} + \vec{x}_2 - \vec{x}_\alpha) \delta(\vec{x}_2 - \vec{x}_{\alpha'}) d^3 \vec{x}_2 \right\rangle,$$

onde $\vec{x} = \vec{x}_1 - \vec{x}_2$.

$$\langle \eta \rangle^2 g(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \frac{1}{V} \left\langle \sum_{\alpha \neq \alpha'} \delta(\vec{x} - \vec{x}_\alpha + \vec{x}_{\alpha'}) \right\rangle$$

Perceba que a soma em α' varre todos os valores para cada α , logo todos os termos da soma em α são iguais. Assim, podemos escrever:

$$g(\vec{x}) = \frac{1}{\langle \eta \rangle} \left\langle \sum_{\alpha \neq 0} \delta(\vec{x} - \vec{x}_\alpha + \vec{x}_0) \right\rangle, \quad (3.6)$$

essa função se chama **função distribuição de pares**, representa a probabilidade de encontrar uma molécula a uma distância \vec{x} de outra que encontra-se na posição \vec{x}_0 , é importante salientar, que essa função é normalizada pela densidade média do fluido homogêneo.

Da definição mostrada anteriormente, Eq. (3.6), surge a identidade:

$$\int \langle x \rangle g(\vec{x}) d^3 \vec{x} = N - 1$$

que é válida para um fluido homogêneo. Como as moléculas do nosso sistema de análise são independentes, como no gás ideal, a função de distribuição de pares é constante, isto significa que não depende da posição \vec{x} . Logo, a identidade anterior se torna:

$$g(\vec{x}) = \lim_{N \rightarrow \infty} 1 - \frac{1}{N}$$

$$g(\vec{x}) = 1.$$

Como o sistema é isotrópico, fazemos

$$g(\vec{x}) \rightarrow g(r),$$

onde $r = |\vec{x}|$. Neste caso, $g(r)$ se conhece como **função de distribuição radial**.

INTERPRETAÇÃO FÍSICA DA FUNÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO RADIAL

A função da distribuição radial é uma probabilidade média de encontrar moléculas no sistema de partículas.

$$g(\vec{r}) = \frac{\rho}{N} \int g_N(\vec{r}, \vec{r}') d\vec{r}'. \quad (3.7)$$

A Fig. 3.2 ilustra a posição e a realização das contagens das partículas para compor a Função da Distribuição Radial. A medida da $g(r)$ ocorre de forma a selecionar uma

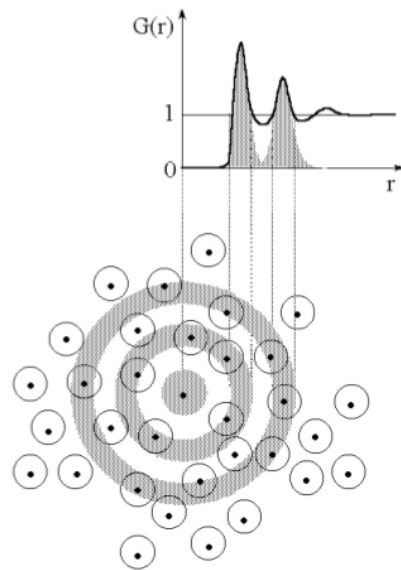


Figura 3.2: Ilustração da posição e a realização da contagem das partículas para compor a Função da Distribuição Radial.

molécula de água e realizar uma varredura em seu entorno, com um determinado raio, realizando uma contagem das moléculas de água neste disco. Em segundo passo, $r + dr$, aumenta-se o raio de varredura e novamente é realizada a contagem das partículas. Esse processo é realizado até atingir todas as moléculas do sistema, e após é realizada uma média entre elas.

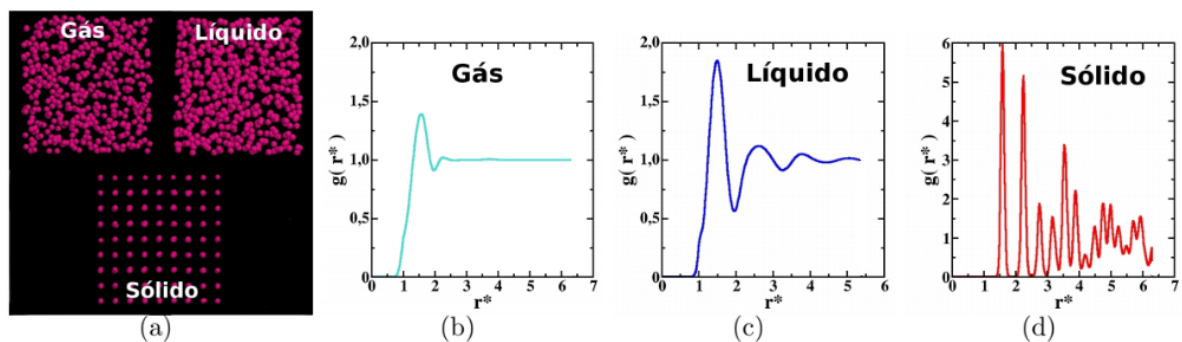


Figura 3.3: Típicas configurações encontradas no sistema de moléculas.

Desta forma, a $g(r)$ possui um formato típica para cada estado encontrado no sistema. A Fig. 3.3 ilustra as típicas configurações encontradas no sistema de moléculas de água. Fig. 3.3(a) mostra três tipos de estados encontrado no sistema molecular: gás, líquido e sólido; Fig. 3.3(b) mostra a função da distribuição radial característica para o estado gasoso; Fig. 3.3(c) mostra $g(r)$ para o estado líquido; e por fim, Fig. 3.3(d) $g(r)$ do estado sólido.

4. COLETA DE DADOS E RESULTADOS

Vimos anteriormente como calcular analiticamente a função da distribuição radial, neste momento vamos realizar a coleta de dados através de uma subrotina que devemos utilizar quando calculamos a força de interação entre as moléculas de água e as impurezas. Após a coleta, devemos analisar os gráficos gerado pelo código para realizarmos as interpretações físicas dos mesmos.

CÓDIGO EM FORTRAN DA FUNÇÃO DISTRIBUIÇÃO RADIAL

A seguir, mostraremos o código em Fortran para realizarmos os calculos numéricos da função distribuicao radial. O codigo encontra-se comentado com a intensão de compreendermos melhor cada variavel e função a ser utilizada.

```
1 subroutine Distribuicao_Radial (opcao)
2     % Funcao Distribuicao Radial, opcoes:
3     %             = 0 inicializar as variaveis
4     %             = 1 fazer coleta de dados
5     %             = 2 produzir o resultado final
6     if (opcao == 0) then % inicializando as variaveis
7         N_gr = 0         % numero inteiro de amostras
8         delta_gr = L/(2*N_hist)
9         % delta_gr: tamanho dos intervalos
10        % L: tamanho da caixa da amostra
11        % N_hist: numero de pontos que tera no histograma
12        Gr = 0.d0       % vetor real da funcao distribuicao radial
13    else if (opcao == 1) then % fazendo a coleta de dados
14        N_gr = N_gr + 1 % contando as amostras
15        do i = 1, (N-1) % N: numero de particulas
16            do j = (i+1), N % loop sobre todos os pares de particulas
17                dr = r(i) - r(j)
18                % dr: distancia entre as particulas
19                % r: vetor posicao das particulas
20                dr = dr - L*Nint(dr/L) % condicoes de contorno periodicas
21                raio = sqrt(dr**2)
22                % raio: diamentro da esfera a ser coletado os dados
23                if (raio <= L/2) then
24                    ig = int(raio/delta_gr)
25                    % ig: posicao da particula na distribuicao radial
26                    g(ig) = g(ig) + 2 % contribuicao das particulas i e j
27                end if
28            end do
29        end do
30    else if (opcao == 2) then
```

```

31     do i = 1, N_hist
32         d = delta_gr*(i+0.5) % d: distancia de varredura do raio
33         Volume = ((i+1)**3 - i**3)*delta_gr**3
34             % Volume: volume entre as camadas i+1 e i
35         N_id = (4/3)*pi*Volume*rho
36             % N_id: numero de particulas encontradas no Volume
37         gr(i) = g(i)/(N_gr*N*N_id)
38             % normalizando a funcao distribuicao radial
39     end do
40 end if
41 end subroutine Distribuicao_Radial
42

```

RESULTADOS

Nesta Seção vamos localizar no diagrama de fase pressão versus temperatura a anomalia da densidade, em seguida vamos analisar as funções das distribuições radiais e conecta-las com a anomalia da densidade e por fim, voltaremos com um novo diagrama pressão-temperatura para complementar a análise física da técnica de encontrar a anomalia na densidade.

DIAGRAMA DE FASE PRESSÃO-TEMPERATURA

A Fig. 4.1 mostra o diagrama de fase da pressão (P^*) versus temperatura (T^*) com as isocóricas constantes, isto é, para densidade constante. Neste caso, a isócores para todas as quatro curvas são de $\rho^* = 0,500$, o que diferencia uma linha da outra é a quantidade de impurezas adicionada ao sistema. As porcentagens das impurezas adicionado ao sistema são de 0%, 5%, 10% e 20%. Os pontos que se encontram nas linhas das isocóres são resultados das simulações, onde a barra de erro é delimitado pelo tamanho da circunferência do ponto.

Para encontramos a anomalia da densidade neste tipo de diagrama de fase, precisamos saber que a temperatura da máxima densidade à pressão constante, coincide com à pressão mínima das isócoras, $(\partial P/\partial T)_\rho = 0$. Esta expressão pode ser visualizada da equação:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

onde é possível verificar para uma densidade fixa um mínimo para a pressão em função da temperatura, representado um máximo na densidade em função da temperatura. A Temperatura do Máximo na Densidade (TMD) é o limite da região da anomalia termodinâmica, onde a diminuição da temperatura, com pressão constante, implica um aumento anômalo na densidade. E, portanto, um comportamento anômalo da densidade semelhante ao que acontece na água.

No caso de 0% de impurezas, Fig. 4.1, é possível observar o mínimo na curva da isocóre, ponto que localiza um ponto da TMD. Em outras palavras, o mínimo da isocóre representa a anomalia na densidade. Podemos observar, na Fig. 4.1, que as curvas para 5% e 10% existe um mínimo indicando a anomalia da densidade. Já na curva de 20% não existe um mínimo indicando a não existência da anomalia neste sistema.

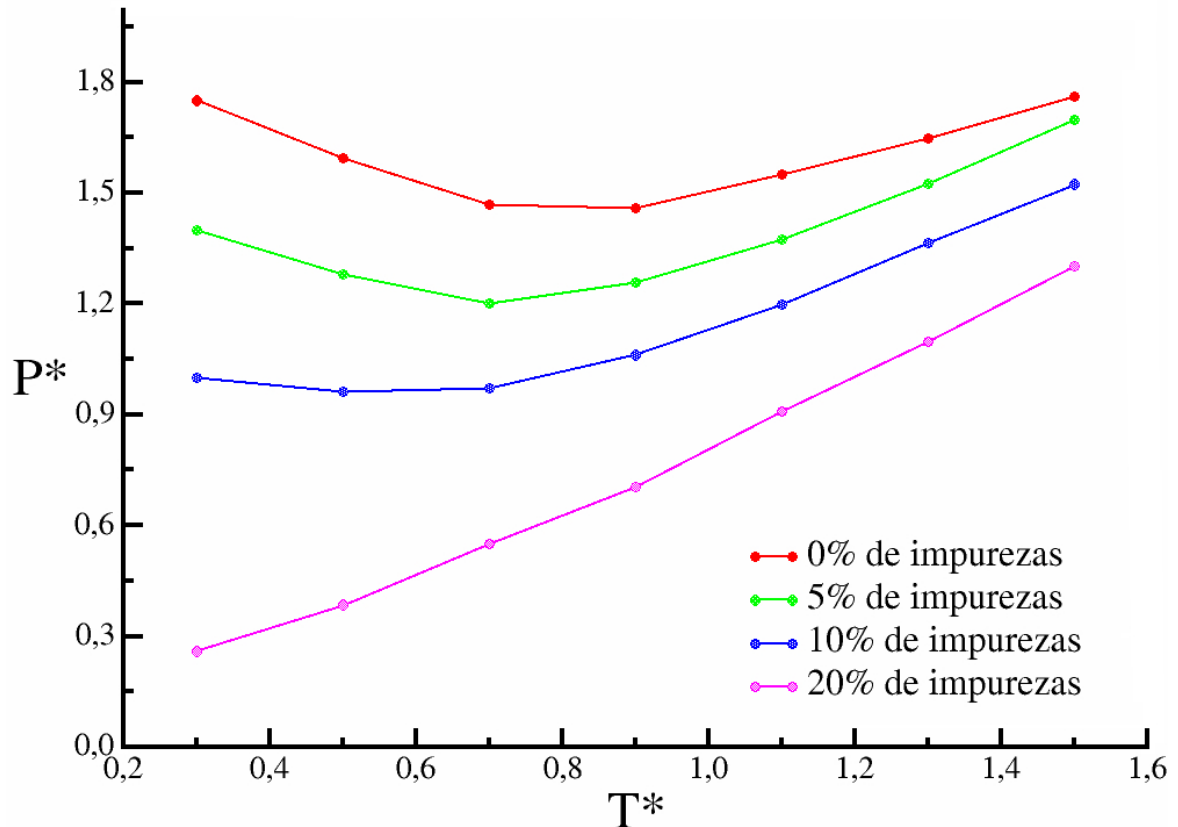


Figura 4.1: Diagrama de fase pressão-temperatura para $\rho^* = 0,500$.

MECANISMO DA ANOMALIA NA DENSIDADE

Um fluido normal puramente repulsivo em altas temperaturas, encontramos somente na fase líquida. Ao acrescentar-se uma parte atrativa no potencial de interação entre as moléculas de água, as altas temperaturas aparecem duas novas fases fluidas: gás e líquida. Ao incluir o ombro no potencial de interação, também chamado de primeira escala, o sistema começa apresentar duas fases líquidas: fase líquida de alta densidade e fase líquida de baixa densidade.

A dinâmica das partículas entre a primeira e a segunda escala do potencial de interação faz com apareça a anomalia na densidade, isto é, a competição das partículas ficarem em uma fase líquida de alta densidade ou em uma fase líquida de baixa densidade faz aparecer a anomalia. Esse processo, pode ser percebido através do função da distribuição radial.

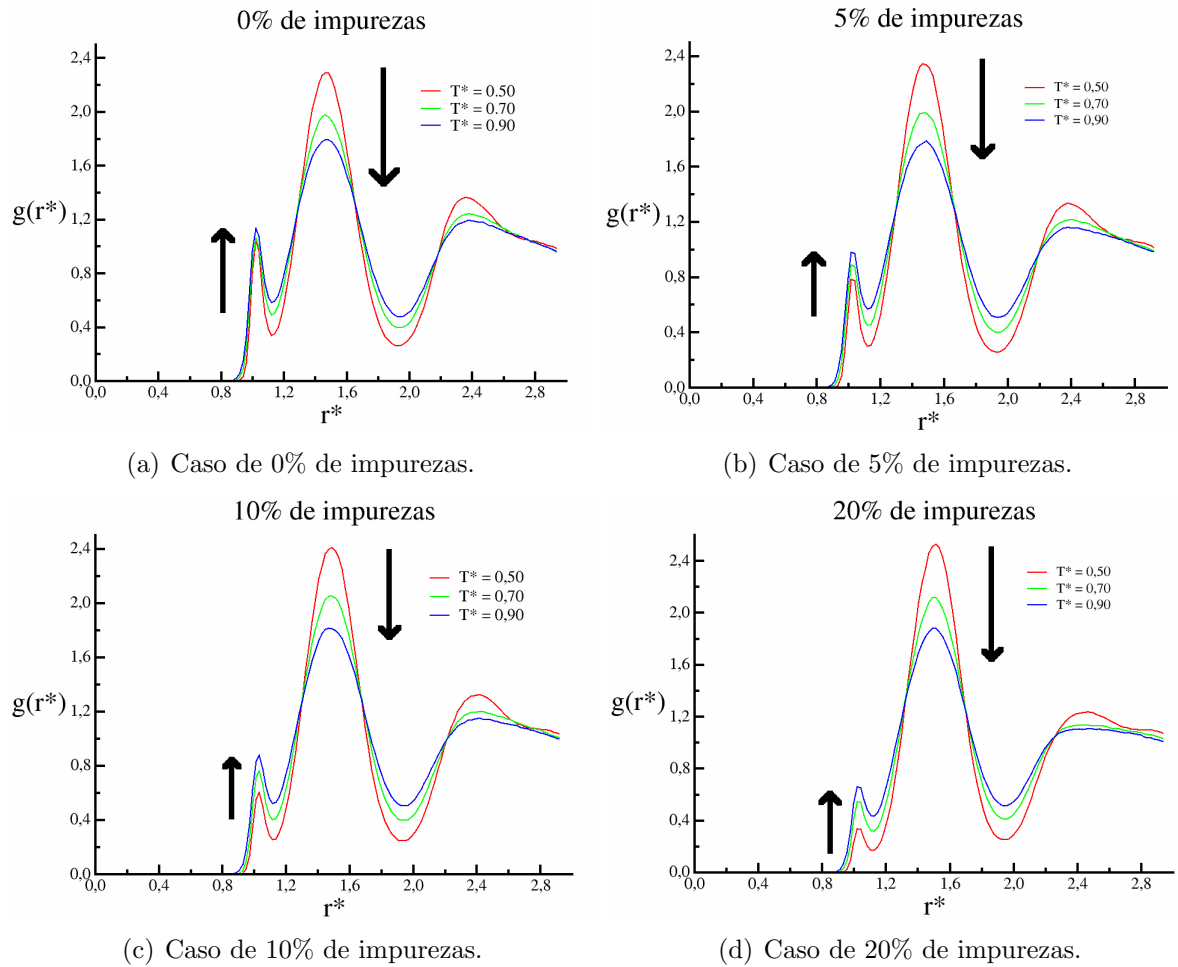
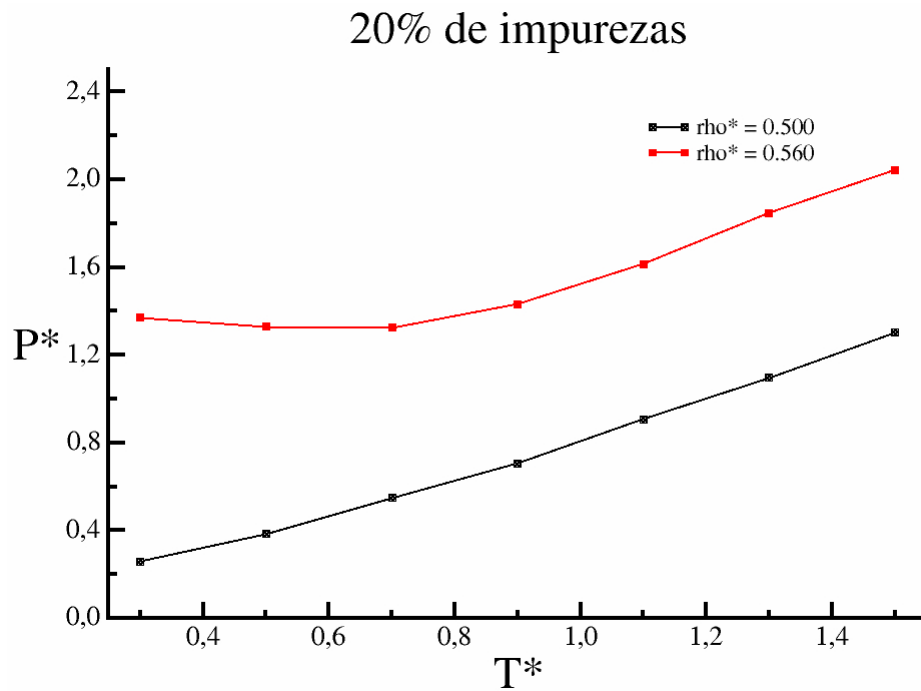


Figura 4.2: Funções das distribuições radiais.

A Fig. 4.2 mostra as funções da distribuição radial para os quatro casos estudados, todas as funções são para as moléculas de água. Perceba que em todos os gráficos existe um aumento de partículas no primeiro pico ($r^* \approx 1,0$) devido o aumento da temperatura e uma diminuição do segundo pico ($r^* \approx 1,5$), esse fato acontece devido a migração das moléculas de água da segunda escala do potencial de interação para a primeira escala do potencial, indicando a existencia da anomalia no sistema.

No entanto, aparentemente tem uma inconsistência no caso de 20% de impurezas, perceba na Fig. 4.1 a isócore mais abaixo das demais (de cor magneta) não apresenta um mínimo para caracterizar a existência da anomalia da densidade. Por outro lado, a Fig. 4.2(d) mostra uma possível existência da anomalia da densidade, devido a dinâmica realizada pelas moléculas de água entre as duas primeiras escalas do potencial de interação.

Na Fig. 4.3 mostra o diagrama de fase pressão versus temperatura com duas isocórias para o mesmo caso de 20% de impurezas, $\rho^* = 0,500$ e $\rho^* = 0,560$, e as suas perceptivas funções das distribuições radiais. Perceba que na isocória de $\rho^* = 0,560$ (em vermelho), Fig. 4.3(a), existe um ponto mínimo indicando a existência de anomalia na densidade, onde pode ser visualizado o mecanismo da anomalia da densidade na



(a) Diagrama pressão-temperatura para o caso de 20% de impurezas.

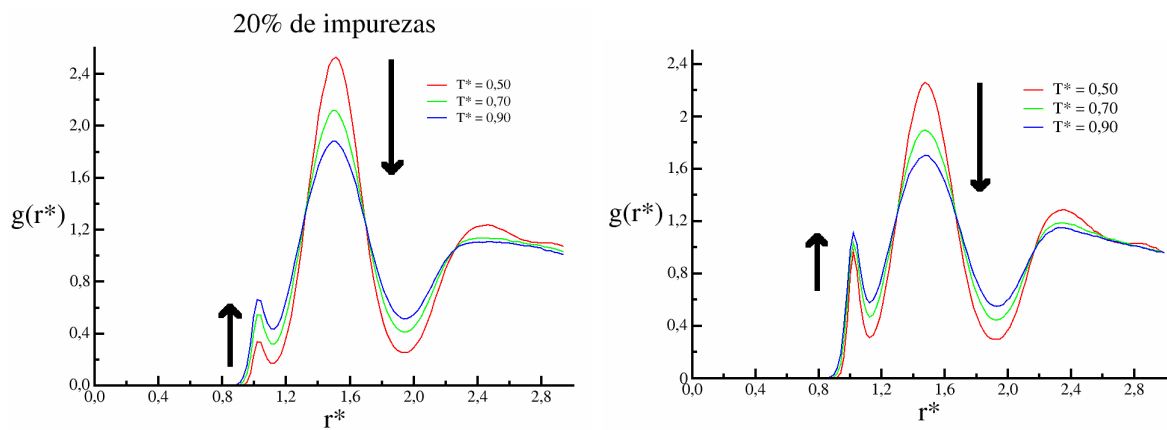
(b) Função da distribuição radial para isocória de $\rho^* = 0,500$. (c) Função da distribuição radial para isocória de $\rho^* = 0,560$.

Figura 4.3: Diagramas dos resultados para o caso de 20% de impurezas adicionado no sistema.

Fig. 4.3(c).

Apesar a anomalia não aparecer no diagrama de fase pressão-temperatura na densidade $\rho^* = 0,500$, mas o mecanismo da anomalia está acontecendo no sistema. E isso é extremamente importante quando se procura a anomalia na densidade num enorme universo, pois indica a continuidade da investigação na região.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este Trabalho de Conclusão do Curso tem base na pesquisa desenvolvida no projeto intitulado "Anomalias Termodinâmicas, Dinâmicas e Estruturais em Potenciais Contínuos" proposto pelo Prof. Dr. Ney M. Barraz Jr. Neste TCC vimos a importância da água em nossas vidas e descrevemos o comportamento anômalo na densidade presente na água. A anomalia da densidade acontece devido a competição entre duas estruturas de densidade que pode possuir na água, uma de baixa densidade e outra de alta densidade.

Tivemos como objetivo aplicar duas técnicas para a determinação da existência de anomalia na densidade: diagrama de fase pressão-temperatura e função da distribuição radial. Onde realizamos uma revisão da origem da função da distribuição radial, a qual passou pela função de estrutura, pela função de correlação da densidade e encontrando a definição da $g(r)$. Em seguida, realizamos a interpretação física da distribuição radial, onde conseguimos identificar as típicas funções características dos estados encontrados no sistema de moléculas. Por fim do TCC, apresentamos como retirar os dados das simulações e apresentamos os resultados obtidos pelo modelo.

Quando aumenta a quantidade de impureza no sistema, podemos perceber que a anomalia na densidade acaba desaparecendo para uma isocórea específica, no entanto, a anomalia é trasladada para densidades maiores. Por outro lado, o mecanismo da anomalia na densidade é mantido quando analisado a função da distribuição radial.

A anomalia na densidade é uma anomalia termodinâmica apresentada pela água, mas existem outros tipos de anomalias existentes como a anomalia apresentada pela dinâmica das moléculas. Mas como podemos analisar, por exemplo, a anomalia na difusão? Este seria um novo tema a ser estudado e investigado.

Bibliografia

- [1] Enciclopédia Mirador Internacional; *Oxford Dictionary of Scientists*. UOL - Educação. Consultado em 4 de novembro de 2012.
- [2] M. Chaplin. Seventy-two anomalies of water. <http://www.lsbu.ac.uk/water/anmlies.html>, May. 2015.
- [3] H.E. Stanley, P. Kumar, L. Xu, Z. Yan, M.G. Mazza, S.V. Buldyrev, S.H.Chen, and F. Mallamece. *Physica A*, 386:729, 2007.
- [4] D. Frenkel, B. Smit. *Understanding Molecular Simulation: From algorithms to Applications*, 2nd, California: Academic Press (2002).
- [5] Philippe H. Hünenberger. *Adv. Polym. Sci.* 173:105, 2005.
- [6] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, J. R. Haak. *J. Chem. Phys.* 81:3684, 1984.
- [7] S. Nose. *Mol. Phys.* 52:255, 1984.
- [8] W. G. Hoover. *Phys. Rev. A* 31:1695, 1985.
- [9] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*, Oxford: Clarendon Press, 1991.
- [10] T. Head-Gordon and F. H. Stillinger. *J. Chem. Phys.*, 98:3313, 1993.
- [11] Barraz J., N.M. *Anomalias Dinâmicas, Termodinâmicas e Estruturais em Modelos Contínuos aplicados para Água*, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (2011).
- [12] Sílvio R. A. Salinas *Introdução à Física Estatística*, Editora da Universidade de São Paulo 1999.
- [13] Alan B. de Oliveira, Evy Salcedo, Charusita Chakravarty, and Marcia C. Barbosa. *J. Chem. Phys.*, 132:234509, 2010.
- [14] J. R. Errington, T. M. Truskett, and J. Mittal. *J. Chem. Phys.*, 125: 244502, 2006.
- [15] Y. Rosenfeld. *J. Phys.: Condens. Matter*, 11:5415, 1999.
- [16] M. J. de Oliveira. *Termodinâmica*. Editora Livraria da Física, São Paulo, 2005.
- [17] J.N.B. de Moraes and W. Figueiredo. *Phys. Status Solid A*, 187:57, 2001.

- [18] M. Girardi, V. B. Henriques, and W. Figueiredo. *Chem. Phys.*, 328:139, 2006.