

Guilherme K. Gonzatti (1), Paulo A. Netz* (1), Márcia C. Barbosa (2)
(1) Instituto de Química e (2) Instituto de Física
Universidade Federal do Rio Grande do Sul
*netz@iq.ufrgs.br

INTRODUÇÃO

A água se comporta de forma anômala no que diz respeito a muitas de suas propriedades. Há inúmeros estudos sobre a natureza destas anomalias, não apenas como em tributo à importância da água na vida, como também em reconhecimento do desafio em descrever a física complexa envolvida em um modelo simples e eficiente. [1]

A compreensão sobre a origem deste tipo de comportamento tornou-se ainda mais difícil com a descoberta de que outros fluidos podem apresentar anomalias similares às da água. [2]

O presente trabalho tem como objetivo avaliar quais propriedades são necessárias em um potencial intermolecular para que um fluido apresente comportamento anômalo.

MODELO

A abordagem empregada em estudos deste tipo consiste em buscar modelos que, embora extremamente simples, possam reproduzir propriedades anômalas complexas.

O uso de sistemas que apresentam potenciais intermoleculares aos pares do tipo *soft-core* em simulações computacionais tornou-se uma ferramenta de grande valia nestes estudos. Dentre eles, o potencial do tipo Lennard-Jones adicionado de uma Gaussiana é um dos mais empregados. [3]

$$U^*(r) = 4 \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + a \exp \left[-\frac{1}{c^2} \left(\frac{r - r_0}{\sigma} \right)^2 \right]$$

Modelos constituídos de esferas sujeitos à este potencial isotropicamente apresentam comportamento anômalo [4]. Neste trabalho, modificou-se este modelo, visando avaliar efeitos anisotrópicos. Isto foi feito unindo as esferas, formando dímeros, cuja distância intramolecular, λ , é mantida fixa. A Figura 1 mostra o potencial e representa o modelo.

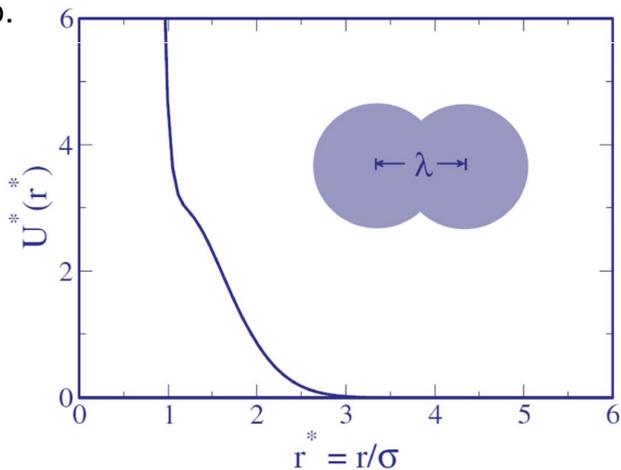


Figura 1. Potencial intermolecular para os parâmetros $a=5,0$; $r_0=0,7$ e $c=1,0$.

MÉTODOS

- Dinâmica Molecular, *ensemble* NVT
 - Termostato de Berendsen [5]
- 500 Partículas (250 Dímeros);
- Caixa cúbica, condições de contorno periódicas;
- Potencial Lennard-Jones Gaussiana sobre esferas de outros dímeros, raio de corte $5,5 \sigma$;
- Valores de λ : $0,02 \sigma$ e $0,70 \sigma$;
 - Algoritmo SHAKE [6].

RESULTADOS

- O limite entre a região sólida e fluida foi determinado pela mudança do comportamento no deslocamento médio quadrático e pela função de distribuição radial;
- A região de anomalia dinâmica é traçada localizando os mínimos de difusividade em função da densidade ao longo de isotermas;
- A temperatura de máxima densidade caracteriza a região de anomalias termodinâmicas. Esta é mapeada localizando mínimos da densidade em função da temperatura ao longo de isócoras;
- O efeito da anisotropia foi averiguado pelo tempo de correlação orientacional, τ . A região onde τ diminuindo com aumento da densidade ao longo de isotermas (ilustrado na Figura 2 (a)) caracteriza esta região;
- Avaliou-se também se o movimento rotacional e translacional estariam acoplados pela relação de τ com o coeficiente de autodifusão translacional, D , como mostrado na Figura 2 (a);
- Com os dados obtidos foi elaborado o diagrama de fases para cada valor de λ (A Figura 2 (b) mostra um deles).

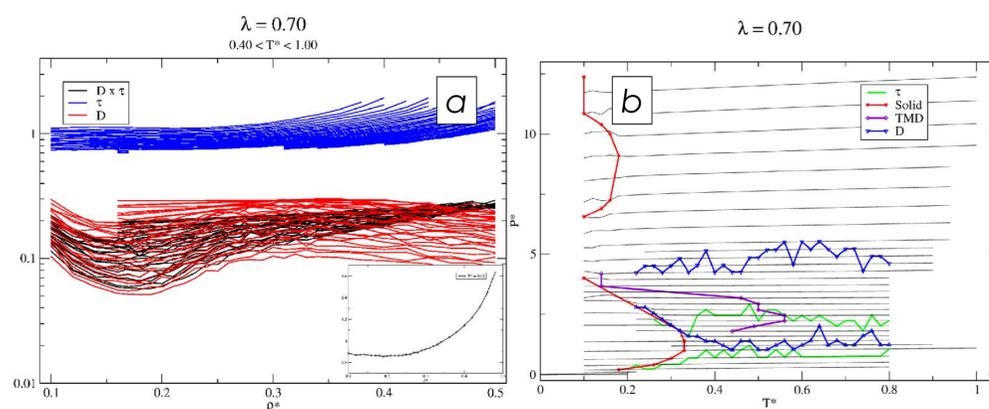


Figura 2. (a) Tempo de correlação orientacional, τ , coeficiente de difusão, D , e produto destes, $D \times \tau$, ao longo de isotermas. O inset mostra o comportamento não monotônico de τ (b) Diagrama de fases obtido para $\lambda = 0,70$.

CONCLUSÃO

Dímeros sujeitos ao potencial *soft-core* apresentam anomalias dinâmicas e termodinâmicas mais pronunciadas que o modelo monomérico. Foi encontrada uma anomalia rotacional neste sistema. Assim, a anisotropia leva à um sistema com diagrama de fases muito mais rico.

Além disso, a análise do coeficiente de autodifusão com tempo de correlação orientacional indicam que o movimento rotacional e translacional apresentam certo grau de acoplamento para altas densidades.

Agradecimento



Referências

- [1] – Molinero, V.; Moore, E. B. Water modeled as an intermediate element between carbon and silicon. *J. Phys. Chem. B* **113**, 4008 (2009).
- [2] – Y.Katayama et al., *Nature* **403**, 170 (2000), C. A. Angell et al. *PCCP* **2**, 1559 (2000), M. S. Shell et al. *Phys. Rev. E* **66**, 011202 (2002), P. T. Cummings and G. Stell, *Mol. Phys.* **43**, 1267 (1981), M. Togaya, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2474 (1997) P. G. Debenedetti, *Metastable Liquids*, (Princeton University Press, Princeton, NJ, 1996); O. Mishima and H. E. Stanley, *Nature* **396**, 329 (1998); <http://www.lsbu.ac.uk/water/>
- [3] – C. H. Cho, S. Singh and G. W. Robinson. *Faraday Disc. Chem. Soc.* **103**, 19 (1996); P. A. Netz, J. Raymundi, A. S. Camera and M. C. Barbosa *Physica A* **342**, 48 (2004);
- [4] – A. B. Oliveira, P. A. Netz, T. Colla and M. C. Barbosa *J. Chem. Phys.* **124**, 084505 (2006), A. B. Oliveira, P. A. Netz, T. Colla and M. C. Barbosa *J. Chem. Phys.* **125**, 124503 (2006)
- [5] – H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, A. DiNola e J. R. Haak. *J. Chem. Phys.* **81**, 3684(1984).
- [6] – J. P. Ryckaert, G. Ciccotti, H. J. C. Berendsen *J. Comp. Phys* **23**, 327 (1977)