

Dinâmica coletiva do líquido precursor de vidro $2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{KNO}_3$

Mauro C. C. Ribeiro (PQ)

mccribei@iq.usp.br

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, C.P. 26077, CEP 05513-970, São Paulo, SP.

Palavras Chave: dinâmica molecular, vidro, sal fundido, modos acústicos

Introdução

Simulação computacional de líquidos pelo método de dinâmica molecular (MD) revela modos coletivos, i.e., modos acústicos, em uma faixa de vetor de onda e frequência (k, w) elevada.¹ Neste trabalho, modos acústicos longitudinais (LA) e transversos (TA) do líquido precursor de vidro $2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{KNO}_3$ (CKN) foram estudados em função da temperatura em torno da transição vítreia do material simulado.

Resultados e Discussão

O líquido CKN foi simulado com um modelo polarizável, cuja temperatura de transição vítreia $T_g \approx 400$ K foi previamente estimada² pela dependência da densidade com a temperatura, $r(T)$. O sistema contém 901 íons (166 Ca^{2+} , 249 K^+ e 581 NO_3^-) e o mesmo protocolo de simulação da Ref. 2 foi utilizado neste trabalho. Espectros de modos LA e TA foram obtidos pela transformada de Fourier de funções de correlação de flutuações de corrente de massa calculadas para diferentes k .¹

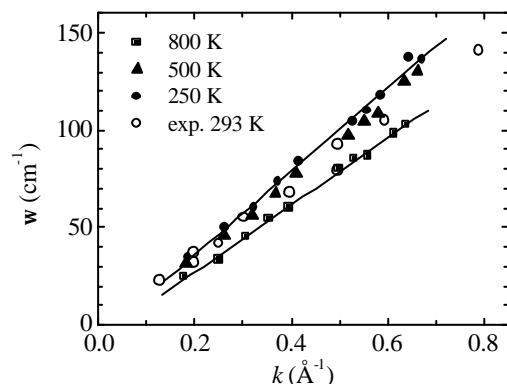


Figura 1. Energias de excitação de modos LA de CKN na faixa de THz calculadas por simulação MD (símbolos pretos) e experimentais³ (círculos brancos). As linhas contínuas ilustram, para 800 e 250 K, a dependência linear de $w(k)$, a partir da qual a velocidade do som é obtida.

A Figura 1 mostra que as energias de excitação de modos LA calculadas pelas simulações MD concordam com valores experimentais obtidos por espectroscopia de espalhamento de raios-X³

A Figura 2 mostra velocidade do som, $v_A(T)$ e $v_{TA}(T)$, obtida pela inclinação dos gráficos $w(k)$. A T_g dada pela propriedade termodinâmica $r(T)$ não coincide com a T_g indicada pela mudança de inclinação da curva $v_{LA}(T)$. Portanto, os modos LA estão refletindo o congelamento da relaxação estrutural em frequências elevadas em temperatura acima da T_g calorimétrica. Por outro lado, a mudança da inclinação da curva $v_A(T)$ ocorre na mesma T_g . Esta diferença entre o comportamento de modos LA e TA é atribuída a modos locais, tais como movimentos rotacionais de libração dos ânions, que permitem relaxação dos modos TA.

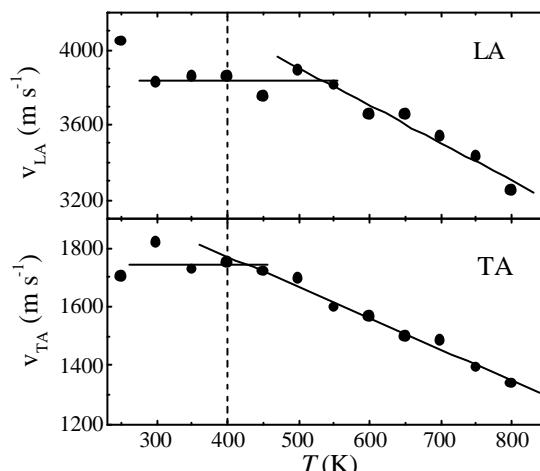


Figura 2. Velocidade do som de modos LA e TA de CKN na faixa de THz calculado por simulação MD. A linha tracejada indica $T_g \approx 400$ K de acordo com a dependência com a temperatura da densidade $r(T)$.²

Conclusões

A temperatura em que v_A atinge o valor do estado sólido amorfico, $T \approx 500$ K, i.e. acima da T_g , é a mesma em que ocorre desacoplamento entre relaxação estrutural e processos de difusão em CKN.²

Agradecimentos

O autor agradece FAPESP e CNPq.

¹ Boon, J. P.; Yip, S. *Molecular Hydrodynamics* 1979, Dover, NY.

² Ribeiro, M. C. C. *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 9520.

