

Fase Sólida em Modelo de Duas Escalas

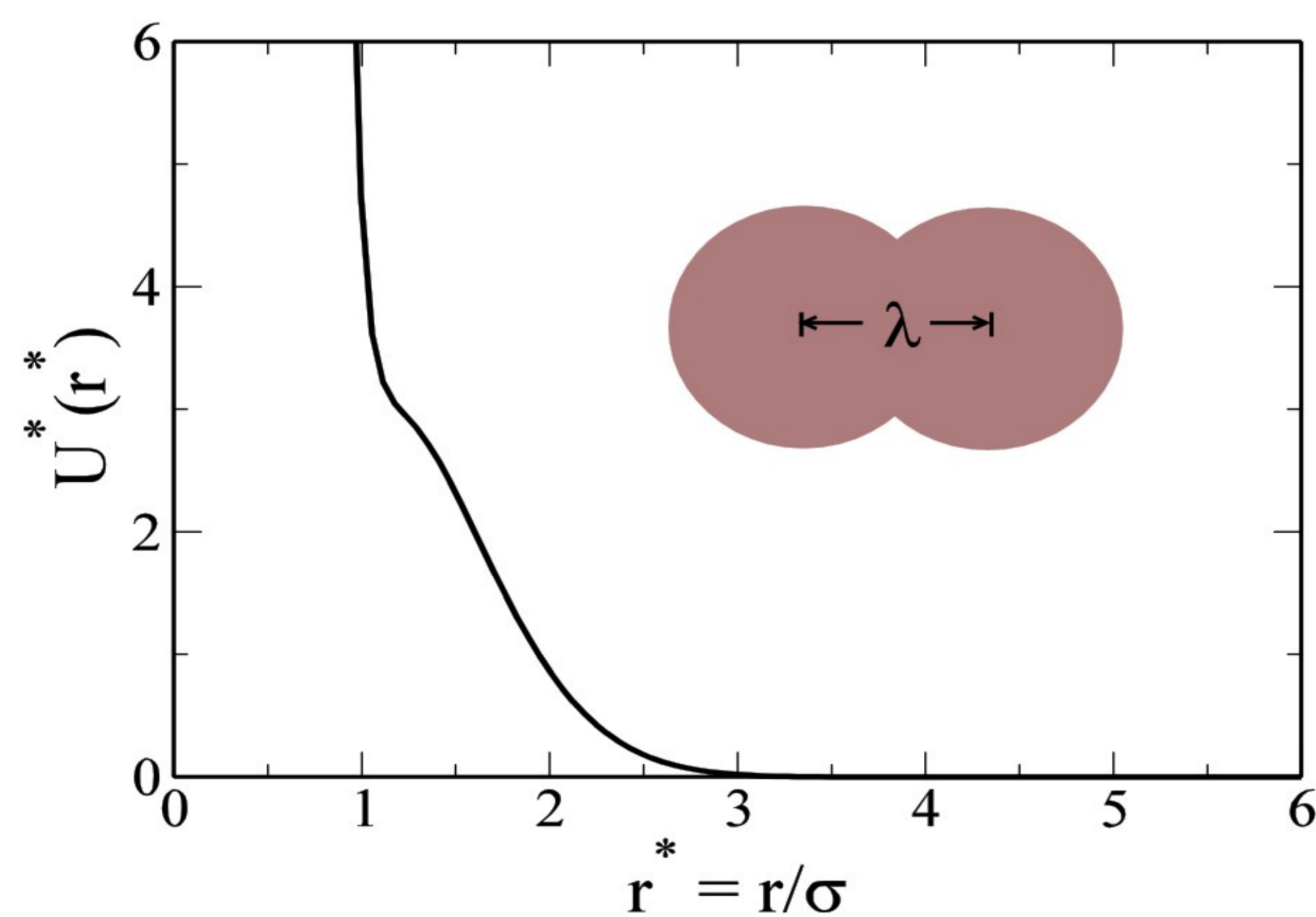
Introdução

Na natureza existem líquidos que apresentam certas propriedades dinâmicas e termodinâmicas diferentes do que se esperaria. A água a uma temperatura fixa, por exemplo, expande sob resfriamento, difunde mais sob maior pressão e se torna menos ordenada quanto mais densa.

A fim de estudar essas anomalias, podem-se utilizar modelos de água que, apesar de sua simplicidade, são capazes de reproduzir comportamentos bastante complexos observados.

Em um primeiro momento, estudou-se o modelo de monômeros esfericamente simétricos interagindo umas com as outras através de um potencial isotrópico. Após, introduziu-se anisotropia ao sistema anterior, e agora em vez de partículas esfericamente simétricas temos dímeros, pares de partículas ligadas como se por uma haste rígida. Cada partícula interage com as partículas dos outros dímeros apenas, através do mesmo potencial do caso dos monômeros. Este último é o modelo aqui apresentado.

Método

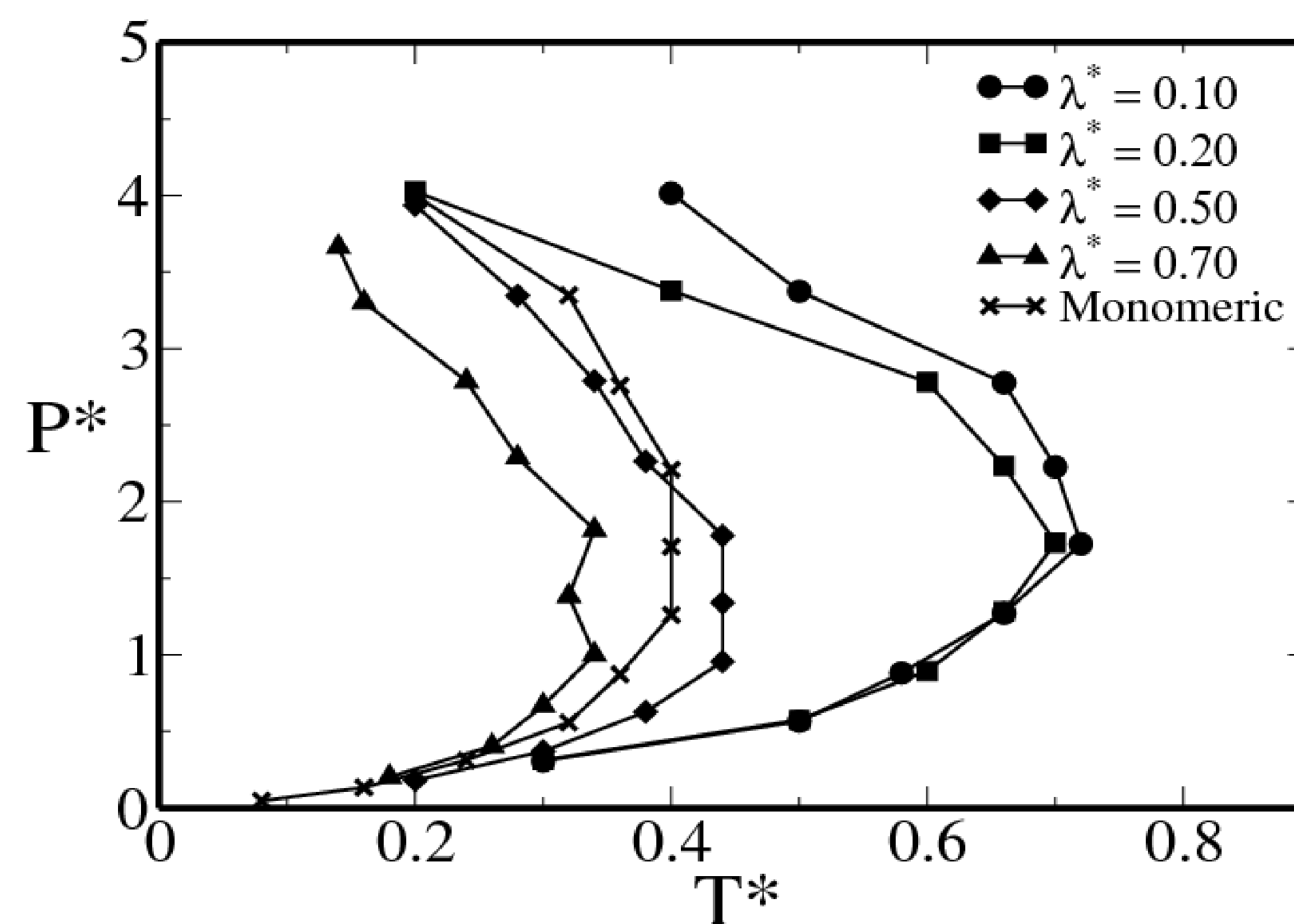


$$U^*(r) = 4 \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + a \exp \left[-\frac{1}{c^2} \left(\frac{r - r_0}{\sigma} \right)^2 \right]$$

$$A=5.0 \quad r_0/\sigma=0.7 \quad c=1.0$$

Foram feitas simulações de dinâmica molecular com 500 partículas (250 dímeros). Acima está representado o potencial de interação e os valores de parâmetros utilizados. Os valores de λ^* estudados foram 0.10, 0.20, 0.50 e 0.70.

Resultados obtidos

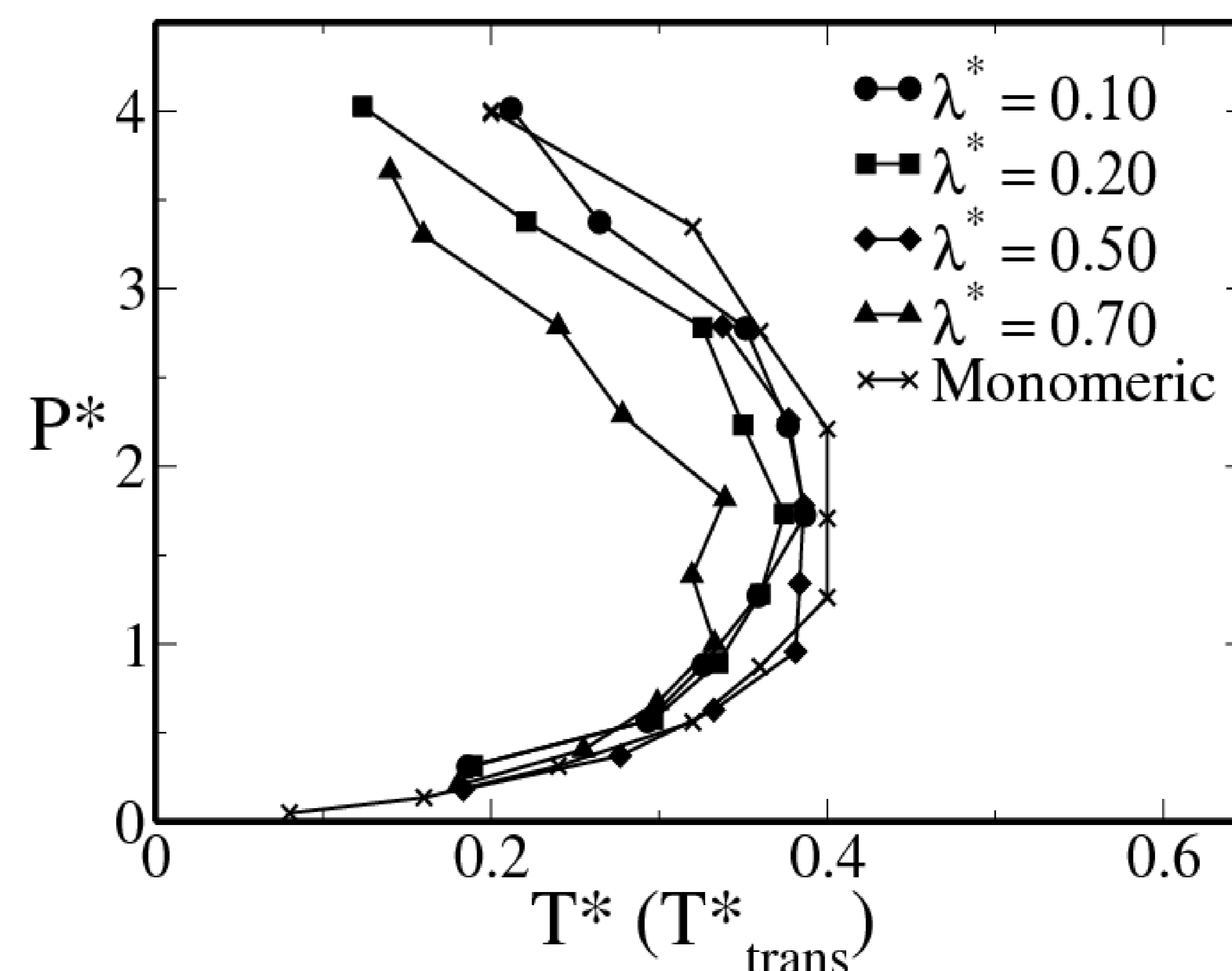
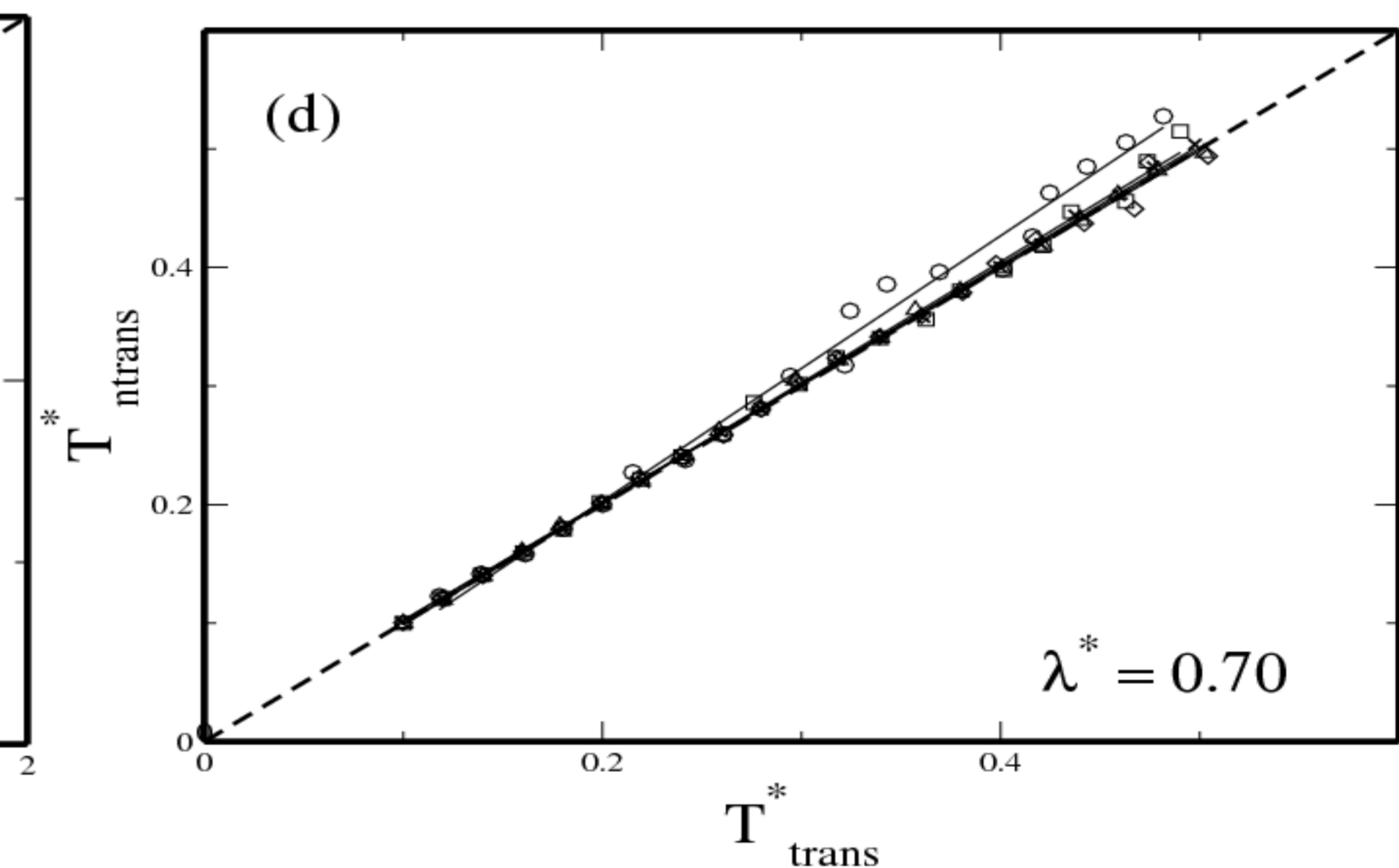
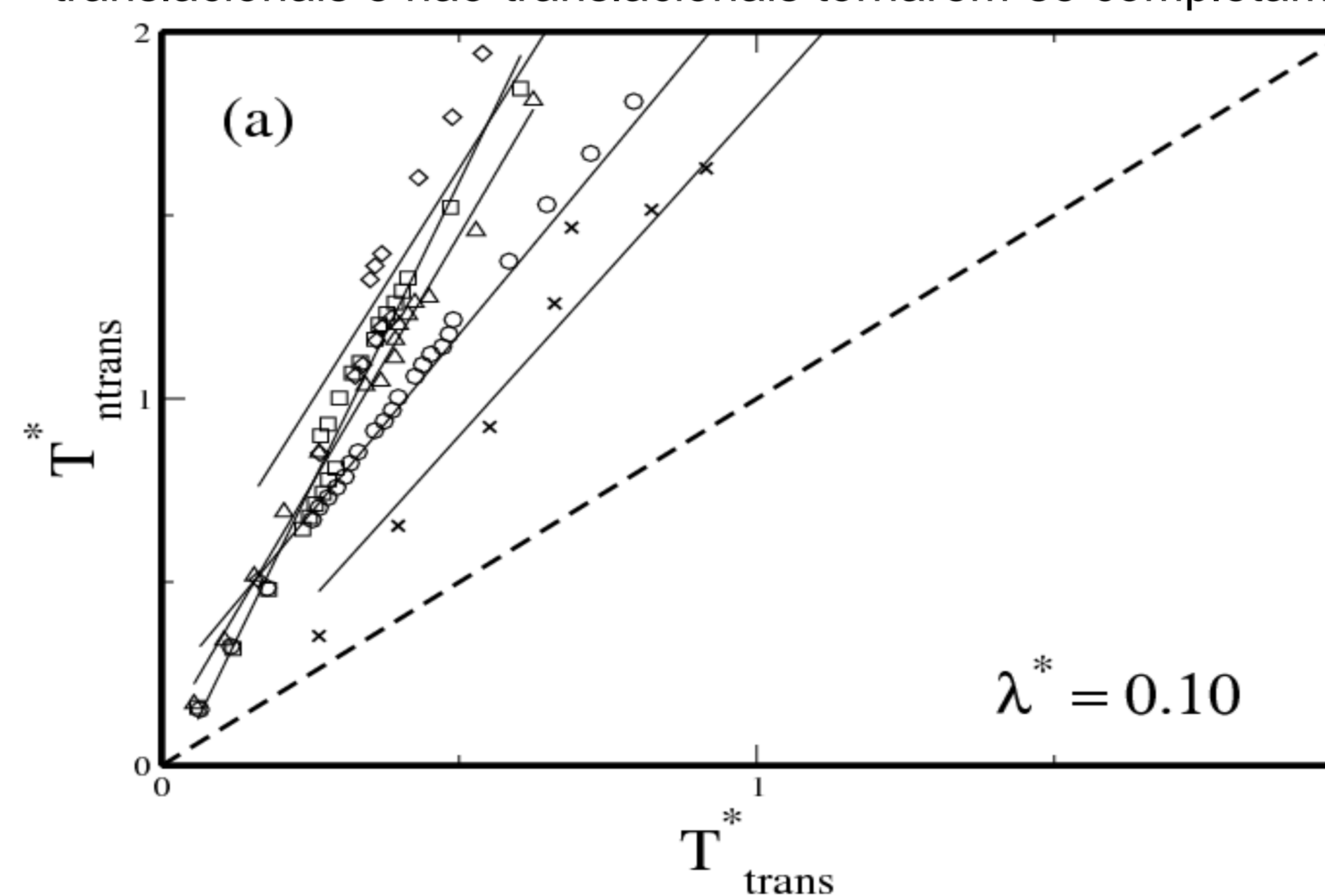


O resultado para o diagrama de fases, conforme a figura, mostra que o aumento da separação entre as partículas de cada par leva a linha de separação sólido-líquido a se aproximar do caso monomérico.

Analisando funções de autocorrelação de velocidades e de orientação e o deslocamento quadrático médio para os diferentes λ^* , observa-se que os sistemas com maior anisotropia difundem mais e tem rotação mais lenta do que sistemas em que λ^* é menor.

A partir desta observação, levantou-se a hipótese de que o encolhimento da região de fase sólida ao aproximar o caso dimérico do monomérico se deve ao desacoplamento entre os movimentos translacional e não-translacional.

Definindo uma temperatura translacional e outra não-translacional, foi analisada a relação entre estas duas para os diferentes λ^* . Olhando para os gráficos seguintes, constata-se que para λ^* pequeno o sistema pode facilmente ter bastante movimento rotacional com pouca translacional. Essa diferença diminui a medida que λ^* aumenta, até os movimentos translacionais e não-translacionais tornarem-se completamente acoplados para $\lambda^*=0.70$ (d), para qualquer densidade.



A figura ao lado mostra a fronteira de fases entre sólido e líquido com uma mudança de escala de temperatura para a temperatura translacional.

Observa-se que as linhas para λ^* igual a 0.10, 0.20 e 0.30 quase colapsam na linha do caso monomérico. Isso indica que a temperatura realmente importante é a translacional.

Assim, a conclusão a que se chega é que o comportamento não-monotônico da região de fase sólida se deve ao desacoplamento entre movimentos translacionais e não-translacionais. Sistemas em que a separação λ^* é muito pequena, por exemplo, podem ter alta energia não-translacional e, apesar de possivelmente terem uma temperatura formal alta, encontram-se na fase sólida, devido a baixa energia translacional.