

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP
Instituto de Física Gleb Wataghin - IFGW

Dissertação de Mestrado

*Estudo das Propriedades Dinâmicas e Estruturais do
Gálio Líquido Super-Resfriado através de Simulações
Atomísticas*

Oscar Samuel Cajahuaringa Macollunco

Orientador: Prof. Dr. Alex Antonelli

Co-Orientador: Prof. Dr. Maurice de Koning

Dissertação de mestrado apresentada ao
Instituto de Física Gleb Wataghin da
Universidade Estadual de Campinas para
obtenção do título de Mestre em Física.

Este exemplar corresponde à versão final da dissertação defendida pelo aluno Oscar Samuel Cajahuaringa Macollunco e aprovada pela comissão julgadora (26/07/2011).


Prof. Dr. Alex Antonelli

Campinas, 2011

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR
VALKÍRIA SUCCI VICENTE – CRB8/5398 - BIBLIOTECA DO IFGW
UNICAMP**

C124e	<p>Cajahuaringa Macollunco, Oscar Samuel, 1985- Estudo das propriedades dinâmica e estruturais do gálio líquido super-resfriado através de simulações atomísticas / Oscar Samuel Cajahuaringa Macollunco. – Campinas, SP : [s.n.], 2011.</p> <p style="text-align: center;">Orientadores: Alex Antonelli, Maurice de Koning. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”.</p> <p style="text-align: center;">1. Dinâmica molecular. 2. Líquidos super-resfriados. 3. Transição de fase líquido-líquido. 4. Dinâmica espacialmente heterogênea. I. Antonelli, Alex, 1954- II. Koning, Maurice de, 1969- III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física “Gleb Wataghin”. IV. Título.</p>
-------	---

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Study of dynamics and structural properties of supercooled liquid gallium through atomistic simulations

Palavras-chave em inglês:

Molecular dynamics

Supercooled liquids

Liquid-liquid phase transition

Spatially heterogeneous dynamics

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Titulação: Mestre em Física

Banca Examinadora:

Alex Antonelli [Orientador]

Caetano Rodrigues Miranda

Silvio Antonio Sachetto Vitiello

Data da Defesa: 26-07-2011

Programa de Pós-Graduação em: Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE **OSCAR SAMUEL CAJAHUARINGA MACOLLUNCO 088976** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 26 / 07 / 2011.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Alex Antonelli - Orientador do Candidato
DFMC/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Caetano Rodrigues Miranda – CCNH/UFABC

Prof. Dr. Silvio Antonio Sachetto Vitiello – DFMC/IFGW/UNICAMP

Agradecimentos

Primeiramente a Deus.

A meus pais pelo apoio incondicional desde sempre.

Ao meu orientador o professor Alex pela dedicação constante, discussões, ajuda na redação da dissertação e sua grande paciência durante a realização deste trabalho, ter me aceitado no grupo apesar de minha falta de experiência mesmo um mínimo na area.

Ao professor Maurice meu co-orientador pela ajuda e sua disponibilidade durante todo este trabalho.

Ao Mateus pela ajuda e recomendações na minha etapa de aprendizagem do código computacional LAMMPS a partir da estaca zero.

A minha Yesica minha amiga, enamorada, noiva, esposa todo por fazer-me muito feliz e compartilhar toda sua alegria comigo.

Ao professor Armando por ter me motivado a fazer o mestrado.

A meu padrinho Rogerio pela sua ajuda no momento que eu mais precisava.

Ao meu amigo Eduarte pela amizade e discussões durante as disciplinas no mestrado o único que falava espanhol de minha turma, para mim não foi facil me comunicar em português no inicio e ainda é meu pesar.

Ao CNPq pela bolsa durante estes dois anos.

Resumo

A física dos líquidos super-resfriados é um dos problemas para o qual ainda não existe uma única teoria que tenha capturado com sucesso todas as características destes materiais, principalmente a origem da dinâmica complexa, e também a possível ocorrência de transições líquido-líquido nesse regime. Nosso trabalho está focado nas propriedades dinâmicas do gálio, que é evidenciada pelas funções de correlação temporais antes e depois da transição de fase líquido-líquido. Primeiro, foram feitas simulações atomísticas no gálio através de dinâmica molecular usando o modified embedded atom model (MEAM) e condições periódicas de contorno em uma super-célula contendo 1152 átomos, com o propósito de mostrar a transição de fase líquido-líquido obtida em recentes pesquisas teóricas. Para estudar a dinâmica do sistema como um todo, calculamos o deslocamento quadrático médio, que revela o platô em tempos intermediários, o qual se torna mais notório após a transição líquido-líquido. Esse comportamento pode ser originado por uma dinâmica espacialmente homogênea ou uma dinâmica espacialmente heterogênea. Para saber qual das duas hipóteses é mais relevante foi medido o parâmetro não-gaussiano de ordem 2, porque este nos fornece informação do grau de heterogeneidade dinâmica do sistema, e que mostrou que nosso sistema possui uma dinâmica heterogênea. Posteriormente, foi calculada a auto-função intermediária de espalhamento usando o método da transformada rápida de Fourier que é mais eficiente para tempos de correlação longos. Esta função fornece a correlação na densidade de partículas no espaço recíproco, que mostra também um platô em tempos intermediários. Com o fim de analisar como relaxa cada partícula, baseados na ideia da dinâmica espacialmente heterogênea, foi possível separar as partículas pela sua dinâmica em dois grupos, um grupo que possui a dinâmica mais difusiva e outro que possui a dinâmica menos difusiva. Finalmente, foram caracterizados estruturalmente esses dois grupos e, comparando-os com as funções estruturais do sistema todo, concluímos que as duas fases presentes no líquido depois da transição, o líquido de alta densidade possui uma dinâmica mais difusiva e o líquido de baixa densidade possui uma dinâmica menos difusiva. Foi possível com estes resultados identificar espacialmente as duas fases líquidas e observar claramente os seus próprios domínios e que estes não estão misturados.

Abstract

The physics of supercooled liquids still lacks a single theory which can successfully capture all features of these materials, mainly the cause for their complex dynamics and the possibility of liquid-liquid phase transitions in this regime. Our work is focused on the dynamics of liquid gallium, which was investigated through the correlation functions before and after the liquid-liquid phase transition. First, atomistic simulations were performed using the modified embedded atom model (MEAM) and periodical boundary conditions in a 1152-atom supercell, in order to obtain the liquid-liquid phase transition observed in recent previous simulations. To study the dynamics of the whole system, we calculate the mean square displacement, which shows the plateau for intermediate times that becomes much more noticeable after the liquid-liquid transition. This behavior can be caused by either a spatially homogeneous dynamics or a spatially heterogeneous dynamics. In order to find out which hypothesis is more relevant for our case, the second order non-Gaussian parameter was determined, since it provides the degree of heterogeneity of the dynamics of the system, showing that system exhibits a heterogeneous dynamics. Later, the self-intermediate scattering function was calculated using the fast Fourier transform method, which is more efficient for long correlation times. This function gives the density particle correlation in reciprocal space, showing a plateau in intermediate times as well. In order to analyze how each particle relaxes, based on the idea of a spatially heterogeneous dynamics, it was possible to gather the particles according to their mobility in two groups, one which has a more diffuse dynamics and another which has a less diffuse dynamics. Finally, these two groups were structurally characterized and by comparing them with the structural functions of the whole system, it was possible to determine that the liquid of higher density has a more diffusive dynamics, whereas the lower density liquid has less diffusive dynamics. From these results we were able to spatially identify the two liquid phases, which clearly display their own domains that do not mix with each other.

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Líquidos Super-Resfriados	2
1.2	Breve resumo de algumas das teorias dos líquidos super-resfriados	4
1.2.1	Teoria de Acoplamentos de Modos (MCT)	4
1.2.2	Regiões Cooperativamente Reorganizadas (CRR)	5
1.2.3	Teoria do volume livre	6
1.3	Transição de Fase Líquido-Líquido (LLPT)	7
1.3.1	Conjectura dos limites de estabilidade	9
1.3.2	Cenário Livre de Singularidades	9
1.3.3	Segundo ponto crítico	10
1.4	Uma visão teórica de LLPT	10
1.4.1	Previsão do modelo de dois estados	11
1.5	Evidências de fenômenos de LLPT observados	12
1.5.1	Carbono	12
1.5.2	Fósforo	13
1.5.3	Água	14
1.5.4	LLPT em Oxído de Ítrio-Oxído de Alumínio fundidos	14
1.6	Transição Líquido-Líquido em gálio	16
1.7	Objetivo da Dissertação	17
2	Aspectos Dinâmicos em Líquidos Super-resfriados	18
2.1	Função de Correlação	19
2.1.1	Função de auto-correlação das velocidades	20

2.2	Correlação no Espaço e Tempo	20
2.2.1	Funções de van Hove	21
2.2.2	Sistemas Ideais	23
2.3	Aproximações gaussianas e correções não-gaussianas	24
2.4	Líquidos Super-Resfriados	25
2.5	Dinâmica Heterogênea	30
2.6	Propriedades Dinâmicas dos Líquidos Super-Resfriados	32
2.7	Métodos	38
2.7.1	Dinâmica Molecular	38
3	Simulações e Resultados	43
3.1	Transição Líquido-líquido em gálio	43
3.2	Propriedades Dinâmicas do gálio	46
3.3	Existem correlações estruturais e dinâmicas no Gálio?	50
4	Conclusões	61
A	Cálculo das Funções de Correlação	63
B	Potencial Ga-MEAM	67

Capítulo 1

Introdução

Um dos problemas mais desafiadores da física da matéria condensada é a compreensão da dinâmica e termodinâmica dos líquidos super-resfriados [1], principalmente a origem da dinâmica lenta no regime super-resfriado com a diminuição da temperatura e como isso afeta as propriedades de transporte do líquido. Sendo uma possível explicação a presença de uma dinâmica espacialmente heterogênea no líquido super-resfriado que é fortemente apoiada por recentes experimentos e simulações atomísticas [2, 3, 4]. Outro fenômeno que pode apresentar alguns líquidos super-resfriados é a ocorrência de uma transição de fase líquido-líquido [5, 6], isso poderia explicar as anomalias nas funções de respostas dos líquidos com a diminuição da temperatura, a existência deste tipo de transição por resfriamento ainda não foi demonstrada experimentalmente em forma completa devido a que o ponto crítico é inacessível experimentalmente. Mas é demonstrada por estudos de simulações atomísticas e de primeiros princípios para materiais como o água [7, 8], silício [9], carbono[10], gálio[11, 12], etc, deste tipo transição surgem perguntas como: Quais são os parâmetros de ordem que controlam esta transição?. e outra questão que surge para os líquidos super-resfriados que podem ter uma transição de fase é, estes dois fenômenos dinâmicos e estruturais são correlacionados?, e se estão correlacionados como se manifesta esta correlação no material?

1.1 Líquidos Super-Resfriados

O que acontece com um líquido, uma vez que é resfriado? Durante o resfriamento partindo de uma alta temperatura, os líquidos podem cristalizar na temperatura de fusão T_m , como é mostrado esquematicamente na figura 1.1. Se um líquido é resfriado de modo que a cristalização é evitada, torna-se super-resfriado ($T < T_m$) que é um estado de equilíbrio metaestável. Quando um líquido super-resfriado é mais resfriado, as partículas se movem mais lentamente, e seu movimento é retardado de forma tão drástica que, em alguma temperatura mais baixa, as partículas não serão mais capazes de se reorganizar, que é necessário para um líquido encontrar seu equilíbrio, e as partículas em um líquido parecem estar congelados, pelo menos para a escala de tempo experimental. Na temperatura T_g o líquido super-resfriado torna-se um vidro (estado de não-equilíbrio). Esta transição é chamada de transição vítrea, a temperatura em que isso ocorre é chamado de temperatura de transição vítrea T_g (ver figura 1.1). T_g depende da taxa de resfriamento, como pode ser visto na figura 1.1, uma taxa de resfriamento menor, produz uma temperatura T_g mais baixa, o que torna uma importante propriedade tecnológica de um material, permitindo a produção de diferentes materiais vidros. Um tratamento extenso da dinâmica e da termodinâmica de líquidos super-resfriado podem ser encontradas nos livros didáticos escritos por Debenedetti[13], Binder[14].

Nós ficamos com perguntas não respondidas sobre a dramática desaceleração no movimento molecular, para temperaturas menores de T_g , o que não seria surpreendente por si só, mas este processo não é acompanhado com por uma mudança significativa na estrutura [15]. Como é possível sofrer mudanças dinâmicas de forma tão dramática quando a estrutura permanece praticamente inalterada, e que tipo de transição é a transição de vítrea são algumas das questões cruciais da pesquisa da transição vítrea. Para ser capaz de responder a essas questões, temos de compreender totalmente a dinâmica das partículas no nível microscópico, ou seja, quais são os padrões de movimento das partículas e relacioná-los a um mecanismo que produz uma dinâmica tão lenta.

Em todos os líquidos normais as quantidades como a viscosidade e constante de difusão possui uma dependência da temperatura de Arrhenius (exponencial) sendo válida então a relação de Stokes-Einstein [14], que relaciona a difusão D , viscosidade η , temperatura T e o diâmetro da partícula do líquido r como:

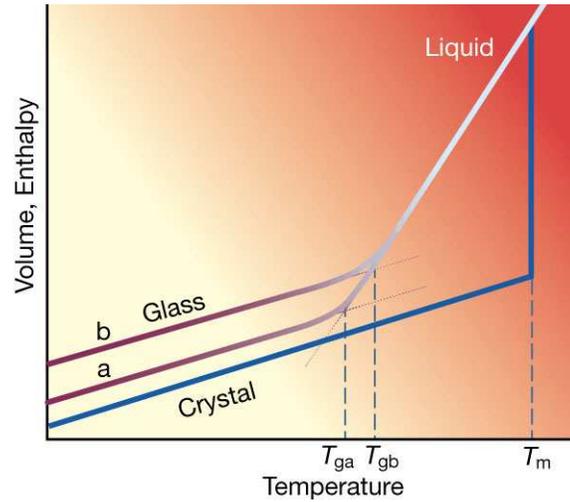


Figura 1.1: Volume ou entalpia vs Temperatura de um líquido a pressão constante. T_m é a temperatura de fusão. A taxa de resfriamento lento produz uma temperatura de transição vítrea T_{ga} e uma taxa de resfriamento mais rápida produz uma temperatura de transição vítrea T_{gb} . (adaptado de Debenedetti [16])

$$\frac{D\eta}{Tr} = \text{constante} \quad (1.1)$$

A viscosidade está relacionada com o tempo de relaxamento estrutural do líquido. A difusão é diretamente acoplada ao deslocamento quadrático médio das partículas mediante a Lei de Fick, então a relação de Stokes-Einstein mostra que existe um acoplamento direto na distância média de deslocamentos dos átomos e o tempo de relaxamento estrutural do líquido. Em todos os líquidos super-resfriados, abaixo de $1.2 T_g$ sempre há uma quebra da relação de Stokes-Einstein, ou seja os átomos precisam na média movimentar-se mais longe para alcançar o relaxamento estrutural. No entanto nos líquidos frágeis há uma dependência da temperatura de Super-Arrhenius[16] da viscosidade.

1.2 Breve resumo de algumas das teorias dos líquidos super-resfriados

Antes de analisarmos os resultados experimentais e de simulação na pesquisa sobre a dinâmica espacialmente heterogênea em líquidos super-resfriados, primeiro falaremos das teorias majoritariamente aceitas pela comunidade científica que busca uma maior compreensão dos líquidos super-resfriados e a transição vítrea. O fato de que existe uma diversidade de teorias é consequência de que até hoje nenhuma teoria capturou com sucesso todas as características destes materiais em um intervalo completo de temperatura, o que indica que o interesse é grande, e o conhecimento limitado dos líquidos super-resfriados. Pode-se dividir estas teorias em duas categorias principais, pelo fato de as teorias terem um ponto de vista termodinâmico ou cinética da transição vítrea[17].

1.2.1 Teoria de Acoplamentos de Modos (MCT)

A teoria de acoplamentos de modos MCT é baseada no acoplamento da viscosidade à relaxação estrutural do líquido desde um ponto de vista da cinética da transição vítrea. Uma extensiva revisão da teoria pode ser encontrada no livro de Gotze [18], onde a quantidade central é a função de correlação das flutuações da densidade, também conhecida como a função coerente intermediária de espalhamento $F(k, t)$, propriedades que serão apresentadas e discutidas no capítulo 2. As equações de MCT descrevem a evolução temporal de $F(k, t)$. A MCT prevê a existência de uma temperatura crítica T_c , acima do qual os sistemas apresentam um comportamento ergódico(líquido super-resfriado) e abaixo do qual os sistemas não são mais ergódicos (vidro), esta temperatura descreve o acoplamento entre a relaxação estrutural e viscosidade apresentando uma singularidade na medida que o sistema é mais resfriado, a estrutura fica congelada. A temperatura crítica T_c originalmente na MCT é assumida como a temperatura de transição vítrea T_g , mas é bem conhecido pelas simulações computacionais que a T_c é maior a T_g [2, 3, 18]. A provável razão para o fracasso do MCT para temperatura próximas T_g é supor que o líquido super-resfriado é homogêneo[3], que na verdade para temperaturas próximas a T_g evidência uma maior dinâmica heterogênea. O sucesso da MCT é descrever moderadamente bem os líquidos super-resfriados para temperaturas maiores a T_g .

Muitas ideias termodinâmicas relativas à transição vítrea datam do artigo publicado por

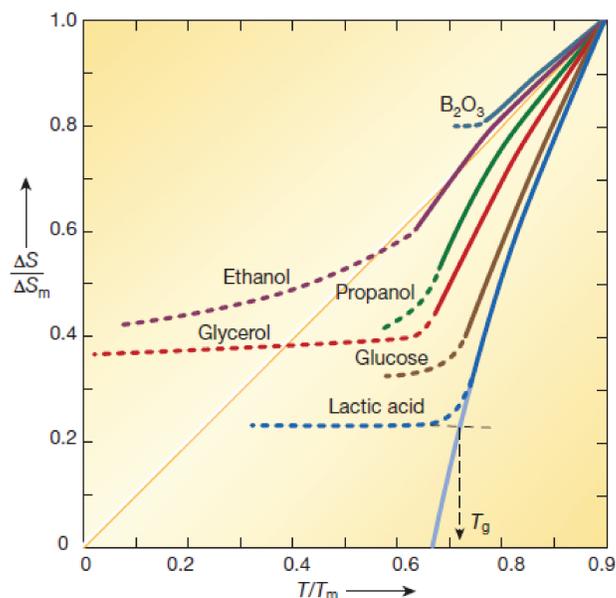


Figura 1.2: A diferença de entropia entre vários líquidos super-resfriados e seus cristais estáveis à pressão atmosférica vs a temperatura. S_m é a entropia de fusão e T_m é a temperatura de fusão. (adaptado de Kauzmann [19])

Kauzmann, que prevê uma relação entre a temperatura de transição vítrea e a diferença de entropia entre o líquido super-resfriado e o cristal estável. Na temperatura de Kauzmann T_K , a diferença entre a entropia do líquido e o cristal desaparece, que é conhecido como o paradoxo de Kauzmann, que não é realmente um paradoxo já que o líquido torna-se um vidro na temperatura $T_g > T_K$, a entropia do líquido mais baixa que a do cristal não é esperada, este é um problema ligado à transição vítrea que é estudado há muito tempo.

1.2.2 Regiões Cooperativamente Reorganizadas (CRR)

Um dos mais velhos modelos teóricos ainda em uso foi elaborado por Adam, Gibbs e Di Marzio [16, 15] inspirado pela crise de entropia do líquido super-resfriado propuseram que a relaxação do líquido ocorre por meio da CCR, e as propriedades dinâmicas são relacionadas à entropia configuracional [14]. A ideia de Adam e Gibbs é que a baixas temperaturas a relaxação é feita através das CRR cada vez maiores onde as partículas estão correlacionadas. Uma CRR é definida como a menor sub-região do sistema que pode se reorganizar independentemente das

que a rodeia. Isto significa que diferentes partes de uma CRR não podem escolher sua própria configuração independentemente umas das outras e, portanto, não podem contribuir para uma grande combinação de configurações ou de estados disponíveis [14, 16]. Como consequência deste fato, uma típica CRR pode ser encontrada em apenas um número muito pequeno dos estados localmente estáveis. O resultado desta teoria mostra o acoplamento entre a relaxação estrutural (τ_R ¹) e a entropia configuracional $S_C(T)$ ².

$$\tau_R = A \exp(B/TS_C(T)) \quad (1.2)$$

O sucesso da teoria de CRR, é que equação 1.2 descreve o comportamento da relaxação dos líquidos super-resfriados frágeis, recobrando a lei de Vogel-Fulcher que descreve o comportamento de Super-Arrhenius da viscosidade com respeito à temperatura (ver capítulo 2). Nesta teoria é assumido o volume da CCR é o mesmo para todas as partículas, isso implicaria no líquido super-resfriado sendo homogêneo dinamicamente. Mais tarde, essas ideias foram interpretadas como uma medida do número de configurações acessível ao líquido, conforme foi descrito por Goldstein. Ele argumentou que abaixo da temperatura prevista pelo MCT, o movimento das partículas é dominado por barreiras de energia potencial que são altas em comparação com as energias térmicas, o que se conhece como paisagem de energia [20]. Usando as ideias de Goldstein, Stillinger e outros desenvolveram o conceito de uma estrutura inerente. A ideia por trás da estrutura inerente é mapear a evolução do sistema para os mínimos de energia potencial sobre o qual oscila o sistema. O formalismo de estrutura inerente é capaz de racionalizar muitas observações dos líquidos e dos vidros, mas ainda não foi elucidado o mecanismo físico que é responsável pela desaceleração dos líquidos super-resfriado.

1.2.3 Teoria do volume livre

Cohen e Turnbull são os fundadores da teoria do volume livre da transição vítrea [21]. A quantidade central da teoria é o volume livre local das partículas. Nesta teoria é pressuposto de que o transporte molecular em fluidos viscosos ocorre somente quando há espaços vazios com um volume suficientemente grande para acomodar de alguma forma a molécula pela redistribuição de alguns volumes livres. O mecanismo de volume livre, fundamentalmente se

¹A relaxação estrutural é o equivalente à viscosidade η

²É a diferença de entropia entre o líquido e o cristal na mesma temperatura

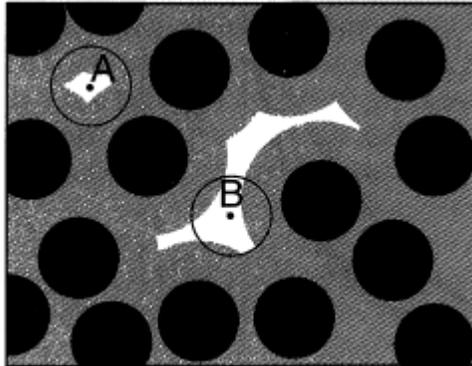


Figura 1.3: Volume acessível a dois átomos no sistema de disco rígidos (areá branca). A partícula A está confinada pelos seus vizinhos por tanto não pode sair da gaiola. A partícula B é capaz de sair de sua posição inicial e então começa a fazer um movimento de relaxação (adaptado de Binder [14]).

baseia no mecanismo de esferas duras (ver figura 1.3) em que a ativação térmica não desempenha nenhum papel. Uma molécula em um fluido denso está confinada a uma gaiola formada por seus vizinhos mais próximos e o volume livre local v_f é a parte do espaço da gaiola que excede o volume ocupado por uma molécula. Também é assumido que entre dois eventos que contribuam para o transporte molecular, um rearranjo dos volumes livres entre as gaiolas ocorre sem nenhum custo de energia e que os volumes livres locais são estatisticamente não correlacionados. Isto leva a uma expressão para a viscosidade semelhante à lei de Vogel-Fulcher.

$$\eta(T) = \eta_0 \exp\left(\frac{K}{v_f(T)}\right) \quad (1.3)$$

1.3 Transição de Fase Líquido-Líquido (LLPT)

O estado do líquido super-resfriado além de apresentar fenômenos nas suas propriedades dinâmicas e formação de vidros, há um particular interesse crescente e evidências teóricas que apoiam a existência do poliamorfismo, ou seja existência de fases desordenadas de diferentes densidades e entropias, mas da mesma composição química. Geralmente se manifesta em pares, as fases polimórficas compreende um líquido super-resfriados de baixa densidade

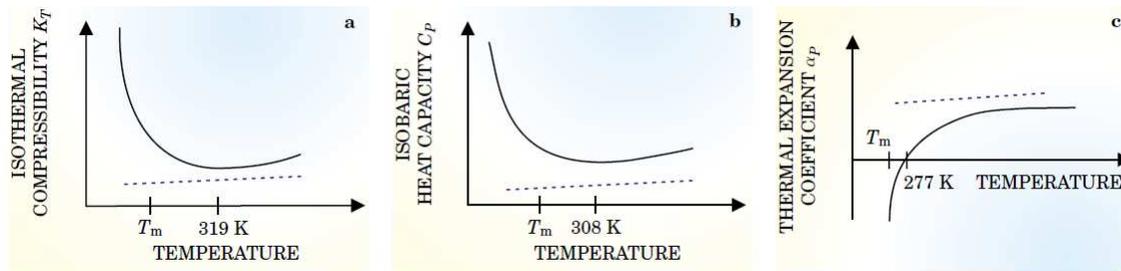


Figura 1.4: Esquema das anomalias das funções respostas do água em função da temperatura, (a) compressibilidade isotérmica K_T , (b) Calor específico a pressão constante C_P , (c) Coeficiente de expansão térmica α_P . A linha sólida indica o comportamento da água e a linha pontilhada o líquido comum (Adaptado de Stanley [7]).

(LDL) e de alta densidade (HDL), separadas por uma fronteira de fase culminando em um ponto crítico $T_c P_c$ além do qual o líquido super-resfriado possui uma única fase[22].

Em simulações e experimentos recentes, verificou-se que um líquido de um único componente pode ter dois ou mais tipos de estados líquido de diferentes densidades, demonstrada para sistemas tais como silício [9, 23, 24], nitrogênio [25], enxofre [26], carbono[27, 10, 28], bismuto[29], fósforo [30, 31] e trifetil phosphite [32], gálio [12, 11]. Neste trabalho falaremos de forma breve alguns conceitos teóricos e evidências experimentais do fenômeno LLPT.

Normalmente, a fusão dos cristais provoca uma mudança positiva no volume, porque no líquido os átomos possuem uma dinâmica de maior mobilidade e ocupam mais espaço do que no sólido ordenado. No entanto, em alguns casos que incluem a conhecida água [33] e materiais de silício, vários elementos tais como, carbono, gálio, germânio, titânio, o líquido possui uma maior densidade que na sua fase cristalina correspondente [5]. Quando o ponto de fusão é analisado como uma função da pressão, verifica-se que o ponto de fusão (T_m) pode ser descrito pela equação de Clausius-Clapeyron, mostrando assim comportamentos anômalos nas suas funções respostas (ver figura 1.4) devido à inclinação negativa no ponto de fusão, a entropia do sistema aumenta acima do ponto de fusão e a mudança no volume é negativa [6].

$$\frac{dT_m}{dP} = \frac{\Delta V_m}{\Delta S_m} = \frac{V_{líquido} - V_{cristal}}{S_{líquido} - S_{cristal}} \quad (1.4)$$

Observamos assim que o incremento das funções respostas é muito mais pronunciado no regime super-resfriado. Existem três interpretações aceitas pela maioria da comunidade cien-

tífica para explicar as anomalias das funções respostas da água[8, 34]. A temperatura na qual a densidade é máxima a uma pressão fixa é chamado de temperatura de máxima densidade (TMD).

1.3.1 Conjectura dos limites de estabilidade

A conjectura dos limites de estabilidade[35, 36, 37], pressupõe que os limites de estabilidade (as curvas espinodais) da água super-aquecida, super-resfriada e tensionada formam uma única linha espinodal, com derivada negativa no diagrama de fases P-T a temperaturas baixas e derivada positiva a temperaturas altas (a espinodal muda de inclinação). Esta conjectura prediz uma divergência para as funções respostas em correspondência para a espinodal do líquido super-resfriado. Esta previsão é consistente com dados experimentais, mas as experiências não podem discriminar entre uma divergência real e o rápido aumento com certo máximo [34]. Nenhuma evidência experimental ou numérica de uma mudança de orientação da espinodal está disponível para modelos realistas da água, mas as soluções de teorias de campo médio usando modelos de rede e uma modificação das equações de van der Waals para um líquido de água onde a ligação de hidrogênio é fraca, mostram um comportamento previsto pela a conjectura de limite de estabilidade.

1.3.2 Cenário Livre de Singularidades

No cenário livre de singularidades [38], as funções resposta não são considerados divergentes, mas apenas têm um máximo. Esse comportamento pode estar associado à linha de TMD que muda de direção no plano P-T, com derivada negativa a pressões altas (fase líquida estável) e derivada positiva a pressões baixas (fase do líquido super-aquecido). Uma série de abordagens teóricas tem previsto este cenário em intervalos específicos de parâmetros do modelo, sendo compatível com a falta de evidência experimental para o incremento do comprimento de correlação do sistema, mas não há confirmação experimental direta da existência de uma parte da linha de TMD com inclinação negativa.

1.3.3 Segundo ponto crítico

A hipótese de dois pontos críticos [39] pode ser interpretada com o aumento nas funções resposta como uma divergência associada a um ponto crítico na região do líquido super-resfriado. Neste ponto crítico, numa temperatura inferior ao ponto crítico gás-líquido, é previsto no final da linha de transição de fase de primeira ordem, que separa duas fases líquidas, uma do líquido de baixa densidade (LDL) e outro líquido de alta densidade (HDL), do qual se pode formar um amorfo de baixa densidade e um amorfo de alta densidade respectivamente, cuja linha de transição de primeira ordem é experimentalmente estudado. A ideia do segundo ponto crítico é inspirada pelas simulações numéricas para o modelo realista da água e foi racionalizada por modelos teóricos que tem recebido confirmações experimentais parciais. As evidências experimentais de uma transição de fase líquido-líquido é mostrada para o fosforo[30] e o $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ [40], devido a dificuldade para serem realizados, ainda a maior evidência que sugerem um ponto crítico líquido-líquido é dado pelas simulações numéricas como no caso do carbono, sílica, água, etc.

1.4 Uma visão teórica de LLPT

Obviamente, o estado líquido tem mais liberdade nos seus mecanismos de compressão do que os cristais correspondentes. Em um sólido cristalino, que passa por uma transição de fase estrutural, os átomos devem mudar sua ligação ou seu número de coordenação simultaneamente, para preservar a simetria translacional do sistema. No caso de uma substância fundida, não há uma restrição deste tipo, e *configurações de baixa e de alta densidade podem coexistir dentro da estrutura do líquido*. Foi para tratar estes casos, que o modelo de dois estados de líquidos foi desenvolvido. Embora tenha havido uma série de simulações que sugerem a existência da transição de fase líquido-líquido, ainda não foi estabelecida como uma *transição de fase universal*, ou qual é a condição necessária para isso. Uma transição líquido-líquido tem sido discutida de forma bastante específica para determinadas substâncias, a possível natureza geral sugere que é restrita a uma família muito especial de líquidos (network-forming liquids)[41].

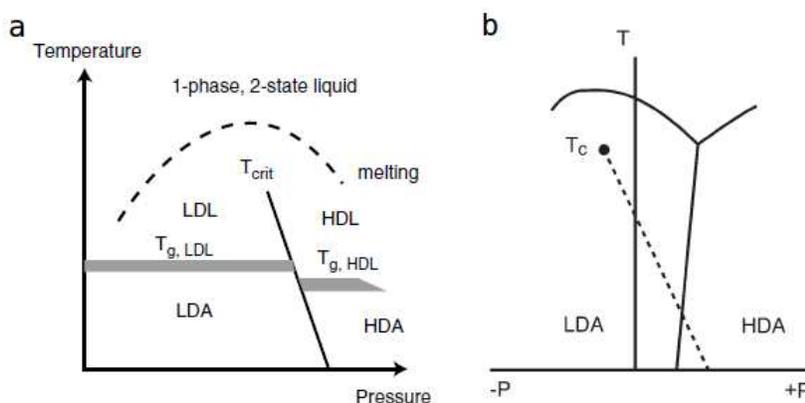


Figura 1.5: Em (a) representação esquemática do diagrama de fase P-T mostrando a relação no modelo de dois estados e a transição de fase líquido-líquido a composição química constante (adaptado McMillan [42]). Em (b) diagrama de fase P-T correspondentes a líquidos anômalos (adaptado de McMillan [5]).

1.4.1 Previsão do modelo de dois estados

As propriedades termodinâmicas de um líquido de dois estados são determinadas pelo desenvolvimento de um modelo de mistura que contém espécies de baixa e alta densidade. Embora o volume parcial, ou a densidade, e a entropia desses domínios sejam diferentes, sua composição química é a mesma. A presença simultânea de diferentes espécies como estruturas ou domínios dentro do líquido deverá ter um efeito sobre a entalpia do sistema. No entanto, uma característica essencial de tais modelos é que resultam na aparição de um ponto crítico a baixa temperatura. Abaixo da temperatura crítica (T_c), uma linha de transição de fase líquido-líquido de primeira ordem é encontrada, entre os líquidos polimórficos que têm a mesma composição química, mas diferentes densidades e entropias.

A possibilidade de que tais transições podem ocorrer já foi prevista em estudos anteriores, mas a idéia não teve continuidade por causa da falta de evidências experimentais para tais previsão. No entanto, recentemente evidências experimentais indicam que tais transições líquido-líquido não só ocorrem, mas que fazem parte da fenomenologia geral para uma ampla variedade de líquidos. Obviamente, o modelo de dois estados é uma simplificação do sistema para a descrição de um líquido real, embora sirva para ilustrar argumentos termodinâmicos que leva a uma variação de entropia conduzida a composição química constante. Em um líquido,

que sofre uma transição de fase líquido-líquido, a baixa e alta densidade ocupam distintas configurações que são separadas por uma barreira de energia, que determina o valor de T_c . Na figura 1.5a a altas temperaturas o líquido é modelado como uma mistura de dois estados de alta e baixa densidade, formando uma única fase líquida. Podemos observar que a baixas pressões o líquido possui uma menor densidade que seu correspondente estado cristalino e portanto a curva de fusão tem inclinação positiva, a altas pressões o líquido possui uma maior densidade que seu estado cristalino e curva de fusão tem inclinação negativa. A temperaturas menores que a temperatura de fusão no regime super-resfriado, a relação de energia livre desenvolve uma instabilidade com diminuição da temperatura, e um ponto crítico pode ser encontrado (T_c). Acima de T_c , o líquido corresponde a um uma única fase do sistema que contém espécies de alta-baixa densidade que é descrito pelo modelo de dois estados. Abaixo do T_c o líquido é separado em duas fases líquidas de alta densidade (HDL) e baixa densidade (LDL), com uma linha de transição líquido-líquido de primeira ordem separando os dois líquido no espaço P-T. Os líquidos super-resfriados LDL e HDL possuem regimes independentes, estável e metaestável e temperaturas de transição vítrea ($T_{g,LDL}$, $T_{g,HDL}$), abaixo do qual os sólidos amorfos LDA ou HDA são obtidas. Na figura 1.5b para líquidos anômalos a baixas pressões apresentam uma inclinação negativa na curva de fusão como na água[7, 8], Si[9, 23] e Ga[11, 12] o máximo na curva de fusão é esperada ocorrer em pressões negativas [5].

1.5 Evidências de fenômenos de LLPT observados

Mostraremos evidências teórico-experimentais da existência de uma transição líquido-líquido. Em princípio qualquer líquido poderia exibir tal transição e em especial limitando-nos a um grupo reduzido dos líquido anômalos. Infelizmente as transições têm sido preditas a altas temperaturas e pressões (para líquidos atômicos) ou oculta pela cristalização (por exemplo água), o que dificulta a realização de experimentos.

1.5.1 Carbono

As evidências de uma LLPT em carbono foram dadas por M. Togaya [27], que mediu a temperatura de fusão do grafite e a resistividade elétrica do carbono líquido a diferentes pressões. De acordo com o seu resultado, o linha de fusão do grafite tem um máximo de 4790 K em 5,6

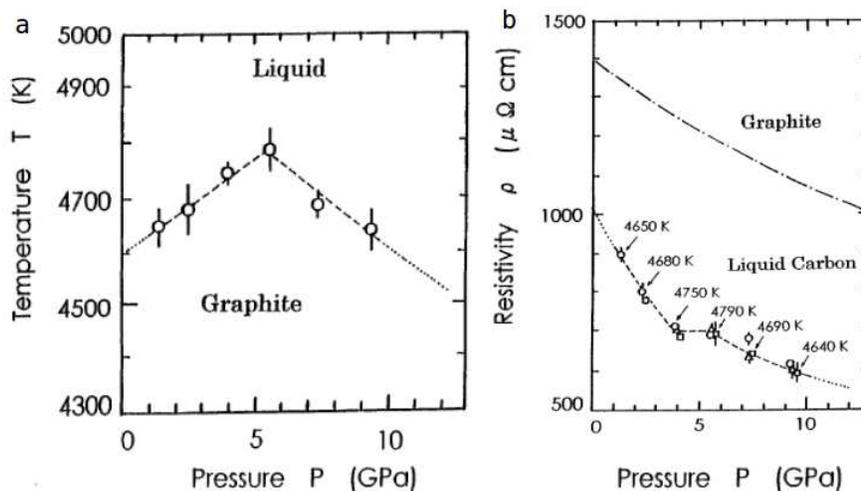


Figura 1.6: Em (a) temperatura de fusão vs pressão para o carbon e em (b) resistividade elétrica do carbono líquido a pressão a longo da linha de fusão (adaptado de M. Togoya [27]).

GPa (ver figura 1.6a). A inclinação da linha de fusão muda de sinal no ponto máximo, que apontam uma possível transição de fase de primeira ordem em carbono líquido. Além disso, a resistividade elétrica do carbono líquido se comporta irregularmente perto do ponto máximo de fusão (ver figura 1.6b), o que indica uma mudança de estado elétrico devido a uma transição de fase estrutural. Simulações atomísticas conferem estes resultados [10, 28].

1.5.2 Fósforo

Observações de difração de raios X em tempo real de uma transição líquido-líquidos em fósforo foram realizadas por Katamaya et al.[30], induzida por pressão mostra mudanças estruturais entre duas formas distintas de líquidos, um líquido molecular tetraédrico P_4 que é conhecido, mudando para uma forma polimérica acima de 1 GPa. A transformação é notória e rápida, ocorrendo dentro de alguns minutos em uma faixa de pressão de menos de 0,02 GPa. Durante a transformação, as duas formas de líquido podem coexistir. Estas características são fortemente sugestivas de uma transição de fase líquido-líquido de primeira ordem.

Na figura 1.7a podemos observar um máximo na curva de fusão em torno de 1 GPa e mudança na inclinação da curva de fusão indica que trata-se de um comportamento anômalo,

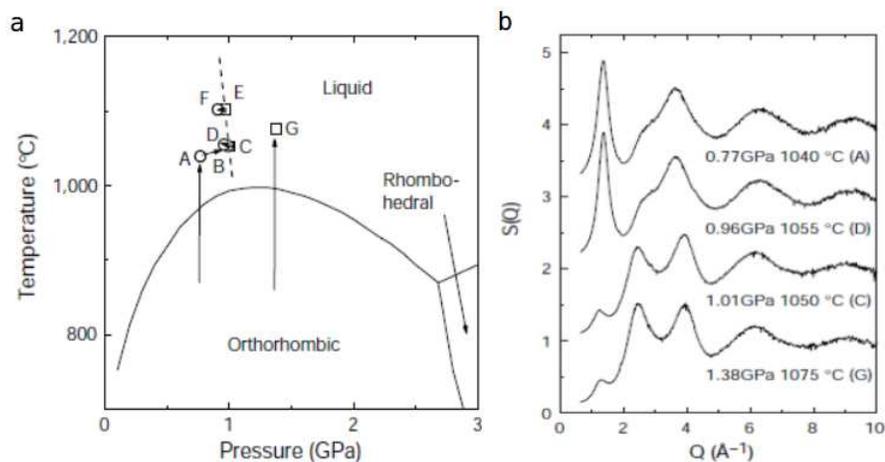


Figura 1.7: Em (a) diagrama de fase de Black P. e em (b) fator de estrutura $S(Q)$, do líquido de fósforo a diferentes pressões, sugerindo a existência da transição de fase em torno de 0.96-1.01 GPa e 1050-1055 °C. (Adaptado de Katamaya et al.[30])

que pode estar relacionado a diferentes líquidos coexistindo, na figura [30]b observamos a mudança estrutural notória dos dois líquidos abaixo e acima de uma pressão de 1 GPa.

1.5.3 Água

O comportamento físico da água líquida é misterioso e complicado. A compreensão de todas as anomalias do líquido é ainda incompleta. Algumas dessas anomalias ocorrem no regime super-resfriado. Muitos estudos teóricos apontam na ocorrência de uma transição líquido-líquido mas o ponto crítico não acessível experimentalmente devido a que se encontra no intervalo de temperatura onde o água cristaliza [7], como pode ser observado na figura 1.8a. Os trabalhos de Mishima mostram uma transição do gelo amorfo de baixa densidade (LDA) a um amorfo de alta densidade (HDL) (ver figura 1.8b), correspondendo a linha de transição de líquido-líquido [43].

1.5.4 LLPT em Óxido de Ítrio-Oxido de Alumínio fundidos

Observações de espalhamento de raios X a pequeno ângulo (SAXS) e espalhamento de raios X a grande ângulo (WAXS) com técnicas de levitação aerodinâmica para estudar transições de fase

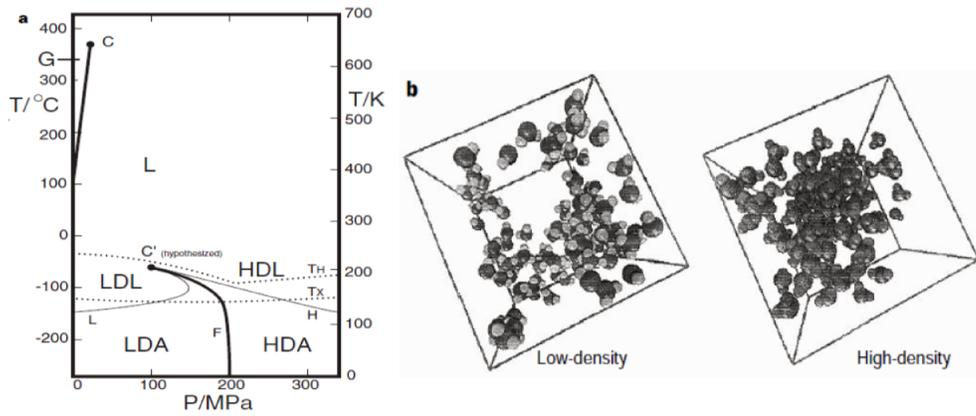


Figura 1.8: Em (a) mostram o digrama de fases P-T do água e em (b) mostram a estrutura das duas fases LDA e HDA antes e depois da transição linha F (adaptado de Mishima [43]).

em tempo real no estado líquido foram realizadas por Greaves et al.[40], nesses experimentos foram observadas mudanças estruturais em $[(Al_2O_3)_{100-x}(Y_2O_3)_x(AY_x)]$ líquido como função da concentração x . Os experimentos mostram que para $x = 20$ ocorre uma transição líquido-líquido de primeira ordem na temperatura de 1788 K, como mostrado nas figuras 1.9a e 1.9b.

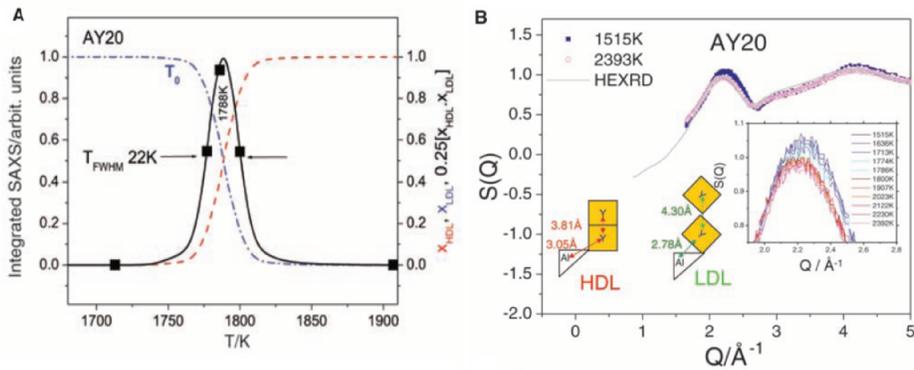


Figura 1.9: Em (a) SAXS para o AY_{20} super-resfriado, onde é mostrada a diminuição da fase de alta densidade (X_{HDL}) é acompanhada pelo aumento da fase de baixa densidade (X_{LDL}) que se cruzam na temperatura de 1788 K, em (b) fator de de estrutura $S(Q)$ do líquido AY_{20} desde uma temperatura de 2392 K (curvas azules) até uma temperatura de 1515 K (curvas vermelhas) a mudança abrupta no indica que trata-se de uma transição HDL/LLD .

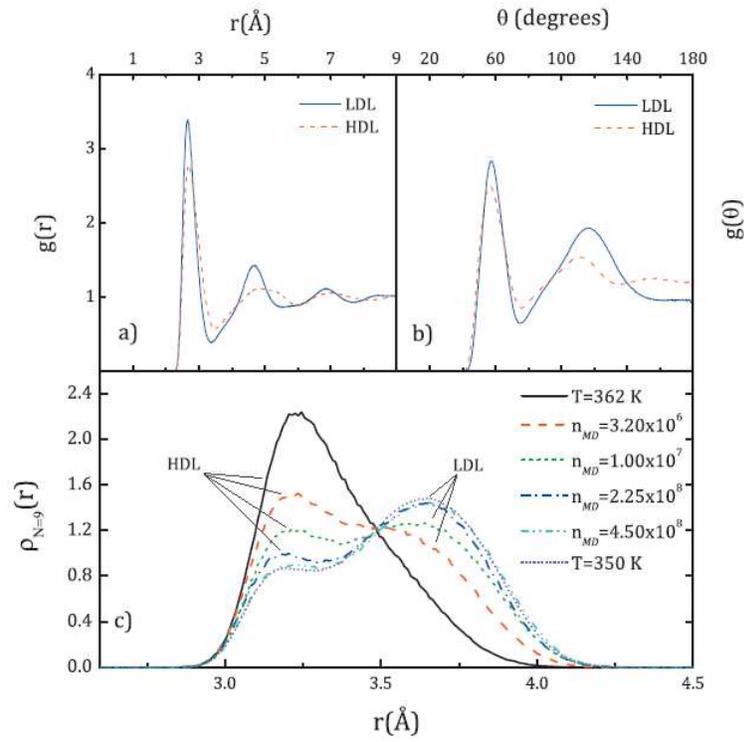


Figura 1.10: Em (a) e (b) é mostrada a função de distribuição radial e angular onde HDL corresponde ao líquido numa temperatura de 362 K e LDL corresponde ao líquido na temperatura de 350 K. Em (c) são mostrados os histogramas das distâncias ao nono vizinho a diferentes taxas de relaxação (adaptado de Jara et al.[12]).

1.6 Transição Líquido-Líquido em gálio

O gálio também apresenta um comportamento anômalo e existe evidência experimental de uma transição de fase líquido-líquido [11] e resultados recentes de simulações atomísticas feitas por Jara et al.[12] comcorda com os resultados experimentais. No trabalho é mostrada uma histerese no volume em torno de uma temperatura de 350 K para diferentes taxas de resfriamentos indicando que trata-se de uma transição de fase estrutural de primeira ordem como podemos observar uma mudança notória nas funções de distribuição radial e angular em apenas 10 K de diferença o que é incomum, porque os líquidos super-resfriados normais não apresentam mudanças estruturais abruptas (ver figura 1.10a,b).

Os resultado das simulações das distâncias ao nono vizinho (ver figura 1.10c) mostram que

a transição de um líquido de alta densidade para um líquido de baixa densidade não é uma transformação completa, como podemos observar depende do tempo no qual se deixa relaxar o sistema, na temperatura de 362 K o líquido mostra uma distribuição unimodal próprio de um líquido mono-atômico, ou seja existe uma única fase, no entanto para uma temperatura de 350 K a distribuição é bimodal indicando que existem as duas fases líquidas de alta e baixa densidade, a proporção depende fortemente da taxa de resfriamento e do tempo no qual se deixa relaxar o sistema, estes resultados estão em acordo com resultados obtidos por Sastry et al.[9] para o silício.

1.7 Objetivo da Dissertação

Devido ao gálio apresentar uma transição de fase líquido-líquido não estruturalmente completa para uma temperatura menor a 350 K nós podemos falar que se trata de um sistema estruturalmente heterogêneo. Nossa pesquisa estará focada nos seguintes pontos:

1. Reproduzir a transição líquido-líquido já anteriormente obtida.
2. O estudo das propriedades dinâmicas do gálio líquido super-resfriado, mediante as funções de correlação temporal.
3. O gálio apresentará uma dinâmica espacialmente heterogênea ou uma dinâmica homogênea?
4. Ao ocorrer uma transição líquido-líquido no gálio no regime super-resfriado há algum efeito nas propriedades dinâmicas, ou seja existirá uma correlação entre a estrutura e a dinâmica?
5. Como o líquido possui uma estrutura heterogênea, ou seja duas fases coexistindo, essas fases formaram seus próprios domínios ou será um sistema completamente misturado?

Neste trabalho focamos a nossa atenção nas questões mencionadas. Para isso utilizaremos a dinâmica molecular e o potencial MEAM[61], também usaremos a transformada rápida de Fourier para fazer cálculo eficiente das funções de correlação das flutuações na densidade.

Capítulo 2

Aspectos Dinâmicos em Líquidos Super-resfriados

Neste capítulo serão mostradas as características principais das propriedades dinâmicas dos líquidos super-resfriados que os diferenciam dos líquidos comuns. Discutiremos como os movimentos atômicos de fluidos simples clássicos podem ser descritos através das funções de correlação dependentes do tempo, suas propriedades fundamentais e métodos teóricos utilizados para calculá-las.

Daremos ênfase aos efeitos na dinâmica dos líquidos super-resfriados ao nível microscópico que produzem um efeito notório ao nível macroscópico, que podem ser evidenciadas pelo deslocamento quadrático médio (MSD) e além disso quantificar as correlações espaciais na densidade através das funções de van Hove ou também pelas funções intermediárias de espalhamento que são comumente usadas nos experimentos de espalhamento de nêutrons e simulações de dinâmica molecular, abordaremos métodos aproximados utilizados nos cálculos em diferentes escalas de tempo que servirão como parâmetros de ordem dinâmicos.

Finalmente, mostraremos nossa metodologia usada nas simulações para calcular as funções de correlação, quantificar as propriedades dinâmicas como o fim de compreender os procedimentos empregados em nossa pesquisa.

2.1 Função de Correlação

Definimos uma função de correlação temporal como a média termodinâmica dos produtos de duas variáveis dinâmicas (equação 2.1), cada uma delas expressa a flutuação instantânea de uma propriedade do líquido desde seu valor de equilíbrio em pontos no espaço e no tempo. A função de correlação temporal é uma função do tempo e do espaço, descreve as flutuações térmicas que ocorrem espontaneamente no sistema em equilíbrio. No equilíbrio é estacionária (não depende das condições iniciais)[44].

$$C_{AB}(t) = \langle A(t' + t)B(t') \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt' A(t' + t)B(t') \quad (2.1)$$

Onde A e B são duas variáveis dinâmicas do sistema, algumas propriedades:

$$\lim_{t \rightarrow 0} C_{AB}(t) = \langle AB \rangle \quad (2.2)$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} C_{AB}(t) = \langle A \rangle \langle B \rangle \quad (2.3)$$

O significado físico das equações 2.2 e 2.3 é que as variáveis são altamente correlacionadas a tempos curtos e para tempos longos não existe mais correlação. Todos os coeficientes de transporte podem ser expressados em termos das funções de correlação temporal, essas funções desempenham o mesmo papel nos fenômenos de transporte como função de partição na termodinâmica, sua transformada de Fourier pode ser medida em experimentos de espectroscopia. Os mais conhecidos coeficientes de transporte são: o coeficiente de difusão D , viscosidade η e a condutividade térmica k . Em muitos problemas os coeficientes de transporte são considerados constantes experimentalmente bem determinadas, dependendo apenas da temperatura e a densidade do fluido, o que muitas vezes são consideradas constantes para um problema dado, em situações mais complexas os coeficientes de transporte podem depender do comportamento local, o exemplo é a dependência da viscosidade sobre a dinâmica nos líquidos super-resfriados e materiais vítreos.

2.1.1 Função de auto-correlação das velocidades

Consideremos N partículas que se movimentam através de um fluido, a função de auto-correlação das velocidades é definida como:

$$Z(t) = \langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_i(0) \quad (2.4)$$

Em $t = 0$, o valor é dado pelo teorema de equipartição da energia

$$Z(0) = \langle v^2 \rangle = \frac{3k_B T}{2} \quad (2.5)$$

Em tempos longos, comparados com o tempo de relaxação microscópico do sistema, as velocidades estão completamente descorrelacionadas

$$Z(t \rightarrow \infty) = 0 \quad (2.6)$$

O coeficiente de difusão pode ser calculado usando a relação de Einstein:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle}{6t} \quad (2.7)$$

Esse resultado é consequência da lei de Fick da difusão, onde o MSD é uma função linear de t em tempos longos.

A formula de Green-Kubo mostra a relação entre a função de auto-correlação das velocidades (descrição microscópica) e o coeficiente de difusão D (descrição macroscópica).

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty Z(t) dt \quad (2.8)$$

2.2 Correlação no Espaço e Tempo

Nós definimos uma função de correlação em geral como:

$$C_{AB}(\mathbf{r}', \mathbf{r}''; t', t'') = \langle A(\mathbf{r}', t') B(\mathbf{r}'', t'') \rangle \quad (2.9)$$

No equilíbrio é estacionária, para líquidos homogêneos, que são isotropicos no espaço, sig-

nifica que a função de correlação depende apenas da coordenada relativa $\mathbf{r} = \mathbf{r}'' - \mathbf{r}'$ e diferença do tempo $t = t'' - t'$ chamado comumente tempo de correlação.

$$C_{AB}(\mathbf{r}', \mathbf{r}''; t', t'') = C_{AB}(\mathbf{r}; t) \quad (2.10)$$

A variável dinâmica de maior interesse é a densidade de partículas. A função de correlação formada a partir da média de duas densidade de partículas será chamada a função de correlação de densidade. Esta quantidade é uma das funções mais importantes em qualquer estudo das propriedades de não equilíbrio de fluidos, pois essencialmente contém toda as informações relevantes sobre a dinâmica do sistema. Quando uma teoria adequada estiver disponível, o conhecimento da função de correlação da densidade permitirá extrair propriedades termodinâmicas, estruturais e propriedades de transporte do fluido[45]. A variável dinâmica densidade de partículas é definida como:

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)) \quad (2.11)$$

2.2.1 Funções de van Hove

Uma função de distribuição de pares no espaço e tempo geral $G(\mathbf{r}, t)$ foi proposta por van Hove[44, 45]. A função de van Hove clássica descreve a probabilidade de encontrar a partícula j em $d\mathbf{r}$ em torno de \mathbf{r}_j no tempo t dado que em $t = 0$ a partícula i se encontrava em \mathbf{r}_i .

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j=1}^N \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}_j(t)) \right\rangle \quad (2.12)$$

Pode ser reescrita como:

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \int \rho(\mathbf{r}' + \mathbf{r}, t) \rho(\mathbf{r}', 0) d\mathbf{r}' \right\rangle = \frac{1}{\rho} \langle \rho(\mathbf{r}, t) \rho(\mathbf{r}, 0) \rangle \quad (2.13)$$

Podemos notar que a função de van Hove é a função de correlação de densidade do sistema, e pode ser decomposta em duas partes $G_s(\mathbf{r}, t)$ que correlaciona as posições da mesma partícula (difusão) e $G_d(\mathbf{r}, t)$ que correlaciona as posições de diferentes partículas.

$$G_s(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}_i(t)) \right\rangle \quad (2.14)$$

$$G_d(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i \neq j}^N \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}_j(t)) \right\rangle \quad (2.15)$$

Onde $G_s(\mathbf{r}, 0) = \delta(\mathbf{r})$ e $G_d(\mathbf{r}, 0) = \rho g(\mathbf{r})$, podemos notar que com isso que $G(\mathbf{r}, 0)$ é uma forma geral da função de distribuição de pares.

As transformadas espaciais de Fourier das funções $G(\mathbf{r}, t)$ e $G_s(\mathbf{r}, t)$ são quantidades convenientes para o cálculo das funções de correlação de densidade no espaço \mathbf{k} , que são chamadas de função intermediária de espalhamento $F(\mathbf{k}, t)$ e função auto-intermediária de espalhamento $F_s(\mathbf{k}, t)$ medem a correlação entre a densidade no sistema a tempo t e a densidade no sistema a tempo $t = 0$ para um certo vetor de onda, são comumente usadas nas simulações de dinâmica molecular.

$$F(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \exp i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i(t) \sum_{j=1}^N \exp i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j(0) \right\rangle \quad (2.16)$$

$$F_s(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \exp i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)) \right\rangle \quad (2.17)$$

Experimentalmente a informação sobre a dinâmica das partículas em um fluido pode ser obtida por espalhamento de nêutrons. A intensidade de espalhamento para uma energia $\hbar\omega$ e transferência de momento $\hbar\mathbf{k}$ é descrita pela seção de choque diferencial que é a soma dos espalhamento coerente e incoerente:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{coh} + \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{inc} \quad (2.18)$$

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{coh} = N \langle b_i \rangle^2 \frac{k_f}{k_i} S(\mathbf{k}, \omega) \quad (2.19)$$

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{inc} = N (\langle b_i^2 \rangle - \langle b_i \rangle^2) \frac{k_f}{k_i} S_s(\mathbf{k}, \omega) \quad (2.20)$$

Onde k_f e k_i são os módulos dos vetores de onda dos feixes de nêutrons incidentes e espalhados, respectivamente e b_i são os comprimentos de espalhamento dos núcleos individuais [14]. $S(\mathbf{k}, \omega)$ é o fator de estrutura dinâmico e $S_s(\mathbf{k}, \omega)$ é o auto-fator de estrutura dinâmico. $S(\mathbf{k}, \omega)$ está relacionado com espalhamento coerente, essencialmente descreve a interferência entre as ondas produzidas pelo espalhamento de um único nêutron por todos os núcleos da amostra. $S_s(\mathbf{k}, \omega)$ está relacionado ao espalhamento incoerente, as ondas espalhadas pelos diferentes núcleos não interferem umas com as outras, por esta razão o espalhamento incoerente fornece um bom método de análise de processos em que os átomos difundem [46].

As funções dinâmicas do fator de estrutura $S(\mathbf{k}, \omega)$ e $S_s(\mathbf{k}, \omega)$ são os espectros das funções intermediárias de espalhamento $F(\mathbf{k}, t)$ e $F_s(\mathbf{k}, t)$, respectivamente e que podem ser medidas experimentalmente.

$$S(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(\mathbf{k}, t) \exp(i\omega t) dt \quad (2.21)$$

$$S_s(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F_s(\mathbf{k}, t) \exp(i\omega t) dt \quad (2.22)$$

O $S(\mathbf{k}, \omega)$ é uma forma geral do fator de estrutura $S(\mathbf{k})$ que pode ser recuperado fazendo:

$$S(\mathbf{k}) = \int_{-\infty}^{\infty} S(\mathbf{k}, \omega) d\omega \quad (2.23)$$

2.2.2 Sistemas Ideais

Expansões no vetor de onda \mathbf{k} e o tempo t nos fornecem uma ideia do comportamento de $F_s(\mathbf{k}, t)$, $G_s(\mathbf{r}, t)$ e $S_s(\mathbf{k}, \omega)$ e suas propriedades [44, 45]. Estas expansões não são destinadas a uma representação geral de $F_s(\mathbf{k}, t)$, a série irá divergir em vetores de onda suficientemente grandes ou tempos longos. Para obter as descrições das funções de correlação em todos os valores de \mathbf{k} e t , consideremos primeiro dois sistemas ideais e simples para os quais os resultados analíticos podem ser obtidos facilmente. Mesmo que esses sistemas sejam extremamente ideais, eles são razoáveis aproximações para determinadas faixas de valores de \mathbf{k} e t . Os sistemas são partícula livre e o átomo difusivo. Se olharmos para $G_s(\mathbf{r}, t)$ a tempos curtos $t \rightarrow 0$ e distâncias atômicas as trajetórias das partículas são lineares $G_s(\mathbf{r}, t)$ é dado pela distribuição de Maxwell a partícula tem uma velocidade constante \mathbf{v} no intervalo de \mathbf{v} para $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$, onde $\mathbf{v} = \mathbf{r}/t$, e suas respectivas

funções $F_s(\mathbf{k}, t)$ (aproximação só é aplicável para vectores de onda curtos) e $S_s(\mathbf{k}, \omega)$ são [44]:

$$G_s(\mathbf{r}, t) = \left(\frac{\beta m}{2\pi t^2}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{\beta m r^2}{2t^2}\right) \quad (2.24)$$

$$F_s(\mathbf{k}, t) = \exp\left(-\frac{k^2 t^2}{2\beta m}\right) \quad (2.25)$$

$$S_s(\mathbf{k}, \omega) = \sqrt{\frac{\beta m}{2\pi k^2}} \exp\left(-\frac{\beta m \omega^2}{2k^2}\right) \quad (2.26)$$

Por outro lado, após a partícula sofrer um grande número de colisões, o que equivale a um comportamento difusivo de $G_s(\mathbf{r}, t)$, a grandes distâncias atômicas e tempos longos as funções são [44]:

$$G_s(\mathbf{r}, t) = \left(\frac{1}{4\pi Dt}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right) \quad (2.27)$$

$$F_s(\mathbf{k}, t) = \exp\left(-Dk^2 t\right) \quad (2.28)$$

$$S_s(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{Dk^2}{\omega^2 + (Dk^2)^2} \quad (2.29)$$

2.3 Aproximações gaussianas e correções não-gaussianas

Das equações 2.24, 2.25, 2.27 e 2.28 temos que $G_s(\mathbf{r}, t)$ e $F_s(\mathbf{k}, t)$ tem forma gaussiana em \mathbf{r} e \mathbf{k} respectivamente, podemos supor que isso é válido para $G_s(\mathbf{r}, t)$ para todos os tempos. A forma geral de $G_s(\mathbf{r}, t)$ em função de r é:

$$G_s(\mathbf{r}, t) = \left(\frac{\alpha(t)}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\alpha(t)r^2\right) \quad (2.30)$$

Onde $\alpha(t) = \beta m/2t^2$ a tempos curtos (partícula livre) ou $\alpha(t) = 1/4Dt$ a tempos longos (partícula difusiva), o deslocamento quadrático médio é apenas o segundo momento de $G_s(\mathbf{r}, t)$:

$$\langle r^2(t) \rangle \equiv \langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle = \int r^2 G_s(r, t) d\Omega dr \quad (2.31)$$

Assim $\langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle = 3/2\alpha(t)$, com esse resultado a função $F_s(\mathbf{k}, t)$ toma a forma:

$$F_s(\mathbf{k}, t) = \exp - \frac{k^2 \langle r(t)^2 \rangle}{6} \quad (2.32)$$

Portanto, $\langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle = 3k_B T t^2$ a tempos curtos e $\langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle = 6Dt$ a tempos longos, onde k_B é a constante de Boltzmann. Mostramos que $F_s(\mathbf{k}, t)$ é gaussiano em \mathbf{k} de acordo com dois modelos muito diferentes fisicamente, parece plausível que uma formulação geral pode ser desenvolvida de uma expansão na qual o termo principal é uma função gaussiana. Tal formulação nos permitirá tratar as partes gaussianas e as correções não-gaussianas separadamente em um cálculo explícito e estudar quantitativamente os efeitos não gaussianos em $F_s(k, t)$ (ver Rahman [47] e van Zon [48]).

$$F_s(\mathbf{k}, t) = \exp(-k^2 \rho_1(t)) \left\{ 1 + \frac{1}{2!} \alpha_2(t) [k^2 \rho_1(t)]^2 - \frac{1}{3!} [\alpha_3(t) - 3\alpha_2(t)] [k^2 \rho_1(t)]^3 + \dots \right. \quad (2.33)$$

$$\alpha_n(t) = \frac{\langle r(t)^{2n} \rangle}{C_n \langle r(t)^2 \rangle^n} - 1 \quad (2.34)$$

$$C_n = \frac{1.3.5 \dots (2n+1)}{3^n} \quad (2.35)$$

$$\rho_1(t) = \frac{\langle r(t)^2 \rangle}{6} \quad (2.36)$$

Onde α_n são os parâmetros não-gaussianos de ordem n e a equação 2.36 é válida para sistemas isotrópicos.

2.4 Líquidos Super-Resfriados

O objetivo desta seção é dar uma introdução a algumas das relevantes propriedades dos líquidos super-resfriados ou sistemas formadores de vidros, e explicar alguns dos conceitos pertinentes que são úteis para caracterizá-las. Vamos considerar um sistema em seu estado líquido. A temperaturas suficientemente elevadas pode-se esperar que o tempo típico de relaxação τ é da ordem de ps. Na prática se verifica que a maioria dos líquidos podem ser super-resfriados, ou seja, é possível estudar as suas propriedades no regime super-resfriado (metaestável). Muitas

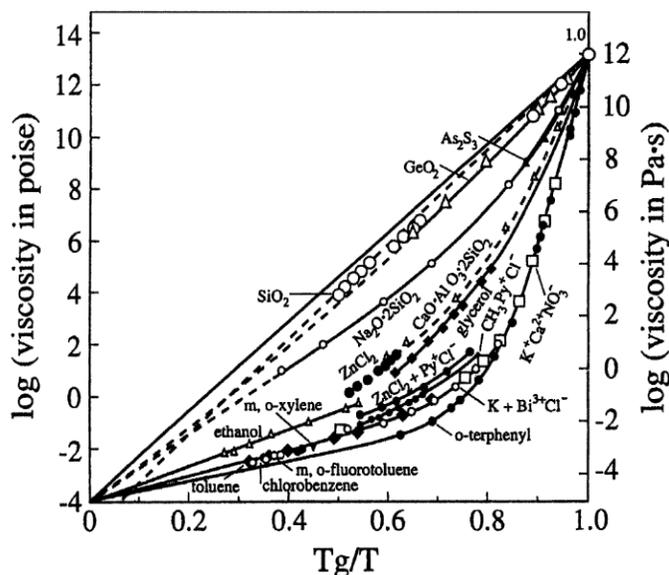


Figura 2.1: Viscosidade para vários líquidos formadores de vidros como função da temperatura re-escalada T_g/T (adaptado de Angell [14]).

experiências e simulações computacionais mostram que as propriedades estruturais e termodinâmicas dos líquidos super-resfriados apresentam uma dependência relativamente fraca com a temperatura. Este não é o caso da maioria das propriedades dinâmicas, como por exemplo as quantidades como a viscosidade η ou o coeficiente de difusão D , que apresentam uma forte dependência da temperatura, que é muito mais pronunciada do que seria de esperar para o líquido acima da temperatura de fusão. Na figura 2.1 vemos como a viscosidade apresenta uma forte dependência da temperatura. Vemos que neste tipo de curvas para os diferentes materiais parecem mostrar um padrão relativamente simples, os líquidos normais obedecem à lei de Arrhenius. Nos líquidos super-resfriados em vez disso vê-se que certos líquidos parecem mostrar em toda faixa de temperaturas que são descritos pela lei de Arrhenius, como SiO_2 , enquanto outros mostram uma curvatura pronunciada próxima de $T_g/T = 0.7$ que é chamado de comportamento de Super-Arrhenius. Onde esses casos limites são chamados de líquidos **fortes** e **frágeis**, respectivamente.

A partir da figura 2.1, surgem algumas questões, qual é o motivo para a desaceleração dramática da dinâmica nos líquidos frágeis. Como será mostrado posteriormente, todas as

quantidades estruturais investigadas até agora não mostram um comportamento anômalo dependentes da temperatura. Uma outra questão importante, que está relacionado à primeira questão, é a dependência da temperatura na viscosidade $\eta(T)$ e se essa dependência é similar a outras quantidades tais como a constante difusão ou o tempo de relaxação. A baixas temperaturas a viscosidade dos líquidos super-resfriados pode ser descrita pelo lei de Vogel-Fulcher[16]

$$\eta(T) = \eta_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (2.37)$$

Assim, esta forma funcional prevê a divergência da viscosidade a temperaturas perto de T_0 , que é chamado de temperatura de Vogel mostrando uma dependência de Super-Arrhenius para os líquidos frágeis, no caso de $T_0 = 0$ a viscosidade mostra uma dependência de Arrhenius característica dos líquidos fortes. Embora este tipo de ajuste dá uma boa representação dos dados, não há fundamentação teórica para este Ansatz. No entanto, é muito útil, pois permite uma simples parametrização dos dados com uma precisão muito boa. Há uma forma funcional para a viscosidade [18] prevista pela teoria de acoplamento de modos (MCT):

$$\eta(T) = \eta_0 (T - T_C)^{-\gamma} \quad (2.38)$$

Onde T_C é a temperatura crítica, é frequentemente encontrada 20-30% acima da T_g . Como a equação 2.38 prevê uma divergência de viscosidade a $T_C \geq T_g$ é evidente que esta forma funcional não pode ser correta para temperaturas próximas a T_g . No entanto, para temperaturas perto de T_C , a teoria é capaz de descrever muitas propriedades dinâmicas dos líquidos super-resfriados e os parâmetros como T_C e o expoente γ são calculados a priori [18]. Até agora discutimos a dependência da temperatura de quantidades macroscópica, como a viscosidade. No entanto, muitos experimentos, como espalhamento inelástico de nêutrons e medidas dielétricas também dão acesso direto às funções de correlação temporal ao nível microscópico, tais como as funções 2.16,2.17.

Na figura 2.2 mostramos o comportamento de uma função de correlação temporal $\Phi(t) \equiv F_s(k, t)$. A duas curvas correspondem a duas temperaturas: uma na qual o sistema é um líquido normal e o outro é líquido super-resfriado. A altas temperaturas, a relaxação é relativamente simples: em tempos curtos o comportamento é de uma partícula livre e a função é da forma da equação 2.25 e em tempos longos no regime microscópico, a função é da forma da equação

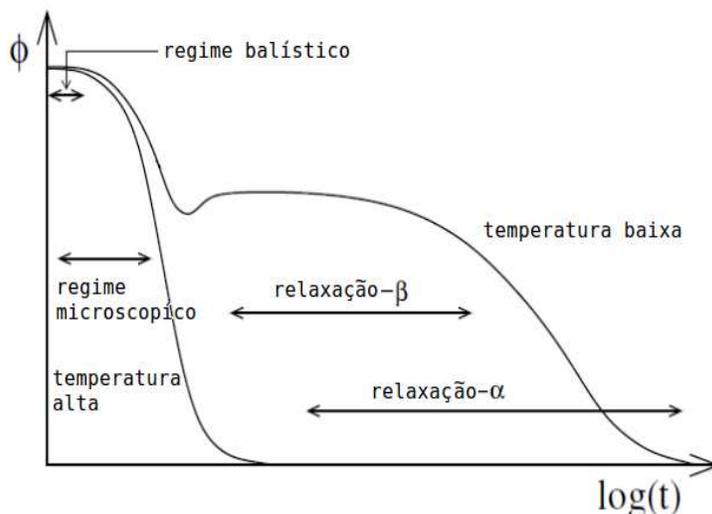


Figura 2.2: Dependência temporal da função de correlação $\Phi(t)$, as duas curvas correspondem a uma temperatura que é relativamente alta e a uma temperatura baixa perto da transição vítrea onde a dinâmica de relaxação é muito lenta (adaptado de Binder [14]).

2.28. A temperaturas baixas apresenta uma dependência com o tempo mais complexa. A tempos muito curtos ela também mostra um regime balístico. A tempos intermediários a função de correlação mostra um platô, este regime de tempo é chamado de relaxação- β , um comportamento similar ao cristal onde o movimento das partículas por um longo tempo é de natureza vibracional, as partículas ficam oscilando em torno de sua posição de equilíbrio e não há relaxação. A razão pela qual este movimento de vibração também está presente nos líquidos super-resfriados e vítreos a tempos intermediários, é que cada partícula se encontra presa numa gaiola feita pelo seus vizinhos o que impedem de fazer a partícula difundir normalmente, este fenômeno é chamado de **efeito gaiola** que pode ser entendido no esquema da teoria do volume livre[21, 18, 13]. A importância do efeito da gaiola pode ser apreciada observando-se uma configuração típica das partículas em um líquido (ver figura 2.3). A partícula representada por um círculo aberto é cercada por seus vizinhos mais próximos, que são marcados em preto. Se assumirmos que estes vizinhos permanecem fixos (eles estariam vibrando somente), a partícula estaria localizada, como se estivesse presa numa gaiola.

Para tempos muito longos comparados com o tempos de decaimento da função para temperaturas baixas a partícula finalmente sai da gaiola e a função de correlação decai novamente,

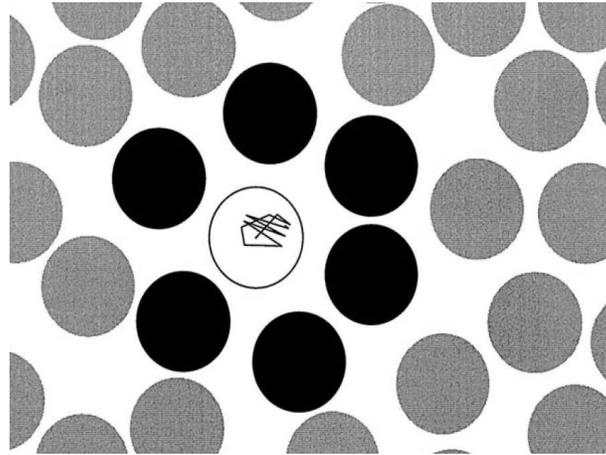


Figura 2.3: Uma configuração de discos rígidos, o círculo aberto representa a partícula presa e os seis discos pretos são os seus vizinhos mais próximos (adaptado de Gotze [18]).

este regime é chamado de relaxação- α . Em contraste com o caso a temperaturas altas, a função de correlação não decai de forma exponencial, mas pode ser descrita pela função de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW)

$$\Phi(t) = A \exp(-(t/\tau)^\beta) \quad (2.39)$$

Onde β é chamado expoente de Kohlrausch e $\beta < 1$, esta função descreve bem a parte do decaimento da função de correlação ainda que não tenha uma explicação microscópica[18, 14].

A função de correlação temporal que mostra a dinâmica de relaxação em um estado local (certo número de partículas) e mostra um platô na verdade ela é uma média das contribuições de funções de correlação de cada partícula equação 2.17. A existência do platô nas funções de correlação temporal tem duas explicações dinâmicas possíveis. A primeira assume que a amostra é homogênea como no caso da MCT, então todas as partículas relaxam da mesma maneira, ou seja todas mostram o mesmo expoente de Kohlrausch, o expoente medido na função de correlação seria o mesmo para cada partícula. Nos experimento e simulações computacionais há evidências de que a dinâmica da relaxação não é totalmente homogênea, existe outra explicação onde considera-se amostra possui uma dinâmica espacialmente heterogênea.

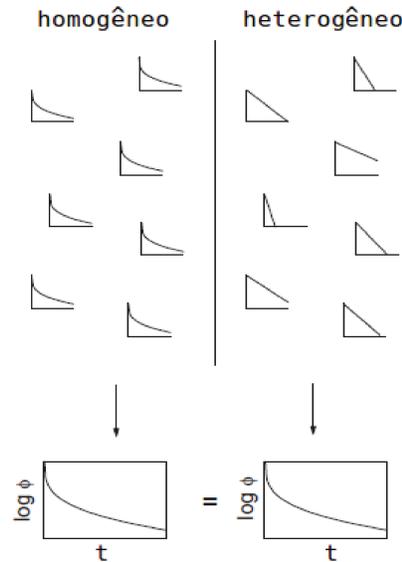


Figura 2.4: Representação esquemática de duas fontes diferentes de relaxação não exponenciais. A esquerda mostra uma relaxação homogênea, em que todas as contribuições locais são idênticas. A direita refere-se a dinâmica heterogênea, caracterizada por relaxações temporais locais e individuais. A resposta macroscópica dos dois modelos distintos de relaxação são iguais (adaptado de Richert [3]).

2.5 Dinâmica Heterogênea

Sabemos que do ponto de vista dinâmico os líquidos super-resfriados são diferentes dos líquidos normais. Em particular, o caráter não-exponencial da relaxação das funções de correlação da densidade e não-acoplamento dos coeficientes de transporte pode ser explicada pela existência da **dinâmica espacialmente heterogênea** ou **heterogeneidade dinâmica** que são evidenciadas nos experimentos e simulações computacionais [3, 2, 4]. Portanto, a compreensão da origem da **dinâmica heterogênea** está diretamente relacionada à compreensão da origem da dinâmica dos líquidos super-resfriados. Nós nos referimos a um sistema heterogêneo dinamicamente quando um subconjunto de partículas possuem dinâmicas que sejam distinguíveis (ver figura 2.4). Mark Ediger [2] e Ranko Richert [3], cujos trabalhos experimentais na dinâmica espacialmente heterogênea tem um impacto significativo sobre o que entendemos hoje sobre a dinâmica heterogênea em líquidos super-resfriado. A alternativa da dinâmica heterogênea

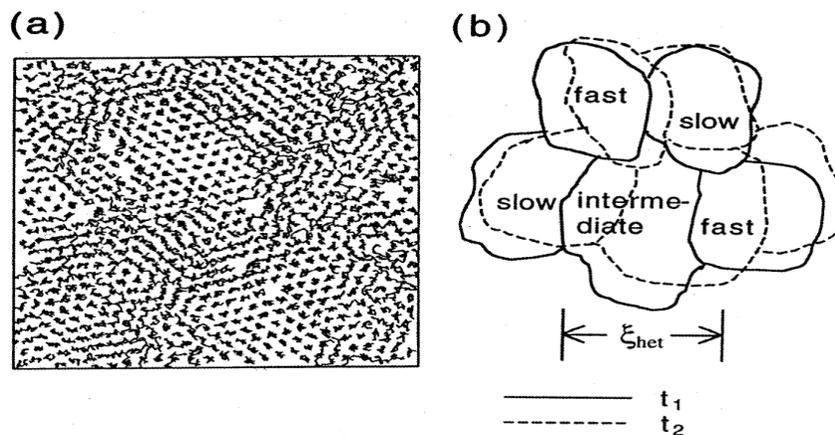


Figura 2.5: Imagens da dinâmica espacialmente heterogênea. (a) mapas das posições das partículas em vários instantes do tempo de uma simulação bidimensional de discos duros. (b) Ilustração esquemática das regiões da dinâmica espacialmente heterogênea. Estas regiões são da ordem de ξ_{het} em dimensão (tipicamente um alguns nanômetros) e evoluem no tempo (adaptado de Ediger [2])

conduz para uma serie de perguntas, Quão grandes são as heterogeneidades? Quanto tempo duram? Até que ponto a dinâmica varia entre as regiões de mais rápidas e mais lentas? De onde vêm as heterogeneidades?. Perto da transição vítrea, a dinâmica em uma região de um líquido super-resfriado podem ser ordens de grandeza mais rápida de que a dinâmica em outra região apenas alguns nanômetros de distância. Esta heterogeneidade na dinâmica tem consequências importantes para a compreensão das propriedades de transporte e a cinética de reações químicas em tais materiais, sendo uma explicação natural para entender por que a dinâmica é tão lenta abruptamente perto da transição vítrea, e porque a MCT não pode ser usada para temperaturas próximas a T_g .

A figura 2.5a mostra os resultados das simulações para um sistemas de discos duros [2]. As posições de partículas são plotados em muitos momentos. É claro que há regiões da amostra onde a estrutura local se manteve constante, e outras partes da amostra são reorganizadas significativamente. Outras simulações encontram resultados semelhantes em simulações de Lennard-Jones binário [49, 50]. No esquema da figura 2.5b pode-se distinguir qualitativa e quantitativamente a dinâmica espacialmente heterogênea perto de T_g . As experiências indicam um tamanho característico dessas regiões em torno de 3 nm e a dinâmicas diferem de 1-5 ordens

de magnitude entre as regiões mais rápidas e mais lentas perto de T_g . Moléculas que estão nos domínios lentos em algum momento, são susceptíveis de permanecer nos domínios lentos a maior parte do tempo, que pode ser considerado durante todo este ciclo como uma estrutura fixa. A origem da dinâmica espacialmente heterogênea não está claramente estabelecida. As sugestões para a origem da dinâmica heterogênea são de duas categorias principalmente. Uma classe de explicações (entropia configuracional ou flutuações na densidade) onde a heterogeneidade dinâmica é vista como um efeito secundário da dinâmica lenta [2, 21]. Ou seja, não importa que mecanismo é responsável pela dinâmica lenta, seria de esperar como resultado essas heterogeneidades. O outro conjunto de explicações (domínios de frustração limitada, o modelo de paisagem de energia) a heterogeneidade é vista como parte integrante do mecanismo de dinâmica lenta.

2.6 Propriedades Dinâmicas dos Líquidos Super-Resfriados

Nesta seção vamos a discutir as propriedades de um líquido super-resfriado no modelo de Lennard-Jones binário que o diferenciam de um líquido normal, este sistema é um bom modelo para o estudo da dinâmica dos líquidos super-resfriados, vítreos e testar teorias como a MCT e a Dinâmica Heterogênea, com esse modelo pode-se simular o $Ni_{80}P_{20}$ [51, 52, 53].

O sistema Lennard-Jones simples não pode atingir no regime super-resfriado porque ele cristaliza rapidamente, mesmo se a taxa de resfriamento for alta. Portanto, considera-se geralmente um sistema binário, pois o defeito introduzido por diferentes espécies é suficiente para impedir o sistema de cristalizar, pelo menos na escala de tempo das simulações. No modelo temos uma mistura de dois tipos de partículas na razão de 80/20 para as partículas A e B , respectivamente. Ambas possuem a mesma massa e interagem através do potencial:

$$V_{\alpha\beta}(r) = 4\epsilon_{\alpha\beta}[(\sigma_{\alpha\beta}/r)^{12} - (\sigma_{\alpha\beta}/r)^6] \quad (2.40)$$

Os parâmetros do potencial são $\sigma_{AA} = 1.0, \epsilon_{AA} = 1.0, \sigma_{BB} = 0.88, \epsilon_{BB} = 0.5, \sigma_{AB} = 0.8$ e $\epsilon_{AB} = 1.5$. Nas simulações são normalmente usados $\sigma_{AA}, \epsilon_{AA}, \tau = \sqrt{m\sigma_{AA}^2/48\epsilon_{AA}}$, como unidades de comprimento, energia e tempo ($K_B = 1$). O sistema tem 1000 partículas numa caixa de comprimento $L = 9.4\sigma_{AA}$. Na figura 2.6 do fator de estrutura das partículas A (note que o sistema de Lennard-Jones binário apresenta 3 fatores de estrutura S_{AA}, S_{BB}, S_{AB}) na

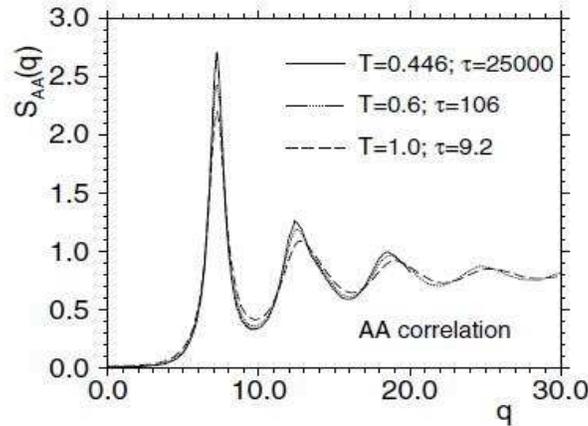


Figura 2.6: Fator de estrutura das partículas A a diferentes temperaturas e tempos de relaxação do sistema (adaptado de Cavagna [15]).

temperatura de $T = 1.0$ é um líquido normal e na temperatura de $T = 0.6$ é um líquido super-resfriado e em $T = 0.446$ está perto da transição vítrea. Podemos reconhecer que na faixa de temperatura considerada, a estrutura não muda significativamente. O único efeito mostrado é que uma diminuição da temperatura dá origem a picos e mínimos que são levemente mais pronunciados. Os outros fatores de estrutura também não mostram uma dependência pronunciada com a temperatura, podemos concluir que esta quantidade de fato é pouco sensível às mudanças de temperatura, embora as propriedades termodinâmicas e estruturais do sistema mostram apenas uma ligeira dependência com a temperatura, as propriedades dinâmicas mostram uma forte dependência com a temperatura, na figura 2.6 também mostra o tempo de relaxação, nas três temperaturas diferentes, vemos que na faixa de temperatura considerada o tempo aumenta por um fator de 10^3 , mostrando que as propriedades dinâmicas do sistema realmente mudam muito mais rápido que as estruturais. O tempo de relaxação τ caracteriza a dinâmica apenas na escala de tempo da relaxação- α , ou seja, na escala de tempo mais longo do sistema. A fim de compreender a dinâmica de relaxação e também sobre as escalas de tempo é útil considerar funções de correlação temporal, como o deslocamento quadrático médio.

Na figura 2.7 mostramos a dependência do tempo do $\langle r^2(t) \rangle$ para as partículas A em diferentes temperaturas. No líquido a temperaturas altas ($T > 1.0$) e tempos curtos vemos que $\langle r^2(t) \rangle \propto t^2$ (regime balístico). Uma vez que $\langle r^2(t) \rangle$ é da ordem de 0.04, ou seja a distância é perto de 0.2, a dependência com o tempo é linear $\langle r^2(t) \rangle \propto t$ e o sistema é difusivo. Esta

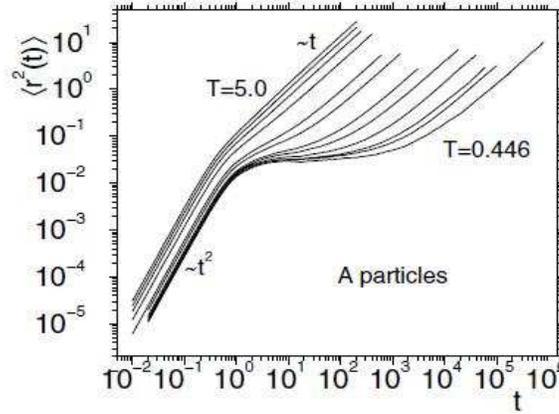


Figura 2.7: As curvas do MSD correspondem a diferentes temperaturas ($T=5.0, 4.0, 3.0, 2.0, 1.0, 0.8, 0.6, 0.55, 0.50, 0.475, 0.466, 0.446$) da esquerda a direita (adaptado de Gotze [18]).

mudança é devida as colisões das partículas com seus vizinhos que a rodeiam. Apesar da presença de seus vizinhos a partícula é ainda capaz de afastar-se rapidamente de sua posição inicial, ou seja $\langle r^2(t) \rangle$ aumenta rapidamente com o tempo. Também a temperaturas baixas $T < 1.0$ vemos em tempos curtos um comportamento balístico. Em contraste com as curvas de alta temperatura, o $\langle r^2(t) \rangle$ no fim do regime balístico não apresenta imediatamente o regime difusivo, mostram um platô a tempos intermediários. Este platô é devido ao efeito gaiola, ou seja, a captura temporária da partícula por seus vizinhos. Somente para tempos suficientemente longos que a partícula é capaz de sair da gaiola e o $\langle r^2(t) \rangle \propto t$ e o sistema volta ao regime difusivo.

O $\langle r^2(t) \rangle$ mede a distância média que as partículas se movimentam no tempo, é claro que também é de interesse investigar a distribuição dessas distâncias. Isso pode ser feito por meio da função $G_S(r, t)$, onde $G_S(r, t)$ é a probabilidade de que uma partícula do tipo A tenha movimentado dentro de um tempo t uma distância r . Na figura 2.8 mostramos $4\pi r^2 G_S(r, t)$ que é a probabilidade de encontrar uma partícula a uma distância r pois o sistema é isotrópico, a figura 2.8a que corresponde a temperatura alta, vemos que a tempos curtos a função de van Hove é uma função gaussiana, seu pico se movimenta rapidamente, de forma proporcional a t^2 , também a tempos longos é uma função gaussiana, só que agora o pico se movimenta proporcionalmente a t .

Para baixas temperaturas em tempos curtos observamos um comportamento semelhante

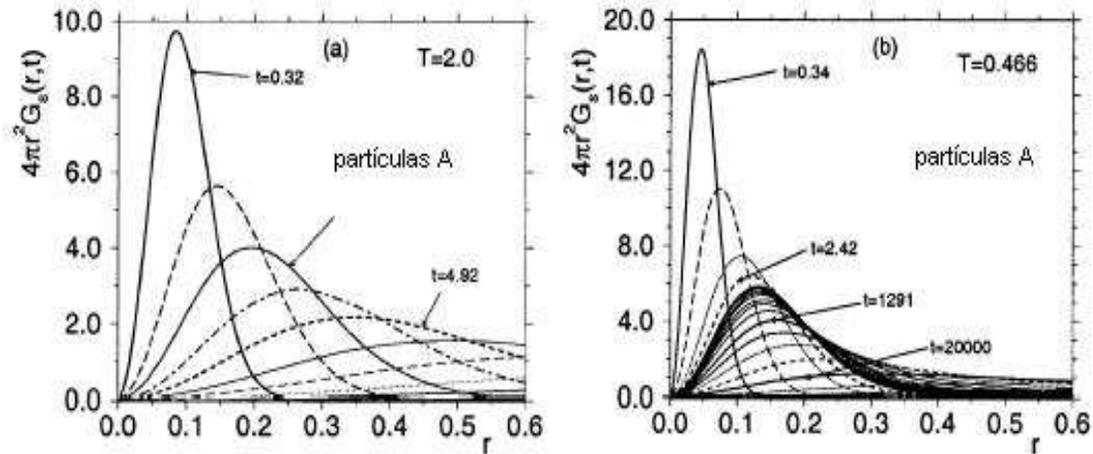


Figura 2.8: Funções de van Hove a diferentes tempos de correlação t para um líquido normal (a) e um líquido super-resfriados (b) (adaptado de Barrat [54]).

e a tempos longos também a função é uma gaussiana. Para tempos intermediários vemos no entanto, um comportamento muito diferente nas curvas para temperaturas baixas é fracamente dependente do tempo. Assim, vemos como o efeito gaiola influencia na distribuição das partículas. Note entanto que as curvas dependem fracamente do tempo.

O $G_S(r, t)$ é uma função de correlação muito útil para compreender a dinâmica das partículas no espaço real. No entanto, todos os experimentos de espalhamento fornecem grandezas do espaço recíproco e portanto é útil investigar também a função auto-intermediária de espalhamento $F_S(k, t)$.

A figura 2.9 mostra a dependência temporal do $F_S(k, t)$ para as partículas A. Vemos que a temperaturas altas a correlação decai rapidamente a zero de um forma exponencial, as partículas não tem nenhuma correlação. A temperaturas baixas apresenta relaxação em duas etapas podemos e observar uma forte dependência da relaxação com respeito à temperatura. As curvas mostram um platô a tempos intermediários ,relaxação- β , devido ao efeito gaiola e a tempos longos quando a partícula sai da gaiola ele volta difundir ,relaxação- α , onde o decaimento não é exponencial. De acordo com a MCT a forma das funções de correlação para temperatura próxima T_C , deve ser independente da temperatura. Para provar isso podemos definir o tempo do relaxação- α , com a condição $F_s(k, \tau) = e^{-1}$.

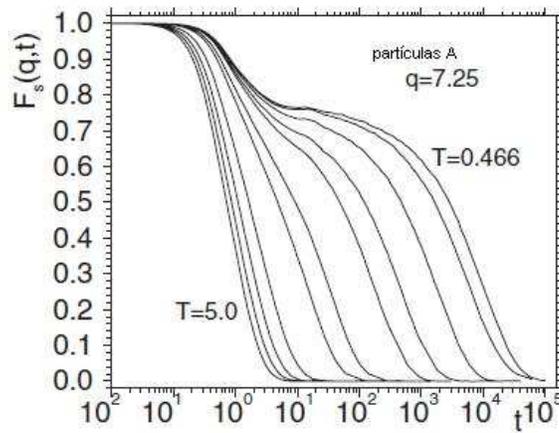


Figura 2.9: Dependência temporal da função auto-intermediária de espalhamento a diferentes temperaturas. O vetor de onda corresponde à localização do primeiro máximo no fator de estrutura S_{AA} (adaptado de Kob [52]).

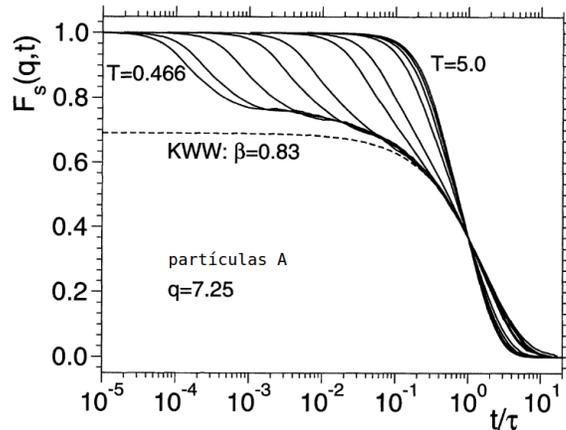


Figura 2.10: Função $F_s(k, t)$ (ver figura 2.9) como função de t/τ . Onde é fitado usando a função de KWW para temperaturas baixas(—) (adaptado de Binder [14]).

A figura 2.10 mostra a função $F_s(k, t)$ a diferentes temperaturas escalada em função de t/τ . Vemos basicamente dois regimes de temperatura. A temperaturas altas a tempos longos é descrita por uma exponencial. A temperaturas baixas a tempos longos é descrita por uma exponencial com maior tempo de decaimento. Vemos que a função de KWW reproduz o comportamento a tempos longos para $T = 0.466$. Este resultado confere as previsões da MCT,

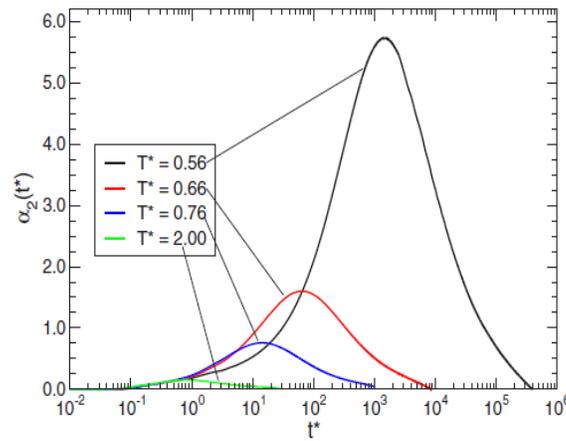


Figura 2.11: Parâmetro não-gaussiano de ordem 2 para um sistema Lennard-Jones binário (adaptado de Ronen [55]).

para temperaturas mais próxima à transição vítrea é $T = 0.446$ é mostrado na figura 2.7 onde o platô é mais pronunciado.

O sistema de Lennard-Jones binário também apresenta uma dinâmica espacialmente heterogênea, como indicado pelo comportamento não gaussiano a tempos intermediários das funções $F_s(k, t)$. A magnitude desse comportamento não gaussiano ou heterogeneidade dinâmica pode ser quantificado pelo parâmetro $\alpha_2(t)$ é quase zero em escalas de tempo muito curtos, e depois sobe até atingir um valor máximo.

Na figura 2.11 vemos que a temperaturas baixas a dinâmica torna-se mais heterogênea, a tempos curtos (regime balístico) o $\alpha_2(t) = 0$ para todas as temperaturas, onde o comportamento da função $F_s(k, t)$ é gaussiano, em tempos muito longos a partícula sai da gaiola o $\alpha_2(\infty) = 0$ para todas as temperaturas, e a função $F_s(k, t)$ volta a ser gaussiana [48]. No comportamento a tempos intermediário vemos o parâmetro não-gaussiano depende fortemente da temperatura e se desloca a direita indicando que a partícula fica mais tempo presa na gaiola em temperaturas próximas da transição vítrea. O efeito da dinâmica heterogênea não pode ser explicado pela MCT. Vemos assim que o parâmetro não-gaussiano pode ser usado como um parâmetro de ordem dinâmico que mede a grau de heterogeneidade dinâmica do líquido [55, 56].

2.7 Métodos

2.7.1 Dinâmica Molecular

O método de simulação que usamos para gerar dados para nossa análise foi a dinâmica molecular (MD) clássica. Este é um método amplamente utilizado na investigação de líquidos super-resfriados. Ele fornece propriedades estáticas e dinâmicas para uma coleção de partículas. Em MD, uma partícula pode ser um átomo, molécula, coloide, ou qualquer outro objeto cujo movimento pode ser descrito pelas leis do movimento de Newton. A trajetória para cada partícula é obtida resolvendo as equações de movimento:

$$F_{x,i} = m_i \frac{d^2 x_i}{dt^2} \quad (2.41)$$

$$F_{y,i} = m_i \frac{d^2 y_i}{dt^2} \quad (2.42)$$

$$F_{z,i} = m_i \frac{d^2 z_i}{dt^2} \quad (2.43)$$

onde m_i é a massa da partícula i , x_i, y_i, z_i são suas coordenadas e $F_{x,i}, F_{y,i}, F_{z,i}$ são componentes da força sobre a partícula i . Para um sistema de N partículas, as equações 2.41, 2.42, 2.43 significam que precisamos resolver $3N$ equações para determinar um ponto do estado do sistema. MD é de natureza determinística, que significa que a evolução do sistema (trajetórias) são completamente determinados pelo estado inicial. As partículas colidem umas com as outras, se movimentam, oscilam, ou mesmo pode se evaporar(ensemble grande canônico) de uma maneira que é semelhante as partículas em sistemas reais. Se definimos bem as condições iniciais, MD produz configurações das partículas que podem ser analisadas por métodos da mecânica estatística para o cálculo de observáveis desejados. Assim como em um experimento real, preparamos a amostra e a conectamos a um instrumento para medir a quantidade desejada. Depois de escolher uma amostra (em um determinado ensemble termodinâmico) e o campo de força (F), prosseguimos por etapas básicas da MD.

1. Inicialização, que consiste em criar as condições iniciais e de fronteira.
2. Cálculo de força, que envolve o cálculo dos potenciais de pares, existem muitos corpos

e seus derivados, muitos algoritmos para acelerar esses cálculos custosos computacionalmente.

3. Integração das equações 2.41, 2.42, 2.43 que pode ser realizada por diversos esquemas de integração (por exemplo algoritmos de Verlet, Gear predictor-corrector, etc).
4. Registro dos dados para processamento das propriedades de interesse.

Condições iniciais e condições de contorno

A especificação das condições iniciais da posição e velocidade de cada partícula pode ser feita de várias maneiras, dependendo das características do sistema simulado. No caso dos sólidos cristalinos as partículas iniciam em suas posições de equilíbrio na rede, na caixa de simulação é um múltiplo da célula unitária. As velocidades iniciais são geralmente especificadas, atribuindo a cada partícula uma velocidade escolhido aleatoriamente de uma distribuição de Maxwell-Boltzmann. Essas velocidades iniciais podem ser escaladas para obter a temperatura desejada. No caso dos líquidos podemos aquecer gradualmente o sistema cristalino e escalando as velocidades dos átomos, variando assim as dimensões da caixa de simulação, até obter a temperatura e densidade no sistema em equilíbrio. Partindo do líquido em equilíbrio resfriando podemos atingir o regime super-resfriado e para mais baixas temperaturas pode ser obtido um sistema amorfo.

A escolha correta das condições de fronteira é outro aspecto a ser considerado na simulação. Para simular um bulk costuma-se utilizar condições de contorno periódicas para eliminar os efeitos de superfície. Para isso a caixa de simulação tem imagens periódicas contíguas infinitas em torno do sistema inicial. Desta maneira, uma partícula qualquer pode interagir não só com partículas na mesma caixa, mas também com partículas de caixas adjacentes (ver figura 2.12). No caso de superfícies livres e outros defeitos é necessário considerar outras condições.

Cálculo das forças

O cálculo da energia potencial ou das forças em uma simulação é custoso em termos de tempo de computação. Para um sistema de N partículas, calcular diretamente a interação de dois corpos requer operações da ordem $O(N^2)$, enquanto para calcular a interação de três corpos

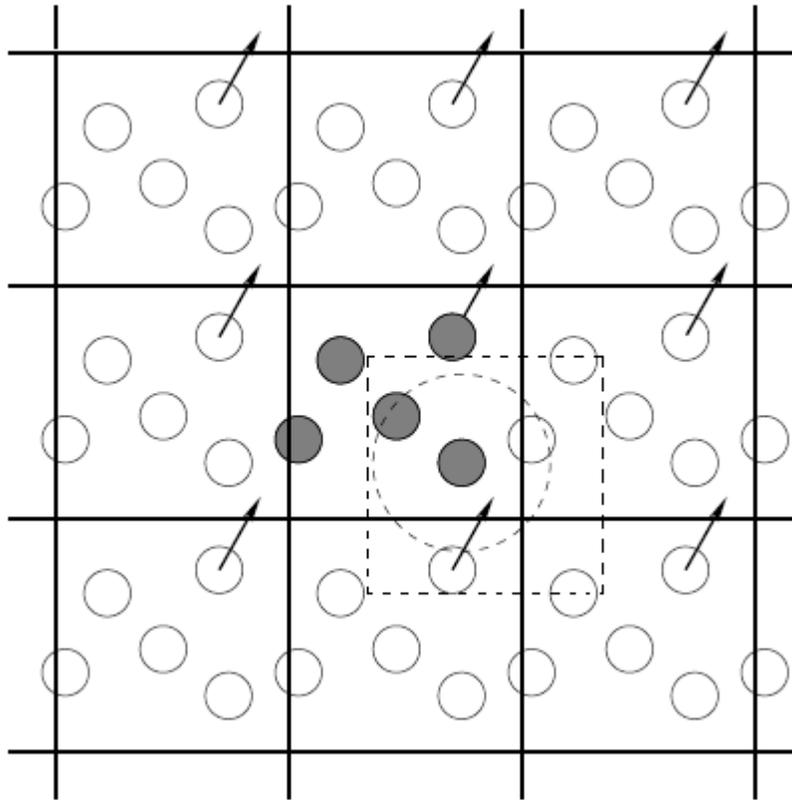


Figura 2.12: Condições periódicas de contorno. Quando uma partícula se move para fora da caixa da simulação, uma partícula imagem se move para dentro para substituí-la. No cálculo das forças sobre as partículas é dentro de um raio de corte, tanto os vizinhos reais e imagens são incluídos (adaptado de Allen [57]).

requer operações da ordem $O(N^3)$. Daí a necessidade de desenvolver novas técnicas para economizar tempo nessa tarefa.

Truncamento do potencial: como mostrado na figura 2.12 a força na partícula i é devido a seus $N-1$ vizinhos da caixa. Mas, devido as condições periódicas de contorno deve também adicionar as suas imagens. Uma forma fazer isso é através da convenção da imagem mínima; a partir da partícula i é construída uma caixa imaginária de igual tamanho e forma como a caixa de simulação, e a força na partícula i é calculada somente sobre as partículas no seu interior. É claro que, para usar a convenção de imagem mínima exige que o alcance do potencial seja inferior a metade do comprimento da caixa. A principal contribuição para a energia e as forças

sobre uma partícula provém de seus vizinhos mais próximos. Assim, a força não é calculada usando seus N-1 vizinhos, mas é restrita a aqueles dentro da esfera com raio de corte, como mostrado na figura 2.12.

Lista de vizinhos: agora o tempo de computação não é feito considerando N-1 partículas, mas para um número muito menor. No entanto, para saber quais são as partículas que estão a uma distância maior que o raio de corte, e, por tanto, não contribuem para a energia ou força significativamente, devemos considerar em cada passo de computação, a distância entre todos os pares de partículas. O tempo desta operação é proporcional a N^2 . Para reduzir o tempo de computação, Verlet desenvolveu um engenhoso sistema de lista de vizinhos de cada partícula, que é renovado a cada poucos passos. O método pressupõe que os vizinhos com os quais interage partícula i , ou seja, aqueles que estão dentro da esfera de raio r_C (ver figura 2.12) não variam muito entre cada passo da integração e em vez de examinar o distância da partícula i com todas as N-1 partículas restantes, se faz só com as partículas da sua lista. Esta lista se renova a cada poucos passos.

Integração das equações de movimento

Uma parte central de qualquer programa de MD é o algoritmo de integração. As equações de Newton são resolvidas numericamente. Dadas as posições iniciais e velocidades em um tempo inicial t_0 , a tarefa do algoritmo é a obtenção das posições e velocidades no tempo posterior $t_0 + t$. Existem inúmeros algoritmos para integrar essas equações de Newton. Todos eles transformam as equações diferenciais em equações a diferenças finitas. A escolha do algoritmo é um compromisso entre o grau necessário de precisão e o custo computacional. Os algoritmos mais utilizados são os de Verlet, velocity-Verlet, algoritmo de Beeman, predictor-corretor.

Vamos analisar, por exemplo, o algoritmo de Verlet. Para deduzir isso, começamos com o desenvolvimento em série de Taylor de $r_i(t)$:

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + v_i(t)\Delta t + \frac{F_i(t)}{2m_i} (\Delta t^2) + \dots \quad (2.44)$$

igualmente para:

$$r_i(t - \Delta t) = r_i(t) - v_i(t)\Delta t + \frac{F_i(t)}{2m_i} (\Delta t^2) + \dots \quad (2.45)$$

Usando ambas equações 2.44 e 2.45 a posição no tempo posterior com um erro de da ordem de Δt^4 e velocidade com um erro da ordem de Δt^2 são:

$$r_i(t + \Delta t) \approx 2r_i(t) - r_i(t - \Delta t) + \frac{F_i(t)}{2m_i} \Delta t^2 \quad (2.46)$$

$$v_i(t) \approx \frac{r_i(t + \Delta t) - r_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (2.47)$$

Como é discutido acima, Dinâmica Molecular corresponde a uma simulação no ensemble microcanônico. Existem generalizações em outros ensembles como o canônico. Os métodos consistem em modificar as equações de movimento para que a distribuição de velocidade seja similar a uma distribuição de Boltzman, criando uma dinâmica fictícia acoplada a um reservatório que pode ser de temperatura, calor, pressão, etc.

Cálculos das propriedades

O cálculo das propriedades pode ser realizado durante a simulação ou no pós-processamento dos resultados. Nosso propósito é calcular médias de ensemble de propriedades físicas. Mas para que isso seja possível, temos que ter a possibilidade de expressar essas quantidades como função das posições e dos momentos do sistema, as propriedades pode se classificar em:

1. Equações de estado: energia livre, diagrama de fase, etc.
2. Caraterização estrutural: função de distribuição radial $g(r)$, angulares, etc.
3. Propriedades de transporte: difusão, viscosidade, funções de correlação temporais como MSD, Funções de Van Hove, funções intermediárias de espalhamento, etc.

Há uma extensa literatura sobre como implementar o código e detalhes computacionais, alguns dos livros mais populares na simulação dinâmica molecular são escritos por os seguinte autores Allen [57], Frenkel [58], Rapaport [59] e Tuckerman [60]. No caso das funções de correlação dependentes do tempo o número de operações e a memória requerida para serem calculadas é proporcional ao $N_{partículas} T_{correlação}^2$. No caso de simulações computacionais de sistemas de dinâmica lenta como os líquidos super-resfriados é preciso usar algoritmos para processar os dados de forma eficiente por que o $T_{correlação}$ necessário para que as função de correlação decai a zero pode estar nos limites de esforço computacionais (ver apêndice A).

Capítulo 3

Simulações e Resultados

Neste capítulo mostramos os resultados obtidos simulando o gálio através de dinâmica molecular, o código que usamos em nossas simulações foi o código chamado LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator [62]). O potencial modelo usado para descrever o gálio é do tipo modified embedded atom method-MEAM (método do átomo embebido modificado) desenvolvido por Baskes [61]. Utilizando condições periódicas de contorno em uma super-célula contendo 1152 átomos. As equações de movimentos são integradas usando o algoritmo de velocity-Verlet com passo de integração de 1 fs. Primeiro vamos corroborar a existência teórica da transição líquido-líquido em gálio super-resfriado [12], nossa pesquisa está focada nas propriedades dinâmicas do gálio super-resfriado antes e depois da transição e procurar se houver correlações na estrutura e na dinâmica.

3.1 Transição Líquido-líquido em gálio

Exploramos o diagrama de fases V-T em uma região relativamente grande de volume e temperatura, utilizamos duas taxa resfriamento que é suficiente para detectar mudanças no volume. Realizamos experimentos de aquecimento e resfriamento no ensemble NPT no intervalo de temperatura de 10 K a 900 K a pressão zero.

Na figura 3.1a mostramos as curvas de aquecimento-resfriamento-aquecimento a pressão 0 e uma taxa de 200 K/ns. Equilibramos a fase Ga-I (figura B.1 no apêndice B) em 10 K e aquecemos até 900 K. Durante o aquecimento o Ga-I é super-aquecida mostrando uma temperatura

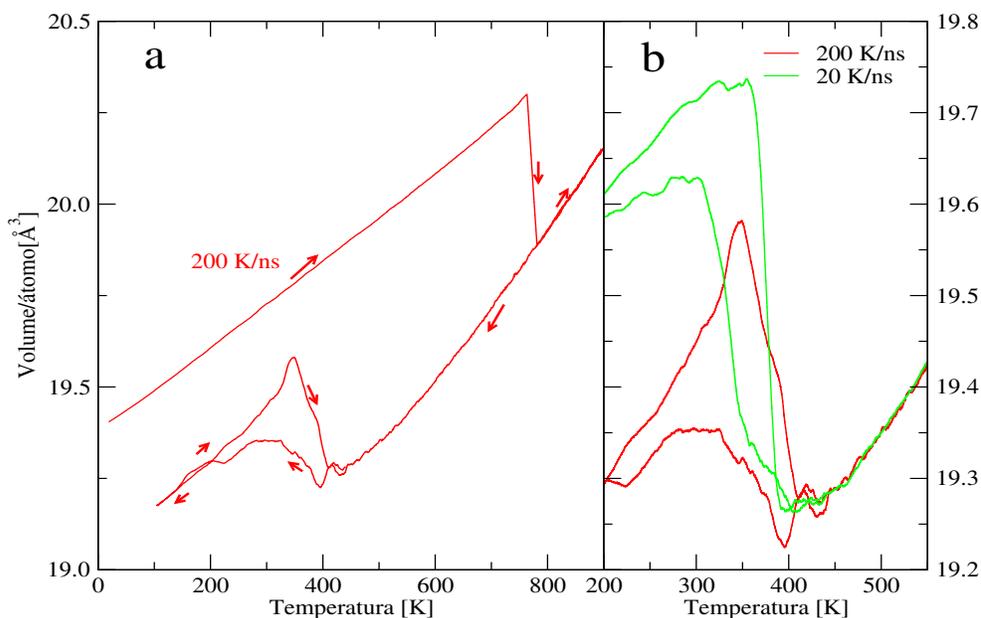


Figura 3.1: Histerese no volume atômico, ciclos de aquecimento-resfriamento-aquecimento. Em (a) se fez um aquecimento da fase Ga-I a partir de 50 K, derretendo o cristal em torno de 760 K e aquecendo até 900 K, após de equilibrar a fase líquida resfriamos até 100 K e aquecemos novamente o líquido até 450 K. Em (b) mostramos a histereses no volume atômico para duas taxas de resfriamento. As curvas são médias corridas (runing averages) sobre 10^4 pontos.

de fusão mecânica em torno de 760 K e uma diminuição no volume atômico, vemos assim que o potencial MEAM mostra uma descrição consistente com os resultados experimentais. Resfriamos a fase líquida abaixo da temperatura de fusão termodinâmica, estimada em 410 K [12] a pressão zero, até 100 K, atingindo o regime super-resfriado e aquecemos novamente até 450 K observando o ciclo de histerese. Na figura 3.1b mostramos a histerese no volume para duas taxas de resfriamento em torno de 350 K, podemos notar que o salto no volume aumenta para taxas resfriamentos menores. A mudança abrupta no volume atômico e a histerese são característicos de uma transição líquido-líquido de primeira ordem.

Uma vez que o caráter de primeira ordem da transição foi determinado, descreveremos as propriedades estruturais dos dois líquidos nas duas taxas de resfriamento. Caracterizamos

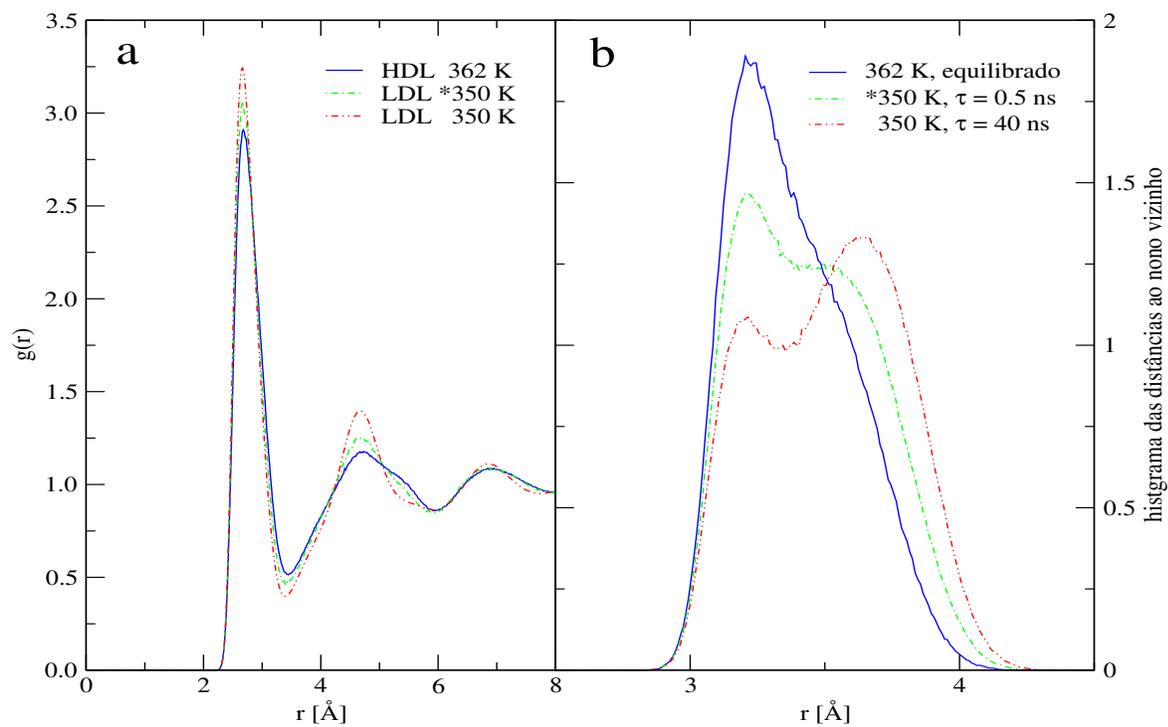


Figura 3.2: Em (a) funções de distribuição radial para o líquido HDL em 362 K equilibrado e os dos líquidos LDL em *350 K na taxa de 200 K/ns e 350 K na taxa de 20 K/ns. Em (b) os histogramas das distâncias ao nono vizinho para o líquido HDL em 362 K equilibrado e os dois líquidos LDL em 350K com dois tempos de relaxação diferentes.

estruturalmente o líquido antes e depois da transição através da função distribuição radial $g(r)$ e do histograma das distâncias ao nono vizinho nas temperaturas de 362 K e 350 K chamamos a esses líquidos de HDL (high density liquid) e LDL (low density liquid), respectivamente.

Na figura 3.2a, mostramos as funções de distribuição radial dos líquidos HDL em 362 K e de LDL em 350 K. Notamos que no caso do HDL o líquido está no equilíbrio e na primeira camada de solvatação seu número de coordenação é 9, enquanto o LDL tem um número de coordenação de 8 para as duas taxas de resfriamento, a diferença que podemos notar é que o líquido LDL para a taxa de 20 K/ns é mais estruturado que o líquido LDL na taxa de 200 K/ns, isto é porque para uma taxa menor de resfriamento temos uma maior transformação do líquido HDL \rightarrow LDL. Na figura 3.2b, mostramos os histogramas das distâncias ao nono vizinho do líquido HDL que é equilibrado em 362 K, e dos dois líquidos LDL em 350 K, devido

ao fato que fase líquida é metaestável deixamos o sistema relaxar no ensemble NPT, para o LDL correspondente à taxa de 200 K/ns (curva verde) o sistema foi relaxado 0.5 ns e para o LDL correspondente à taxa 20 K/ns (curva vermelha) o sistema foi relaxado durante 40 ns, finalmente os histogramas foram determinados durante 1 ns de relaxação no ensemble NVT usando 1000 configurações. Podemos notar que a distribuição é unimodal no líquido HDL que é característico de um líquido estruturalmente homogêneo, centrada em $\sim 3.25\text{\AA}$, no caso dos dois líquidos LDL apresenta uma distribuição bimodal com um segundo pico centrado em $\sim 3.65\text{\AA}$ este resultado é um indicativo de que a fase LDL ainda não tenha se transformado completamente e que, portanto, deve ainda haver estruturas do líquido HDL remanescentes na fase LDL, então este líquido é estruturalmente heterogêneo.

Acreditamos que ao deixar relaxar o líquido LDL no ensemble NPT, ou seja ao deixar o volume flutuar livremente na temperatura de 350 K temos as duas fases, e como o líquido LDL é mais estável que o líquido HDL, isso origina uma transformação das fases remanescentes do líquido HDL \rightarrow LDL, que é evidenciado pelo aumento do volume atômico. A quantidade da transformação depende fortemente do tempo em que o sistema se deixa relaxar livremente, ao fixar o volume (ensemble NVT) se mantém a proporção entre o líquido HDL e o LDL.

3.2 Propriedades Dinâmicas do gálio

Nossa pesquisa está focada nas propriedades dinâmicas do gálio super-resfriado para isso primeiro caracterizamos a difusão das partículas através da função MSD.

Na figura 3.3 mostramos o MSD a diferentes temperaturas do líquido fixando o volume, ou seja usando o ensemble NVT. Notamos que o regime balístico é comum a todos os líquidos e tem uma duração de ~ 0.1 ps. Para o líquido em 450 K acima da temperatura de fusão termodinâmica e em 400 K em torno da temperatura de fusão termodinâmica o MSD mostra a dinâmica de um líquido normal, ou seja imediatamente depois do regime balístico inicia o regime difusivo. Para os líquidos em *362 K, 362 K, *350 K e 350 K podemos notar que o regime difusivo não inicia imediatamente depois do regime balístico que é característico da dinâmica dos líquidos super-resfriados.

Nos líquidos HDL *362 K e HDL 362K observamos que taxa de resfriamento não faz diferença na dinâmica porque a estrutura é a mesma, a dinâmica é diferente do líquido normal

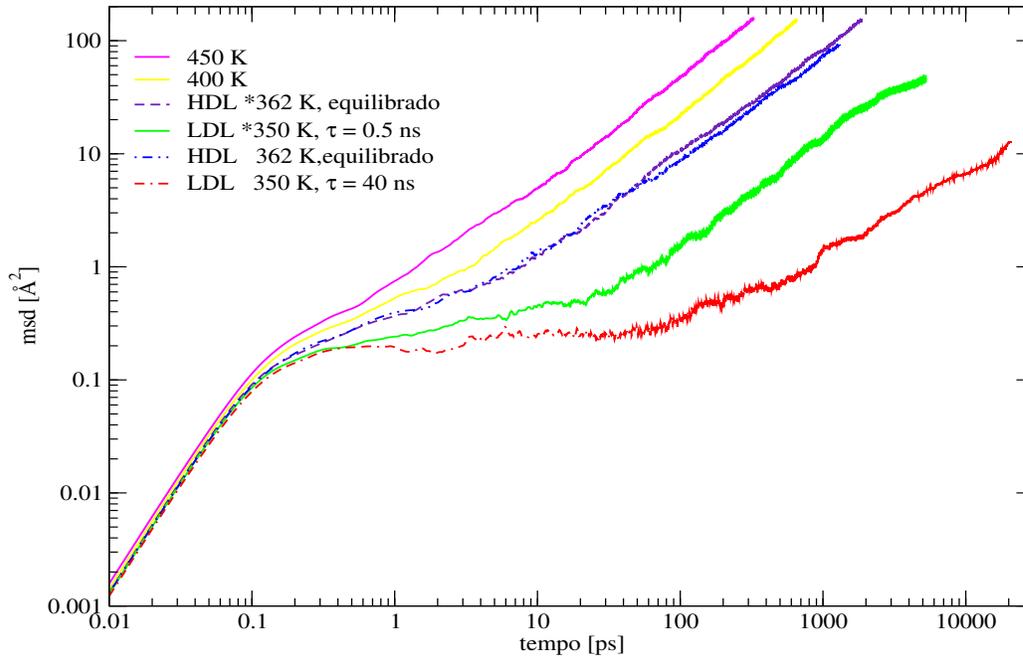


Figura 3.3: Deslocamento quadrático médio das partículas para diferentes temperaturas em duas taxas de resfriamento. O MSD para os líquidos 450K, 400 K, HDL *362 K e LDL *350 K corresponde a uma taxa de resfriamento de 200 K/ns e para os líquidos HDL 362 K, LDL 350 K corresponde para uma taxa de 20 K/ns. τ é o tempo de relaxação no ensemble NPT antes de medir o MSD.

mas o efeito é fraco porque estamos próximos da temperatura de fusão termodinâmica. No entanto a diferença notória para os líquidos LDL *350 K e LDL 350 K observamos um platô a tempos intermediários sendo mais pronunciada para o líquido da taxa de resfriamento de 20 K/ns. Este platô pode ser originado pelo efeito gaiola e/ou a estrutura heterogênea do líquido, acreditamos que a principal contribuição para esta anomalia é devido a estrutura heterogênea por que o efeito gaiola só é mais pronunciado para temperaturas próximas da transição vítrea que não é nosso caso.

Com o fim evidenciar e quantificar a dinâmica heterogênea dos líquidos mostramos na figura 3.4 a dependência do tempo do parâmetro não-gaussiano a diferentes temperaturas. Podemos notar que $\alpha_2(t)$ até ~ 0.1 ps é quase zero, ou seja regime balístico tem uma duração

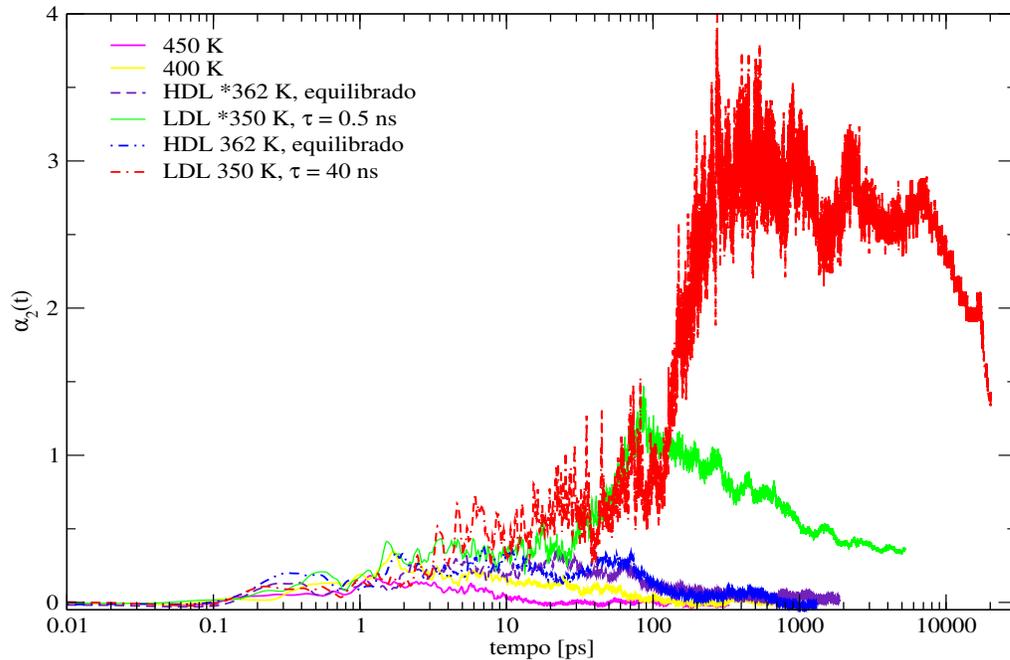


Figura 3.4: Parâmetro não-gaussiano em função do tempo a diferentes temperaturas. O $\alpha_2(t)$ para os líquidos em 450K, 400 K, HDL *362 K e LDL *350 K corresponde a uma taxa de resfriamento de 200 K/ns e para os líquidos HDL 362 K, LDL 350 K corresponde a uma taxa de 20 K/ns. τ é o tempo de relaxação no ensemble NPT antes de medir o $\alpha_2(t)$.

de ~ 0.1 ps, para todos os líquidos. Observamos que os líquidos em 450 K e 400 K tem um parâmetro não-gaussiano próximo de zero, esses líquidos mostram uma dinâmica praticamente homogênea. Para os líquidos HDL *362 K e HDL 362 K também observamos um ligeiro aumento do parâmetro não-gaussiano e aumento no tempo para voltar ao regime difusivo que é característico dos líquidos no regime super-resfriado. A diferença notória é mostrada nos líquidos HDL *350 K e HDL 350 K sofrem um aumento no parâmetro não-gaussiano em torno de ~ 1 e ~ 3 ambos líquidos tem uma dinâmica heterogênea, mas o líquido correspondente à taxa de 20 K/ns tem um maior grau de heterogeneidade dinâmica, podemos observar que para o líquido HDL 350 K ainda não esta nem perto de voltar ao regime difusivo, ou seja sua dinâmica é muito lenta.

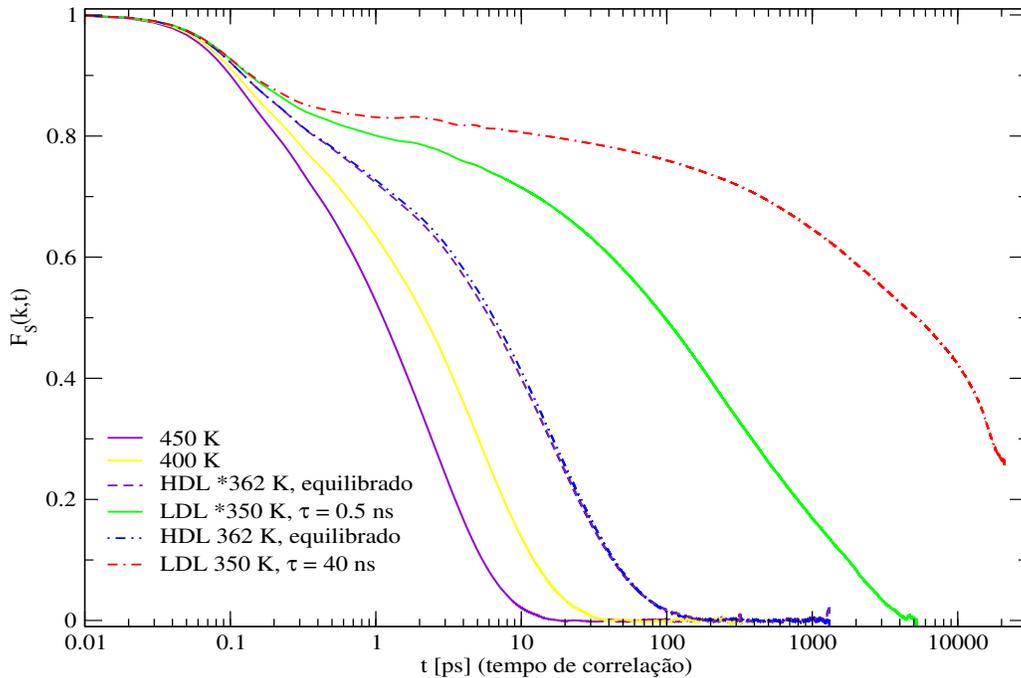


Figura 3.5: Função auto-intermediária de espalhamento $F_S(k, t)$ a diferentes temperaturas, onde o vetor de onda $k = 2\pi/r_0$, onde r_0 corresponde ao raio do primeiro máximo da função de distribuição radial. A $F_S(k, t)$ para os líquidos 450 K, 400 K, HDL *362K e LDL *350 K corresponde a uma taxa de resfriamento de 200 K/ns e os líquidos HDL 362 K e LDL 350 K corresponde a uma taxa de resfriamento de 20 K/ns.

A $F_S(k, t)$ ¹ nos dá a informação de como o sistema relaxa e o mais importante mede as flutuações na densidade no espaço recíproco em torno de uma distância $\sim 2.6\text{\AA}$. Na figura 3.5 podemos observar que o tempo das flutuações correspondentes ao regime balístico comum a todos os líquidos tem uma duração de ~ 0.1 ps em acordo com as outras propriedades dinâmicas como MSD e o $\alpha_2(t)$. Para os líquidos em 450 K e 400 K observamos uma relaxação das flutuações na densidade característica de líquidos homogêneos, ou seja decaem de forma exponencial o que indica que as partículas estão totalmente descorrelacionadas.

Vemos que o tempo no qual o sistema atinge o equilíbrio com respeito as flutuações é de

¹Média de três medidas, usando os vetores $\mathbf{k}_x, \mathbf{k}_y$ e \mathbf{k}_z da mesma magnitude, a função não depende da direção de \mathbf{k} porque o líquido é isotrópico.

20 ps e 40 ps, respectivamente. Um comportamento similar é mostrado para os líquidos HDL *362 K e HDL 362 K mas apresenta uma ligeira diferença, a função tem maior largura em torno ~ 2 ps que é característico da dinâmica dos líquidos super-resfriados isto faz com que o decaimento das flutuações a zero aumenta uma ordem de grandeza ~ 200 ps, mas podemos observar que o líquido LDL *350 K mostra um pequeno platô a tempos intermediários que inicia em torno em de ~ 2 ps e o tempo em que o decaimento das flutuações a zero é maior a 5 ns, este é efeito notório devido à dinâmica heterogênea do líquido. A diferença é mais notória para o líquido LDL 350 K mostrando um platô melhor pronunciado que inicia em torno de ~ 2 ps e o tempo em que as flutuações decaem a zero é muito maior a 20 ns que supera nossos limites computacionais.

3.3 Existem correlações estruturais e dinâmicas no Gálio?

Com estes resultados anteriores vemos que a dinâmica do líquido em 350 K é muito lenta similar a de um fluido altamente viscoso. Sabemos no caso dos materiais sólidos que apresentam duas fases pode-se identificar estruturalmente cada fase observando cada partícula e estrutura que formam com seus vizinhos. No caso dos líquidos a situação é mais complexa por que eles não ficam vibrando em posições fixas por um longo período de tempo, as partículas difundem e mudam de estrutura no tempo todo. No gálio foi mostrada a existência de duas fases líquidas em 350 K e que mostra uma dinâmica heterogênea que depende fortemente da proporção do HDL+LDL presente nesta fase líquida.

A teoria da dinâmica heterogênea nos líquidos super-resfriados descreve que existe uma dinâmica espacialmente heterogênea presente, ou seja cada partícula ou sub-ensemble tem seu próprio tempo de relaxação, isto implica que as funções de correlação temporais são uma média das funções de correlação por partícula ou sub-ensembles cada um com seu próprio tempo de relaxação, como temos dois líquidos presentes nesta fase cada líquido deve ter sua própria dinâmica, ou seja seu próprio tempo de relaxação, isso implicaria na existência de correlações estruturais e dinâmicas presentes nesta fase.

Para testar essa hipótese analisamos a função de correlação global como o $F_S(k, t)$ (equação 2.17) esta função na verdade é uma média das funções de correlação por partícula. Com o fim de observar se cada partícula relaxa de forma diferente foram feitos histogramas dos valores de

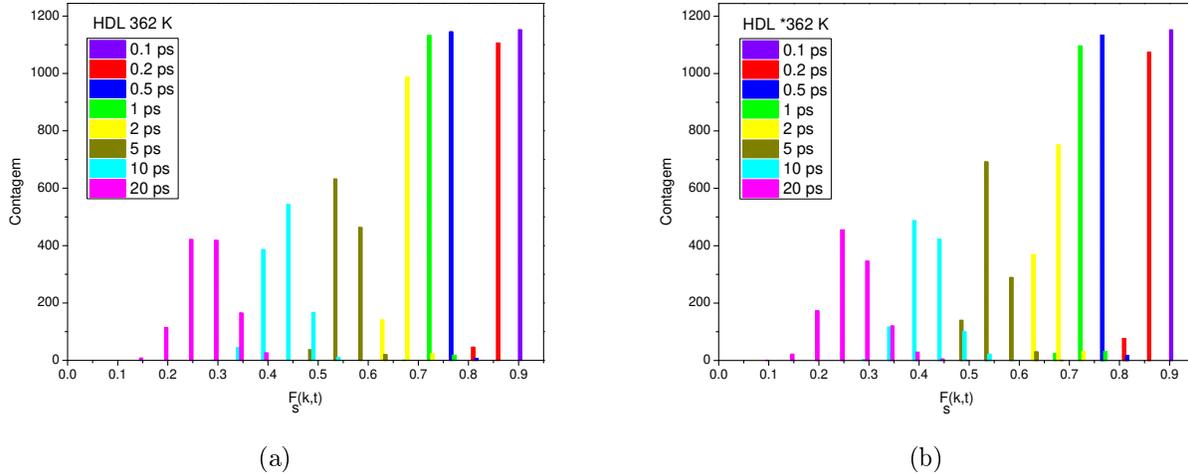


Figura 3.6: Histogramas das funções $F_S(k, t)$ por partícula para diferentes tempos de correlação antes da transição. Em (a) e (b) os histogramas correspondem aos líquidos para uma taxa de resfriamento de 20 K/ns e 200 K/ns.

$F_S(k, t)$ por partícula em diferentes tempos de correlação, até o menor tempo em que a função $F_S(k, t)$ para cada partícula começa a flutuar em torno de zero. Na figura 3.6 vemos que os histogramas das funções $F_S(k, t)$ por partículas tem uma distribuição unimodal comum a todos os líquidos analisados o que indica que cada partícula relaxa de forma diferente. Podemos observar nas figuras 3.6b e 3.6a as distribuições são totalmente similares o que nos indicaria que a dinâmica para o líquido na temperatura de 362 K não depende da taxa de resfriamento, vemos que as distribuições das funções $F_S(k, t)$ não tem uma largura maior 0.3 e o tempo máximo é próximo de 20 ps, isto indica que não existe diferenças notórias na relaxação das partículas, entre as partículas nos extremos da distribuição.

Na figura 3.7b a largura da distribuição aumenta até um valor ~ 0.7 no tempo de 200 ps isto é devido a dinâmica heterogênea que apresenta o líquido nesta fase, vemos que no tempo de 200 ps existem partículas com sua função $F_S(k, t)$ menor que 0.2, indicando que estão próximo de relaxação- α e partículas com função $F_S(k, t)$ maior que 0.7, indicando que ainda estão no processo de relaxação- β ou seja estas partículas ainda não difundem, a distribuição é ligeiramente assimétrica inclinada a esquerda porque existe uma proporção ligeiramente maior entre as partículas que difundem e as que ainda não difunde nesse tempo.

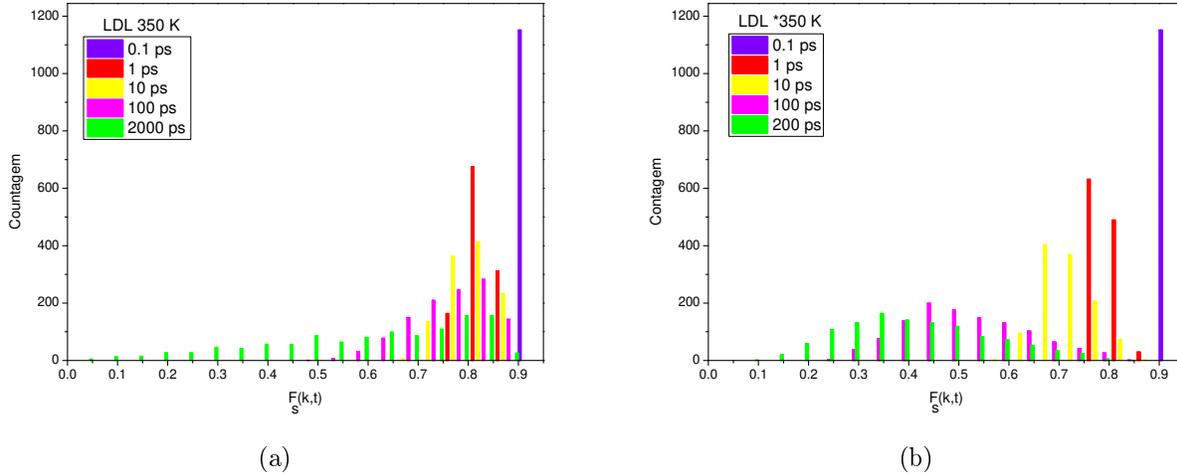


Figura 3.7: Histogramas das funções $F_S(k, t)$ por partícula para diferentes tempos de correlação depois da transição. Em (a) e (b) os histogramas correspondem aos líquidos para uma taxa de resfriamento de 20 K/ns e 200 K/ns.

A diferença notória que podemos observar na figura 3.7a é que as distribuições são assimétricas inclinadas a direita na medida que o tempo aumenta, a largura aumenta até um valor de ~ 0.9 no tempo de 2000 ps isto é claro efeito da dinâmica heterogênea ser mais pronunciada nesta fase e na taxa de resfriamento de 20 K/ns, podemos observar neste tempo que a distribuição mostra uma maior quantidade de partículas que sua função $F_S(k, t)$ é maior que 0.7, ou seja, ainda estão no processo de relaxação- β e também existe uma quantidade de partículas no outro extremo da distribuição onde sua função $F_S(k, t)$ é menor que 0.2, estas partículas estão no processo de relaxação- α .

Com esses resultados podemos afirmar que existem grupos de partículas que relaxam de forma totalmente diferente nos líquidos LDL *350 K e LDL 350 K devido à heterogeneidade dinâmica do líquido e que é mais pronunciada para taxas de resfriamento mais baixas e tempos de relaxação no ensemble NPT maiores.

Para mostrar a heterogeneidade dinâmica dos líquidos LDL *350 K e LDL 350 K analisamos as partículas nos extremos da distribuição das figuras 3.7b e 3.7a selecionando 100 partículas no extremo esquerdo da distribuição e 100 partículas no extremo direito da distribuição, ou seja partículas com a maior dinâmica difusiva e as que ainda não difundem que chamaremos a esses

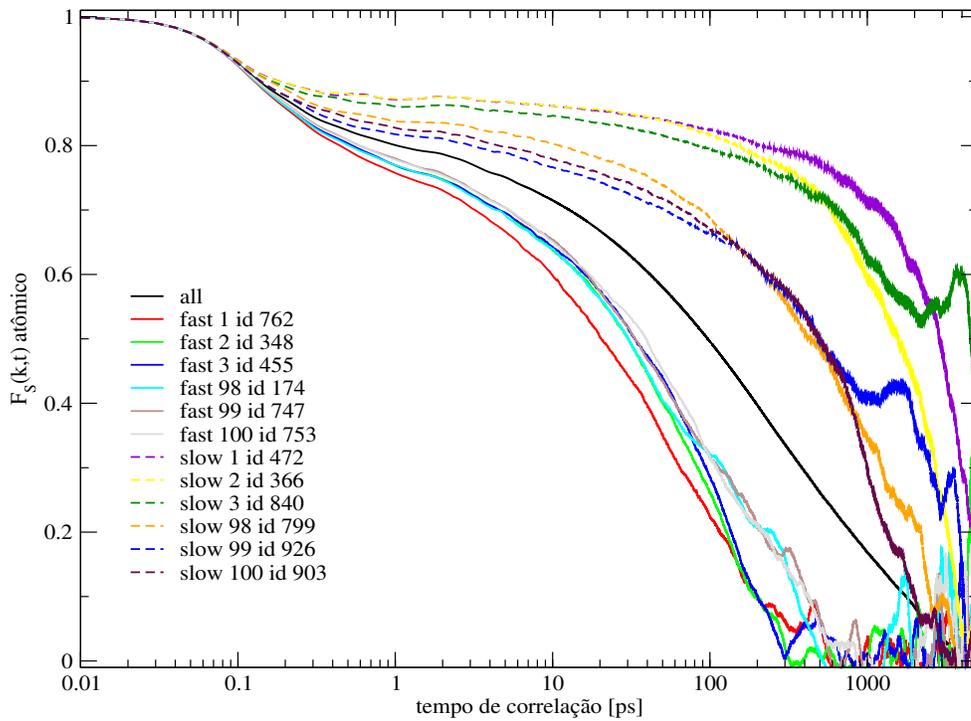


Figura 3.8: Funções $F_S(k, t)$ por partícula para o líquido LDL *350 K que correspondente a uma taxa de resfriamento de 200 K/ns . A curva preta é função $F_S(k, t)$ total, as curvas de cores contínuas correspondentes a 6 partículas do grupo das **Fast** e as curvar de cores pontilhados correspondentes a 6 partículas do grupo das **Slow**. Onde é mostrado um número ao lado do grupo que pertence indicando a hierarquia dentro do grupo.

dois grupos de partículas de **Fast** e **Slow**, respectivamente. Nas figuras 3.8 e 3.9 referentes ao líquido LDL nas duas taxas de resfriamento é mostrado as funções $F_S(k, t)$ total (curva preta) e funções $F_S(k, t)$ para 6 partículas do grupo das **Fast** e das **Slow**, do grupo das **Fast** mostramos 3 partículas com a maior dinâmica difusiva e 3 com a menor dinâmica difusiva do mesmo grupo e do grupo das **Slow** mostramos 3 partículas a maior dinâmica não difusiva e 3 com a menor dinâmica não difusiva para ambos os líquidos.

Na figura 3.8 vemos que as funções $F_S(k, t)$ do grupo das **Fast** são mais estreita, decaem mais rápido que a função média $F_S(k, t)$ em torno de ~ 200 ps, no entanto as funções $F_S(k, t)$ do grupo das **Slow** sua distribuição é mais alargada, seu tempo decaimento é maior aos 5000 ps que é o tempo da função média $F_S(k, t)$. Observamos também que as funções $F_S(k, t)$

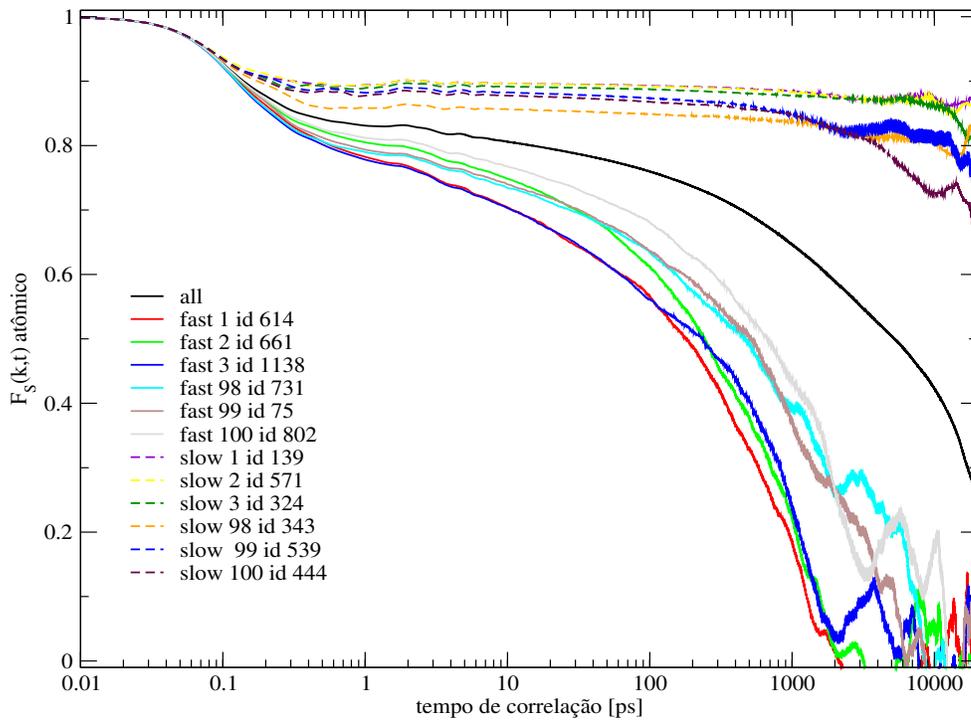


Figura 3.9: Funções $F_S(k, t)$ por partícula para o líquido LDL 350 K que corresponde a uma taxa de resfriamento de 20 K/ns . A curva preta é função $F_S(k, t)$ total, as curvas de cores contínuas correspondentes a 6 partículas do grupo das **Fast** e as curvas de cores pontilhadas correspondentes a 6 partículas do grupo das **Slow**. Onde é mostrado um número ao lado do grupo que pertence indicando a hierarquia dentro do grupo.

por partícula estão majoritariamente distribuídas na parte inferior da função média $F_S(k, t)$ em acordo com o histograma 3.7b onde a dinâmica do sistema ligeiramente possui um maior número de partículas de dinâmica difusiva e podemos notar que só até 200 ps se pode diferenciar as partículas pela sua função $F_S(k, t)$, para tempos posteriores o erro estatístico aumenta.

Na figura 3.9 vemos que as funções $F_S(k, t)$ do grupo das **Fast** tem uma distribuição mais alargada e seu tempo de decaimento está em torno de ~ 2000 ps mas ainda é menor que o tempo de decaimento da função media $F_S(k, t)$. No grupo das **Slow** sua distribuição é mais estreita e seu tempo de decaimento é superior aos 2000 ps, podemos observar que o platô é quase uma linha reta pelo que o tempo para observar o decaimento dessas funções supera nossos limites computacionais, estes resultados estão em acordo com o histograma 3.7a onde a dinâmica do

sistema possui um maior número de partículas que ainda não difundem, o análise por partícula foi feita até 2000 ps, para tempos posteriores o erro estatístico aumenta e estamos em nossos limites de esforço computacionais.

Com esses resultados mostramos que podemos diferenciar os dois grupos de partículas pela sua dinâmica que são casos totalmente opostos. Nosso interesse é saber a estrutura dos dois grupos de partículas selecionadas, se são diferentes e se estão associadas aos dois tipos de líquidos o HDL e LDL presente nesta fase para as duas taxas de resfriamento.

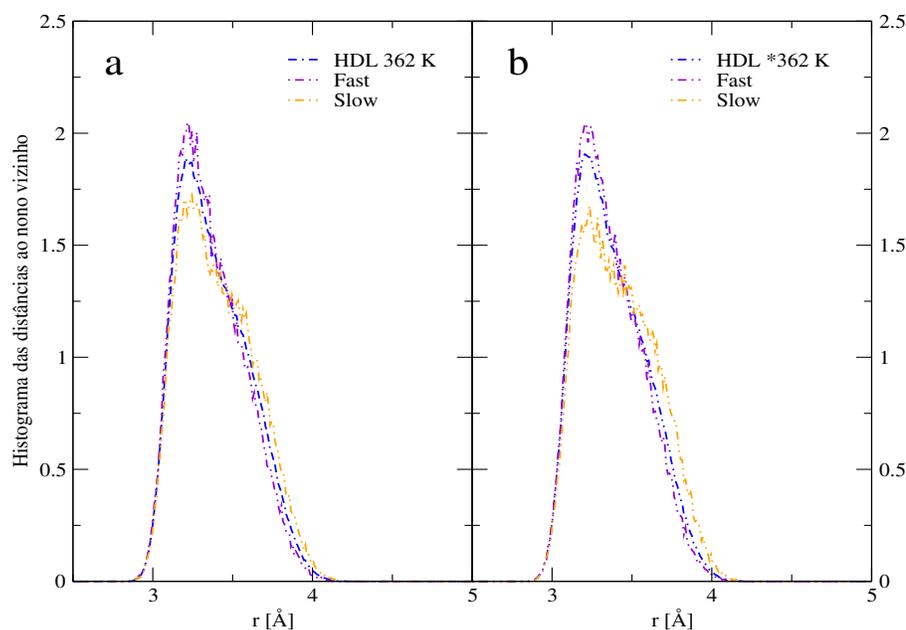


Figura 3.10: Histogramas das distâncias ao nono vizinho para todas as partículas, grupo das Fast (curva violeta), grupo das Slow (curva laranja). Em (a) o líquido corresponde a uma taxa de resfriamento de 20 K/ns, e o histograma para todas as partículas (curva azul). Em (b) o líquido correspondente a uma taxa de resfriamento de 200 K/ns e o histograma para todas as partículas (curva azul).

Com o fim de mostrar as estruturas associadas aos dois grupos de partículas **Fast** e **Slow** antes e depois da transição, podemos calcular os histogramas das distâncias ao nono vizinho e segundo sua distribuição os podemos comparar usando como referência os histogramas ao nono vizinho para os líquidos HDL 362 K, LDL 350 K e LDL *350 K. Na figura 3.10 são mostrado os

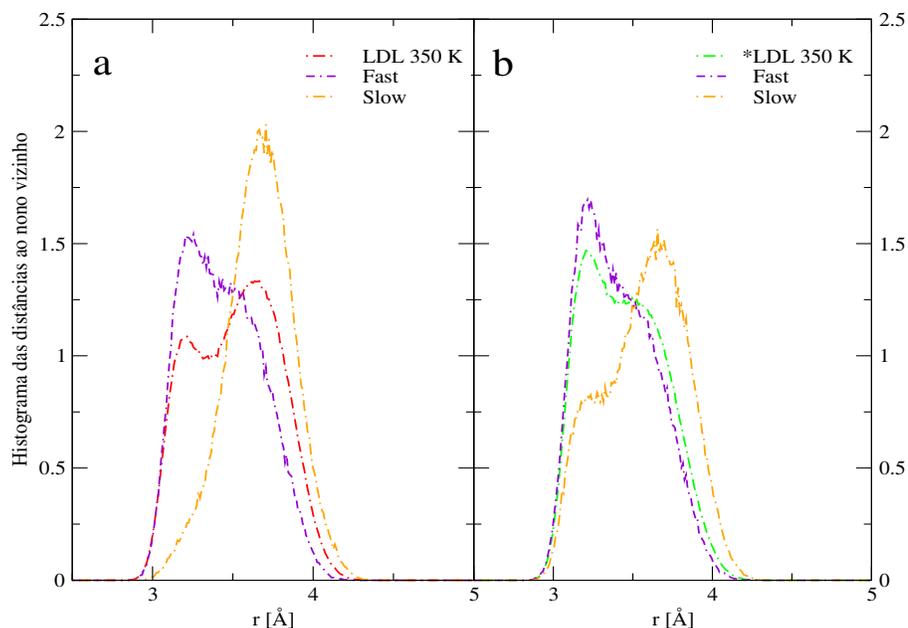


Figura 3.11: Histogramas das distâncias ao nono vizinho para todas as partículas, grupo das Fast (curva violeta), grupo das Slow (curva laranja). Em (a) o líquido corresponde a uma taxa de resfriamento de 20 K/ns, e o histograma para todas as partículas (curva vermelha). Em (b) o líquido corresponde a uma taxa de resfriamento de 200 K/ns e o histograma para todas as partículas (curva verde).

histogramas das distâncias ao nono vizinho. Em (a) podemos observar que para o líquido HDL 362 K (curva azul) correspondente a taxa de resfriamento de 20 K/ns as partículas do grupo das **Fast** (curva violeta) e do grupo das **Slow** (curva laranja) suas distribuições são unimodais centradas em 3.26 Å ambos grupos possuem a mesma estrutura, similar resultado é observado em (b) para o líquido HDL 362 K correspondente a taxa de resfriamento de 200 K/ns, com estes resultados mostramos que antes da transição de fase líquido-líquido a estrutura e a dinâmica são homogêneas e não depende da taxa de resfriamento, ou seja o líquido possui uma única fase.

Na figura 3.11 são mostrados os histogramas das distâncias ao nono vizinho. Em (b) podemos observar que para o líquido LDL *350 K (curva verde) correspondente a taxa de resfriamento de 200 K/ns as partículas do grupo das **Fast** (curva violeta) sua distribuição (ligeiramente

bimodal) é centrada em 3.26 \AA o que indicaria que sua estrutura é majoritariamente do líquido HDL, vemos que a distribuição bimodal do grupo das **Slow**(curva laranja) que é principalmente centrada em 3.75 \AA isto indicaria que sua estrutura é do líquido LDL com uma pequena proporção do líquido HDL, também notamos que a distribuição do grupo das **Fast** tem maior largura que a distribuição do grupo das **Slow** isto é devido a que a dinâmica do sistema possui uma maior proporção de partículas difusivas. No entanto em (a) vemos que a situação muda para o líquido LDL 350 K(curva vermelha) correspondente a taxa de resfriamento de 20 K/ns as distribuição(ligeramente bimodal) o grupo das **Fast**(curva violeta) é centrada em 3.26 \AA o que indicaria que trata-se do líquido HDL, para o grupo das **Slow** sua distribuição é agora unimodal centrada em 3.75 \AA que indica claramente que a estrutura deste grupo é formada só por o líquido LDL, notamos uma inversão nas larguras das distribuições para ambos grupos devido a que neste líquido possui uma maior proporção do líquido LDL.

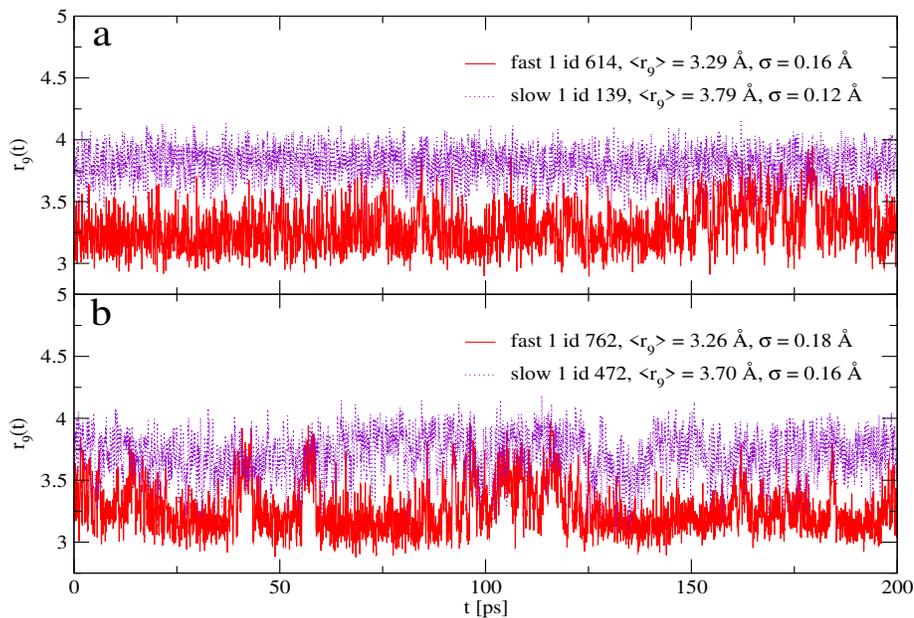


Figura 3.12: Distância ao nono vizinho $r_9(t)$ em função do tempo. Em (a) mostramos as distâncias para a partícula com maior dinâmica difusiva do grupo das **Fast** e a partícula com dinâmica mais lenta do grupo das **Slow** correspondentes a uma taxa de resfriamento 20 K/ns , igualmente em (b) correspondente a uma taxa de resfriamento de 200 K/ns .

Na figura 3.12 é mostrada a evolução no tempo da distância ao nono vizinho para partículas de dinâmicas totalmente diferentes com o fim de observar como as partículas mudam de estrutura HDL \rightleftharpoons LDL, podemos observar na figura 3.12b a partícula fast 1 seu $\langle r_9 \rangle = 3.26$ Å indicando que pertence ao líquido HDL, por curtos períodos de tempo sua estrutura é do líquido LDL e a partículas slow 1 seu $\langle r_9 \rangle = 3.70$ Å pertencendo assim ao líquido LDL e ao longo do tempo não apresenta mudanças significativas, para a estrutura do líquido HDL, observamos que as flutuações medidas são maiores na partícula fast 1 que é devido a ter maior dinâmica difusiva.

Na figura 3.12a mostramos um comportamento similar a partícula fast 1 tem $\langle r_9 \rangle = 3.29$ Å sua estrutura é do líquido HDL ao longo do tempo não apresenta mudanças para a estrutura do líquido LDL, a slow 1 tem $\langle r_9 \rangle = 3.79$ Å sua estrutura é do líquido LDL a principal diferença é que as flutuações diminuíram para as duas partículas, este é um efeito da dinâmica do sistema par uma taxa de 20 K/ns é mais lenta comparada com um sistema correspondente a uma taxa de 200 K/ns.

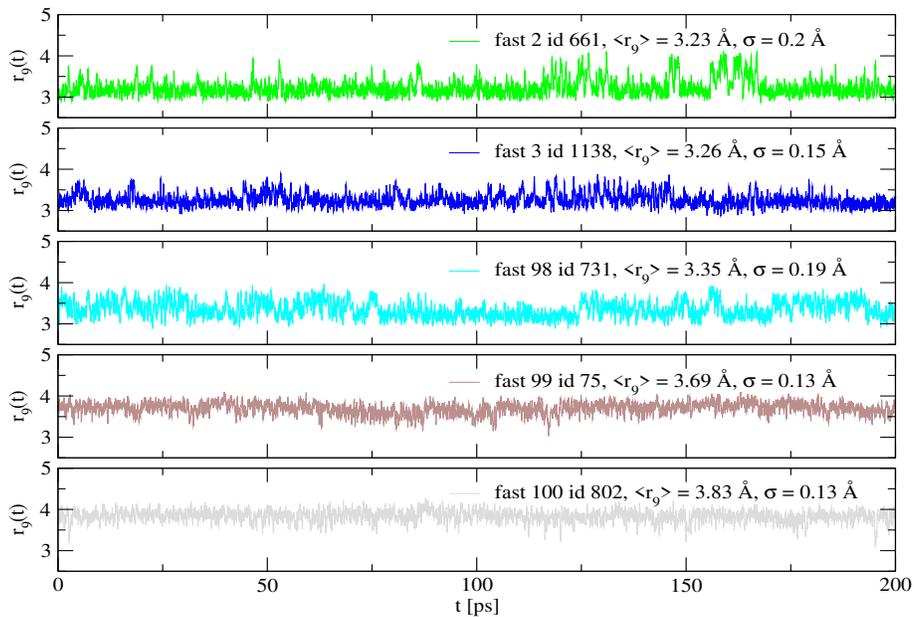


Figura 3.13: Distância ao nono vizinho $r_9(t)$ em função do tempo das partículas **Fast** correspondentes na figura 3.9.

Na figura 3.13 mostramos a evolução no tempo da distância ao nono vizinho para as partículas **Fast** selecionadas na figura 3.9 podemos observar que seus $\langle r_9 \rangle \sim 3.26 \text{ \AA}$ na maioria pertencendo ao líquido HDL e mudando à estrutura LDL por períodos curtos de tempo, vemos também que suas flutuações decaem para as partículas **fast 99** e **fast 100** a devido a que sua sua dinâmica é menos difusiva e mostrando assim uma estrutura do líquido LDL.

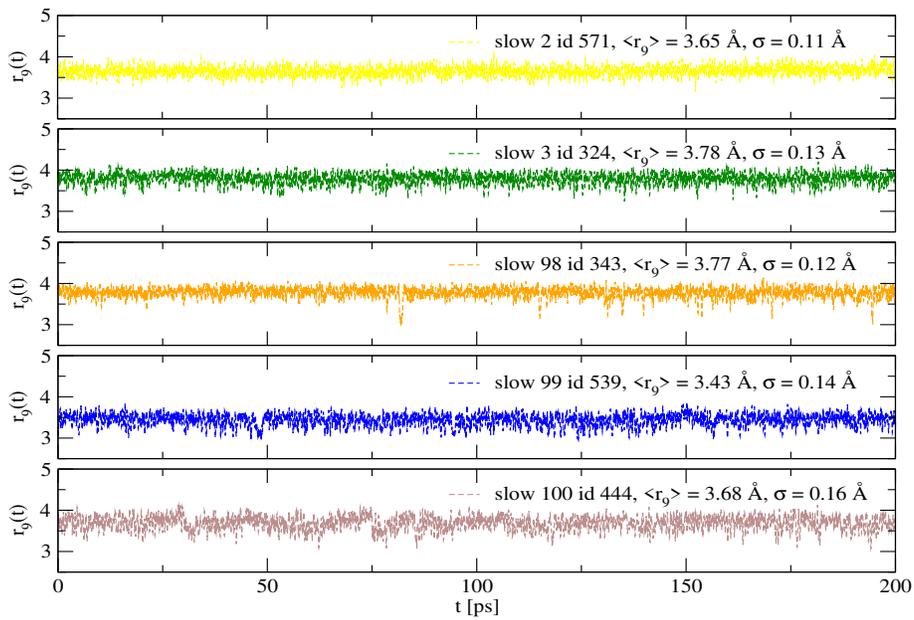


Figura 3.14: Distância ao nono vizinho $r_9(t)$ em função do tempo das partículas **Slow** correspondentes na figura 3.9.

Na figura 3.14 mostramos a evolução no tempo da distância ao nono vizinho para as partículas **Slow** selecionadas na figura 3.9, observamos que seus $\langle r_9 \rangle \sim 3.7 \text{ \AA}$ majoritariamente indicando que trata-se do líquido LDL suas flutuações são menores que as partículas **Fast**, podemos observar que a flutuação aumenta na medida que a partícula aumenta sua difusividade, para as partículas **slow 99** e **slow 100**.

Com os resultados obtidos é evidenciado que a dinâmica difusiva das partículas esta associada a uma estrutura do líquido do tipo HDL e a dinâmica onde as partículas relaxam mais lentamente esta associada a uma estrutura do líquido LDL, podendo caracterizar espacialmente as duas fases presentes no líquido depois da transição. Na figura 3.15 são mostradas as posições

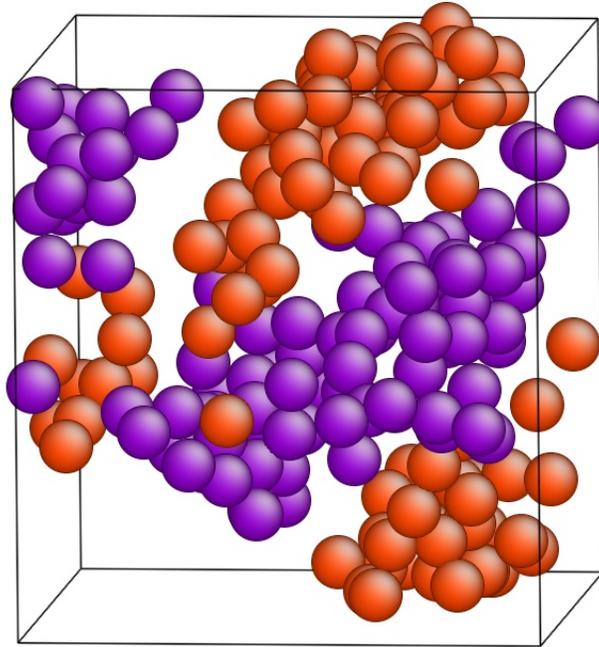


Figura 3.15: Posições das partículas dos dois grupos **Fast**(violeta) e **Slow**(laranja) no tempo de 1000 ps.

dos dois grupos associados aos dois líquidos HDL(violeta) e LDL(laranja) presentes nesta fase, onde evidenciamos que os líquidos forma claramente seus próprios domínios e que estes não estão misturados.

Capítulo 4

Conclusões

Foi realizada uma série de simulações do Gálio mediante dinâmica molecular usando o programa LAMMPS e o potencial MEAM, capaz de reproduzir qualitativamente várias propriedades da fase líquida. A transição líquido-líquido do Gálio é observada pela histerese no volume e a mudança no número de coordenação de 9 no líquido HDL para um número de coordenação de 9 no líquido LDL, em acordo com os resultados obtido por Jara et al.[12].

Nossa pesquisa foi focada nas propriedades dinâmicas do Gálio líquido super-resfriado em torno da transição líquido-líquido, apresentando um platô a tempos intermediários no deslocamento quadrático médio e na auto-função intermediária de espalhamento para uma temperatura abaixo da transição líquido-líquido. Este comportamento é devido à dinâmica heterogênea do líquido, como é mostrado pelo parâmetro não-gaussiano que é consequência direta da estrutura heterogênea após a LLPT onde o líquido é na verdade uma mistura de dois líquidos (domínios de alta e baixa densidade) na qual cada líquido relaxa de forma diferente apresentando assim correlações estruturais e dinâmicas.

Onde a dinâmica de maior difusão é atribuída ao líquido mais denso o HDL e a dinâmica lenta é associada ao líquido menos denso o LDL, mostrando um comportamento similar ao de um líquido de alta viscosidade, sendo um fenômeno totalmente contra-intuitivo, uma vez que o LDL possui um espaço maior para os átomos se movimentar e isso não acontece, ao contrário, sua dinâmica torna-se extremamente lenta, aumentando sua viscosidade. Especula-se que seus átomos se associem em pequenos aglomerados com espaços vazios, similar a um vidro de alguns poucos nanômetros que é chamado de glassy, o que faz com que sua densidade diminua, mas

ao mesmo tempo dificulta a difusão dos átomos.

Como possíveis temas de estudos posteriores seria interessante cálculos ab-initio para compreender a natureza das ligações químicas no líquido HDL e LDL, acreditamos que as ligações químicas no LDL são mais fortes o que explicaria um comportamento similar ao um glassy. Também seria interessante um estudo da viscosidade do gálio líquido super-resfriado para determinar se o líquido é forte o frágil, e se a transição líquido-líquido é acompanhada por uma mudança abrupta na viscosidade.

Apêndice A

Cálculo das Funções de Correlação

Considere uma série infinita de f_n , de dados complexos, $n \in \mathbb{Z}$, a série é estacionária no sentido de que propriedades estatísticas[63] (valor médio, variância, função de correlação) que são calculados com uma boa precisão estatística num determinado intervalo $[i, \dots, i + N)$ é independente da origem i ¹. A função de auto-correlação C_k que é discreta neste caso, é definida como:

$$C_k = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{n=i}^{N-1+i} f_n f_{n+k}^* \quad (\text{A.1})$$

Os valores de C_k não dependem da origem i ; C_0 é igual ao valor quadrático médio (também chamado segundo momento) de f . A função de correlação é simétrica²: $C_k = C_{-k}^*$. Em geral, a função de auto-correlação é majoritariamente aplicada a funções f tem um valor médio zero, C_k tende a 0 para k grande e C_0 é a variância de f .

A função de auto-correlação discreta, tal como definido acima, pode ser vista como uma discretização de uma função de auto-correlação $C(\tau)$ contínua de uma função contínua estacionária no tempo $f(t)$:

$$C(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} f(t) f^*(t + \tau) dt \quad (\text{A.2})$$

¹No contexto físico a função de auto-correlação não depende das condições iniciais

²No contexto físico de acordo com o teorema de flutuação e dissipação

onde t_0 é o tempo de origem escolhido arbitrariamente. Note-se que $C(0)$ é o valor quadrático médio de $f(t)$ e $C(-\tau) = C(\tau)$. A função de auto-correlação não depende da origem e pode ser estimada a partir de uma série truncada dos dados de f_n , onde $n \in [0, N - 1]$, como $C_k \approx C_k^{trun}$, a expressão numérica da função de auto-correlação é:

$$C_k^{trun} = C_{-k}^{trun} = \frac{1}{N - k} \sum_{n=0}^{N-k-1} f_n f_{n+k}^* \quad (0 \leq k < N) \quad (\text{A.3})$$

onde k é o número de passos de correlação e N é número de passos máximos de correlação. Podemos observar da equação A.3 que número de operações para o cálculo de uma função de auto-correlação é da ordem de N^2 e também o número de elementos da matriz é dessa ordem para salvar os dados enquanto se faz o cálculo, isto é só para uma variável dinâmica se a função de auto-correlação é uma media de funções de auto-correlação por partículas isso leva a um incremento na memoria e o número de operações seria da ordem de $N_{particulas} N^2$. O número de partículas é uma quantidade que sempre permanece fixa, as variáveis que nos podemos controlar na simulação é o tempo de passo e o tempo total da simulação, geralmente $k = 1$ é equivalente 10 fs geralmente. No estudo de líquidos normais é comum que o tempo máximo de correlação onde a função decai a zero é da ordem de 10 ps, ou seja que o número de passos máximos de correlação seria da ordem de 10^3 e considerando um sistema de 10^3 partículas, a matriz e o número de operações seria da ordem de 10^9 mas é uma quantidade acessível computacionalmente, no entanto nos líquidos super-resfriados possuem uma dinâmica lenta que depende fortemente da temperatura, a função de correlação decai a zero em um tempo da ordem de 10 ns ou mais, ou seja o número de passos máximo de correlação é da ordem de 10^6 a mais, sendo assim a matriz para salvar os dados e o número de operações da ordem de 10^{15} que é uma quantidade nos limites de esforço computacionais, mas pode-se reduzir bastante o número de operações usando a transformada rápida de Fourier (FFT) [64, 65].

Para isso primeiro redefinimos a função f :

$$f_n = \begin{cases} f_n, & n = 0, \dots, N - 1 \\ 0, & n = N, \dots, 2N - 1 \end{cases} \quad (\text{A.4})$$

onde a função f vira uma função periódica, com o fim de evitar correlações nos dados quando aplicamos as transformadas de Fourier[66]:

$$f_n = f_{n+2N}$$

uma nova função de auto-correlação discreta e periódica é dada por s_k :

$$s_k = \sum_{n=0}^{2N-1} f_n f_{n+k}^* \quad (0 \leq k < 2N) \quad (\text{A.5})$$

Note que a função de auto-correlação C_k pode ser recobrada fazendo:

$$C_k = \frac{1}{N-k} s_k \quad (0 \leq k < N-1)$$

Definindo as transformada de Fourier de $\mathcal{F}\{f\}$ e a inversa $\mathcal{F}^{-1}\{F\}$ que são dadas pelas seguintes relações:

$$F_m = \sum_{n=0}^{N-1} f_n e^{2\pi i n m / N} \quad (\text{A.6})$$

$$f_n = \frac{1}{N} \sum_{m=0}^{N-1} F_m e^{-2\pi i n m / N} \quad (\text{A.7})$$

Calculemos a transformada de Fourier de $\mathcal{F}\{s\}$

$$\begin{aligned} & \sum_{k=0}^{2N-1} e^{2\pi i k m / 2N} \sum_{n=0}^{2N-1} f_n f_{n+k}^* \stackrel{n+k \rightarrow n'}{=} \sum_{n'=n}^{2N-1+n} e^{2\pi i (n'-n)m / 2N} \sum_{n=0}^{2N-1} f_n f_{n'}^* \\ &= \sum_{n=0}^{2N-1} f_n e^{2\pi i n m / 2N} \sum_{n'=n}^{2N-1+n} f_{n'}^* e^{-2\pi i n' m / 2N} \stackrel{n' \rightarrow k}{=} \sum_{n=0}^{2N-1} f_n e^{2\pi i n m / 2N} \left(\sum_{k=0}^{2N-1} f_k e^{2\pi i k m / 2N} \right)^* = F_m F_m^* \end{aligned}$$

$$\mathcal{F}\{s\} = |\mathcal{F}\{f\}|^2$$

Logo depois é fácil ver que pode ser calculado o C_k

$$C_k = \frac{1}{N-k} \mathcal{F}^{-1}\{|\mathcal{F}\{f\}|^2\} \quad (0 \leq k < N)$$

Então podemos usar o seguinte algoritmo para calcular a função de correlação C_k , usando o transformada rápida de Fourier (FFT):

1. Definir a função de auto-correlação s_k de período $2N$, ou seja adicionar N zeros na função f_n .
2. Fazer a transformada de f_n usando o algoritmo FFT.
3. Calcular o modulo quadrado da transformada de f_n .
4. Calcular a transformada inversa do $|\mathcal{F}\{f_n\}|^2 \rightarrow s_k$, usando o algoritmo FFT.
5. Renormalizar a função s_k por um fator de $\frac{1}{N-k}$, para obter a função C_k .

Nesta rotina o tempo de computação é muito menor comparado ao calculo direto, isso devido a que o FFT o número de operações é proporcional a $N \ln N$, então o tempo de computo total da rotina é proporcional a $2N \ln N$, o ganho em tempo de comparação ao calculo direto é:

$$\frac{\text{usando - FFT}}{\text{Direto}} = \frac{2 \ln N}{N}$$

Para tempos de correlação elevados ou seja para valores grandes de N o ganho em tempo é muito elevado, por exemplo no caso anteriormente exposto onde N^6 , a diferença é $\frac{27.63}{1000000}$ absurdamente grande, as desvantagem dessa esquema é que a FFT é mais eficiente só para $N = 2^n$ ou para N que pode ser decomposto em fatores primos como 2,3,5 mas não para qualquer número. Outra desvantagem deste esquema é que para valores de N grandes precisa da maior capacidade da memoria do computador para salvar os dados para isso temos que paralelizar o código e fazer modificações no esquema FFT para fazer-lo mais eficiente devido a que no esquema normal precisa de uma maior tempo para misturar os dados [67, 68].

Apêndice B

Potencial Ga-MEAM

O gálio apresenta um diagrama de fases bastante complexo ao possuir 5 fases estáveis (Ga-I,II,III,IV e V [69, 70, 71, 72]) e 7 fases metaestáveis (Ga- $\beta, \gamma, \delta, \epsilon, \zeta, \eta e \theta$ [73, 74, 75, 69, 76]). A fase Ga-I ou Ga- α é a fase sólida estável a baixas pressões é caracterizada pela presença de dímeros que conferem o caráter metálico e molecular [77], formado por dois átomos separados uma distância 2.44Å. Na figura B.1 é mostrada a estrutura cristalina com os dímeros visíveis. A classe cristalina desta fase é ortorrômbica com simetria $Cmca$ com um total de 8 átomos por célula, onde os parâmetros da célula unitária são: $a = 4.51\text{Å}$, $b = 4.52\text{Å}$ e $c = 7.64\text{Å}$.

O modelo do potencial usado para descrever o gálio é do tipo *modified embedded atom method*-MEAM desenvolvido por Baskes et al. [61], que é uma extensão do *embedded atom method*-EAM que é um potencial semi-empírico usando para elementos metálicos principalmente em metais com a banda d cheia ou vazia [78, 79], neste modelo a energia de coesão (E_{coh}) é uma função de uma soma de funções da separação entre um átomo e seus vizinhos, onde função de separação pode ser representada pela densidade de elétrons. Nesta abordagem, nós vemos que a E_{coh} do metal como a energia obtida pela incorporação de um átomo dentro de uma densidade de elétrons locais fornecidos pelos átomos restante do sistema. Além disso, há uma interação repulsiva de pares de átomos necessária para estabilizar o sistema. O ansatz usado para cálculo da E_{coh} é:

$$E_{EAM} = \sum_i \left(F_i \left(\sum_{j \neq i} \rho(R_{ij}) \right) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi(R_{ij}) \right) \quad (\text{B.1})$$

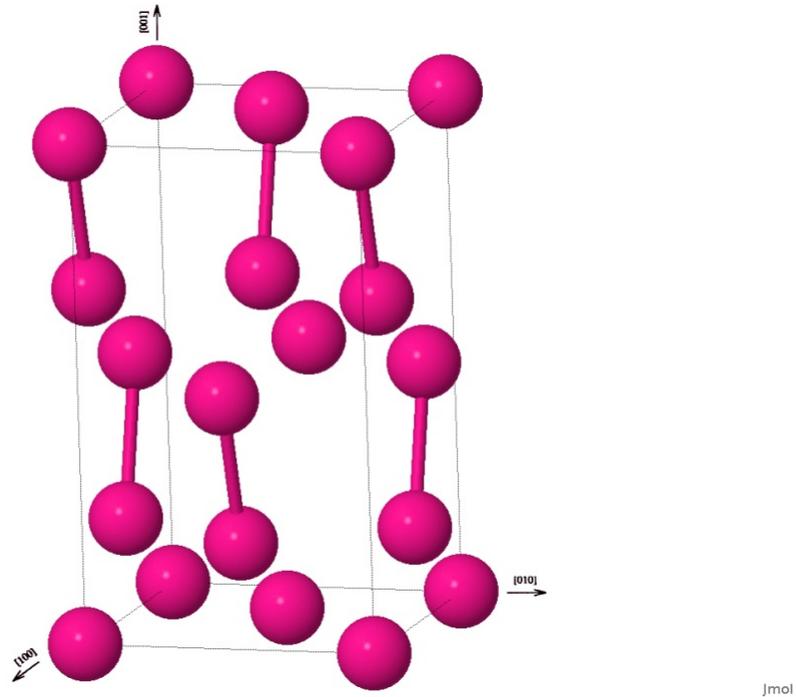


Figura B.1: Célula ortorrômbica da fase Ga- α (Ga-I), estável à pressão zero, caracterizada por dímeros Ga₂(figura gerada no applet Jmol).

onde R_{ij} é a distância entre os átomos i e j , $\phi(R_{ij})$ é uma função de potencial de pares, ρ^1 é a contribuição para a densidade de carga do elétron do átomo j no átomo i e F representa a energia necessária para inserir um átomo i em uma densidade de carga eletrônica ρ .

O gálio é um elemento complexo por ter diversas fases cristalinas tanto estáveis e metaestáveis, a adição de forças angulares consegue modelar o comportamento de estruturas cristalinas complexas, assim o potencial MEAM é usado para modelar o gálio. O ansatz usado para o cálculo da E_{coh} é:

$$E_{MEAM} = \sum_i \left(F_i \left(\sum_{j \neq i} \bar{\rho}(R_{ij}) \right) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi(R_{ij}) \right) \quad (B.2)$$

¹É dada pela superposição lineal de densidades atômicas esféricas

no caso do MEAM $\bar{\rho}$ possui uma dependência angular [80, 81], o potencial consegue descrever a fase Ga- α como a fase de menor energia entre as muitas fases estáveis e metaestáveis, descreve varias propriedades desta fase como a energia de coesão, o comprimento do dímero Ga₂, no entanto, a temperatura de fusão é encontrada para uma temperatura de 410 K[12] sendo o valor experimental de 303 K, apesar disso o modelo é capaz de reproduzir o comportamento anômalo² do gálio líquido. Mostramos uma tabela com parâmetros como a energia de coesão E_c , a distância ao primeiro vizinho r_e e demais parâmetros obtidos por Baskes et al.[61].

Parâmetro	valor
$E_c(\text{eV/atom})$	2.897
$r_e(\text{Å})$	3.003
α	4.42
δ	0.097
A	0.97
$\beta^{(0)}$	4.80
$\beta^{(1)}$	3.10
$\beta^{(2)}$	6.00
$\beta^{(3)}$	0.50
$t^{(1)}$	2.70
$t^{(2)}$	2.06
$t^{(3)}$	-4.00

Tabela B.1: Parâmetros do potencial MEAM-Ga

²Declividade negativa da curva de fusão da fase Ga-I e a declividade positiva da curva de fusão da fase Ga-II

Referências Bibliográficas

- [1] V. J. Anderson and H. N. W. Lekkerkerker, Insights into phase transition kinetics from colloid science, *Nature* 416, 811-815 (2002)
- [2] Ediger, M. D., Spatially Heterogeneous Dynamics in Supercooled Liquids, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 51: 99-128 (2000)
- [3] Ranko Richert, Heterogeneous dynamics in liquids: fluctuations in space and time, *J. Phys.: Condens. Matter* 14, 703-738 (2002)
- [4] R. Bohmer, Nanoscale heterogeneity of glass-forming liquids: experimental advances, *Curr. Opin. Solid. State Mater. Sci.* 3, 378 (1998)
- [5] Paul F. McMillan, Polyamorphic transformations in liquids and glasses, *J. Mater. Chem.*, 14: 1506-1512 (2004)
- [6] P. F. McMillan, M. Wilson, M. C. Wilding, D. Daisenberger, M. Mezouar, and G. N. Greaves, Polyamorphism and liquid-liquid phase transitions: challenges for experiment and theory, *J. Phys.: Condens. Matter* 19, 415101 (2007)
- [7] P. G Debenedetti and H. E. Stanley, Supercooled and glassy water, *Physics Today* 56, 40-46 (2003)
- [8] Pablo G Debenedetti, Supercooled and glassy water, *J. Phys.: Condens. Matter* 15, R1669-R1726, (2003)
- [9] S. Sastry and C. Austen Angell, Liquid-liquid phase transition in supercooled silicon, *Nature Mater.* 2, 739 (2003)

- [10] James N. Glosli and Francis H. Ree, Liquid-Liquid Phase Transformation in Carbon, *Phys. Rev. Lett.* 82 4659 (1999)
- [11] C. Tien, E. V. Charnaya, W. Wang, Y. A. Kumzerov and D. Michel, Possible liquid-liquid transition of gallium confined in opal, *Phys. Rev. B* 74, 024116 2006
- [12] Jara D. A. C., Michelon M. F., Antonelli A., Koning M., Theoretical evidence for a first-order liquid-liquid phase transition in gallium, *J. Chem. Phys.*, v. 130, p. 221101-221104 (2009)
- [13] Pablo G. Debenedetti. *Metastable Liquids Concepts and Principles*, Princeton University Press 1996
- [14] K. Binder and W. Kob. *Glassy Materials and Disordered Solids*, World Scientific Publishing 2010
- [15] Andrea Cavagna, Supercooled liquids for pedestrians, *Phys. Rep.* 476, 51 (2009)
- [16] Debenedetti, Pablo G. and Stillinger, Frank H., Supercooled liquids and the glass transition, *Nature* 410, 259-267 (2001)
- [17] Hans C. Andersen, Molecular dynamics studies of heterogeneous dynamics and dynamic crossover in supercooled atomic liquids, *PNAS* 2005, vol. 102(19): 6686-6691
- [18] Wolfgang Gotze, *Complex Dynamics in Glass Forming Liquids: A mode-coupling theory*, Oxford University Press 2009
- [19] Kauzmann, W., The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperatures. *Chem. Rev.* 43: 219-256 (1948).
- [20] David J. Wales, *Energy landscapes: Applications to Clusters, Biomolecules and Glasse*, Cambridge University Press 2003
- [21] L. Berthier, G. Biroli, J.-P. Bouchaud, L. Cipelletti, W. van Saarloos, *Dynamical heterogeneities in glasses, colloids and granular materials*, published by Oxford University Press in 2011

- [22] Greaves G N, Wilding M C, Langstaff D, Kargl F, Hennet L, Benmore CJ, Weber JKR, McMillan PF. Composition and polyamorphism in supercooled yttria-alumina melts, *J. Non-Cryst. Solids* 357, 435-441 (2011)
- [23] M. Beye, F. Sorgenfrei, W. F. Schlotter, W. Wurth, and A. Föhlisch, The liquid-liquid phase transition in silicon revealed by snapshots of valence electrons, *PNAS* 2010, vol. 107(39): 16772-16776
- [24] Caetano R. Miranda and Alex Antonelli, Transitions between disordered phases in supercooled liquid silicon, *J. Chem. Phys.* 120, 11672 (2004)
- [25] D. Donadio, L. Spanu, I. Duchemin, F. Gygi, G. Galli, Ab initio investigation of the melting line of nitrogen at high pressure, *Phys. Rev. B* 82, 020102 (2010)
- [26] V.V. Brazhkin, R.N. Voloshin, S.V. Popova and A.G. Umnov, Nonmetal-metal transition in sulphur melt under high pressure, *Phys. Let. A*, 154, 413 (1991)
- [27] Motohiro Togaya, Pressure Dependences of the Melting Temperature of Graphite and the Electrical Resistivity of Liquid Carbon, *Phys. Rev. Lett.* 79 2474 (1997)
- [28] M. van Thiel and F. H. Ree, High-pressure liquid-liquid phase change in carbon, *Phys. Rev. B* 48, 3591 (1993)
- [29] Y. Greenberg, E. Yahel, E. N. Caspi, C. Benmore, B. Beuneu, M. P. Dariel and G. Mako, Evidence for a temperature-driven structural transformation in liquid bismuth, *EPL*, 86 (2009) 36004
- [30] Y. Katayama, T. Mizutani, W. Utsumi, O. Shimomura, M. Yamakata, K. Funakoshi, A first-order liquid-liquid phase transition in phosphorus, *Nature* 403, 170-173 (2000)
- [31] Y. Katayama, Y. Inamura, T. Mizutani, M. Yamakata, W. Utsumi, O. Shimomura, Macroscopic Separation of Dense Fluid Phase and Liquid Phase of Phosphorus, *Science* 306, 848 (2004)
- [32] R. Kurita and H. Tanaka, Critical-Like Phenomena Associated with Liquid-Liquid Transition in a Molecular Liquid, *Science* 306, 845 (2004)

- [33] G. Franzese and H. E. Stanley, The Widom line of supercooled water, *J. Phys.: Condens. Matter* 19, 205126 (2007)
- [34] G. Franzese and H. E. Stanley, Liquid-liquid critical point in a Hamiltonian model for water: analytic solution, *J. Phys.: Condens. Matter* 14, 22012209 (2002)
- [35] Speedy R. J., *J. Phys. Chem.* 86 982 (1982)
- [36] D'Antonio M. C. and Debenedetti P. G., *J. Chem. Phys.* 86 2229 (1987)
- [37] Debenedetti P. G. and D'Antonio M. C., *Am. Inst. Chem. Eng. J.* 34 447 (1988)
- [38] Poole P. H., Sciortino F., Essmann U. and Stanley H. E. , *Phys. Rev. E* 48 3799 (1993)
- [39] Stanley H E, Angell C A, Essmann U, Hemmati M, Poole P .H. and Sciortino F., *Physica A* 206 122 (1994)
- [40] G. N. Greaves, M. C. Wilding, S. Fearn, D. Langstaff, F. Kargl, S. Cox, Q. Vu Van, O. Majerus, C. J. Benmore, R. Weber, C. M. Martin, L. Hennet, Detection of First-Order Liquid/Liquid Phase Transitions in Yttrium Oxide-Aluminum Oxide Melts, *Science* 322, 566 (2008)
- [41] C. A. Angell, Formation of Glasses from Liquids and Biopolymers, *Science* 267, 1924 (1995)
- [42] Paul F. McMillan , Martin C. Wilding, *J. Non-Cryst. Solids* 354, 1015–1025 (2008)
- [43] Osamu Mishima and H. Eugene Stanley, The relationship between liquid, supercooled and glassy water, *Nature* 392, 164 (1998)
- [44] J. P. Hansen and I. McDonald, *Theory of simple liquids*, Academic Press 2005
- [45] J.P. Boon and S. Yip, *Molecular Hydrodynamics*, McGraw-Hill 1992
- [46] Roger Pynn, *Neutron Scattering A Primer*, LA Science 19, 1990
- [47] B. R. A. Nijboer and A. Rahman, Time expansion of correlation functions and the theory of slow neutron scattering, *Physica* 32, 415-432 (1966)

- [48] R. van Zon, E. G. D Cohen, Theorem on the Distribution of Short-Time Particle Displacements with Physical Applications, *J. Stat. Phys.* 123, 1-37 (2006)
- [49] Walter Kob, Claudio Donati, Steven J. Plimpton, Peter H. Poole and S. C. Glotzer, Dynamical Heterogeneities in a Supercooled Lennard-Jones Liquid, *Phys. Rev. Lett.* 79, 15 (1997)
- [50] Claudio Donati, S. C. Glotzer, Peter H. Poole, Walter Kob and Steven J. Plimpton, Spatial correlations of mobility and immobility in a glass-forming Lennard-Jones liquid, *Phys. Rev. E* 60, 3 (1999)
- [51] Walter Kob and Hans C. Andersen, Testing Mode Coupling Theory for a supercooled binary Lennard-Jones mixture, *Phys. Rev. E* 52, 4 (1995)
- [52] Walter Kob and Hans C. Andersen, Scaling Behavior in the β -Relaxation Regime of a Supercooled Lennard-Jones Mixture, *Phys. Rev. Lett.* 73, 10 (1994)
- [53] Tobias Gleim, Walter Kob, and Kurt Binder, How Does the Relaxation of a Supercooled Liquid Depend on Its Microscopic Dynamics?, *Phys. Rev. Lett.* 81, 20 (1998)
- [54] Jean-Louis Barrat, Mikhail Feigelman, Jorge Kurchan and Jean Dalibard, *Slow Relaxations and Nonequilibrium Dynamics in Condensed Matter*, Springer-Verlag 2003
- [55] Ronen Zangi and Laura J. Kaufman, Frequency-dependent Stokes-Einstein relation in supercooled liquids, *Phys. Rev E* 75, 051501 (2007)
- [56] Yanning Zhang, LiWang and WeiminWang, Thermodynamic, dynamic and structural relaxation in supercooled liquid and glassy Ni below the critical temperature, *J. Phys.: Condens. Matter* 19 (2007)
- [57] M.P. Allen and D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press 1987
- [58] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation*, Academic Press 2002
- [59] D.C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation*, Cambridge University Press 2004

- [60] Tuckerman, Mark E., *Statistical Mechanics: Theory and Molecular Simulation*, Oxford 2010
- [61] M. I. Baskes, S. P. Chen, and F. J. Cherne, Atomistic model of gallium, *Phys. Rev. B* 66, 104107 (2002)
- [62] S. Plimpton, *J. Comput. Phys.*, 117, 1-19 (1995)
- [63] Herman J. C. Berendsen, *Simulating the Physical World*, Cambridge University Press 2007
- [64] R. P. Futrelle and D. J. McGinty, Calculation of Spectra and Correlation Function from Molecular Dynamics data using the Fast Fourier Transform, *Chem. Phys. Lett.* 12, 2 (1971)
- [65] E. Kestemont and J. Van Craen, On the computation of correlation functions in molecular dynamics experiments, *J. Comp. Phys.* 22(4), 451-458 (1976)
- [66] William H., Saul A. Teukolsky, William T. Vetterling, Brian P. Flannery, *Numerical Recipes in Fortran 77 The Art of Scientific Computing Second Edition*
- [67] Daisuke Takahashi, An Implementation of Parallel 1-D FFT Using SSE3 Instructions on Dual-Core Processors, *Lec. Not. Comp. Sci.*, 4699, 1178-1187 (2007)
- [68] Daisuke Takahashi, Mitsuhsa Sato and Taisuke Boku: An OpenMP Implementation of Parallel FFT and Its Performance on IA-64 Processors, *Lec. Not. Comp. Sci.*, 2716, 99-108 (2003)
- [69] A. Defrain, États métastables du gallium. Surfusion et polymorphisme. *J. Chim. e Phys.* 74, 851-862 (1977)
- [70] L. Bosio, Crystal structures of Ga(II) and Ga(III). *J. Chem. Phys.* 68, 1221-1223(1978)
- [71] T. Keneichi, K. Kazuaki, A. Masao, High-pressure bct-fcc phase transition in Ga. *Phys. Rev. B* 58, 2482-2486 (1998)

- [72] O. Degtyareva, M. I. McMahon, D. R. Allan, R. J. Nelmes, Structural complexity in gallium under high pressure: relation to alkali elements. *Phys. Rev. Lett.* 93, 205502-205505 (2004)
- [73] L. Bosio, A. Defrain, Structure cristalline du gallium β , *Acta Cryst. B* 25, 995 (1969)
- [74] L. Bosio, H. Curien, M. Dupont, A. Rimsky, Structure cristalline de Ga γ , *Acta Cryst. B* 28, 1974-1975 (1972)
- [75] L. Bosio, H. Curien, M. Dupont, A. Rimsky, Structure cristalline de Ga δ , *Acta Cryst. B* 29, 367-368 (1973)
- [76] D. Teske, J. E. Drumheller, Phases of gallium nucleated by small particles. *J. Phys.: Condens. Matter* 11, 4935-4940 (1999)
- [77] E. L. Gromnitskaya, O. F. Yagafarov, O. V. Stalgorova, V. V. Brazhkin, A. G. Lyapin, Pressure-driven Molecular Metal to Atomic Metal transition in crystalline Ga. *Phys. Rev. Lett.* 98, 165503-165506 (2007)
- [78] Murray S. Daw, Stephen M. Foiles, Michael I. Baskes, The embedded-atom method: a review of theory and applications, *Mat. Sci. And Engr. Rep.* 9, 251 (1993)
- [79] Murray S. Daw and M. I. Baskes, Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals, *Phys. Rev. B* 29, 6443-6453 (1984)
- [80] M. I. Baskes, Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities, *Phys. Rev. B* 46, 2727-2742 (1992)
- [81] M. I. Baskes, J. S. Nelson, and A. F. Wright, Semiempirical modified embedded-atom potentials for silicon and germanium, *Phys. Rev. B* 40, 6085-6100 (1989)