

Modelo Estocástico Não-Aditivo: Uma Nova Abordagem para a Dinâmica de Sistemas Formadores de Vidros

Antonio C. P. Rosa Jr.¹
CCET/UFOB, Barreiras, BA

A pesquisa científica por novos materiais tem sido impulsionada por demandas tecnológicas geradas em diversos campos do saber, tais como a biotecnologia, a eletrônica, a radioproteção e energias renováveis. Dentre os materiais mais pesquisados destacam-se os sólidos amorfos, em especial os vidros, cujas propriedades físico-químicas tem se mostrado relevantes para o atendimento de tais demandas [1, 2]. Apesar disso, os mecanismos que caracterizam o processo de formação e os arranjos moleculares em sistemas formadores de vidros são uma questão em aberto, sendo um campo de pesquisa profícuo.

A vitrificação, também conhecida por processo de transição vítrea, é antecedida por um estado líquido metaestável denominado de superesfriamento, no qual a substância alcança temperaturas inferiores a sua temperatura de fusão, sem atingir o estado cristalino [6, 9]. Nesse contexto, os processos difusivos em líquidos superesfriados são marcados por uma rápida redução da difusividade, ao mesmo tempo que a substância torna-se altamente viscosa à medida em que se aproxima da temperatura de transição vítrea. Uma característica fundamental é que tanto a viscosidade quanto a difusividade apresentam uma energia de ativação que, para diversos sistemas formadores de vidros, é dependente da temperatura, fugindo ao comportamento padrão descrito pela lei de Arrhenius, para a qual a energia de ativação é uma constante [6, 8]. Um passo relevante para compreendermos a dinâmica de formação de vidros é a correta interpretação dos processos do tipo não-Arrhenius observados para o estado de superesfriamento, o que define o foco do nosso trabalho.

Diante do exposto, pretendemos apresentar os principais resultados obtidos a partir do formalismo denominado de Modelo Estocástico Não-aditivo (NSM, em inglês). O NSM consiste em uma classe de equações de Fokker-Planck não-lineares (EFPn) capaz de descrever processos de reação-difusão em líquidos superesfriados [4–6]. Neste contexto, o coeficiente de difusão é proporcional à concentração, solução da EFPn, e a viscosidade emerge da velocidade de deriva definida a partir do termo de arrasto da EFPn [6]. O termo “Não-aditivo” se justifica porque a concentração para o estado estacionário da EFPn equivale a uma classe de densidades de probabilidade que maximizam entropias que não obedecem a propriedade da aditividade e, por isso, podem não ser extensivas sob a perspectiva da Termodinâmica [3, 7].

A partir do formalismo surgem funções que descrevem o comportamento térmico da difusividade e da viscosidade, cujas energias de ativação associadas são variáveis com a temperatura. Desse modo, a lei de Arrhenius usual – energia de ativação constante – corresponde a um caso particular do NSM. Dentre os principais resultados temos que o NSM provê um critério prático e uma explicação física robusta para distinguir os diferentes tipos de processos não-Arrhenius [6], define uma escala eficiente para descrever o grau de fragilidade de um líquido superesfriado [4–6], e interpreta a transição frágil-para-forte simulando a curva correspondente no diagrama de Angell [5]. Também comprovamos a acurácia da equação de viscosidade do NSM para o ajuste e modelagem de dados experimentais, frente a outros modelos clássicos de viscosidade [4].

¹antoniocprj@ufob.edu.br

Referências

- [1] L. Berthier e G. Biroli. “Theoretical perspective on the glass transition and amorphous materials”. Em: **Reviews of Modern Physics** 83.2 (jun. de 2011), pp. 587–645. DOI: 10.1103/revmodphys.83.587. URL: <https://doi.org/10.1103/revmodphys.83.587>.
- [2] J. C. Mauro e E. D. Zanutto. “Two Centuries of Glass Research: Historical Trends, Current Status, and Grand Challenges for the Future”. Em: **International Journal of Applied Glass Science** 5.3 (jul. de 2014), pp. 313–327. DOI: 10.1111/ijag.12087. URL: <https://doi.org/10.1111/ijag.12087>.
- [3] R. S. Mendes, E. Lenzi, L. Malacarne, S. Picoli e M. Jauregui. “Random Walks Associated with Nonlinear Fokker–Planck Equations”. Em: **Entropy** 19.4 (abr. de 2017), p. 155. DOI: 10.3390/e19040155. URL: <https://doi.org/10.3390/e19040155>.
- [4] A. C. P. Rosa Jr., E. B. Alves Jr., W. S. Santana e C. Cruz. **Proof-of-concept for a nonadditive stochastic model of supercooled liquids**. 2024. arXiv: 2403.03041 [cond-mat.stat-mech].
- [5] A. C. P. Rosa Jr., C. Cruz, W. S. Santana, E. Brito e M. A. Moret. “Non-Arrhenius behavior and fragile-to-strong transition of glass-forming liquids”. Em: **Physical Review E** 101.4 (abr. de 2020). DOI: 10.1103/physreve.101.042131. URL: <https://doi.org/10.1103/physreve.101.042131>.
- [6] A. C. P. Rosa Jr., C. Cruz, W. S. Santana e M. A. Moret. “Characterization of the non-Arrhenius behavior of supercooled liquids by modeling nonadditive stochastic systems”. Em: **Phys. Rev. E** 100 (2 ago. de 2019), p. 022139. DOI: 10.1103/PhysRevE.100.022139. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.100.022139>.
- [7] V. Schwämmle, E. M. F. Curado e F. D. Nobre. “Dynamics of normal and anomalous diffusion in nonlinear Fokker-Planck equations”. Em: **The European Physical Journal B** 70.1 (mai. de 2009), pp. 107–116. DOI: 10.1140/epjb/e2009-00172-9. URL: <https://doi.org/10.1140/epjb/e2009-00172-9>.
- [8] D. G. Truhlar e A. Kohen. “Convex Arrhenius plots and their interpretation”. Em: **Proceedings of the National Academy of Sciences** 98.3 (jan. de 2001), pp. 848–851. DOI: 10.1073/pnas.98.3.848. URL: <https://doi.org/10.1073/pnas.98.3.848>.
- [9] Q. Zheng e J. C. Mauro. “Viscosity of glass-forming systems”. Em: **Journal of the American Ceramic Society** 100.1 (dez. de 2016), pp. 6–25. DOI: 10.1111/jace.14678. URL: <https://doi.org/10.1111/jace.14678>.