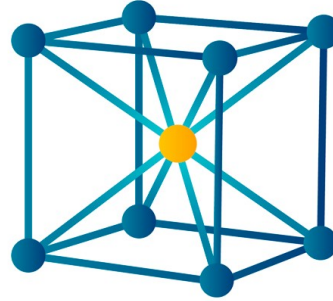




PROMAT

Programa de Pós-Graduação em
Ciência dos Materiais

MESTRADO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Modelo Estocástico Não-aditivo: Uma nova abordagem para a dinâmica de sistemas formadores de vidros

Apresentado por:
Prof. Antonio César do Prado Rosa Junior

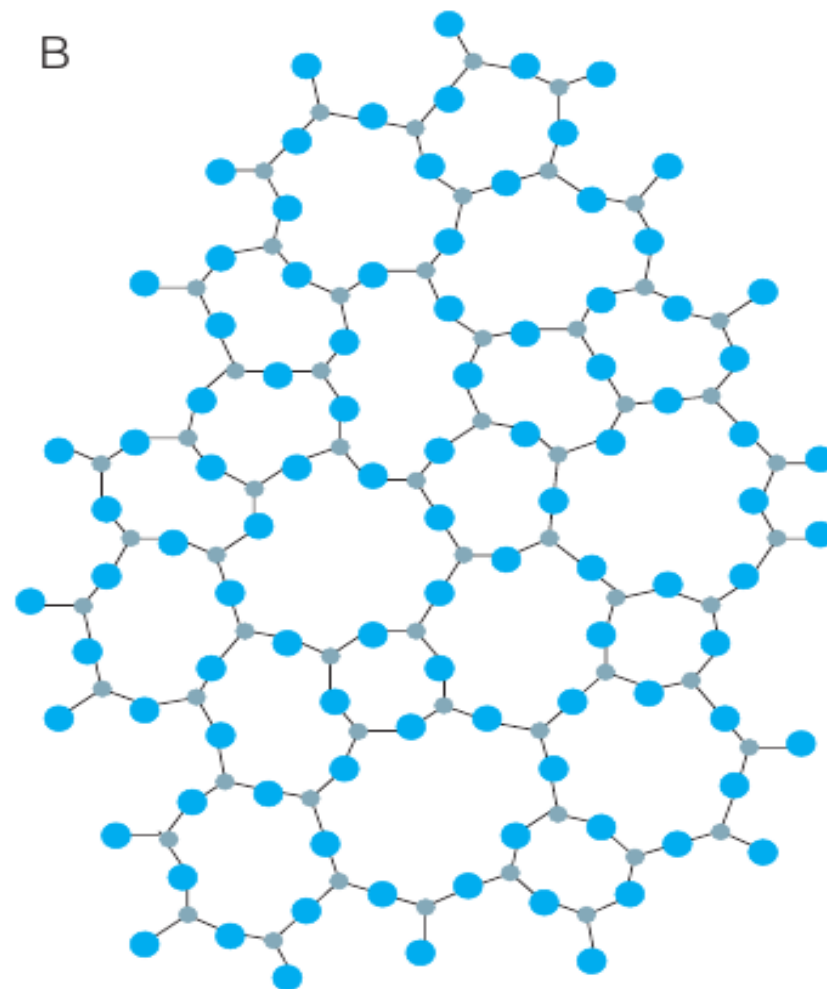
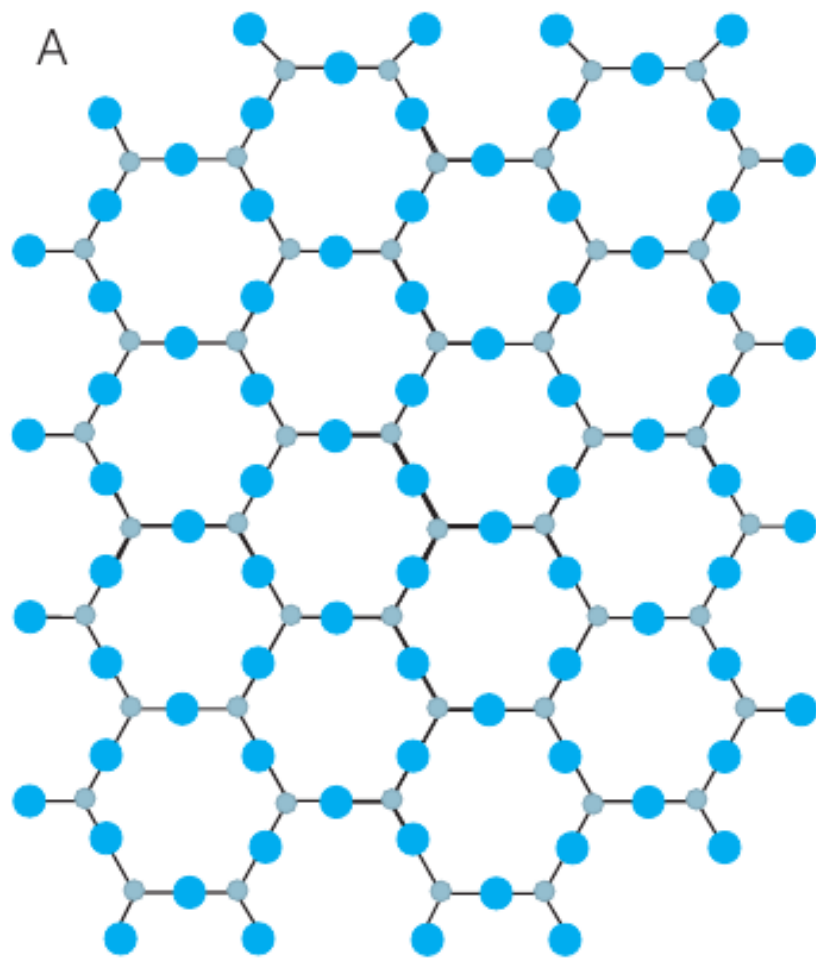


Vidros, para que servem?



Mecanismos de formação de vidros

Vidro é um sólido amorfo com ausência de ordem de longo alcance e periodicidade, apresentando uma região de transição vítrea.



Representação bidimensional: (A) do arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição A_2O_3 ; (B) representação da rede do vidro do mesmo composto, na qual fica caracterizada a ausência de simetria e periodicidade.

http://lqes.iqm.unicamp.br/images/pontos_vista_artigo_divulgacao_vidros.pdf

Líquido superesfriado e transição vítrea

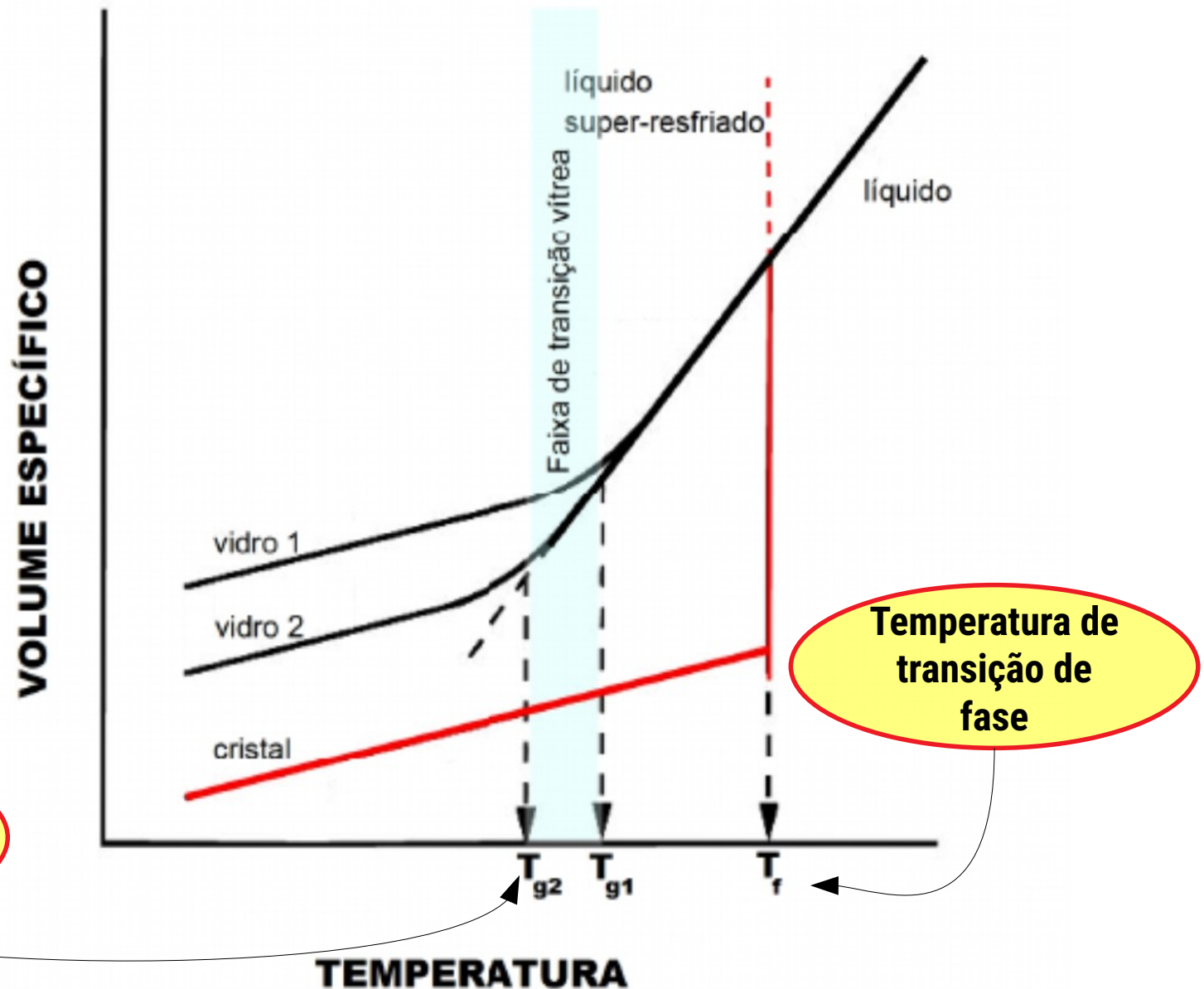


Diagrama de fase de uma substância que apresenta transição vítrea.

(ROSA Jr., A. C. P. Sistemas complexos não-aditivos: Aplicações em Astrofísica, Química e Engenharias. Tese (Doutorado) – PPMCTI/CIMATEC. Salvador. 2015.)

O líquido superesfriado corresponde a uma fase **metaestável**

A caracterização dos fenômenos de transporte em líquidos superesfriados é essencial para a compreensão da dinâmica de formação de vidros.

DIFUSIVIDADE

VISCOSIDADE

A medida que a substância se aproxima da transição vítrea torna-se **altamente viscosa**.

A **viscosidade** está associada a uma energia de ativação

$$\frac{d \log_{10} \eta}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \propto E$$

E constante



Lei de Arrhenius

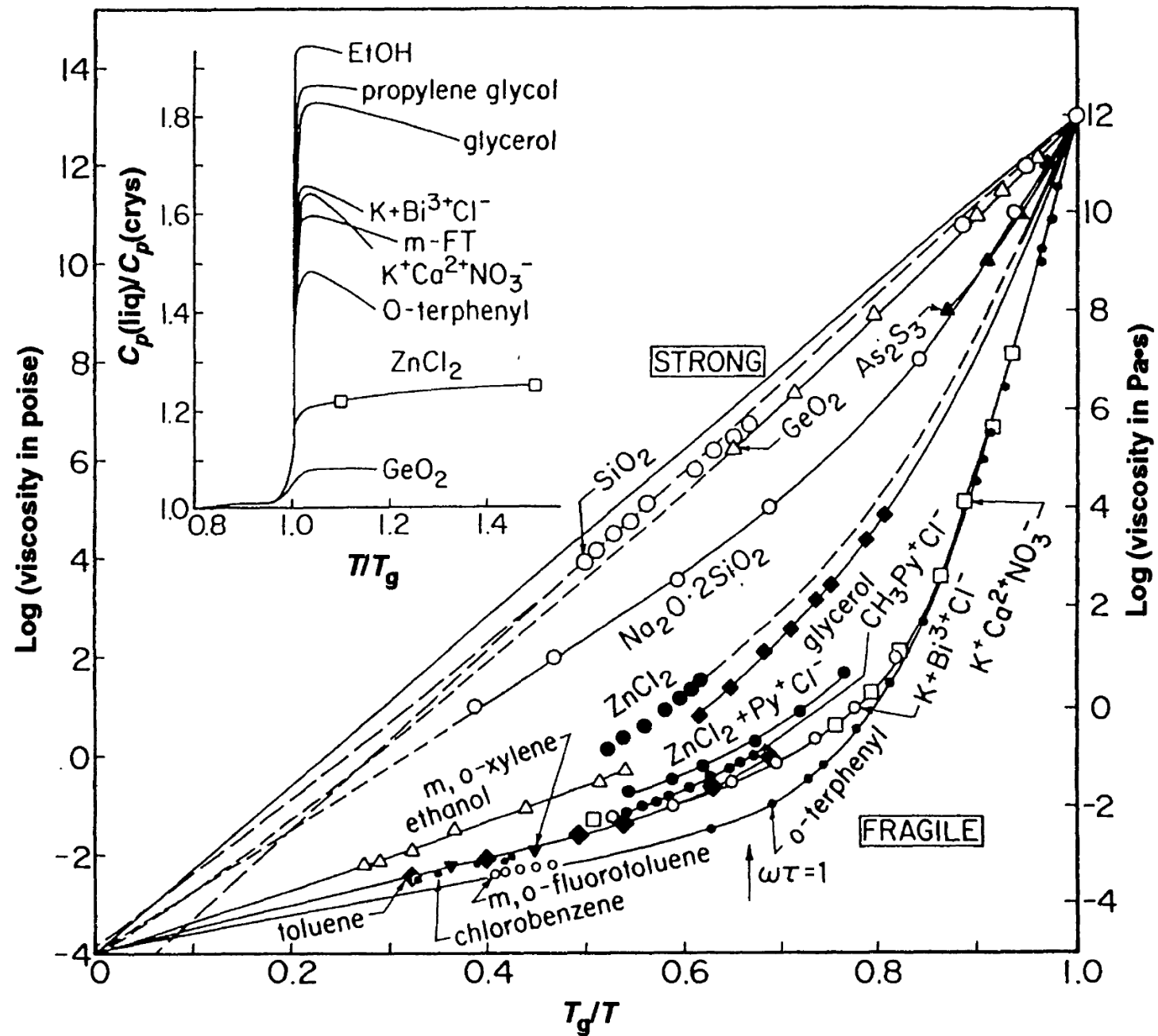


Gráfico de Angell original.

([https://doi.org/10.1016/0022-3093\(88\)90133-0](https://doi.org/10.1016/0022-3093(88)90133-0))

Para diversos sistemas formadores de vidros a curva de viscosidade apresenta um **declividade** relativa ao comportamento padrão de Arrhenius.

FRAGILIDADE

LÍQUIDO FORTE (STRONG): a energia de ativação é independente da temperatura.

LÍQUIDO FRÁGIL (FRAGILE): a energia de ativação é uma função crescente com o inverso da temperatura.

SUPER-ARRHENIUS

$$M_{\eta} = \left(\frac{d \log_{10} \eta}{d(T_g/T)} \right)_{T=T_g}$$



ÍNDICE DE FRAGILIDADE

A **fragilidade** está relacionada ao **grau de ordem de curto alcance** no arranjo atômico do material vítreo.

Ordem de longo alcance

átomos ordenados de forma
periódica ao longo de grandes
distâncias interatômicas

Ordem de curto alcance

O ordenamento dos átomos se
restringe até os vizinhos mais
próximos

LÍQUIDO FORTE: alto grau de ordem de curto alcance.

LÍQUIDO FRÁGIL (FRAGILE): Falta de ordem de curto alcance bem definida.

A interpretação física do comportamento não-Arrhenius em líquidos superesfriados é uma questão em aberto, sendo a motivação desta pesquisa.

Trabalhos publicados

PHYSICAL REVIEW E **100**, 022139 (2019)

Characterization of the non-Arrhenius behavior of supercooled liquids by modeling nonadditive stochastic systems

A. C. P. Rosa Junior,¹ C. Cruz^{1,*}, W. S. Santana,¹ and M. A. Moret^{2,3}

¹*Grupo de Informação Quântica, Centro de Ciências Exatas e das Tecnologias, Universidade Federal do Oeste da Bahia, Rua Bertioga, 892, Morada Nobre I, 47810-059 Barreiras, Bahia, Brazil*

²*Programa de Modelagem Computacional-SENAI-CIMATEC, 41650-010 Salvador, Bahia, Brazil*

³*Universidade do Estado da Bahia (UNEB), 41150-000 Salvador, Bahia, Brazil*

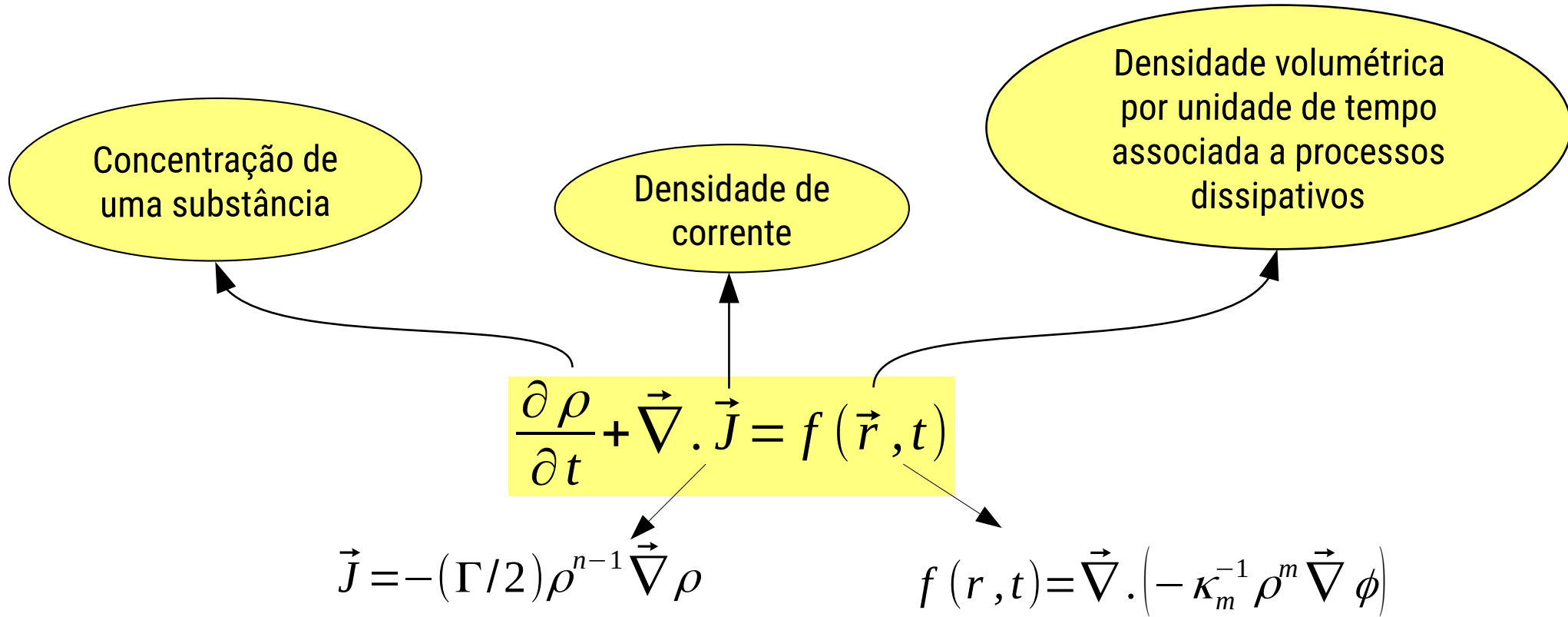


(Received 12 April 2019; published 27 August 2019)

The characterization of the formation mechanisms of amorphous solids is a large avenue for research, since understanding its non-Arrhenius behavior is challenging to overcome. In this context, we present one path toward modeling the diffusive processes in supercooled liquids near glass transition through a class of nonhomogeneous continuity equations, providing a consistent theoretical basis for the physical interpretation of its non-Arrhenius behavior. More precisely, we obtain the generalized drag and diffusion coefficients that allow us to model a wide range of non-Arrhenius processes. This provides a reliable measurement of the degree of fragility of the system and an estimation of the fragile-to-strong transition in glass-forming liquids, as well as a generalized Stokes-Einstein equation, leading to a better understanding of the classical and quantum effects on the dynamics of nonadditive stochastic systems.

DOI: [10.1103/PhysRevE.100.022139](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.100.022139)

Processo de Reação-Difusão



**Equação não-linear
de Fokker-Planck**



$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \kappa_{(m)}^{-1} \vec{\nabla} \cdot [(\vec{\nabla} \phi) \rho^m] + \frac{\Gamma}{2} \vec{\nabla}^2 [\rho^n]$$

Solução estacionária



$$\rho(T) = \rho_0 \left[1 - (n - m) \frac{E}{k_B T} \right]^{\frac{1}{n - m}}$$

A solução estacionária maximiza formas entrópicas não-aditivas, a exemplo da entropia de Tsallis.

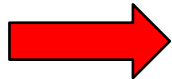
$$n = 2$$



O coeficiente de difusão é proporcional a ρ

O limite $m \rightarrow 2$ recupera a lei Arrhenius clássica

$$m < 2$$



Processos do tipo **super-Arrhenius**

$$m > 2$$



Processos do tipo **sub-Arrhenius**

Limiar de temperatura para processos super-Arrhenius

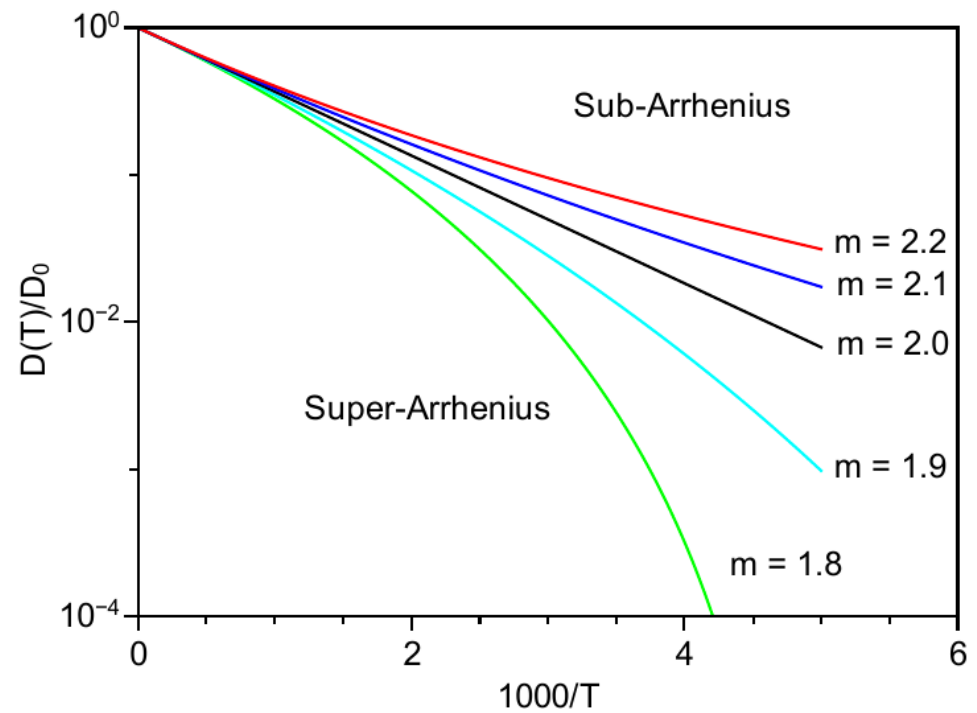


$$T_t = \frac{(2 - m) E}{k_B}$$

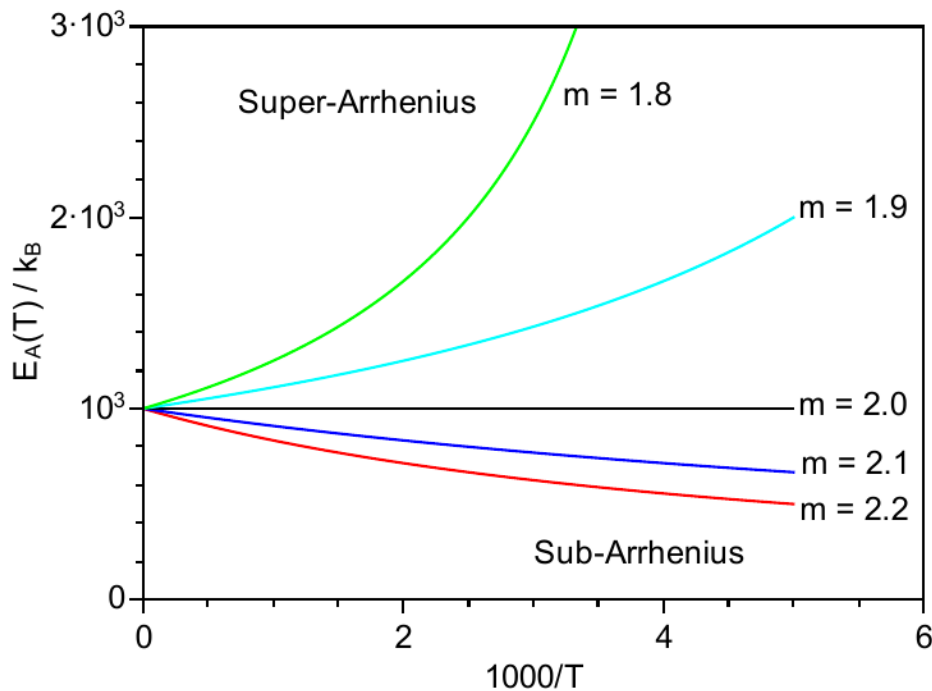
Difusividade

$$D(T) = D_0 \left[1 - (2 - m) \frac{E}{k_B T} \right]^{\frac{1}{2 - m}}$$

Coeficiente de difusão



Difusividade em função do inverso da temperatura.



Energia de ativação em função do inverso da temperatura.



$$E_A(T) = \frac{E}{1 - (2 - m) \frac{E}{k_B T}}$$

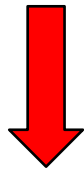
Energia de Ativação

Viscosidade

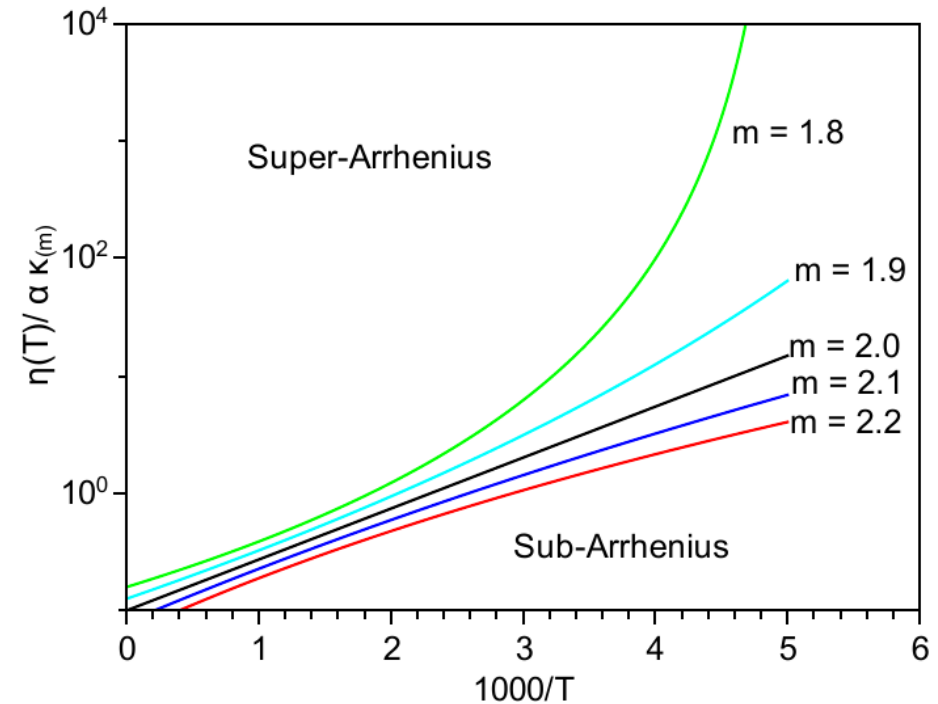
$$\eta(T) = \alpha \kappa_m \rho^{1-m}$$



(inverso da mobilidade)



$$\eta(T) = \eta_{\infty} \left[1 - (2 - m) \frac{E}{k_B T} \right]^{\frac{1-m}{2-m}}$$



Viscosidade em função do inverso da temperatura.

T_t é a temperatura de **divergência da viscosidade** e de **difusividade nula**.

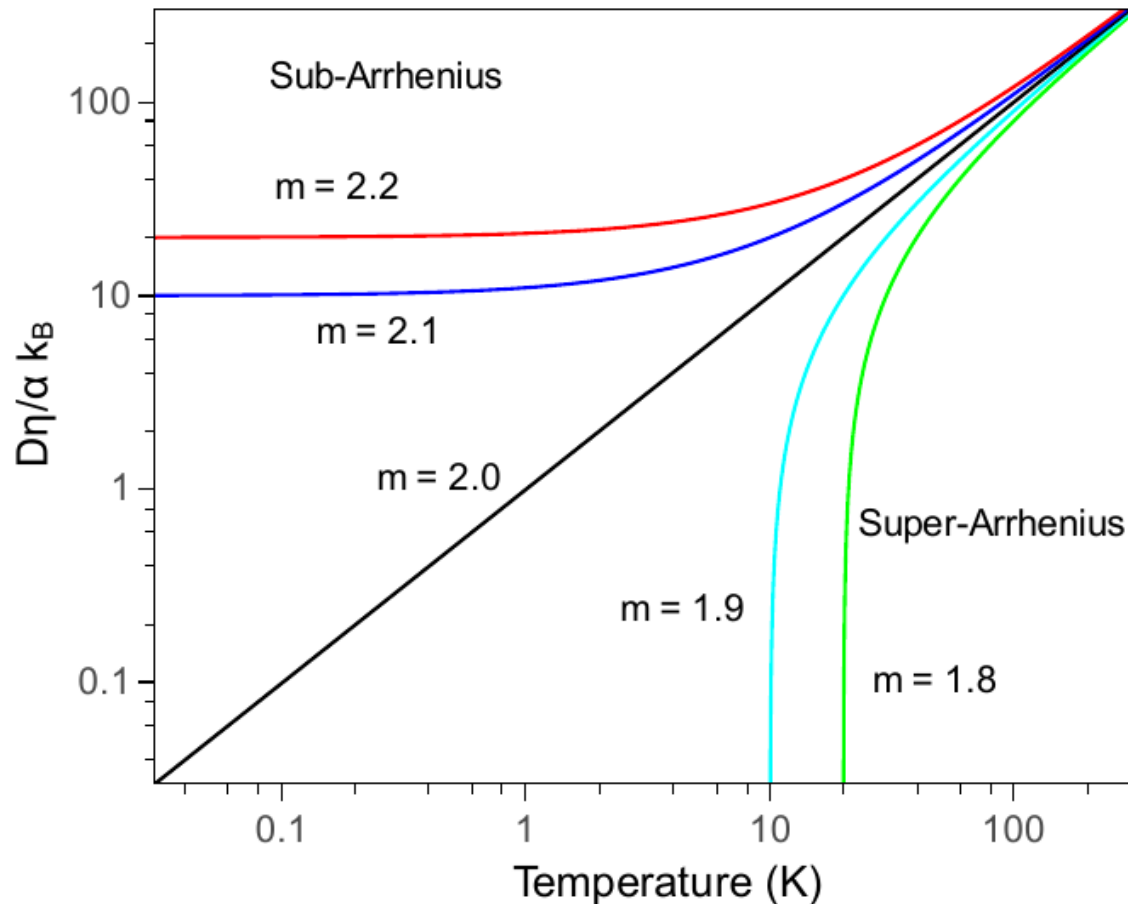
Índice de Fragilidade



$$M_{\eta} = \left(\frac{m-1}{2-m} \right) \left(\frac{1}{1 - \frac{T_t}{T_g}} \right)$$

Relação de Stokes-Einstein

$$D\eta = \alpha k_B T \left[1 - (2 - m) \frac{E}{k_B T} \right]$$



Dependência da relação de Stokes-Einstein generalizada com a temperatura.

A relação de Stokes-Einstein é independente da temperatura para $E \gg k_B T$

A relação de Stokes-Einstein padrão ocorre para $m \rightarrow 2$ ou $k_B T \gg E$

Non-Arrhenius behavior and fragile-to-strong transition of glass-forming liquids

A. C. P. Rosa, Jr.,¹ C. Cruz ^{1,*} W. S. Santana,¹ E. Brito,¹ and M. A. Moret^{2,3}

¹*Grupo de Informação Quântica e Física Estatística, Centro de Ciências Exatas e das Tecnologias, Universidade Federal do Oeste da Bahia, Rua Bertioga, 892, Morada Nobre I, 47810-059 Barreiras, Bahia, Brazil*

²*Programa de Modelagem Computacional–SENAI–CIMATEC, 41650-010 Salvador, Bahia, Brazil*

³*Universidade do Estado da Bahia (UNEB), 41150-000 Salvador, Bahia, Brazil*



(Received 14 February 2020; accepted 3 April 2020; published 27 April 2020)

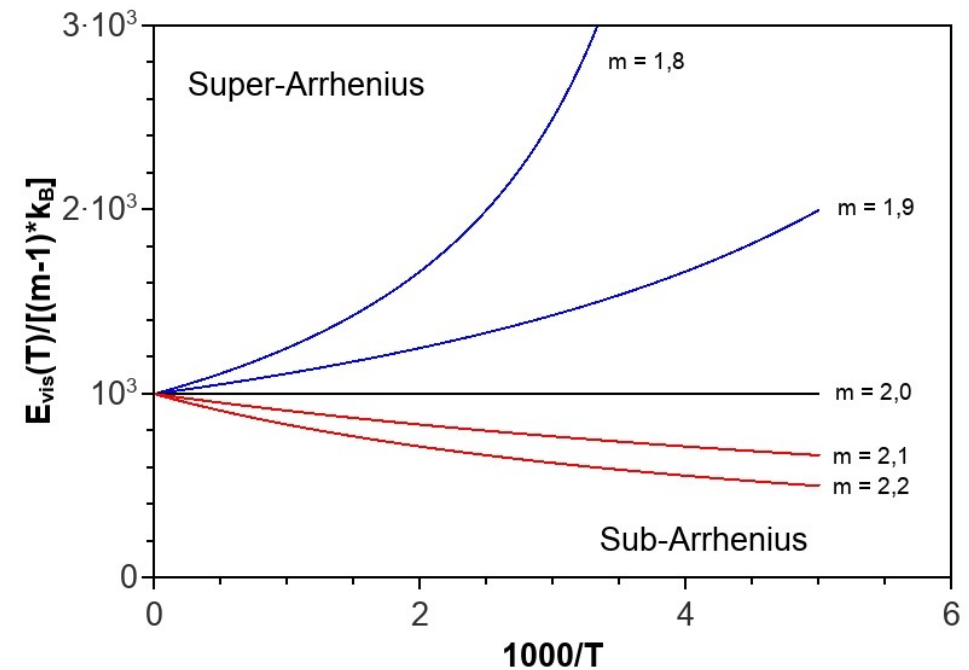
Characterization of the non-Arrhenius behavior of glass-forming liquids is a broad avenue for research toward the understanding of the formation mechanisms of noncrystalline materials. In this context, this paper explores the main properties of the viscosity of glass-forming systems, considering super-Arrhenius diffusive processes. We establish the viscous activation energy as a function of the temperature, measure the degree of fragility of the system, and characterize the fragile-to-strong transition through the standard Angell's plot. Our results show that the non-Arrhenius behavior observed in fragile liquids can be understood through the non-Markovian dynamics that characterize the diffusive processes of these systems. Moreover, the fragile-to-strong transition corresponds to a change in the spatiotemporal range of correlations during the glass transition process.

DOI: [10.1103/PhysRevE.101.042131](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.101.042131)

Energia de ativação viscosa

$$E_{\text{vis}}(T) = \frac{(m-1)E}{1 - (m-1)\frac{E}{\gamma k_B T}}$$

$$\gamma = \frac{m-1}{2-m}$$



Índice de Fragilidade (Angell)

$$M_{\eta}^{(A)} = \gamma \frac{T_t/T_g}{1 - T_t/T_g}$$

$$12 - \log \eta_{\infty} = 15$$

$$M_{\eta}^{(A)} = \gamma \left(10^{\frac{12 - \log \eta_{\infty}}{\gamma}} - 1 \right)$$

$$\log_{10} \eta_{\infty} \approx -3 \quad (\text{indício de universalidade})$$

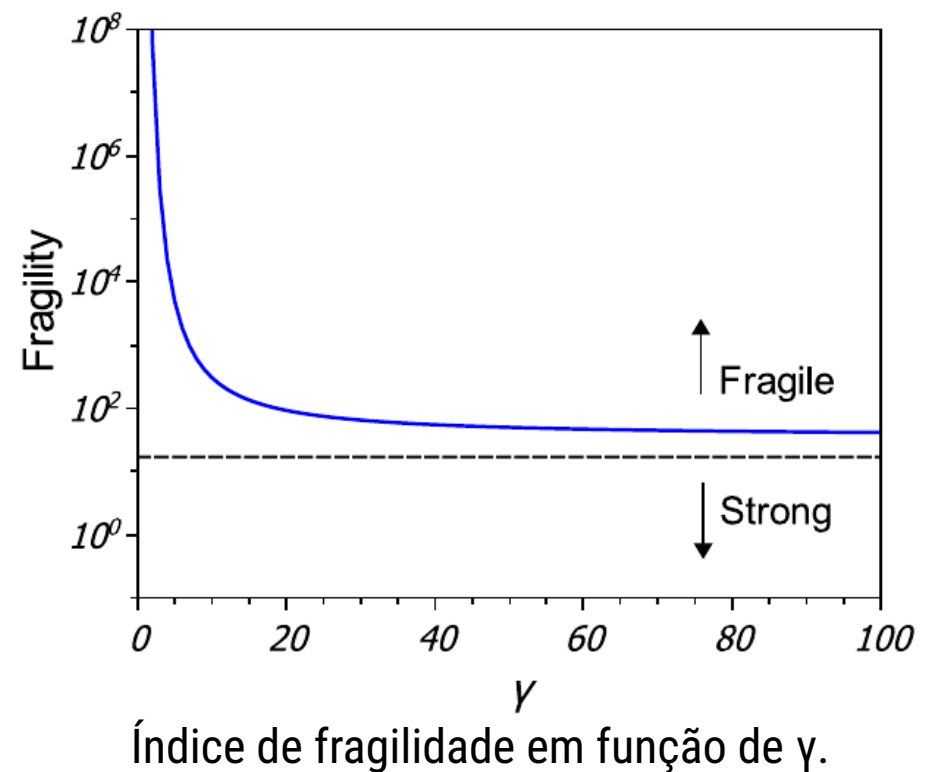
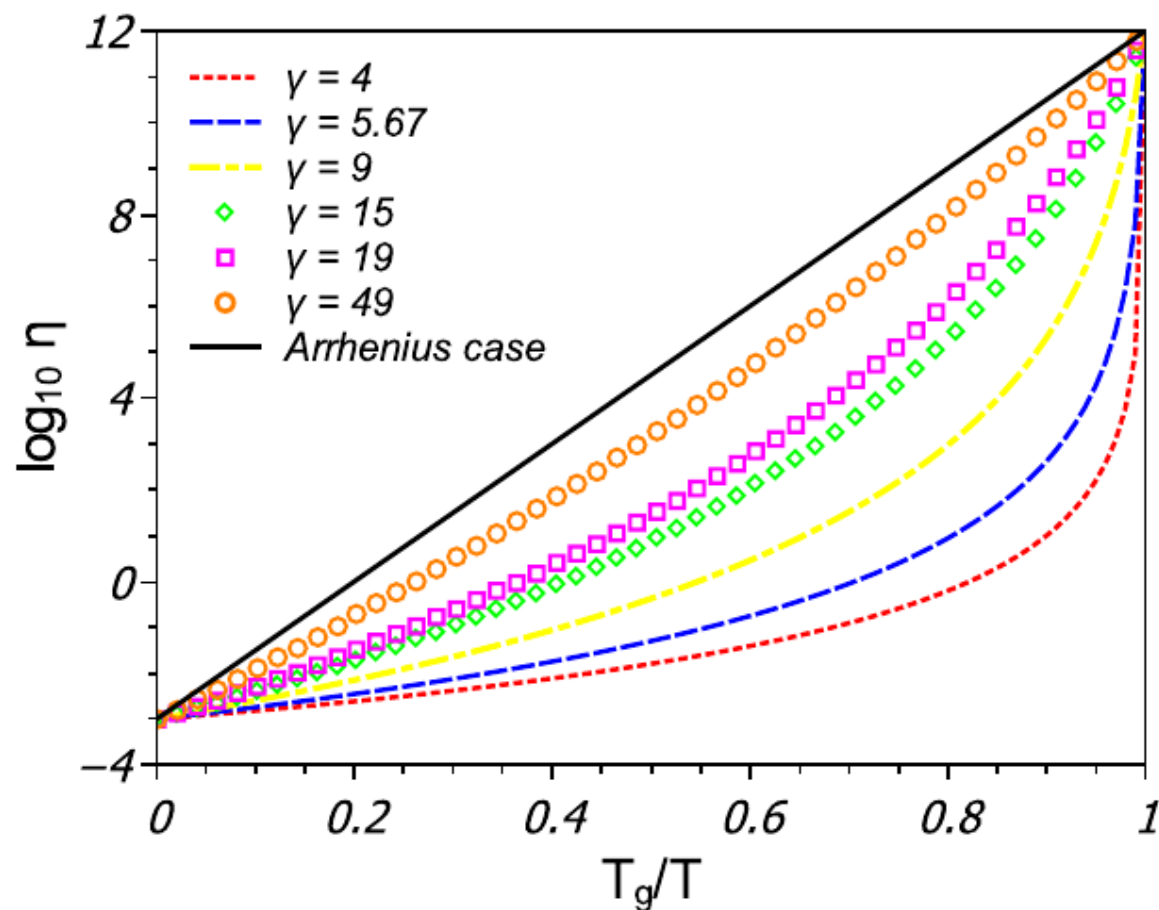
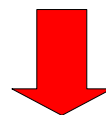


Gráfico de Angell



Simulação do gráfico de Angell.



$$\log_{10} \eta = -\gamma \log_{10} \left[\frac{1 - \frac{T_t}{T}}{1 - \frac{T_t}{T_g}} \right] + 12$$

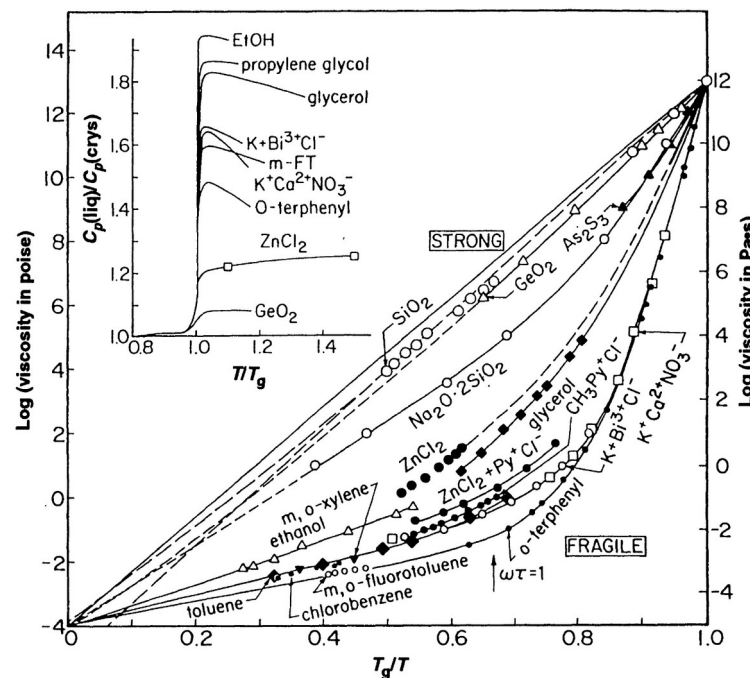
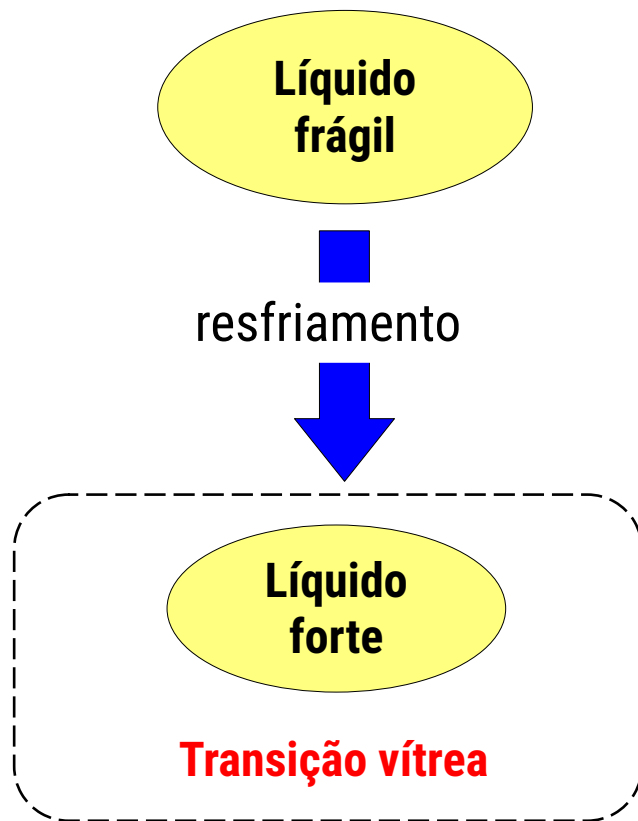


Gráfico de Angell original.

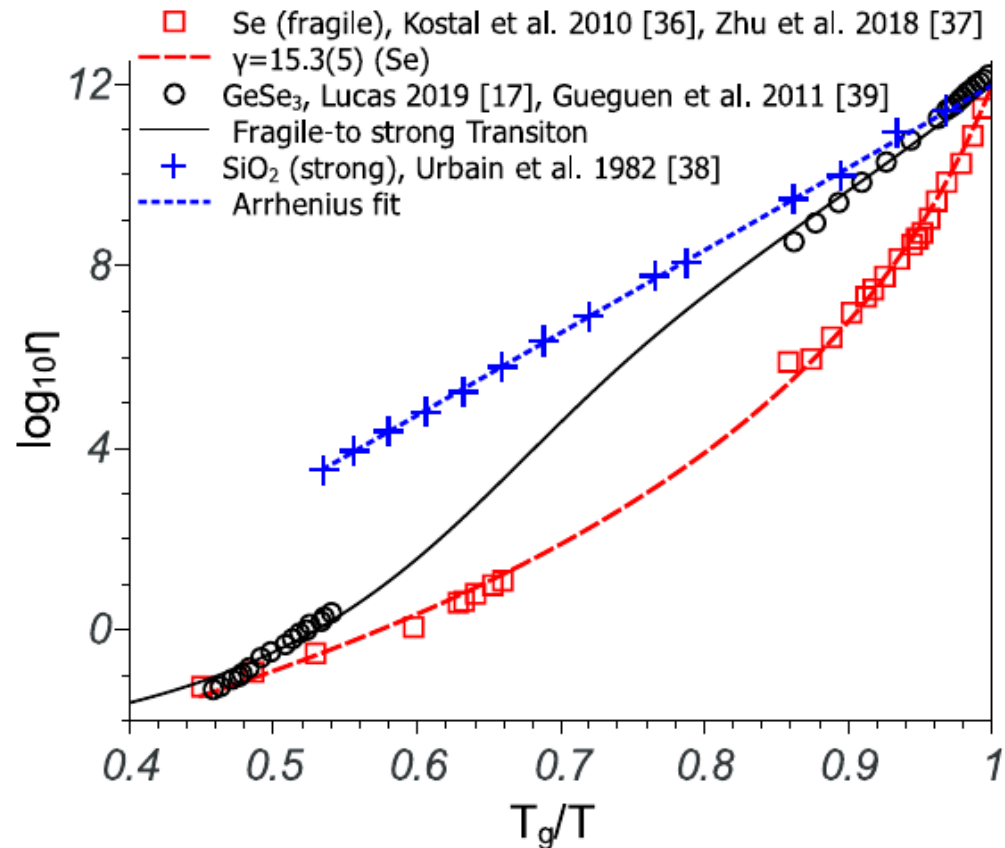
Fragile-to-strong transition



A transição está associada a variações da energia generalizada E durante o processo de resfriamento.

$$E = E^{(I)} + (E^{(II)} - E^{(I)})s_I$$

Modelo de dois estados



Proof of concept for a nonadditive stochastic model of supercooled liquids

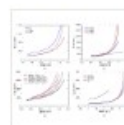
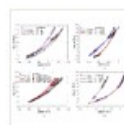
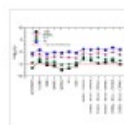
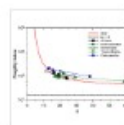
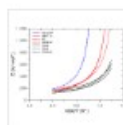
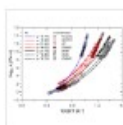
A. C. P. Rosa, Jr., E. Brito, W. S. Santana, and C. Cruz

Phys. Rev. E **110**, 014128 – Published 19 July 2024

[Article](#)[References](#)[No Citing Articles](#)[PDF](#)[HTML](#)[Export Citation](#)

ABSTRACT

The recently proposed nonadditive stochastic model (NSM) offers a coherent physical interpretation for diffusive phenomena in glass-forming systems. This model presents nonexponential relationships between viscosity, activation energy, and temperature, characterizing the non-Arrhenius behavior observed in supercooled liquids. In this work, we fit the NSM viscosity equation to experimental temperature-dependent viscosity data corresponding to 25 glass-forming liquids and compare the fit parameters with those obtained using the Vogel-Fulcher-Tammann (VFT), Avramov-Milchev (AM), and Mauro-Yue-Ellison-Gupta-Allan (MYEGA) models. The results demonstrate that the NSM provides an effective fitting equation for modeling viscosity experimental data in comparison with other established models (VFT, AM, and MYEGA), characterizing the activation energy in fragile liquids, presenting a reliable indicator of the degree of fragility of the glass-forming liquids.



Received 16 March 2024 Accepted 10 June 2024

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.110.014128>

©2024 American Physical Society

Issue

Vol. 110, Iss. 1 — July 2024



Check for updates

Reuse & Permissions

Access Options

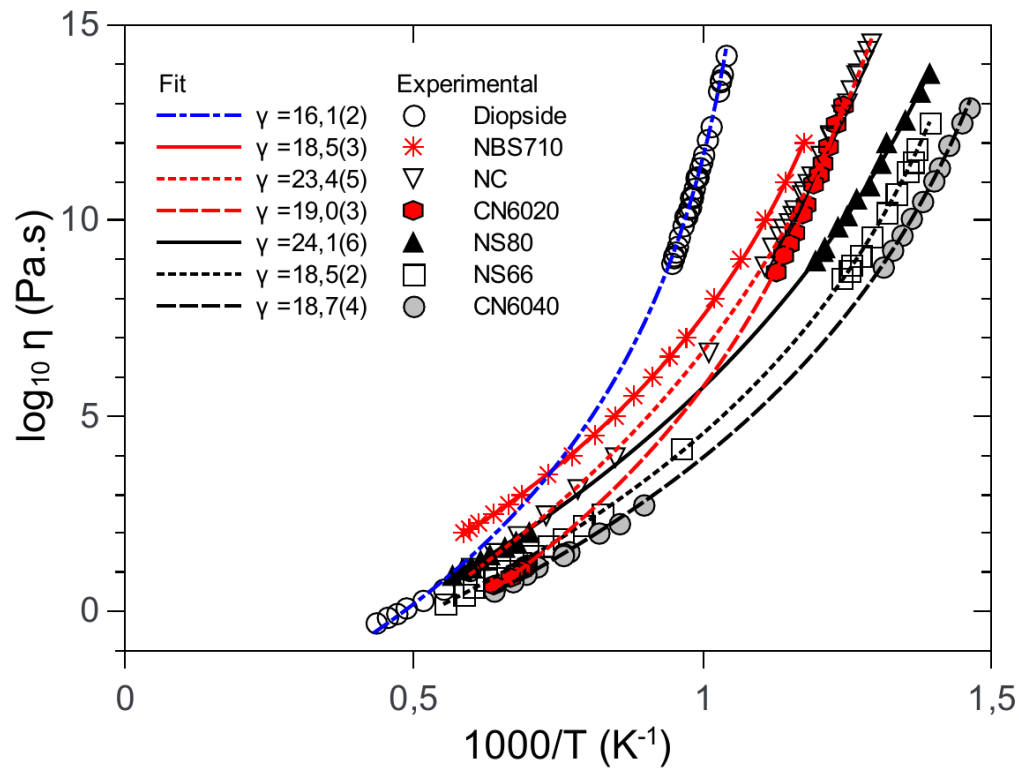
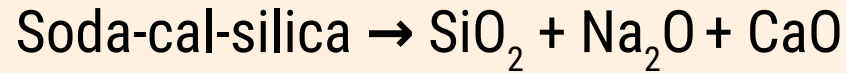
[Buy Article »](#)

[Log in with individual APS Journal Account »](#)

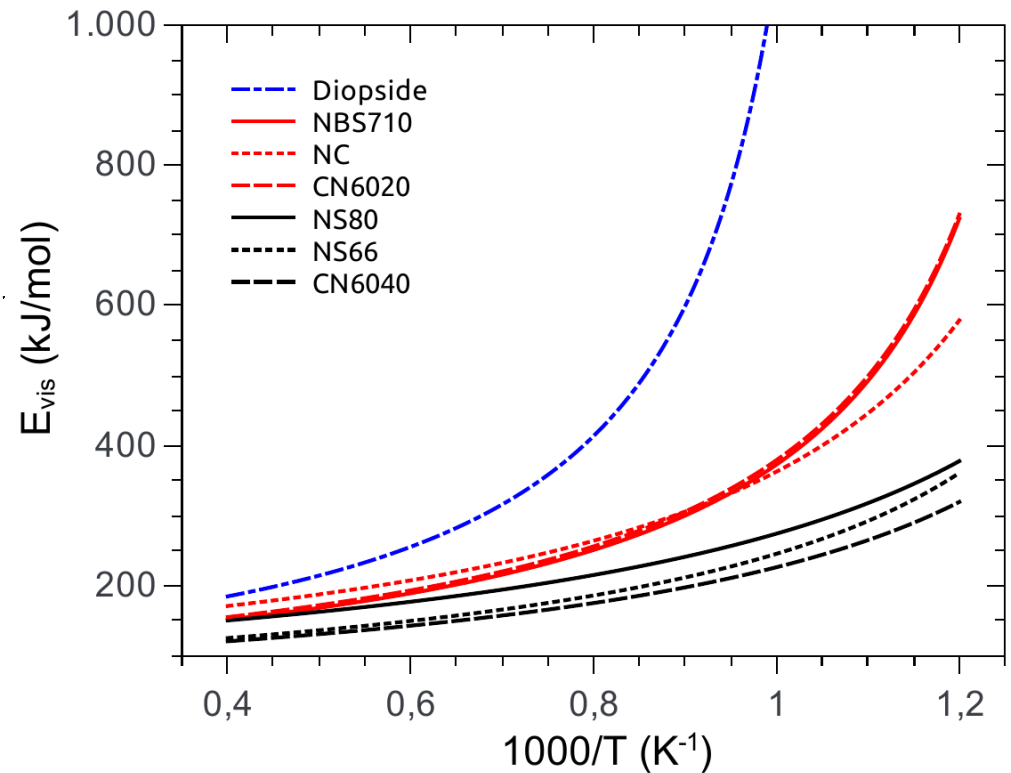
[Log in with a username/password provided by your institution »](#)

[Get access through a U.S. public or high school library »](#)

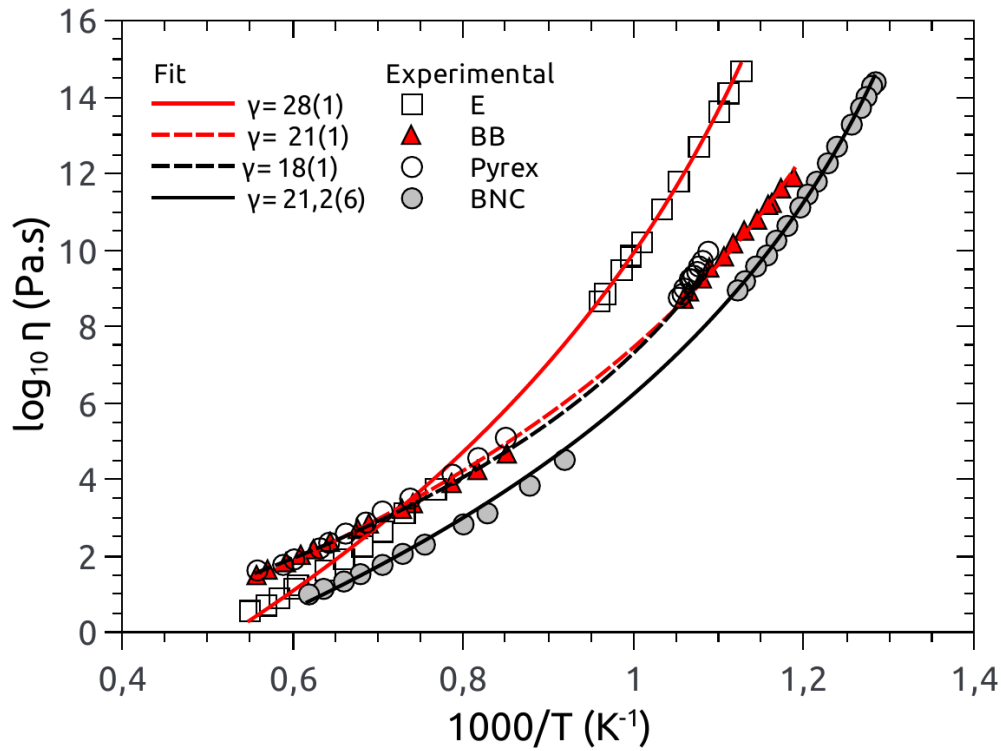
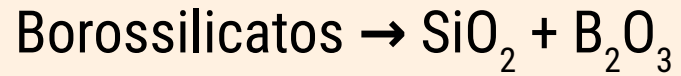
Tratamento de dados experimentais



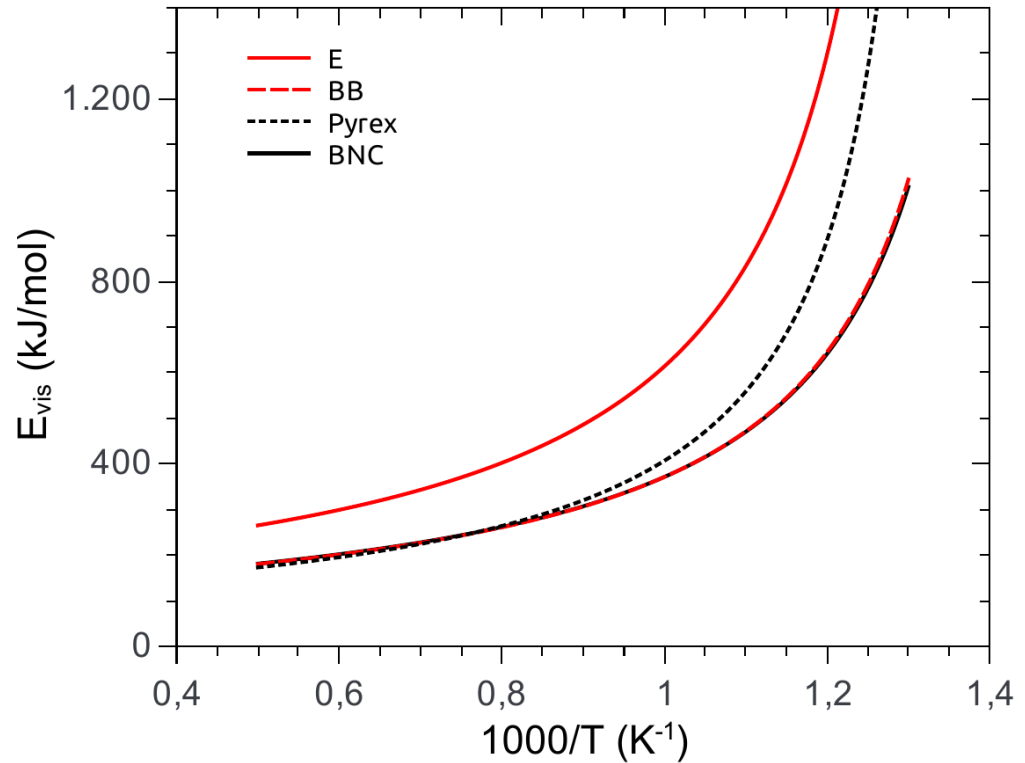
Ajuste do modelo de viscosidade a dados experimentais do logaritmo da viscosidade pelo inverso da temperatura.



Energia de ativação viscosa em função do inverso da temperatura. Simulação a partir dos parâmetros de ajuste.

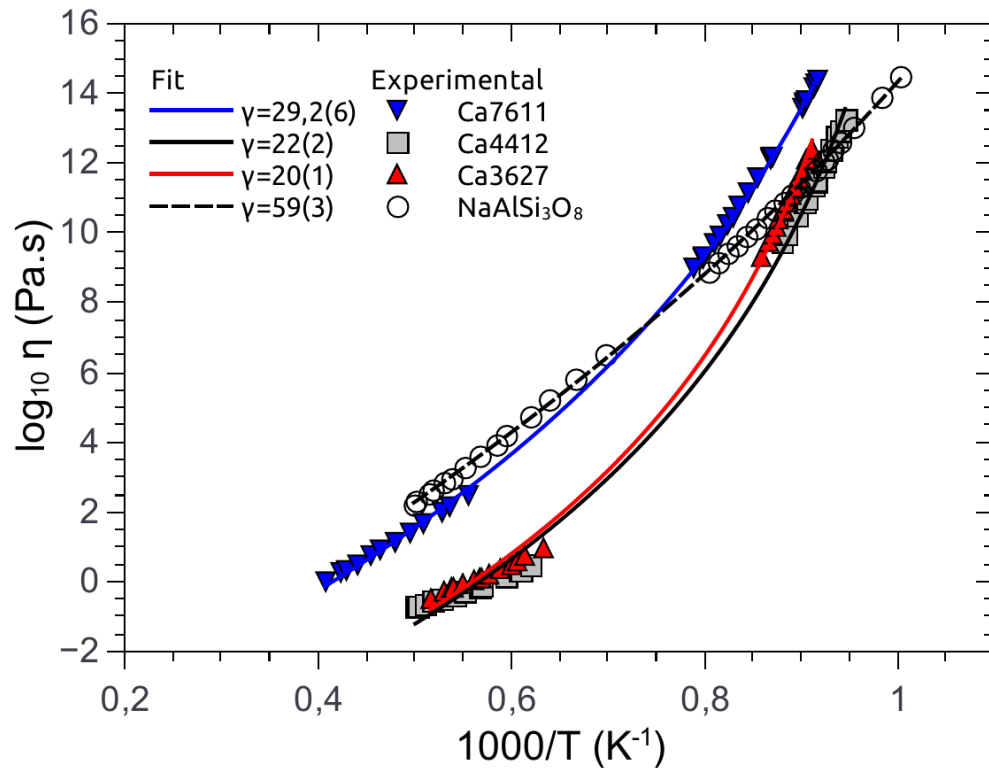


Ajuste do modelo de viscosidade a dados experimentais do logaritmo da viscosidade pelo inverso da temperatura.

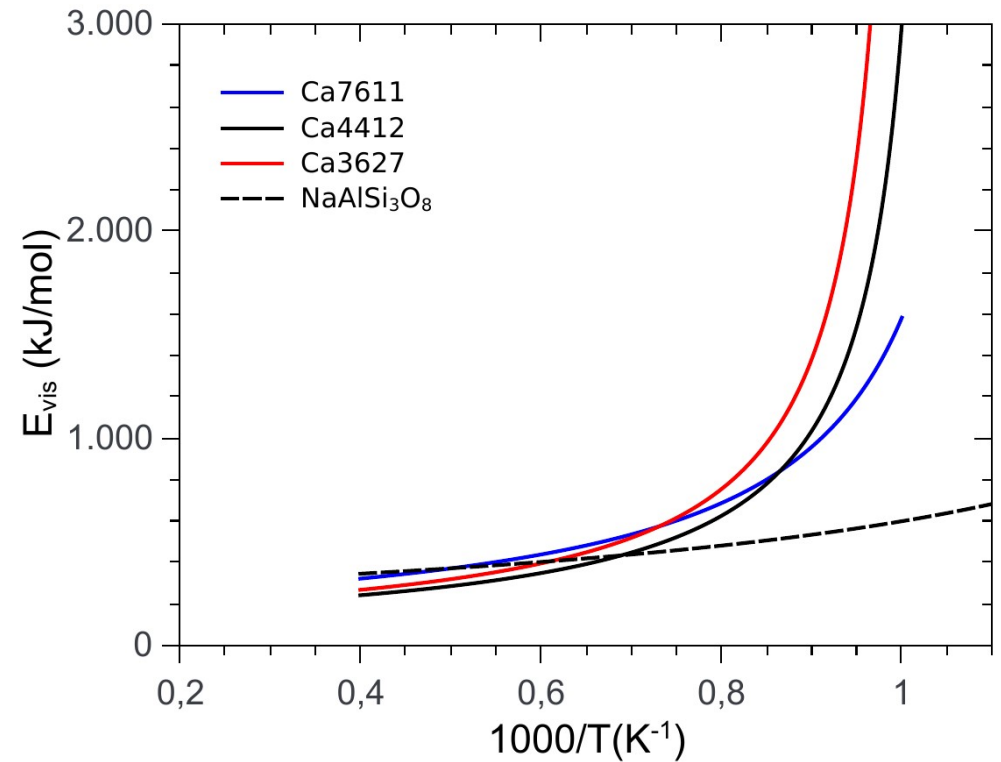


Energia de ativação viscosa em função do inverso da temperatura. Simulação a partir dos parâmetros de ajuste.

Aluminossilicatos $\rightarrow$ $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (alumina)

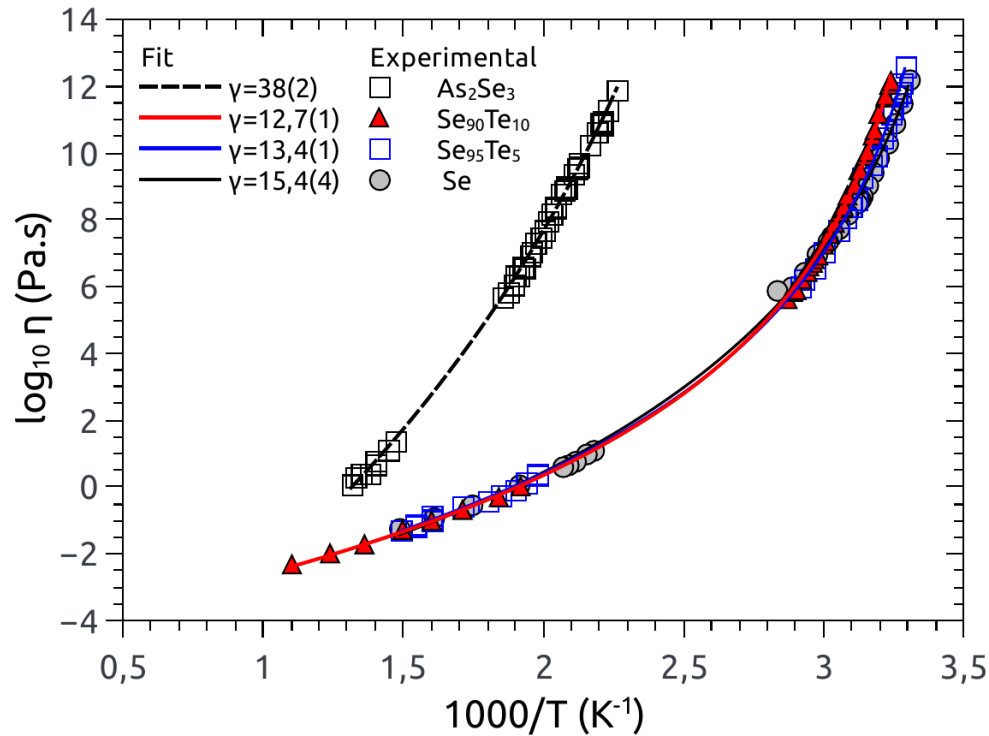


Ajuste do modelo de viscosidade a dados experimentais do logaritmo da viscosidade pelo inverso da temperatura.

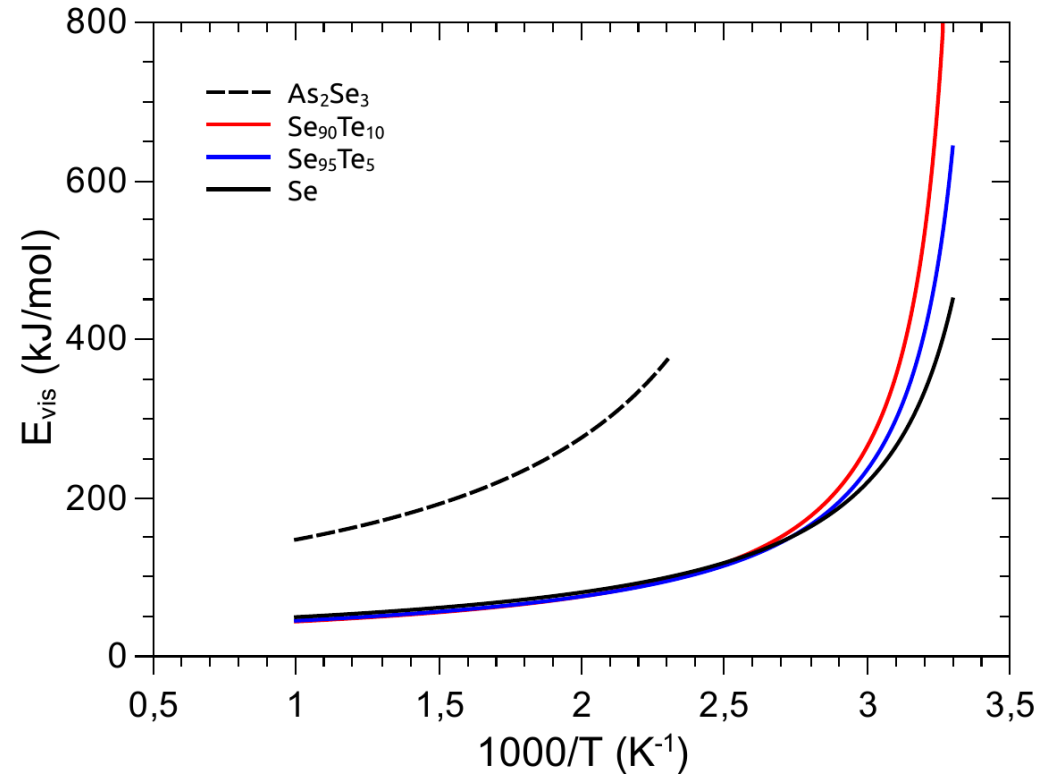


Energia de ativação viscosa em função do inverso da temperatura. Simulação a partir dos parâmetros de ajuste.

Calcogenetos → elementos calcogêneos – S, Se, Te (exceto O)

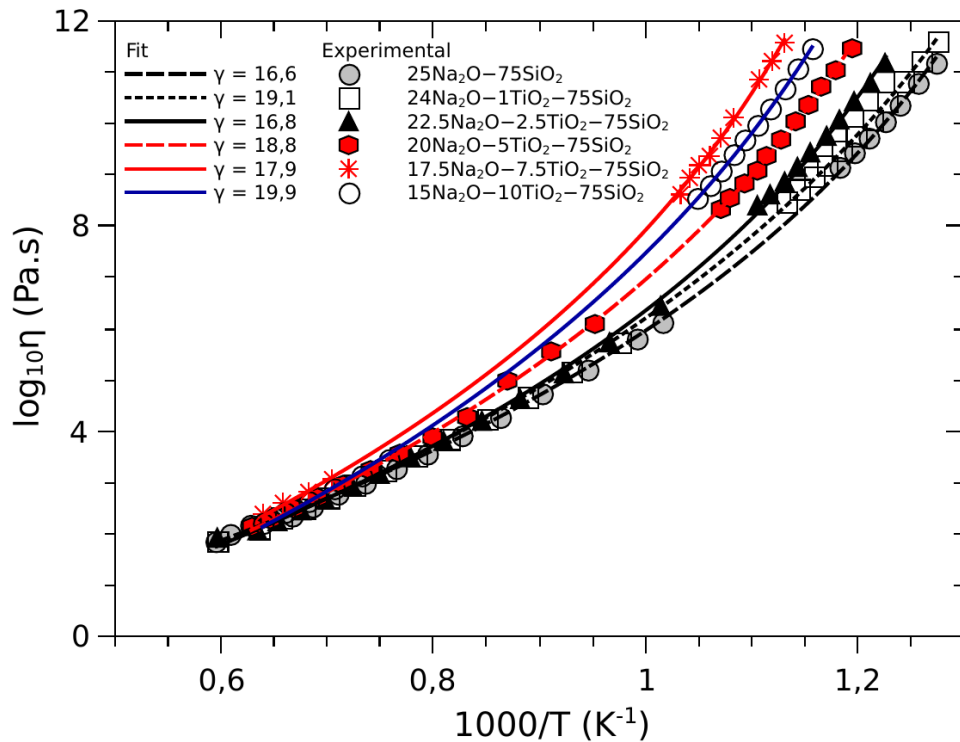


Ajuste do modelo de viscosidade a dados experimentais do logaritmo da viscosidade pelo inverso da temperatura.

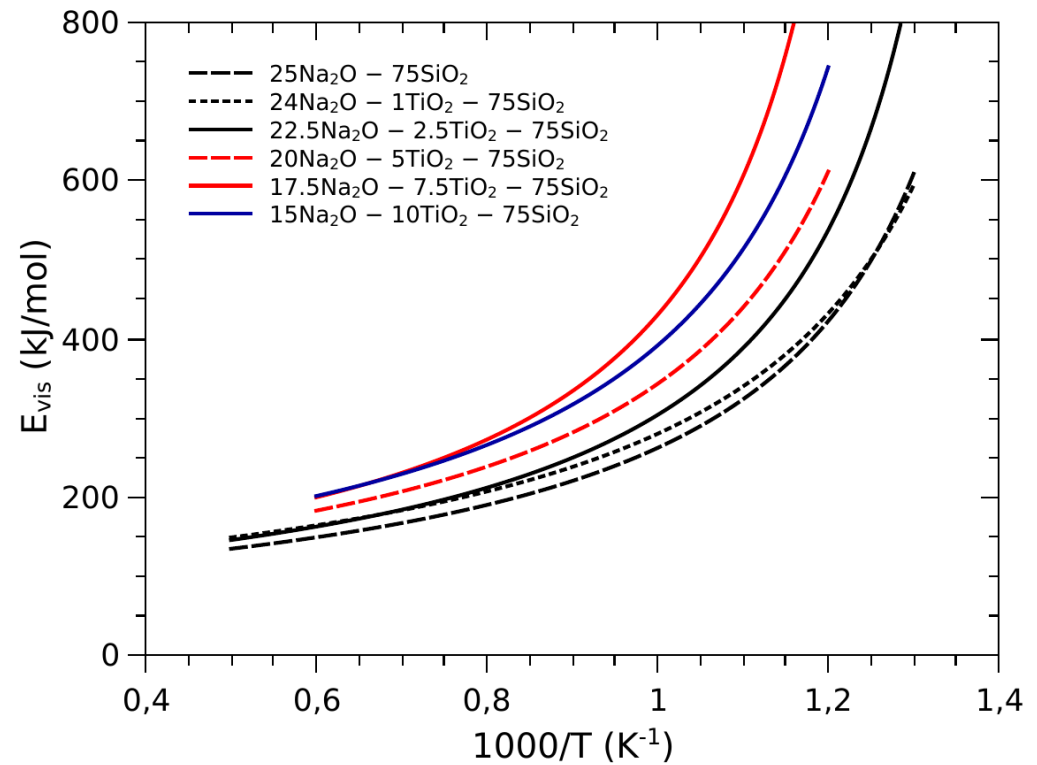


Energia de ativação viscosa em função do inverso da temperatura. Simulação a partir dos parâmetros de ajuste.

Vidro metálico (Titânio) – $\text{Na}_2\text{O} + \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2$

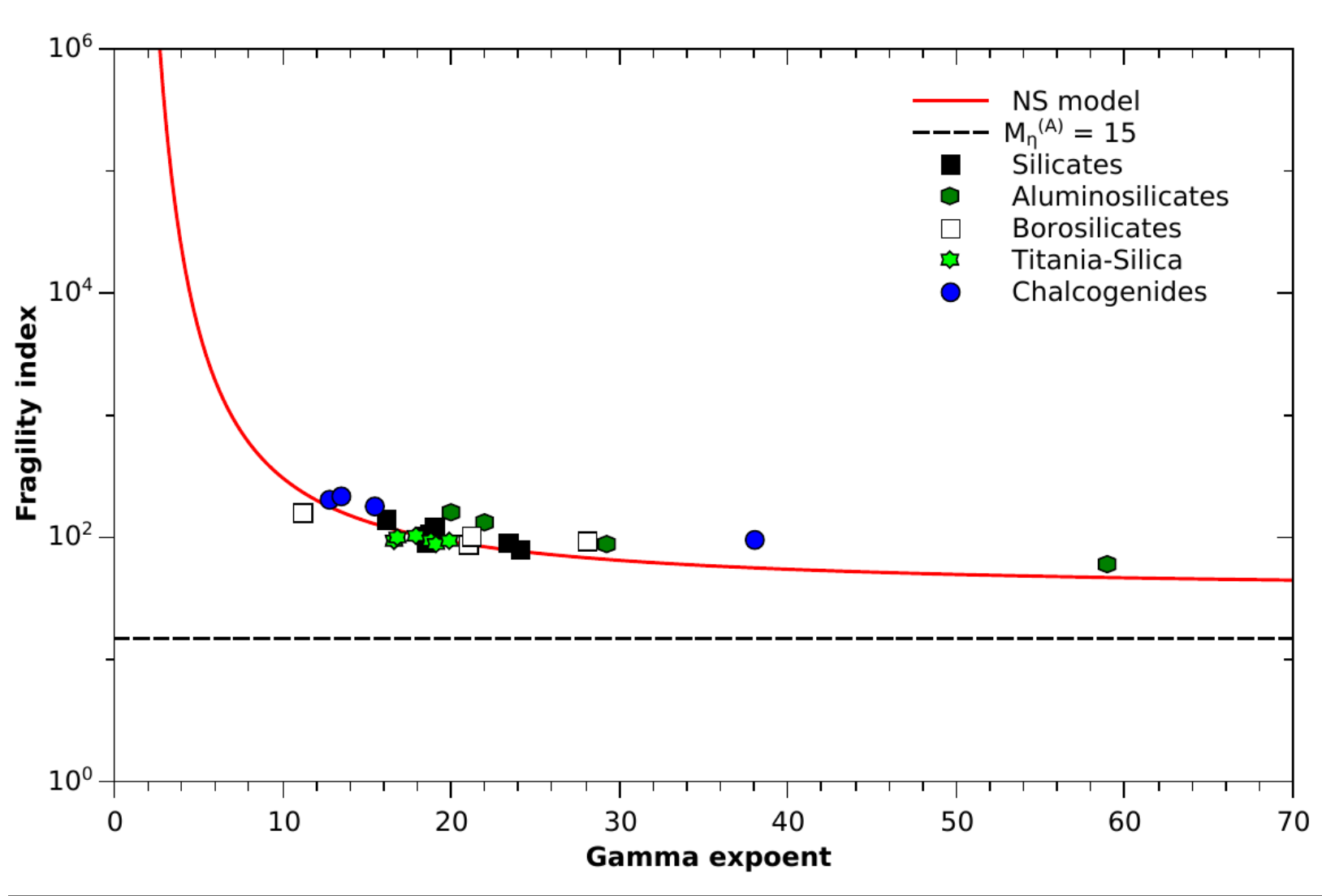


Ajuste do modelo de viscosidade a dados experimentais do logaritmo da viscosidade pelo inverso da temperatura.



Energia de ativação viscosa em função do inverso da temperatura. Simulação a partir dos parâmetros de ajuste.

Glass	$\log_{10} \eta_{\infty}$	R^2	χ^2 ($\times 10^{-2}$)	γ	T_t (K)	T_g (K)	M_{η}
Silicates							
<i>CaMgSi₂O₆</i>	-3,94(7)	0,9994	1,1	16,1(2)	890(3)	991(22)	141(4)
NBS710	-2,34(5)	0,9999	0,1	18,5(3)	708(3)	851(23)	92(3)
NS66	-3,15(4)	0,9999	0,2	18,5(2)	615(2)	725(12)	103(2)
CN6040	-3,38(7)	0,9998	0,4	18,7(4)	593(4)	698(21)	106(4)
CN6020	-4,39(6)	0,9999	0,3	19,0(3)	706(3)	818(17)	119(3)
NC	-4,0(1)	0,9996	0,8	23,4(5)	651(4)	821(27)	90(4)
NS80	-3,32(8)	0,9998	0,5	24,1(6)	578(5)	752(27)	80(4)
Aluminosilicates							
Ca3627	-7,0(4)	0,9984	5,1	20(1)	980(20)	1104(87)	158(15)
Ca4412	-6,5(3)	0,9976	9,2	22(2)	950(10)	1110(114)	131(18)
Ca7611	-5,65(8)	0,9998	0,6	29,2(6)	867(6)	1154(30)	88(3)
<i>NaAlSi₃O₈</i>	-5,9(1)	0,9998	0,3	59(3)	550(10)	1094(62)	60(5)
Borosilicates							
Pyrex	-1,2(2)	0,9977	3,1	11,1(6)	832(8)	890(156)	160(30)
BB	-2,9(2)	0,9992	1,4	21(1)	680(12)	845(75)	87(9)
BNC	-4,2(1)	0,9994	1,6	21,2(6)	678(5)	819(31)	102(5)
E	-5,9(2)	0,9994	1,7	28(1)	725(9)	941(48)	94(6)
Titania-Silica							
<i>24Na₂O – 76SiO₂</i>	-1,74(7)	0,9998	0,3	16,6(4)	655(6)	769(37)	95(5)
<i>22Na₂O – 2TiO₂ – 76SiO₂</i>	-2,1(1)	0,9994	0,7	16,8(6)	685(7)	801(48)	99(7)
<i>17Na₂O – 8TiO₂ – 75SiO₂</i>	-2,8(1)	0,9998	0,2	17,9(5)	743(6)	873(40)	102(6)
<i>19Na₂O – 5TiO₂ – 76SiO₂</i>	-2,55(9)	0,9998	0,2	18,8(4)	687(5)	826(35)	93(4)
<i>23Na₂O – 1TiO₂ – 76SiO₂</i>	-2,20(8)	0,9998	0,3	19,1(5)	638(6)	779(36)	87(5)
<i>15Na₂O – 9TiO₂ – 76SiO₂</i>	-3,0(1)	0,9998	0,3	19,9(7)	703(8)	853(42)	93(6)
Chalcogenides							
<i>Se₉₀Te₁₀</i>	-3,7(1)	0,9996	0,7	12,7(1)	296,6(8)	315(9)	206(6)
<i>Se₉₅Te₅</i>	-4,75(5)	0,9998	0,7	13,4(1)	287,9(5)	306(4)	218(3)
Se	-5,0(1)	0,9988	2,4	15,4(4)	279(2)	303(10)	180(8)
<i>As₂Se₃</i>	-8,9(2)	0,9993	1,0	38(2)	318(6)	443(27)	97(8)



Índice de fragilidade em função do expoente gama.

Comparativo com outros modelos

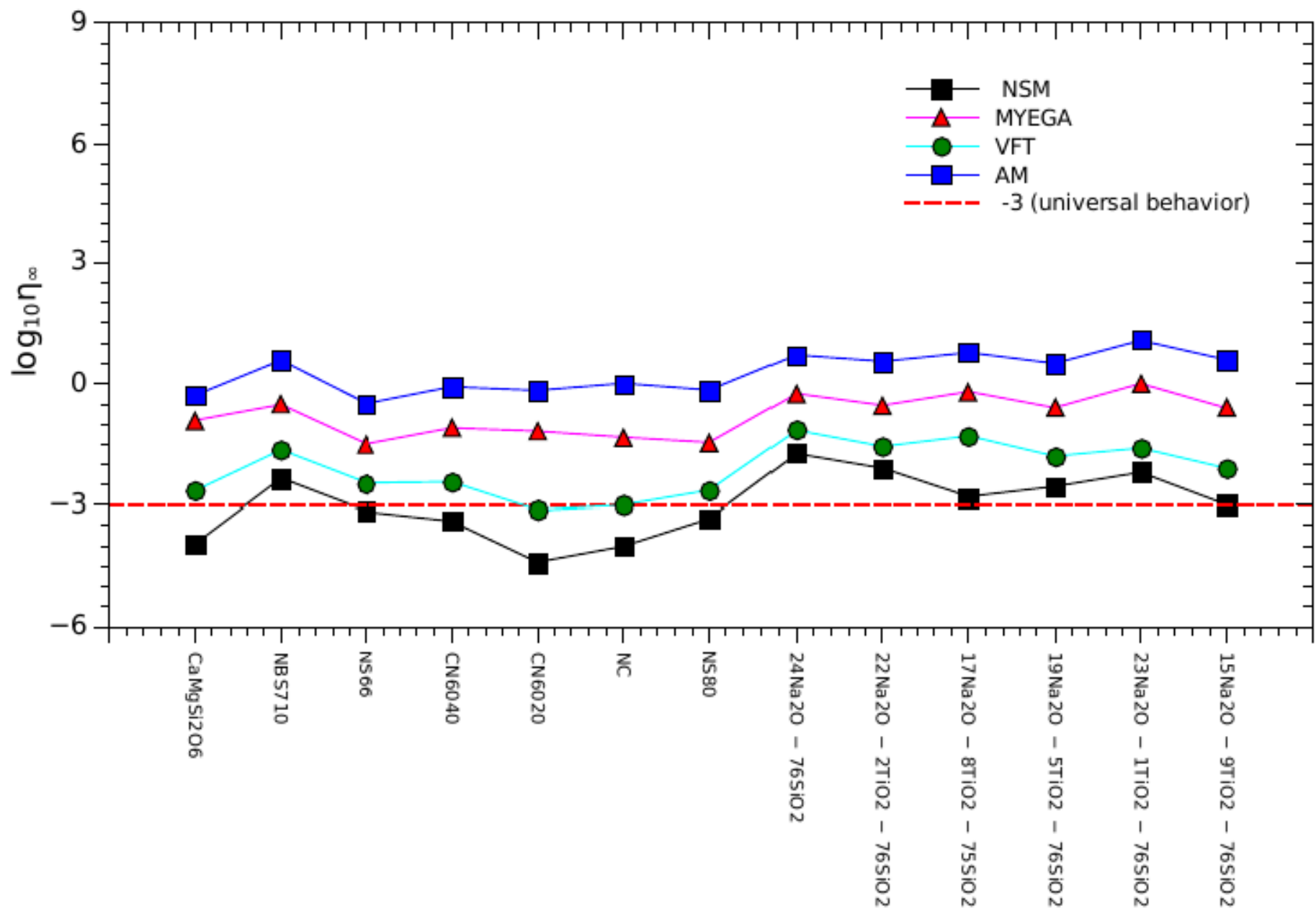
Vogel-Fulcher-Tammann (VFT)  $\log_{10}\eta(T) = \log_{10}(\eta_{\infty}) + \frac{B}{T - T_0}$

Aramov-Milchev (AM)  $\log_{10}\eta(T) = \log_{10}(\eta_{\infty}) + \left(\frac{\tau}{T}\right)^{\alpha}$

MYEGA  $\log_{10}\eta(T) = \log_{10}(\eta_{\infty}) + \frac{K}{T} \exp\left(\frac{C}{T}\right)$

As quatro equações de viscosidade emergem de interpretações teóricas distintas.

Glass	$\log_{10} \eta_{\infty}$	AM R^2	χ^2 ($\times 10^{-2}$)	$\log_{10} \eta_{\infty}$	VFT R^2	χ^2 ($\times 10^{-2}$)	$\log_{10} \eta_{\infty}$	MYEGA R^2	χ^2 ($\times 10^{-2}$)
Silicates									
<i>CaMgSi₂O₆</i>	-0,29(4)	0,9996	0,8	-2,65(4)	0,9999	0,3	-0,91(3)	0,9999	0,3
NBS710	0,58(8)	0,9997	0,3	-1,642(7)	0,99999	0,002	-0,52(6)	0,9999	0,1
NS66	-0,5(2)	0,9988	2,7	-2,46(8)	0,9998	0,5	-1,5(2)	0,9993	1,5
CN6040	-0,08(14)	0,9994	1,6	-2,43(6)	0,9999	0,2	-1,1(1)	0,9997	0,7
CN6020	-0,17(4)	0,99993	0,2	-3,12(5)	0,9999	0,1	-1,18(5)	0,99996	0,1
NC	0,007(72)	0,9998	0,4	-3,00(7)	0,9998	0,3	-1,33(6)	0,9999	0,2
NS80	-0,16(8)	0,9998	0,6	-2,64(8)	0,9996	0,4	-1,46(9)	0,9999	0,4
Aluminosilicates									
Ca3627	-1,6(1)	0,9998	0,7	-5,1(3)	0,9991	3	-2,6(2)	0,9996	1,0
Ca4412	-2,0(1)	0,9995	1,8	-5,5(4)	0,9984	6	-3,0(3)	0,9992	3,0
Ca7611	-1,59(6)	0,99991	0,3	-4,75(6)	0,9999	0,3	-3,23(5)	0,99997	0,09
<i>NaAlSi₃O₈</i>	-3,1(3)	0,9997	0,5	-5,5(2)	0,9998	0,3	-5,1(2)	0,9998	0,4
Borosilicates									
Pyrex	1,0(4)	0,9931	9,6	-4,5(3)	0,9959	5,7	0,4(5)	0,9940	8,3
BB	0,11(9)	0,9998	0,4	-2,2(2)	0,9995	0,9	-1,1(1)	0,9997	0,5
BNC	0,005(51)	0,9999	0,3	-2,99(9)	0,9998	0,5	-1,16(3)	0,99998	0,06
E	-1,4(3)	0,99997	0,06	-4,8(1)	0,9997	0,8	-3,04(8)	0,99992	0,2
Titania-Silica									
<i>24Na₂O – 76SiO₂</i>	0,71(8)	0,9997	0,3	-1,16(6)	0,9999	0,1	-0,25(7)	0,9999	0,2
<i>23Na₂O – 1TiO₂ – 76SiO₂</i>	0,55(8)	0,9998	0,3	-1,56(6)	0,9999	0,1	-0,54(7)	0,9999	0,1
<i>22Na₂O – 2TiO₂ – 76SiO₂</i>	0,77(9)	0,9996	0,4	-1,3(1)	0,9997	0,4	-0,2(1)	0,9997	0,3
<i>19Na₂O – 5TiO₂ – 76SiO₂</i>	0,5(1)	0,9997	0,4	-1,80(8)	0,9999	0,2	-0,6(1)	0,9998	0,2
<i>17Na₂O – 8TiO₂ – 75SiO₂</i>	1,07(8)	0,9999	0,2	-1,6(1)	0,9999	0,2	0,0002(103)	0,99992	0,1
<i>15Na₂O – 9TiO₂ – 76SiO₂</i>	0,59(4)	0,99998	0,03	-2,10(9)	0,99992	0,1	-0,61(5)	0,99999	0,02
Chalcogenides									
<i>Se₉₀Te₁₀</i>	-1,5(1)	0,9964	7,6	-3,35(5)	0,9997	0,7	-1,9(1)	0,9977	5,0
<i>Se₉₅Te₅</i>	-1,0(1)	0,9978	6,2	-3,20(6)	0,9996	1	-1,5(1)	0,9986	4,0
<i>Se</i>	-1,3(2)	0,9968	6,3	-3,7(2)	0,9985	3	-2,1(2)	0,9976	5,0
<i>As₂Se₃</i>	-4,1(2)	0,9995	0,6	-8,0(2)	0,9994	0,9	-6,4(3)	0,9994	0,7





Non-additive stochastic model for supercooled liquids: new perspectives for glass science

Antonio Cesar do Prado Rosa Jr.^a, Elias Brito^b, Wanisson Santana^c, and Clebson Cruz^d 

Centro de Ciências Exatas e das Tecnologias, Universidade Federal do Oeste da Bahia,
Rua Bertioga, 892, Barreiras 47810-059, Bahia, Brasil

Received 1 April 2024 / Accepted 29 July 2024

© The Author(s), under exclusive licence to EDP Sciences, SIF and Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2024

Abstract. We present a review of the Non-additive Stochastic Model (NSM) for supercooled liquids, an efficient approach for diffusive processes that provide a suitable interpretation for the non-Arrhenius dynamics in these materials. Based on a class of non-homogeneous continuity equations, the NSM provides functions to model the thermal behavior of the viscosity and diffusivity in fragile liquids. The model defines a rigorous physical criterion that distinguishes super-Arrhenius from sub-Arrhenius processes, establishes a robust scale of fragility, describes fragile-to-strong curves in Angell's plot, and provides an accurate fitting equation for experimental viscosity data as effective as others viscosity classic models.

Perspectivas

- Investigar a relação entre a fragilidade em líquidos superesfriados e os modelos de entropia e capacidade térmica emergentes do formalismo.
- Estabelecer uma conexão entre a equação de viscosidade do modelo com a entropia configuracional do líquido superesfriados.
- Validar experimentalmente a equação de difusividade do modelo.
- Estabelecer a conexão entre modelos estocásticos não-aditivos e modelos microscópicos aplicáveis à dinâmica de líquidos superesfriados.