

Modelo elástico para o líquido precursor de vidro LiCl.6H₂O

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, transição vítrea, modos acústicos*

Introdução

A transição vítrea da solução aquosa concentrada LiCl.6H₂O foi investigada pelo método de dinâmica molecular (MD). A velocidade do som de modos acústicos transversos (v_{TA}) de frequência elevada foi obtida em função da temperatura ao longo da transição vítrea $T_g \sim 140$ K. A partir da dependência com a temperatura de v_{TA} , as simulações MD corroboraram o modelo elástico de Dyre [1] para relaxação de líquidos super-resfriados.

Resultados e Discussão

O sistema contém 750 H₂O, 125 Li⁺ e 125 Cl⁻. Mantendo a pressão em 1 bar, um total de 20 temperaturas diferentes foi simulado a partir de 300 K até 50 K. Em cada estado (P, V, T), as simulações MD duraram 1,0 ns. Espectros de modos TA foram obtidos pela transformada de Fourier de funções de correlação de flutuações de corrente de massa calculadas para diferentes vetores de onda k .²

A Figura 1 mostra a dependência com a temperatura da relaxação, dada pelo coeficiente de difusão D e pelo tempo de relaxação estrutural t obtido pela função de espalhamento intermediária $F(k, t)$. A linha tracejada revela a dependência $t \propto (T - T_0)^{-m}$ com os mesmos parâmetros ($T_0 = 207$ K, $m = 2,08$) obtidos da viscosidade experimental $\eta(T)$ de uma solução 15 mol% de LiCl.³

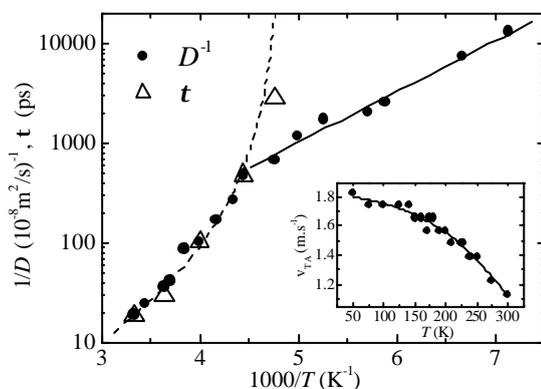


Figura 1. Gráfico de Arrhenius da dinâmica de relaxação de LiCl.6H₂O calculada pelas simulações MD. No detalhe, a dependência com a temperatura da velocidade do som dos modos TA.

Em $T_x \sim 1,1 \cdot T_0$, ocorre o desacoplamento entre D e t , e $D(T)$ muda de um comportamento não-Arrhenius (líquido frágil) para um comportamento Arrhenius (líquido forte).⁴ Esta foi interpretada com base no modelo elástico da Ref. [1], pelo qual $D^{-1}(T) \propto \exp(dV G_{\Psi}/T)$, onde G_{Ψ} é a constante elástica (*shear modulus*) em frequência elevada e dV é um volume característico. O detalhe da Fig. 1 mostra a dependência com a temperatura de v_{TA} , cujo quadrado resulta em G_{Ψ} . O modelo elástico é avaliado pelo gráfico $\log(D^{-1})$ vs. $dV G_{\Psi}/T$, o qual é linear em toda a faixa $300 \text{ K} < T < T_g$ (Fig. 2)

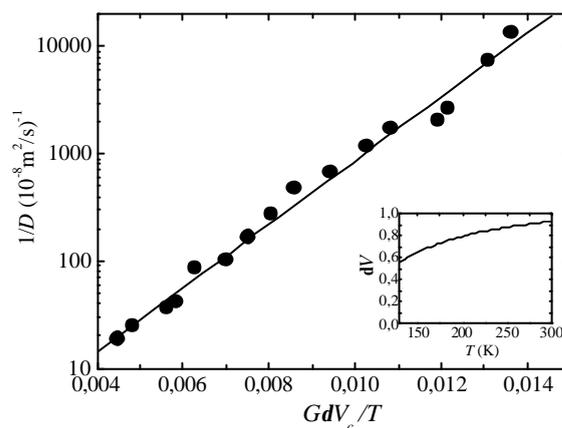


Figura 2. Teste do modelo elástico para a dinâmica de relaxação de LiCl.6H₂O entre $300 < T < 140$ K. No detalhe, a dependência $dV(T)$ (escala arbitrária).

Conclusões

O modelo elástico oferece uma explicação para o desvio da relação de Stokes-Einstein,¹ uma vez que distintos dV aplicam para D ou t , bem como para a mudança de comportamento de $D(T)$ de um líquido frágil em T alta para um líquido forte em T baixa.

Agradecimentos

O autor agradece FAPESP e CNPq.

¹ Dyre, J. C. *Rev. Mod. Phys.* **2006**, 78, 953.

² Ribeiro, M. C. C. *Phys. Rev. B* **2007**, 75, 144202.

³ Taborek, P. *et al. Phys. Rev. B* **1986**, 34, 1835.

