

# Técnicas para determinar a anomalia na densidade da água

Cristian Ledur Mafra  
Ney M. Barraz Jr.

Julho de 2015

## Resumo

Neste estudo foi realizado o método de Dinâmica Molecular no *ensemble NVT*, para analisar a anomalia na densidade da água. Utilizamos um potencial contínuo efetivo de duas escalas para verificar a existência das anomalias, utilizando três técnicas: função distribuição radial, parâmetro sigma e diagrama de fase pressão-temperatura. A técnica do parâmetro sigma consegue mostrar a existência da anomalia na densidade, juntamente com a existência de outras anomalias, como a anomalia na difusão, na viscosidade e na entropia.

**Palavras-chave:** dinâmica molecular, anomalias da água, função da distribuição radial, parâmetro sigma, diagrama de fase pressão-temperatura.

## I Introdução

A substância mais fundamental para a vida é a água. Ela é encontrada em meios intra e extra celulares atuando como solvente fundamental. A compreensão das suas propriedades é um passo essencial para entender os processos biológicos relacionados a manutenção da vida. Além disso, também é ecologicamente aceitável para processos industriais [1,2].

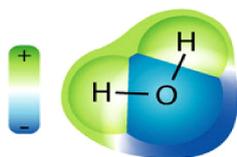


Figura 1: Polaridade da molécula de água.

Apesar de ser um líquido tão importante, a água apresenta propriedades as quais ainda não possuem explicação. Ela é uma das menores moléculas da natureza, composta somente por um átomo de oxigênio e dois de hidrogênio, veja a Fig. 1. Atualmente, já são conhecidos setenta e dois comportamentos anômalos da água. Acredita-se que tais comportamentos estejam ligados à sua estrutura tetraédrica, que é composta de quatro moléculas de água, veja a Fig. 2.

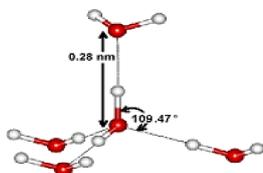


Figura 2: Estrutura tetraédrica.

Em se tratando da anomalia na densidade, em baixas temperaturas e pressão atmosférica as moléculas de água formam uma estrutura tetraédrica chamada tetrâmero, com distâncias e ângulos bem definidos. O aumento da temperatura do sistema provoca a 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. 3, a existência de dois arranjos diferentes para as moléculas: um aberto, onde os tetrâmeros formam ligações de hidrogênio, e um fechado onde os tetrâmeros não formam estas ligações. Estas configurações para estruturas tetraédricas podem ser modeladas através de potenciais efetivos de duas escalas.

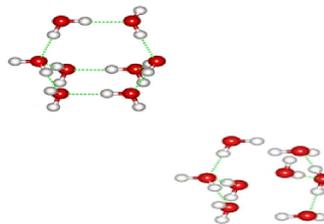


Figura 3: Ligações de hidrogênio e Van Der Waals.

A Fig. 4 ilustra um potencial efetivo com duas escalas: (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 que as ligações atrativas, de alcance mais longo, são as ligações de hidrogênio. No mínimo local (a) da

Fig. 4, o octâmero encontra-se em um estado de alta densidade. A transição para o mínimo absoluto, escala atrativa (b), de baixa densidade, ocorre com a diminuição da energia.

Essas duas estruturas formadas pelos tetrâmeros levam a várias conseqüências. Uma delas acontece com baixas temperaturas, onde as moléculas ficam localizadas na parte atrativa, 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 [escalas (a) e (b) da Fig. 4] é responsável pela anomalia na densidade da água.

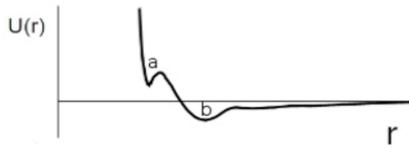


Figura 4: Potencial efetivo contínuo.

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.

Quais são as ferramentas físicas disponíveis para analisar uma região que apresenta anomalia na densidade? A anomalia na densidade da água mostra a sua existência em todas as técnicas utilizadas neste trabalho, quais sejam: a função da distribuição radial, o parâmetro sigma e o diagrama de fases pressão versus temperatura. Estas foram as técnicas de análise aqui utilizadas para verificar e compreender a anomalia na densidade da água.

Este trabalho possui a seguinte estrutura: Seção II, fazemos uma breve introdução ao método de simulação e apresentamos o modelo de análise. Seção III, mostramos os resultados obtidos e as suas análises. E por fim a Seção IV, mencionamos as considerações finais.

## II Modelo

Nesta seção fazemos uma breve descrição do método de simulação, do *ensemble* utilizado, do termostato e das condições de contorno. Em seguida, descrevemos o modelo do potencial a ser utilizado para obter os resultados.

## A Dinâmica Molecular

A Dinâmica Molecular [3] é um método de simulação que calcula a movimentação das moléculas individuais. As posições e momentos das partículas são descritas pelas equações de Newton.

### Esquema geral do método

Os passos necessários para realizar a simulação do sistema com um determinado número de partículas, o suficiente para atingir o equilíbrio termodinâmico, são descritos por:

1. Gerar as configurações iniciais: posições e velocidades, dependendo dos dados iniciais, podemos ter uma estrutura de fluido ou de sólido;

$$\begin{aligned}\vec{r}_o &= (x_o, y_o, z_o) \\ \vec{v}_o &= (v_{x_o}, v_{y_o}, v_{z_o})\end{aligned}$$

2. Cálculo das forças exercidas sobre cada partícula, devido as interações interatômicas;

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

Onde:  $\vec{F}_i$  e  $U(\vec{r}_i)$  são, respectivamente, a força exercida e o potencial de interação na posição  $(x_i, y_i, z_i)$  da  $i$ -ésima partícula.

A aceleração de cada partícula é dada por:

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

3. Integração das equações de movimento, algoritmo de Verlet;

Cálculo da nova velocidade e posição:

$$\begin{aligned}\vec{v}_i(t + \Delta t) &= \vec{v}_i(t) + \vec{a}_i(t)\Delta t, \\ \vec{r}_i(t + \Delta t) &= 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) + \vec{a}_i(t)\Delta t^2.\end{aligned}$$

4. Verificação das condições de contorno;
5. Verificação da estabilidade do sistema;
6. Se não estabilizou o sistema, incrementa-se o tempo e volta ao passo do item (2);
7. Se o sistema estabilizou, as medidas são realizadas e incrementa-se o tempo, retornando ao passo do item (2).

As propriedades e o conjunto de configurações constantes durante a integração das equações de Newton são o número de partículas ( $N$ ), o volume ( $V$ ) e a temperatura ( $T$ ). Desta forma, consideramos o *ensemble*  $NVT$ , também conhecido como *ensemble canônico*.

Durante as simulações da Dinâmica Molecular o controle da temperatura é obtido através de um termostato. A idéia de um termostato é de regular a temperatura do sistema. Para manter a temperatura constante, o sistema é acoplado a um banho térmico com temperatura inicial fixa. Neste trabalho utilizamos o termostato de Nosé-Hoover, posto que o mesmo apresenta uma vantagem para este tipo de sistema: é um método determinístico. Isto é, durante as simulações as velocidades são re-escaladas a cada passo de integração, afim de ajustar a energia cinética do sistema até a temperatura de referência [4–7].

Para realizarmos as simulações no *bulk* da água, consideramos uma amostra de água com condições periódicas de contorno. A técnica das condições

Tabela 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
$\epsilon$	0,006	$c_3$	4,569	$w_3$	2,363	$h_3$	-0,451
$\sigma$	4,218	$c_4$	5,518	$w_4$	0,614	$h_4$	0,230

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. Resumidamente, a condição de contorno é considerar uma partícula que deixa uma célula (ou amostra) de simulação, que acaba sendo substituída por outra, entrando pela face da célula oposta, com exatamente a mesma velocidade. Assim, o número de partículas existentes na amostra é mantido cons-

tante e as partículas da amostra interagem com as partículas que estão nas células vizinhas do sistema [8].

## B Potencial Efetivo Contínuo

O modelo de Potencial efetivo utilizado foi encontrado por Tereza H. Gordon em 1993 [9] com dados experimentais. Vejamos a expressão do potencial contínuo:

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

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 1.

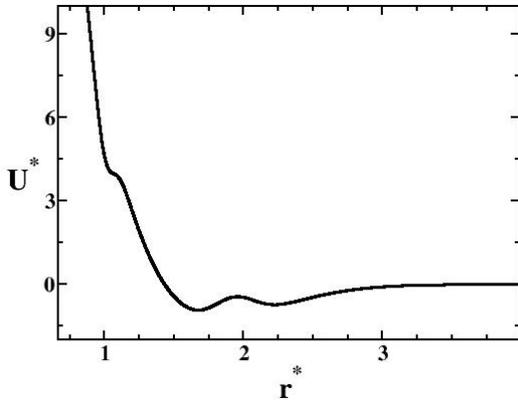


Figura 5: Potencial efetivo contínuo.

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 caixa cúbica com condições de contorno periódicas, interagindo com o potencial intermolecular descrito pela Eq. (1).

Todas as grandezas físicas são expressas em unidades reduzidas e definidas como [10]:

$$T^* = \frac{k_B T}{\gamma} \quad (2a)$$

$$p^* = \frac{p r_0}{\gamma} \quad (2b)$$

$$\rho^* = \rho r_0^3 \quad (2c)$$

Usamos as condições de contorno periódicas padrão juntamente com o algoritmo predictor-corretor, foram usados para integrar as equações de movimento com um passo de tempo  $t = 0,002$  e o raio de corte do potencial é  $r_c^* = 3,5$ . As configurações iniciais foram definidas em estado sólido e líquido, o estado de equilíbrio, para ambos os casos, foi alcançado após  $t_{eq}^* = 1.000$ , que é de fato 400.000 passos desde que  $\Delta t^* = 0,003$ . A partir desse momento as quantidades físicas foram armazenadas em intervalos de  $\Delta t_r^* = 1$  durante  $t_r^* = 1.000$ . 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, em busca de cavitação.

## III Técnicas de Análise dos Resultados

### A Função da Distribuição Radial

A função da distribuição radial é, de fato, uma probabilidade média de encontrar partículas em um determinado sistema.

$$g(\vec{r}) = \frac{\rho}{N} \int g_N(\vec{r}, \vec{r}') d\vec{r}' \quad (3)$$

A função da distribuição radial,  $g(\vec{r})$ , desempenha um papel fundamental na física de líquidos monoatômicos. Usando a Eq. (3), calculamos a  $g(\vec{r})$ ,

mostrado na Fig. 6. Os picos da distribuição radial são os locais onde concentra-se a maioria das partículas. Para grandes valores de  $r^*$  a função distribuição radial tende a uma unidade, ou seja, 100%. Para pequenos valores de  $r^*$  a  $g(r^*)$  tende a zero, consequência da intensa força repulsiva entre as pequenas separações das partículas.

Fisicamente, a medição da distribuição radial ocorre de forma a selecionar uma partícula e fazer uma varredura no seu entorno com um determinado raio, realizando assim, uma contagem das partículas nesta vizinhança. Após o primeiro passo, realiza-se o mesmo processo com um raio maior, aumentando-o a cada varredura até que nenhuma partícula seja encontrada. Este processo se repete para todas as partículas do sistema.

Mas como podemos identificar uma anomalia na água a partir desta técnica? Analisando a Fig. 6, comparando as linhas traço-ponto-traço ( $T^* = 1.10$ ) e contínua ( $T^* = 0.50$ ), percebemos que ora  $T^* = 1.10$  atinge o primeiro pico, ora  $T^* = 0.50$  o atinge – esta situação se repete no segundo pico. O primeiro pico da  $g(r^*)$  com  $r^* \approx 1,03$ , mostra as partículas localizadas na primeira escala do potencial, o ombro. Veja na Fig. 5, que o ombro também se localiza em  $r^* \approx 1,03$ . Já o segundo pico da distribuição radial se localiza em  $r^* \approx 1,5$ , local onde as partículas se acumulam na segunda escala do modelo, parte atrativa. À medida que a temperatura aumenta, Fig. 6, as partículas que estão na parte atrativa do potencial, ganham energia o suficiente para migrar para o ombro. A competição das estruturas formadas entre as duas primeiras escalas do potencial faz com que exista a anomalia na densidade.

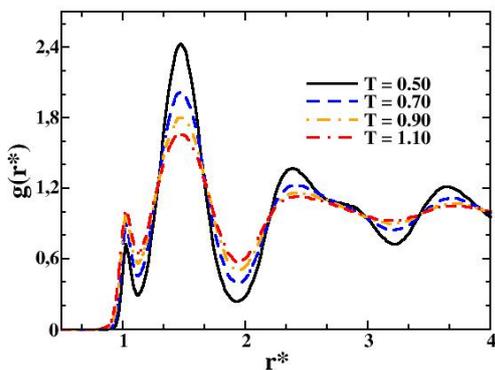


Figura 6: Função da distribuição radial versus raio para várias temperaturas diferentes.

### A.1 Entropia de Excesso

A entropia é uma grandeza termodinâmica que mede o grau de irreversibilidade do sistema, mas também pode ser interpretada fisicamente como o nível de desordem do mesmo. Quanto maior for a absorção de energia térmica da amostra de água, maior será a entropia. Em outras palavras, quanto maior a energia absorvida pela amostra, maior será a sua desordem. A entropia como uma função dos parâmetros

extensivos constitui uma equação fundamental do sistema, contendo todo o conhecimento termodinâmico sobre ele, por exemplo, a temperatura, a pressão, o potencial químico e o calor específico [11].

A entropia de excesso ( $s_{ex}$ ) [12] pode ser definida como a diferença entre a entropia do fluido ( $s$ ) e a entropia do gás ideal ( $s_{ideal}$ ), fixando a temperatura e a densidade, isto é:

$$s_{ex} = s - s_{ideal},$$

que pode ser calculada através da expressão [12]:

$$s_{ex} = -2\pi\rho \int_0^\infty [g(r) \ln g(r) - g(r) + 1] r^2 dr. \quad (4)$$

A Fig. 7, ilustra um diagrama da entropia de excesso versus densidade. As isotérmicas são representadas pelas linhas contínuas, onde as linhas superiores possuem temperaturas maiores e as linhas inferiores possuem temperaturas menores. Para as temperaturas  $T^* \geq 1,30$ , a entropia comporta-se de maneira normal, ou seja, à medida que a densidade diminui, a entropia aumenta em sua magnitude. Em temperaturas  $T^* \leq 1,20$ , a entropia possui um comportamento anômalo.

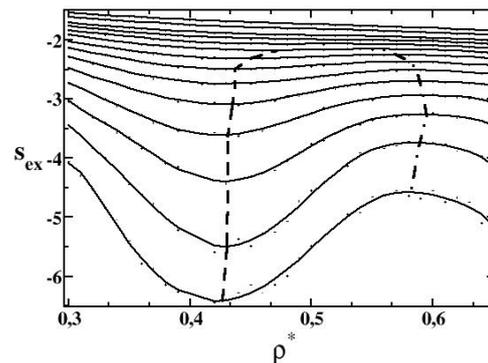


Figura 7: Diagrama de fases entropia de excesso versus densidade.

O comportamento anômalo na entropia de excesso, encontra-se entre as densidades  $0,43 \leq \rho^* \leq 0,57$ . Nesta região, observamos que com a diminuição da densidade o sistema se reorganiza; com a densidade  $\rho^* \leq 0,43$  o sistema volta a se desorganizar. Este último comportamento é o que seria o normal esperado para a entropia, já o comportamento analisado para  $0,43 \leq \rho^* \leq 0,57$  é anômalo, pois a Entropia deveria permanecer aumentando com a diminuição da densidade. A entropia carrega as informações da função da distribuição radial, a qual mostra claramente a competição entre as duas escalas do potencial contínuo efetivo, o que afirma que a anomalia na entropia de excesso está diretamente relacionada com a anomalia da densidade.

## B Parâmetro Sigma

Na técnica de análise do parâmetro sigma ( $\Sigma_{ex}$ ), Errington *et al.* [13] mostraram que a anomalia

na densidade está diretamente relacionada com a condição

$$\Sigma_{ex} = \left( \frac{\partial s_{ex}}{\partial \ln \rho} \right)_T.$$

Baseando-se nos parâmetros da escala de Rosenfeld [14], alguns dos comportamentos anômalos ocorrem em

Entropia de Excesso	→	$\Sigma_{ex} \geq 0$
Difusiva	→	$\Sigma_{ex} \geq 0,42$
Viscosidade	→	$\Sigma_{ex} \geq 0,83$
Densidade	→	$\Sigma_{ex} \geq 1,00$ .

A Fig. 8, ilustra o parâmetro sigma de excesso versus densidade. A linha horizontal ( $\rho^*$ ) demarca o limiar da existência de anomalia na densidade. Observa-se que a isotérmica com temperatura  $T^* = 0,80$  cruza a linha limiar da anomalia da densidade aproximadamente nos pontos  $\rho^* = 0,43$  e  $\rho^* = 0,56$ , que são os mesmos valores encontrados nas isocóricas que delimitam a TMD no diagrama de fase pressão-temperatura, Fig. 9. Com esses dados, podemos afirmar que a competição entre as duas escalas do potencial que faz gerar a anomalia da densidade que influencia o sistema a partir da temperatura ( $T^* = 1,00$ ).

Logo, essa técnica nos permite afirmar que para existir anomalia na densidade é necessário ter uma competição intensa entre as escalas denominadas ombro e parte atrativa. Desta forma, na mesma região que acontece a anomalia, existirá duas estruturas para o fluido. No caso extremo da competição das partículas entre as escalas, acaba por existir uma transição de segunda ordem, que é onde se localiza o ponto crítico Líquido-Líquido [15].

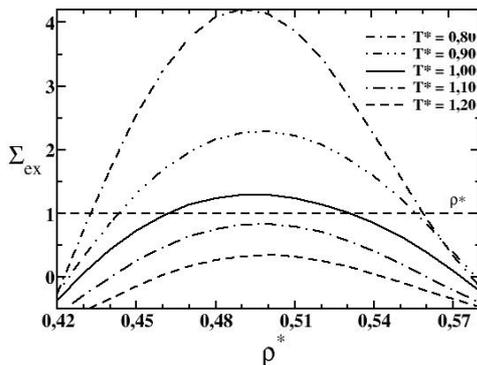


Figura 8: Parâmetro Sigma versus densidade.

### C Diagrama de Fase Pressão-Temperatura

Analisando a Fig. 9, a qual mostra o gráfico de pressão versus temperatura, as linhas pretas demarcadas com “x” correspondem a isocóricas. Os pontos “x” são dados computacionais gerados pelo Método da Dinâmica Molecular. Neste diagrama podemos observar o cruzamento das isocóricas em duas regiões. A primeira região se localiza em baixas temperaturas, com pressões mais elevadas e altas densidades, havendo cruzamento na temperatura de  $T^* = 0,46$

e com pressão  $P^* = 1,89$ , abrangendo as densidades  $0,54 \leq \rho^* \leq 0,60$ . Este ponto é chamado de ponto crítico Líquido-Líquido. Neste ponto existe uma transição de segunda ordem entre o líquido de baixa densidade e o líquido de alta densidade.

A segunda região, esta localizada em elevadas temperaturas, com pressões e densidades baixas. As isocóricas se cruzam na temperatura de  $T^* = 1,98$  e com pressão  $P^* = 0,08$ , abrangendo as densidades  $0,10 \leq \rho^* \leq 0,18$ . Este ponto é chamado de ponto crítico Líquido-Gás. Neste ponto existe uma transição de segunda ordem entre o líquido e o gás.

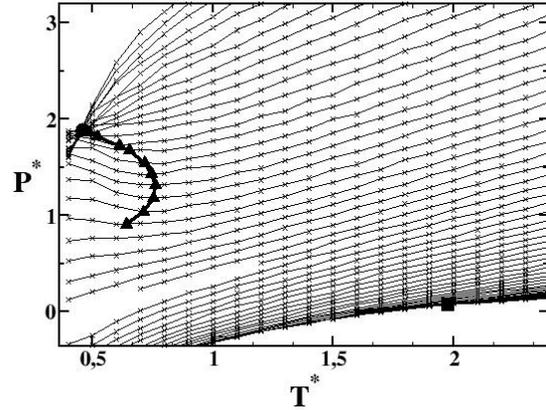


Figura 9: Diagrama de fase pressão-temperatura.

No diagrama de fase pressão-temperatura, as isocóricas entre as densidades  $0,46 \leq \rho^* \leq 0,56$  e entre as temperaturas  $0,60 \leq T^* \leq 0,80$  possuem um mínimo. Estes mínimos estão representados pelos triângulos. A linha cheia densa é o resultado da conexão dos pontos mínimos encontrados em cada isocórica, conhecida por Temperaturas Máximas na Densidade (TMD). Perceba que a linha da TMD tende a finalizar no ponto crítico Líquido-Líquido. É exatamente nesta linha, TMD, que acontece a anomalia da densidade.

## IV Conclusão

Neste trabalho foi estudado um modelo que possui um potencial contínuo com duas escalas de distância de interação, sendo a mais próxima denominada ombro e a mais distante, parte atrativa. As escalas representam de forma mais clara, as interações entre as moléculas vizinhas que podem estar conectadas por ligações de hidrogênio. Também chegamos a conclusão de que a anomalia da densidade é uma consequência da anomalia da entropia. Desta forma, a anomalia da densidade da água irá depender dos parâmetros energéticos e das distâncias que controlam tal interação.

No modelo estudado neste trabalho foi possível perceber a validade das técnicas de análise dos dados obtidos pela Dinâmica Molecular, pois em todos os casos: função distribuição radial, entropia de excesso, parâmetro sigma e diagrama de fase pressão-

temperatura, se evidencia o comportamento anômalo na densidade da água.

## Referências

- [1] M. Chaplin. Seventy-two anomalies of water. <http://www.lsbu.ac.uk/water/anmlies.html>, May. 2015.
- [2] 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.
- [3] D. Frenkel, B. Smit. *Understanding Molecular Simulation: From algorithms to Applications, 2nd*, California: Academic Press (2002).
- [4] Philippe H. Hünenberger. *Adv. Polym. Sci.* 173:105, 2005.
- [5] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, J. R. Haak. *J. Chem. Phys.* 81:3684, 1984.
- [6] S. Nose. *Mol. Phys.* 52:255, 1984.
- [7] W. G. Hoover. *Phys. Rev. A* 31:1695, 1985.
- [8] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*, Oxford: Clarendon Press, 1991.
- [9] T. Head-Gordon and F. H. Stillinger. *J. Chem. Phys.*, 98:3313, 1993.
- [10] 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).
- [11] Sílvio R. A. Salinas *Introdução à Física Estatística*, Editora da Universidade de São Paulo 1999.
- [12] Alan B. de Oliveira, Evy Salcedo, Charusita Chakravarty, and Marcia C. Barbosa. *J. Chem. Phys.*, 132:234509, 2010.
- [13] J. R. Errington, T. M. Truskett, and J. Mittal. *J. Chem. Phys.*, 125: 244502, 2006.
- [14] Y. Rosenfeld. *J. Phys.: Condens. Matter*, 11:5415, 1999.
- [15] M. J. de Oliveira. *Termodinâmica*. Editora Livraria da Física, São Paulo, 2005.
- [16] J.N.B. de Moraes and W. Figueiredo. *Phys. Status Solid A*, 187:57, 2001.
- [17] M. Girardi, V. B. Henriques, and W. Figueiredo. *Chem. Phys.*, 328:139, 2006.