

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, ω) 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 vítrea do material simulado.

Resultados e Discussão

O líquido CKN foi simulado com um modelo polarizável, cuja temperatura de transição vítrea $T_g \approx 400$ 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

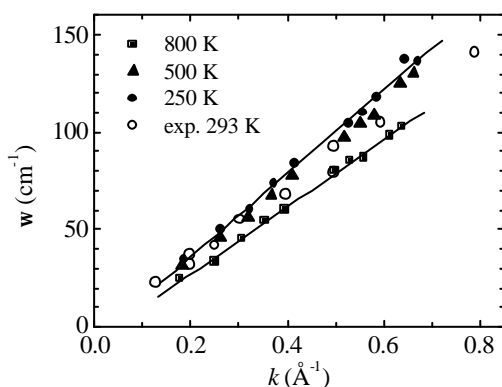


Figura 1. Energias de excitação de modos LA de CKN na faixa de THz calculadas por simulação MD (símbolos pretos) e experimentais³ (círculos brancos). As linhas contínuas ilustram, para 800 e 250 K, a dependência linear de $w(k)$, a partir da qual a velocidade do som é obtida.

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-X.³

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.

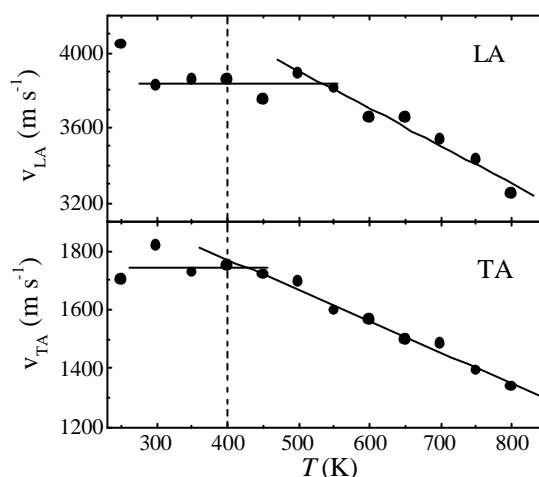


Figura 2. Velocidade do som de modos LA e TA de CKN na faixa de THz calculado por simulação MD. A linha tracejada indica $T_g \approx 400$ K de acordo com a dependência com a temperatura da densidade $r(T)$.²

Conclusões

A temperatura em que v_A atinge o valor do estado sólido amorfo, $T \approx 500$ 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.

³ Matic, A. *et al. Europhys. Lett.* **2001**, 54, 77.