

# TRANSIÇÃO DE FASE EM GELOS SUPERIÔNICOS: SIMULAÇÕES ATRAVÉS DO MÉTODO DE DINÂMICA MOLECULAR

**Palavras-Chave:** Física do Gelo, Simulação Atomística, Transições de Fase.

**Julia Perretto Leandro\*** - IFGW - UNICAMP

**Prof. Dr. Maurice de Koning (orientador)** - IFGW - UNICAMP

## INTRODUÇÃO

Nos últimos anos o estudo da água superiônica tem atraído uma atenção significativa na física da matéria condensada devido às suas propriedades interessantes e potenciais implicações para a ciência planetária, dado que acredita-se que esta é a fase da água presente na composição de Urano e Netuno [1]. Esta fase exótica da água que existe em condições extremas de temperatura e pressão desafia os conceitos tradicionais de comportamento sólido e líquido: seus constituintes perdem a característica molecular e os átomos de hidrogênio exibem um comportamento líquido, enquanto os átomos de oxigênio formam estruturas de rede sólida.

A transição de fase entre as configurações cúbica de corpo centrado (BCC) e cúbica de face centrada (FCC) é o ponto focal de investigação neste trabalho. Empregando simulações de Dinâmica Molecular (MD), uma técnica tradicional da física computacional, exploramos a transição de fase e as propriedades dinâmicas de gelos superiônicos utilizando recursos computacionais de alto desempenho para modelar as interações entre os constituintes da água.

A metodologia se dá no desenvolvimento de scripts na estrutura computacional LAMMPS [2], um código específico para simulações moleculares. Utilizando o potencial de interação das partículas derivado de redes neurais [3], investigamos a transição de fase sólido-sólido de estruturas BCC para FCC. Este trabalho tinha como objetivo principal validar este potencial. Os resultados obtidos foram o deslocamento quadrático médio (MSD), os coeficientes de difusão, calor específico e energias livres, comparando nossas descobertas com a literatura existente para validação.

## METODOLOGIA:

A Dinâmica Molecular é uma técnica fundamental de simulações computacionais muito utilizada para investigar e compreender o comportamento das partículas em sistemas complexos de escala atômica e molecular. Ela nos permite entender propriedades intrínsecas de sistemas de muitos corpos, assumindo que seus núcleos seguem as regras da mecânica clássica [4].

Inicialmente, analisamos os parâmetros de entrada do sistema, como massa, posição e velocidade, resolvemos as equações de movimento de Newton, que descrevem a ação que uma força derivada de um potencial realiza sobre os corpos, até que o sistema esteja em equilíbrio e, a partir daí, performamos a simulação.

Definindo a hamiltoniana do sistema de muitos corpos [5] :

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$$

onde  $p_i$  é o momento generalizado e  $U$  é o potencial que descreve as forças

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i}$$

Assim, as equações de movimento são:

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i}, \quad \dot{\mathbf{p}}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}_i}$$

Destas, podemos derivar expressões estatísticas para a energia cinética e temperatura:

$$\left\langle \frac{mv_\alpha^2}{2} \right\rangle = \frac{k_b T}{2}, \quad T(t) = \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i^2(t)}{k_B N_f}$$

As interações entre partículas são expressas por equações que descrevem como estas se comportam sob a influência das forças. A simulação então avança no tempo em pequenos incrementos, utilizando métodos numéricos iterativos para calcular as posições e velocidades das partículas em cada passo da simulação. Assim, é possível acompanhar a evolução do sistema ao longo do tempo.

No programa LAMMPS, os cálculos realizados são automáticos, sendo necessário apenas preparar o sistema inicial. Este procedimento pode ser descrito nas seguintes etapas:

- Descrição do sistema: especificação de quantidade de átomos, quais elementos estão sendo estudados, temperatura e pressão escolhidas, quais propriedades serão estudadas, qual a duração da simulação, quais as condições de equilíbrio.
- Modelo de interação: definição de como as interações ocorrem, podendo ser por algum modelo clássico de dinâmica molecular, como o potencial de Lennard-Jones, ou algum caso próprio do sistema estudado, como é o caso deste trabalho.
- Integração temporal: as equações de movimento são resolvidas iterativamente com métodos numéricos computacionais, atualizando as informações a cada passo.
- Análise dos resultados: com os dados obtidos pela simulação temos a informação necessária para estudar as características do mesmo.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Inicialmente caracterizamos a transição de fase:

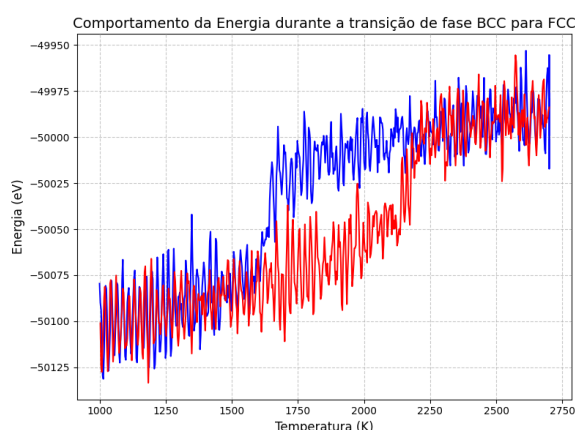


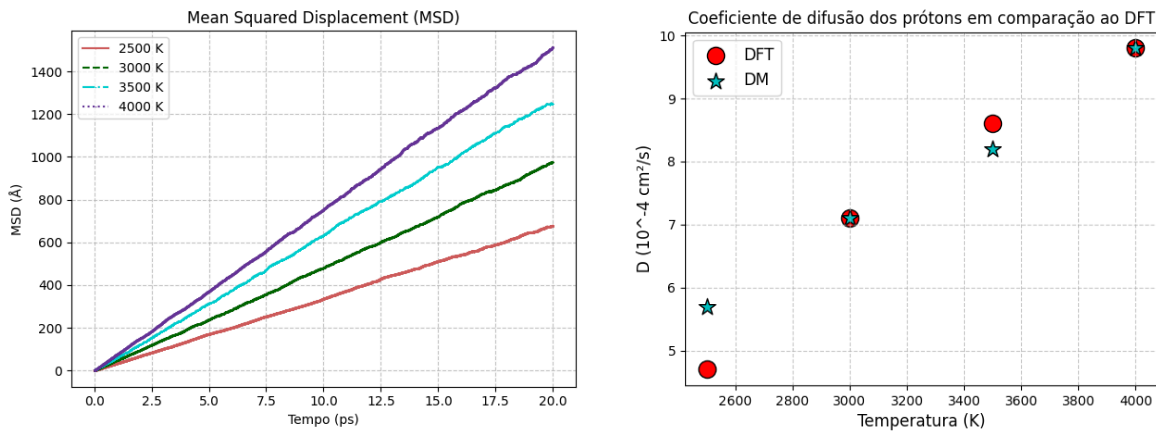
Figura 1: Na curva vermelha o sistema segue em aumento de temperatura constante até aproximadamente 2200K, quando ocorre a transição de fase entre BCC e FCC. Ao resfriar o sistema, processo representado em azul, ele permanece na fase FCC até 1600K, quando ocorre a transição novamente, indo para a fase BCC. Podemos ver o clássico comportamento do laço de histerese, típico de transições de fase de primeira ordem.

Para caracterizarmos a fase líquida, estudamos o Mean Square Displacement (MSD), que contabiliza o quanto uma partícula se deslocou do seu ponto de equilíbrio ao longo do tempo.

$$MSD = |r(t) - r(0)|^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |r^i(t) - r^0(t)|^2$$

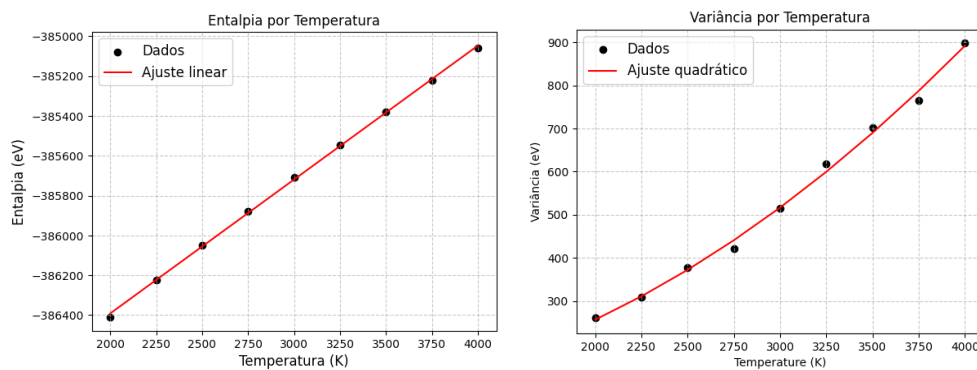
Com esse dado, calculamos o coeficiente de difusão dos prótons (D):

$$D = \frac{r^2}{6t}$$



Figuras 2 e 3: Dados de Mean Square Displacement e coeficientes de difusão obtidos para o hidrogênio, estes últimos apresentados em comparação aos dados de [3].

O calor específico do sistema pode ser obtido pelo coeficiente angular da reta da entalpia pela temperatura ou pelo ajuste quadrático da expressão  $\langle \delta(U + PV)^2 \rangle = k_B T^2 C_p$  [6].



Figuras 4 e 5: Ajustes utilizados para o cálculo do calor específico. Temos como resultado, para o ajuste linear  $C_p = 0.000259$  eV/K por átomo e para o ajuste quadrático  $C_p = 0.000258$  eV/K por átomo.

Calculamos também a energia livre do sistema.

## CONCLUSÕES:

Simulações computacionais nos permitem estudar sistemas em condições que não seriam possíveis de reproduzir em laboratório, assim aumentando nosso conhecimento de fases em condições extremas.

O modelo de redes neurais para o potencial de interação do sistema superiônico foi criado para reproduzir propriedades mecânicas e neste trabalho concluímos que ele foi bem sucedido em reproduzir as propriedades termodinâmicas também. Logo, pudemos com sucesso validar a utilização deste modelo.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] FUTERA, Zdenek *et al.*, **Possibility of realizing superionic ice VII in external electric fields of planetary bodies.** *Science Advances*, 2020
- [2] THOMPSON, A. P. *et al.*, **LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales.** *Computational Physics Communications*, 2022.
- [3] MATUSALÉM, Filipe, REGO, Jéssica Santos e DE KONING, Maurice. **Plastic deformation of superionic water ices.** *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2022.
- [4] Daan Frenkel e Berend Smit. **Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications.** Academic Press, 1996
- [5] TUCKERMAN, Mark E. e MARTYNA, Glenn J. **Understanding modern molecular dynamics: techniques and applications.** *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000
- [6] ALLEN, Michael P., and TILDESLEY, Dominic J., **Computer Simulation of Liquids**, Oxford Academic, 2017.