



UNIVERSIDADE FEDERAL DO OESTE DA BAHIA

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DAS TECNOLOGIAS

GRUPO DE INFORMAÇÃO QUÂNTICA E FÍSICA ESTATÍSTICA

**MODELO ESTOCÁSTICO NÃO-LINEAR PARA
A DIFUSIVIDADE E VISCOSIDADE EM
LÍQUIDOS SUPERESFRIADOS**

Apresentado por:

Prof. Antonio César do Prado Rosa Junior

SUMÁRIO

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

DINÂMICA ESTOCÁSTICA

CADEIAS DE MARKOV

CADEIAS DE MARKOV NÃO LINEARES

EQUAÇÕES DE CONTINUIDADE NÃO-HOMOGÊNEAS

APLICAÇÕES E RESULTADOS

MODELO NÃO MARKOVIANO PARA CORROSÃO POR PITES

LÍQUIDOS SUPERESFRIADOS

PERSPECTIVAS FUTURAS

RESUMO

A Mecânica Estatística do Não-Equilíbrio tem como objeto de estudo os estados macroscópicos de um sistema físico cuja dinâmica é marcada por correlações espaço-temporais de longo alcance. Para tais sistemas, a dinâmica estocástica é caracterizada por uma densidade de probabilidade que maximiza uma forma entrópica não-aditiva e, em geral, corresponde a uma distribuição de probabilidade do tipo cauda longa (do inglês long-tail) mesmo para o regime estacionário, este último associado a um estado de equilíbrio dinâmico do sistema. Nesta perspectiva, propomos modelos estocásticos baseados em equações de continuidade não-homogêneas que correspondem a uma classe de equações não-lineares do tipo Fokker-Planck, cujas soluções características apresentam as propriedades acima descritas. Aplicamos o formalismo para fornecer uma interpretação física para o comportamento não-Arrhenius em líquidos no estado de superesfriamento e na eminência da transição vítrea. Os principais resultados são a classificação do tipo de processo não-Arrhenius por meio do expoente característico m , a construção de uma escala de fragilidade e a generalização da relação de Stokes-Einstein.

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

DINÂMICA ESTOCÁSTICA

Processo Estocástico

Qualquer processo que varia aleatoriamente e cuja a aleatoriedade evolui no tempo. Uma variável aleatória multidimensional e dependente do tempo é suficiente para descrevê-lo.

Modelagem da evolução dinâmica

Equações diferenciais estocásticas

$$m \frac{dv}{dt} = -\gamma v + \Gamma F(t)$$

(Equação de Langevin)

Equações de continuidade no espaço de estados

Cadeia de Markov

$$P(x_1, t_1)$$

$$P(x_2, t_2; x_1, t_1)$$

$$P(x_3, t_3; x_2, t_2; x_1, t_1)$$

⋮

$$P(x_n, t_n; x_{n-1}, t_{n-1}; \dots; x_2, t_2; x_1, t_1)$$

Probabilidade
de transição

$$P(x_n, t_n; \dots; x_1, t_1) = W(x_n, t_n | x_{n-1}, t_{n-1}; \dots; x_1, t_1) P(x_{n-1}, t_{n-1}; \dots; x_1, t_1)$$

Processo de Markov

$$W(x_n, t_n | x_{n-1}, t_{n-1}; \dots; x_1, t_1) = W(x_n, t_n | x_{n-1}, t_{n-1})$$

Equação de Chappmann-Kolmogorov

$$W(x, t|x', t') = \int W(x, t|x'', t'')W(x''t''|x', t')dx''$$



$$P(x, t) = \int W(x, t|x', t')P(x', t')dx'$$

Expansão de
Kramers-Moyal



$$\frac{\partial P}{\partial t} = \sum_{i=0}^{\infty} \left(-\frac{\partial}{\partial x}\right)^i D_i(x, t)P(x, t)$$

Equação de Fokker-Planck

$$\frac{\partial}{\partial t}P(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x}[A(x, t)P(x, t)] + \frac{\partial^2}{\partial x^2}[B(x, t)P(x, t)]$$

Coeficiente
de arrasto

Coeficiente
difusivo

Cadeias de Markov não-lineares

$$W(x_n, t_n | x_{n-1}, t_{n-1}; \dots; x_1, t_1; u(x)) = W(x_n, t_n | x_{n-1}, t_{n-1}; u(x))$$

$$u(x) = P(x, t_0; u(x)) \quad (t_0 \text{ é arbitrário})$$

Equação de Chappmann-Kolmogorov generalizada

$$W(x, t | x', t'; u) = \int W(x, t | x'', t''; u) W(x'', t'' | x', t'; u) dx''$$

Expansão de
Kramers-
Moyal

Equação não-linear do tipo Fokker-Planck

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} [D_1(x, t, P) P(x, t)] + \frac{\partial^2}{\partial x^2} [D_2(x, t, P) P(x, t)]$$

Coeficiente
de arrasto

Coeficiente
difusivo

O grande desafio desta abordagem consiste em identificar quais os coeficientes generalizados mais adequados para a modelagem do processo estocástico em estudo.

Equações de continuidade não-homogêneas

Processo de Reação-Difusão

Concentração
de uma
substância

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J} = f(\vec{r}, t)$$

Densidade
de corrente

Densidade
volumétrica por
unidade de tempo
associada a
processos
dissipativos

Condições

- (i) $f(r, t) = \vec{\nabla} \cdot \vec{\eta}(r, t)$, sendo $\vec{\eta}(r, t)$ um campo de divergência não-nula.
- (ii) $\vec{\eta}(r, t) = -\kappa_m^{-1} \rho^m \vec{\nabla} \phi$, onde κ_m é uma constante positiva parametrizada pelo expoente m e ϕ é um potencial generalizado.
- (iii) Para o estado estacionário $\vec{\eta}(r, t) \rightarrow \vec{\eta}_s(r)$ e é um campo de divergência nula.
- (iv) $\vec{J} = -D(r, t; \rho) \vec{\nabla} \rho$, sendo D o coeficiente de difusão generalizado. A equação corresponde a versão generalizada da Lei de Fick.
- (v) $D(r, t; \rho) = (\Gamma/2) \rho^{n-1}$, onde Γ é um parâmetro positivo definido. Desse modo, o coeficiente de difusão está relacionado uma classe de equações não lineares que descrevem processos difusivos anômalos.

Classe de equações não-lineares do tipo Fokker-Planck

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

As soluções correspondentes a classe de equações acima maximizam formas entrópicas não-aditivas, a exemplo da entropia de Tsallis S_q .

$$S_q = \begin{cases} k \frac{1 - \int P(x) dx}{q - 1} & \text{if } q \neq 1; \\ k_B \int P(x) \ln(P(x)) dx & \text{if } q = 1. \end{cases}$$

Solução estacionária  $\rho_S = \rho_0 \left[1 - C_1 (n - m) \frac{U}{\kappa_{(m)} \Gamma} \right]^{\frac{1}{n - m}}$

APLICAÇÕES E RESULTADOS

International Journal of Modern Physics C
Vol. 26, No. 10 (2015) 1550119 (10 pages)
© World Scientific Publishing Company
DOI: [10.1142/S0129183115501193](https://doi.org/10.1142/S0129183115501193)



Non-Markovian model for the study of pitting corrosion in a water pipe system

A. C. P. Rosa Jr^{*,†,¶}, P. Vaveliuk^{*,‡,||} and M. A. Moret^{*,§,**}

**Programa de Modelagem Computacional
SENAI Cimatec, Salvador, Bahia, Brazil*

*†Universidade Federal do Oeste da Bahia
Barreiras, Bahia, Brazil*

*‡Centro de Investigaciones Ópticas (CIOp)
CONICET, CICBA La Plata, Argentina*

*§Universidade do Estado da Bahia
Salvador, Bahia, Brazil*

¶acprj2@yahoo.com.br

||pablovaveliuk@yahoo.com.br

***mamoret@gmail.com*

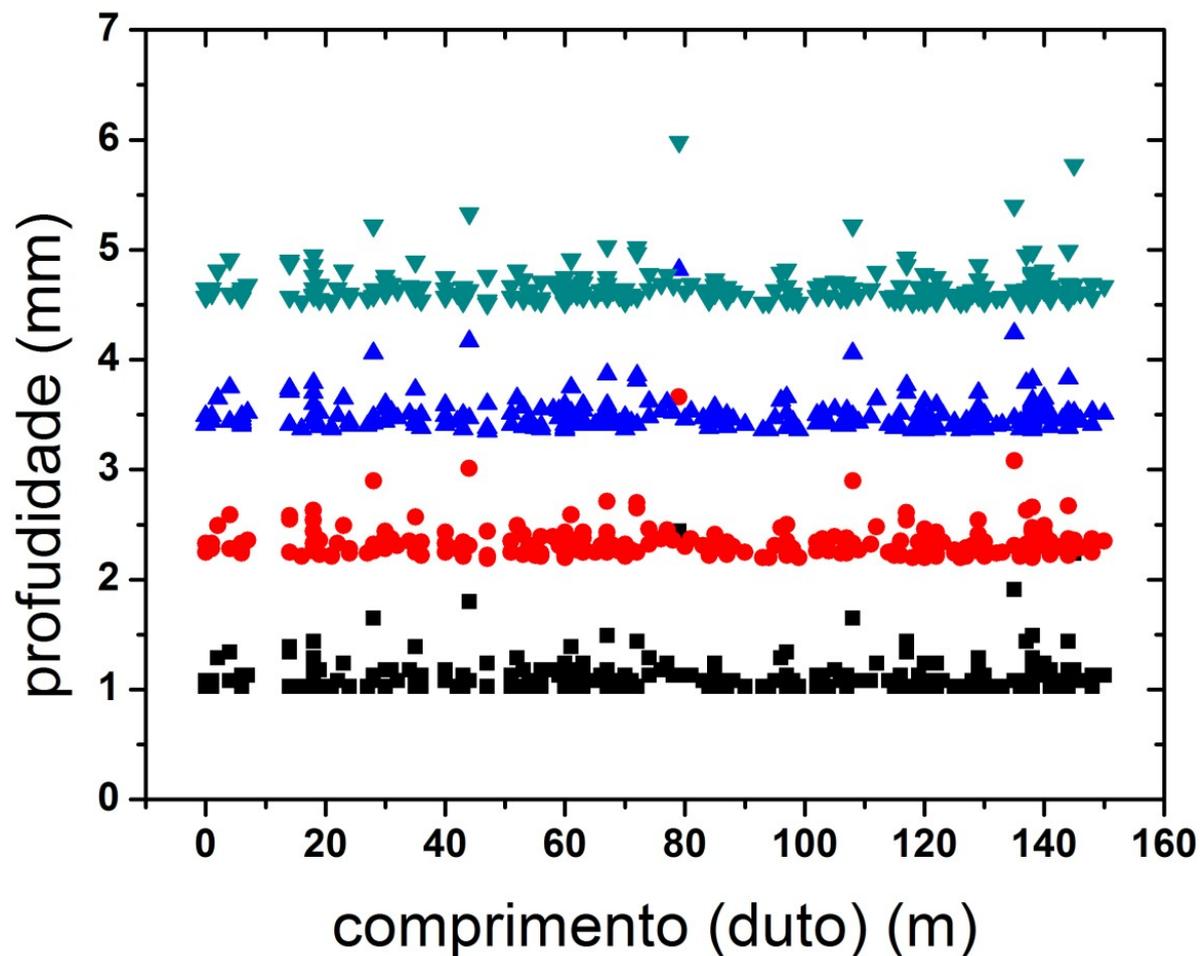
PITTING: corrosão localizada caracterizada pela formação de poços, com pequena extensão superficial mas com uma profundidade considerável. Em tubulações, o poço pode atingir um tamanho comparável à espessura do duto.



Corrosão por pite na face interna de um duto (imagem à esquerda) e falha causada por este tipo de corrosão (imagem à direita). Fonte: <http://www.ryscocorrosion.com/gallery/>

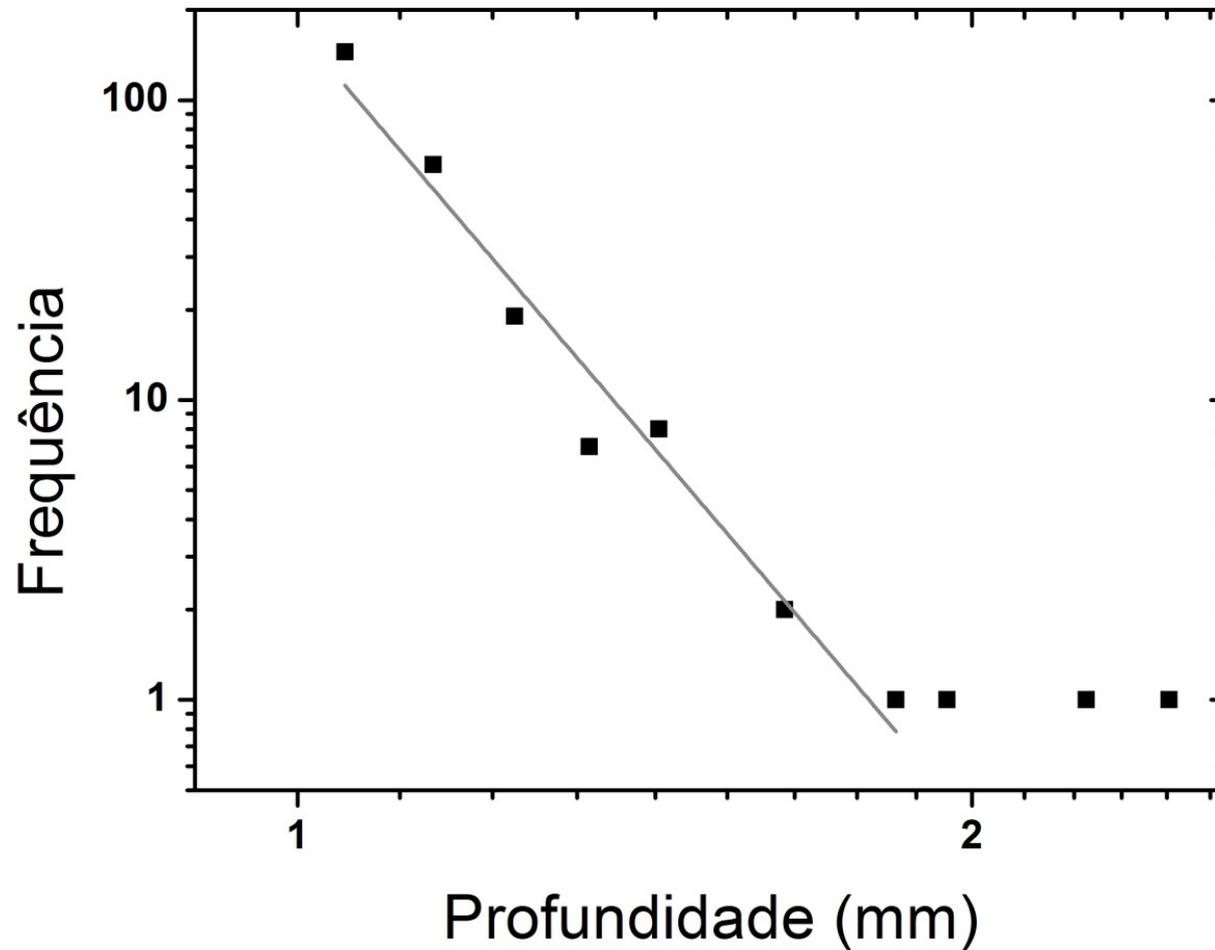
O processo de reação-difusão que caracteriza a corrente iônica no interior do poço modula a taxa de crescimento da profundidade do pite.

Base de dados

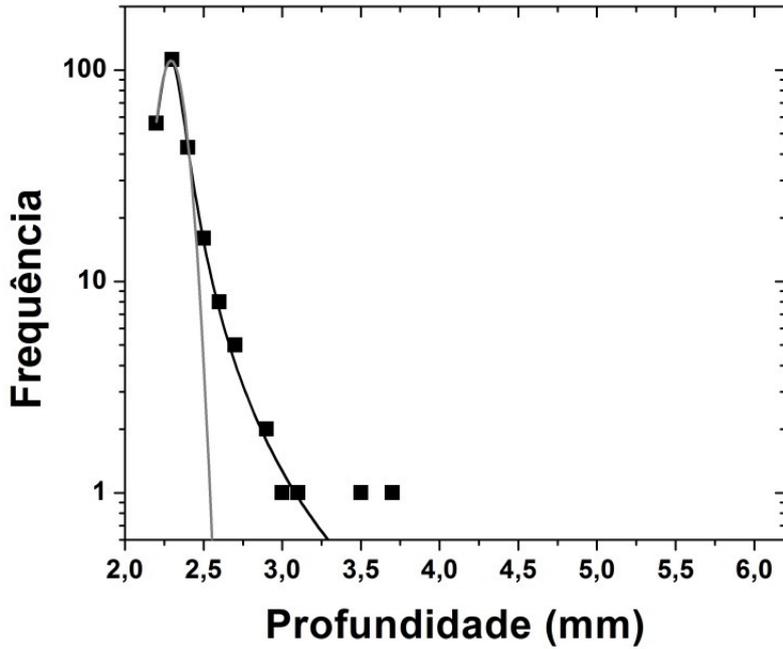


Distribuição das profundidades dos pontos de corrosão ao longo de uma seção de 150 metros de uma linha de serviço de água. Cada patamar observado no gráfico corresponde a uma inspeção por PIG MFL. As quatro inspeções foram realizadas ao longo de doze anos.

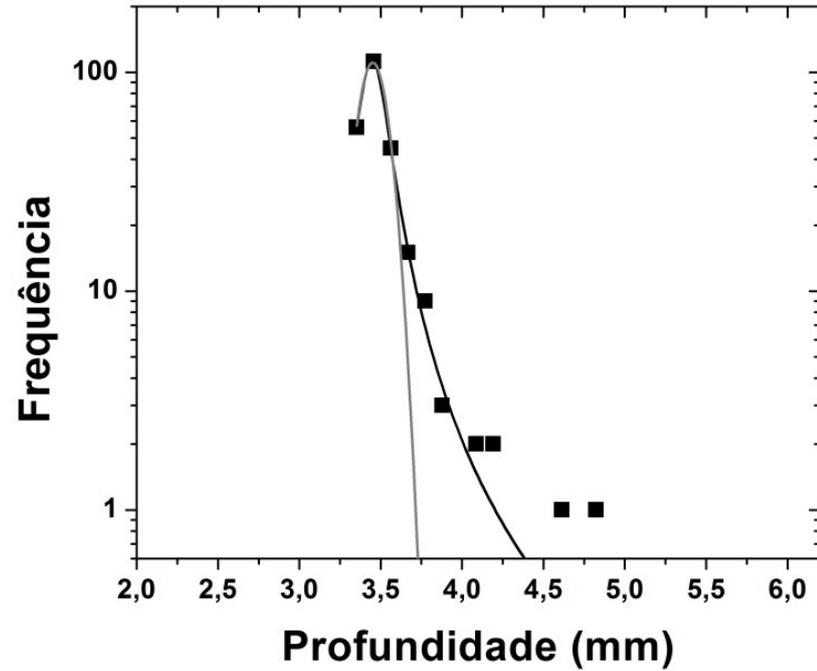
Resultados



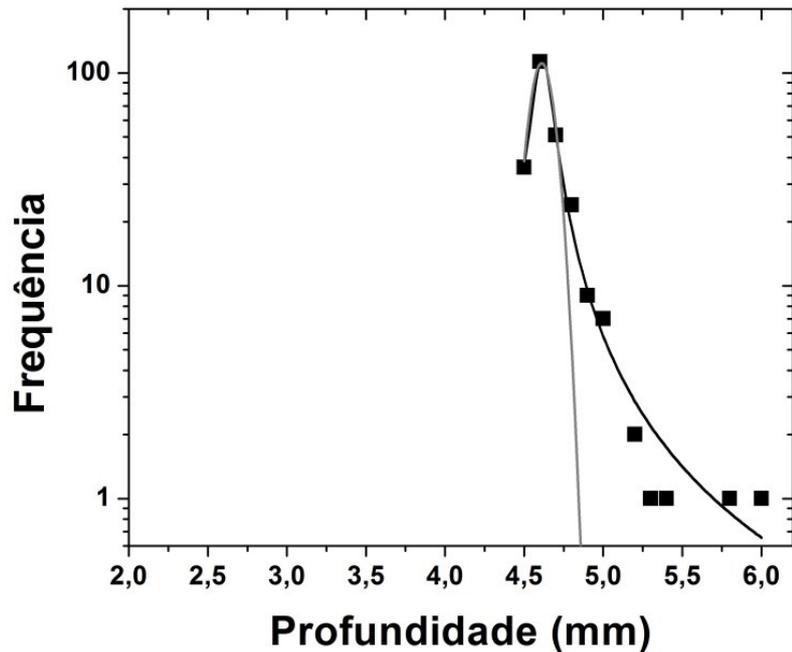
Distribuição de profundidade para os pites de corrosão no duto após três anos de serviço. Os pontos representam os dados experimentais e curva contínua é um ajuste linear. O ajuste sugere que a distribuição é caracterizada por uma lei de potência.



(a)



(b)



(c)

Distribuição das profundidades dos pites após (a) seis, (b) nove e (c) doze anos de serviço. Os pontos representam os dados experimentais, a linha cinza o ajuste da distribuição gaussiana e a curva em preto o ajuste da distribuição q -gaussiana.

Modelo Proposto

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = k \frac{\partial}{\partial x} [(x - x_0) \rho^q] + \Gamma \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2}$$

processo estocástico do tipo Ornstein-Uhlenbeck

Solução estacionária  $\rho(x) = C_1 [1 - C_2(1 - q)(x - x_0)^2]^{\frac{1}{1-q}}$

A evolução da profundidade dos poços se dá por um processo quasi-estacionário, o que justifica a aplicação da solução estacionária da equação de reação-difusão para a modelagem dos dados experimentais.

A distribuição q-Gaussiana apresenta um melhor ajuste a dados experimentais se comparados a modelos markovianos.

Uma distribuição do tipo long tail permite avaliar com mais precisão os poços de maior profundidade – os que representam um maior risco de ruptura.

LÍQUIDOS SUPERESFRIADOS

Vidros podem ser classificados como sólidos amorfos formados a partir de um processo denominado de transição vítrea, cuja faixa de temperaturas correspondente é menor que a temperatura de fusão T_f (transição de fase de 1ª ordem).

Submetido a um processo de rápido resfriamento, o líquido atinge temperaturas inferiores a T_f sem solidificar, atingindo um estado metaestável denominado de **superesfriamento**.

Na pesquisa em novos materiais vidros podem ser aplicados como biomateriais, dispositivos ópticos, dispositivos para radioproteção, sensores, entre outros.

Transição Vítre

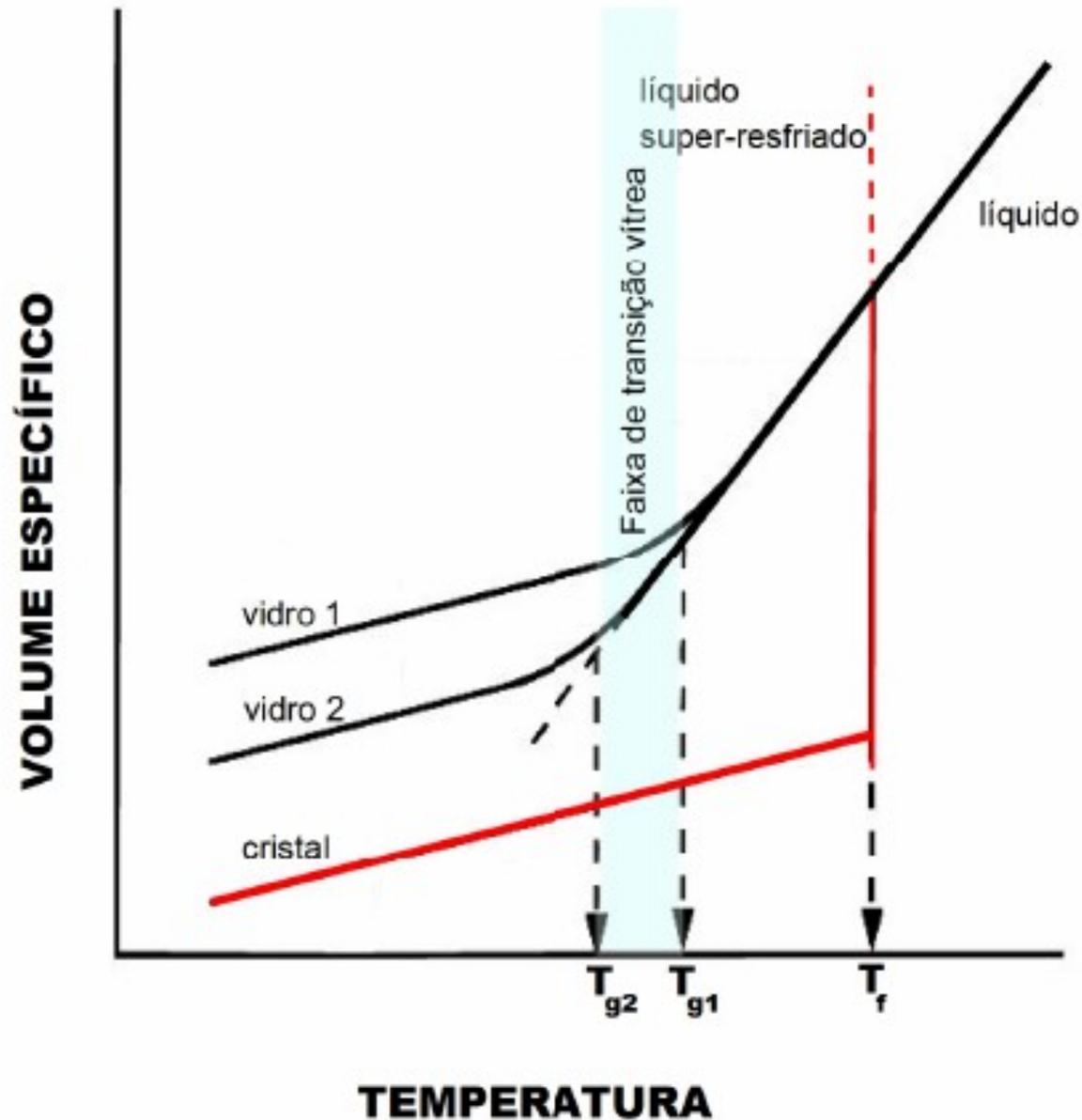


Diagrama de fase de uma substância que apresenta transição vítrea. A linha em vermelho indica a curva de cristalização e as linhas em preto evidenciam a dependência da temperatura de transição vítrea com a taxa de resfriamento.

O estudo da difusividade e da viscosidade em líquidos superesfriados é essencial a compreensão do processo de vitrificação.

A difusividade em líquidos superesfriados, próximo à temperatura de transição vítrea, foge a linearidade para o **ajuste de Arrhenius**.

Equação de Arrhenius

$$\frac{d}{d\left(\frac{1}{T}\right)} [\ln D] = -\frac{E_a}{k_B}$$

Energia de Ativação

Coefficiente de difusão

O desvio de linearidade está associado a uma energia de ativação dependente da temperatura.



Contents lists available at [ScienceDirect](#)

Physica A

journal homepage: www.elsevier.com/locate/physa



A model for diffusive systems: Beyond the Arrhenius mechanism



A.C.P. Rosa Jr.^{a,b}, Pablo Vaveliuk^c, Kleber C. Mundim^d, M.A. Moret^{a,e,*}

^a Programa de Modelagem Computacional - SENAI - CIMATEC, 41650-010 Salvador, Bahia, Brazil

^b Universidade Federal do Oeste da Bahia, Barreiras, Bahia, Brazil

^c Centro de Investigaciones Ópticas (CIOp), CICBA-CONICET, La Plata, Argentina

^d Universidade de Brasília, Brasília, Brazil

^e Universidade do Estado da Bahia - UNEB, 41150-000 Salvador, Bahia, Brazil

Modelo Proposto

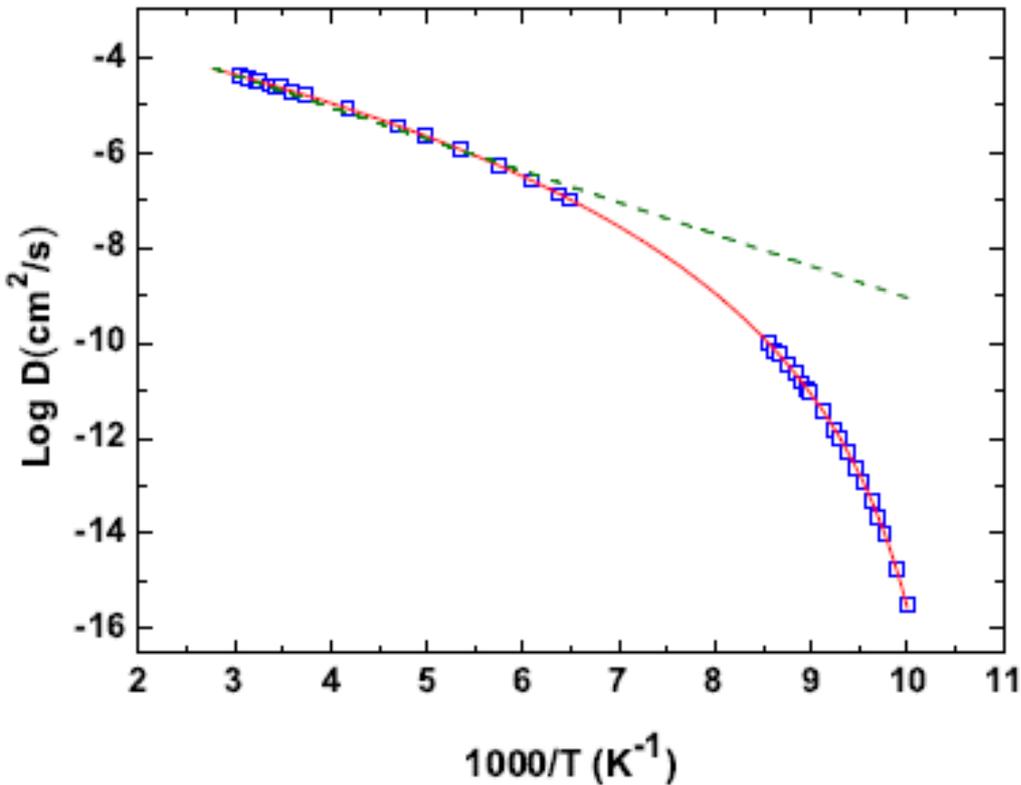
$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial x} \right) \rho^\sigma \right] + \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} [\rho^2]$$

Coeficiente de difusão  $D(T) = D_0 \left[1 - (2 - \sigma) \frac{E}{\kappa T} \right]^{\frac{1}{2 - \sigma}}$
(Regime estacionário)

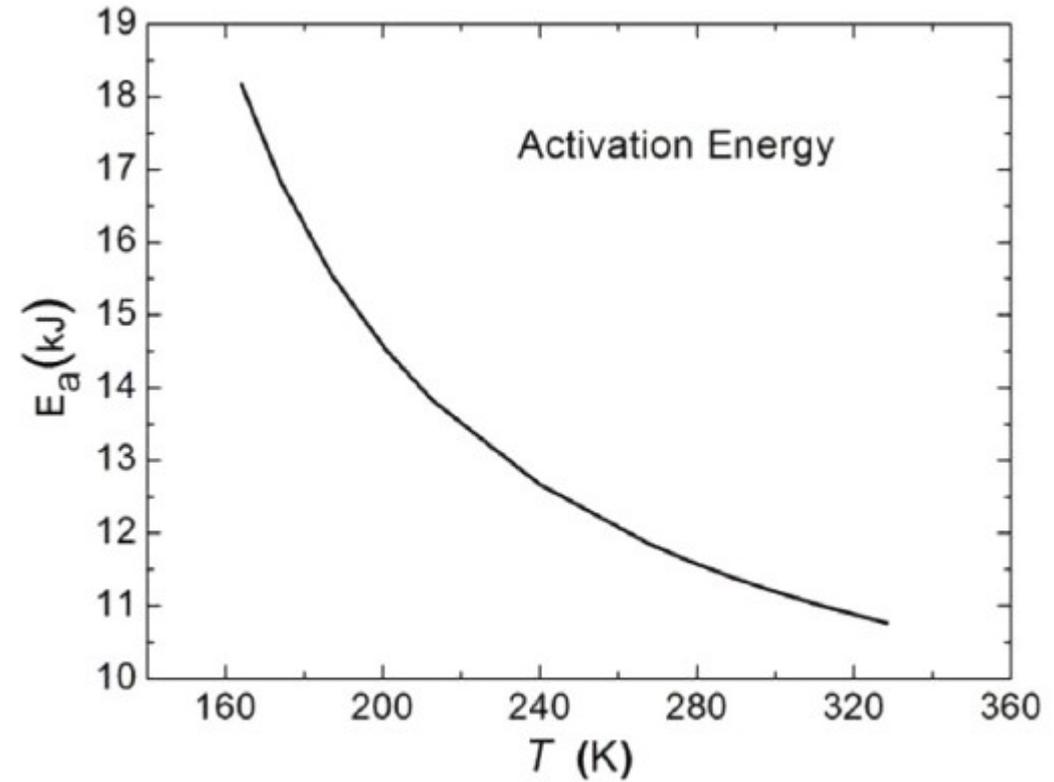
$\kappa \frac{\partial}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} [\ln D_S] = -E \left(\frac{D_S}{D_0} \right)^{\sigma - 2}$  **Relação de Arrhenius generalizada**

Energia de Ativação  $E_G = E \left[1 - (2 - \sigma) \frac{E}{\kappa T} \right]^{-1}$

Resultados

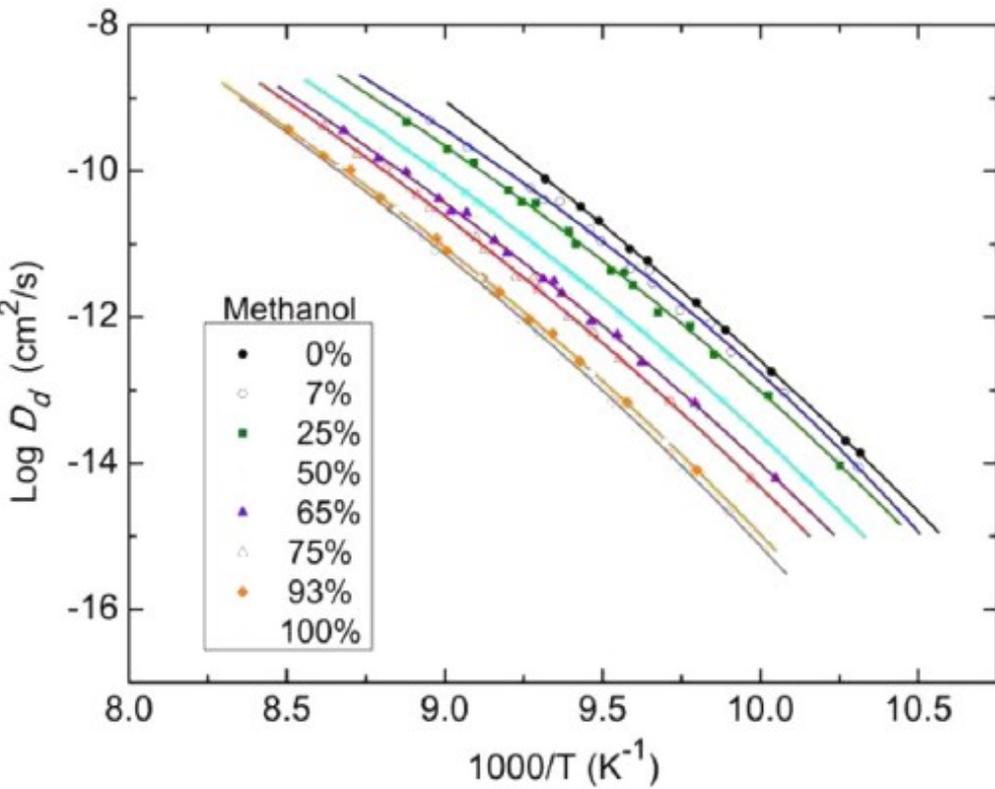


(a)

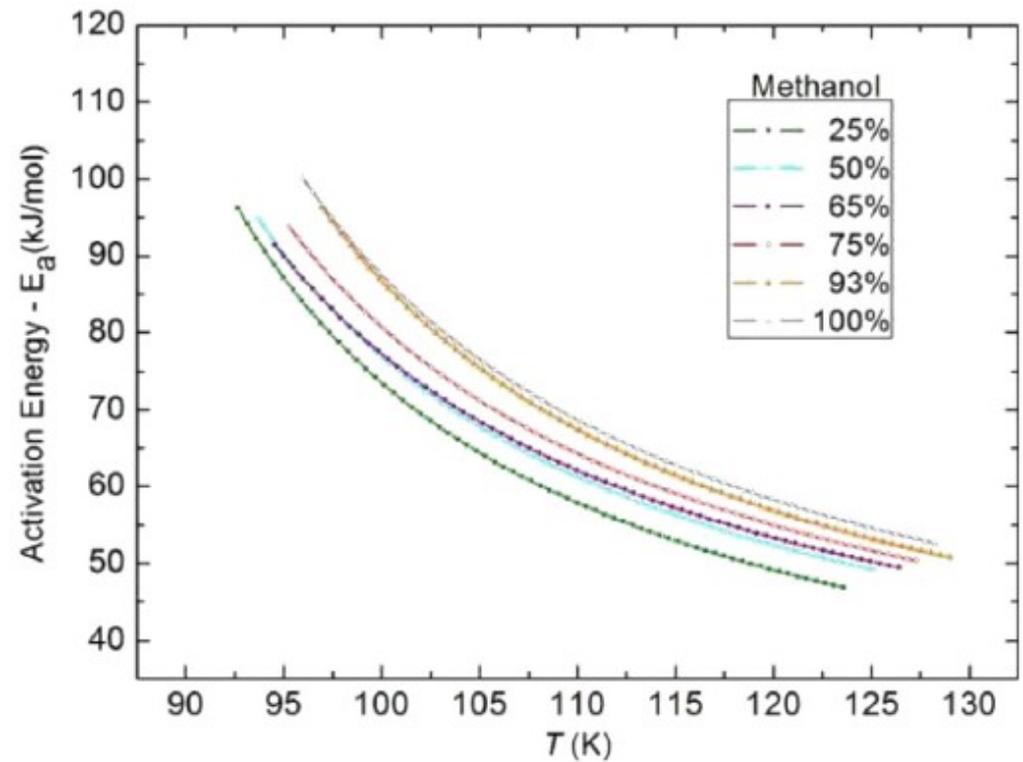


(b)

Em (a), dados experimentais a difusividade em líquidos superesfriados (quadrados abertos) e da permeação do Kr (círculos abertos). A linha pontilhada corresponde ao modelo usual de Arrhenius. A linha sólida corresponde ao ajuste do modelo proposto, para os dados de líquidos superesfriados e permeação do Kr. Em (b), simulação da energia de ativação generalizada como função da temperatura.



(a)



(b)

Em **(a)**, ajuste do modelo generalizado para a difusividade obtida da permeação do Kr em camadas de diferentes composições de metanol/etanol. Os pontos representam dados experimentais e as linhas contínuas o ajuste do modelo proposto. Em **(b)**, a energia de ativação generalizada em função da temperatura é calculada.

A difusividade e a energia de ativação são leis de potência da temperatura absoluta.

O limite $\sigma \rightarrow 2$ recupera a lei Arrhenius clássica.

O modelo parece ser uma ferramenta alternativa para a compreensão dos processo transição vítrea.

O modelo fornece insights sobre os fenômenos do tipo não-Arrhenius.

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

A. C. P. Rosa Jr.,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*

(Dated: May 10, 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 non-homogeneous 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 non-additive stochastic systems.

Modelo Proposto

$$\frac{\partial \rho(r, t)}{\partial t} = \kappa_m^{-1} \vec{\nabla} \cdot \left[\left(\vec{\nabla} U(r) \right) \rho^m \right] + \frac{\Gamma}{2} \nabla^2 [\rho^2]$$

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

(Regime estacionário)

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

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

A condição $m < 2$ define processos do tipo super-Arrhenius e $m > 2$ processos do tipo sub-Arrhenius.

Limiar de temperatura para processos super-Arrhenius  $T_t = \frac{(2 - m) E}{k_B}$

Resultados

Fig. ao lado: Difusividade em função do inverso da temperatura. O gráfico está em escala mono-log, a condição $m > 2$ caracteriza processos do tipo sub-Arrhenius e a condição $m < 2$ processos do tipo super-Arrhenius. A linha pontilhada corresponde ao ajuste de Arrhenius usual. As curvas foram simuladas para $E/k_B = 1000$ K

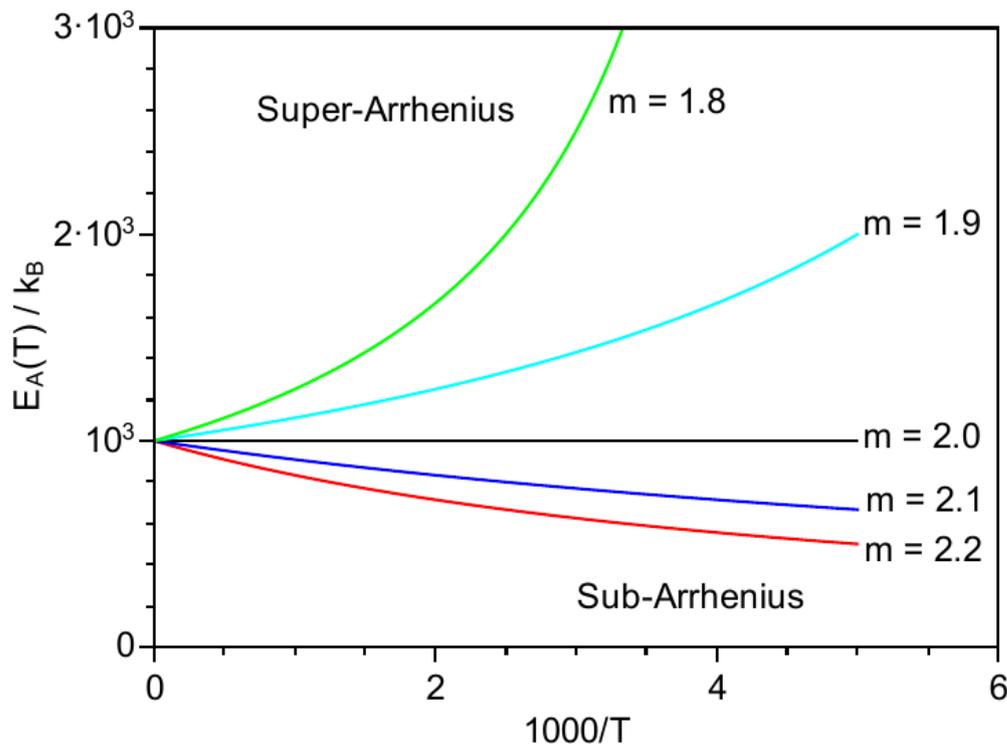
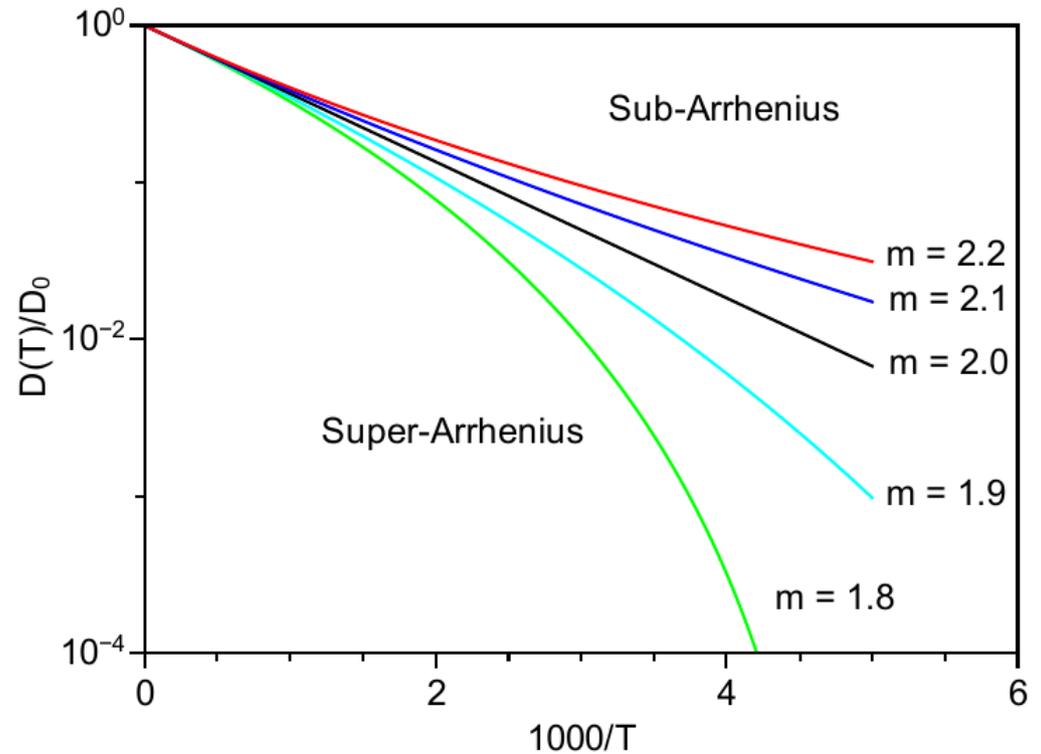


Fig. ao lado: Energia de ativação em função do inverso da temperatura. A linha pontilhada corresponde ao a energia de ativação para o ajuste de Arrhenius usual, as curvas crescentes caracterizam processos super-Arrhenius e as curvas decrescentes processos sub-Arrhenius. As curvas foram simuladas para $E/k_B = 1000$ K.

Viscosidade

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

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

(Regime estacionário)

Para processos do tipo super-Arrhenius T_t é a temperatura de divergência da viscosidade.

Fragilidade

$$M_\eta = \left. \frac{\partial \log \eta}{\partial \left(\frac{T_t}{T} \right)} \right|_{T=T_g} = \left(\frac{m-1}{2-m} \right) \left(\frac{1}{1 - \frac{T_t}{T_g}} \right)$$

Viscosidade

A viscosidade é proporcional ao inverso da mobilidade

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

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

(Regime estacionário)

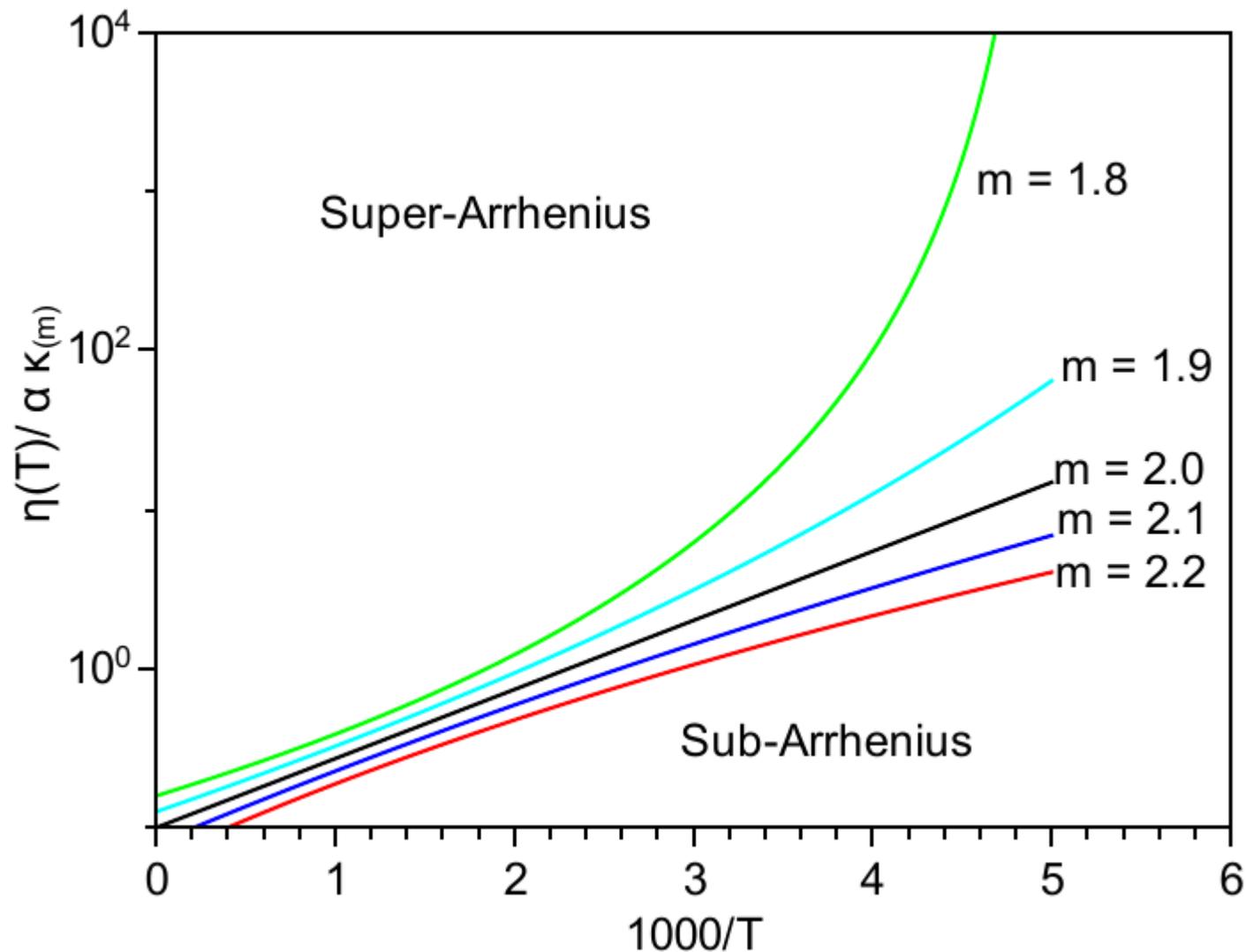
Para processos do tipo super-Arrhenius T_t é a temperatura de divergência da viscosidade.

Fragilidade

$$M_\eta = \left. \frac{\partial \log \eta}{\partial \left(\frac{T_t}{T} \right)} \right|_{T=T_g} \quad \text{--->} \quad M_\eta = \left(\frac{m-1}{2-m} \right) \left(\frac{1}{1 - \frac{T_t}{T_g}} \right)$$

(T_g é a temperatura de transição vítrea)

Resultados



Viscosidade em função do inverso da temperatura. A linha pontilhada corresponde ao ajuste de Arrhenius usual. a condição $m > 2$ caracteriza processos do tipo sub-Arrhenius e a condição $m < 2$ processos do tipo super-Arrhenius. As curvas foram simuladas para $E/k_B = 1000$ K.

Relação de Stokes-Einstein generalizada

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

Forma usual da relação de Stokes-Einstein:

- Limite $m \rightarrow 2$ (processo de Arrhenius padrão);
- $k_B T \gg E$ (predominância das flutuações térmicas).

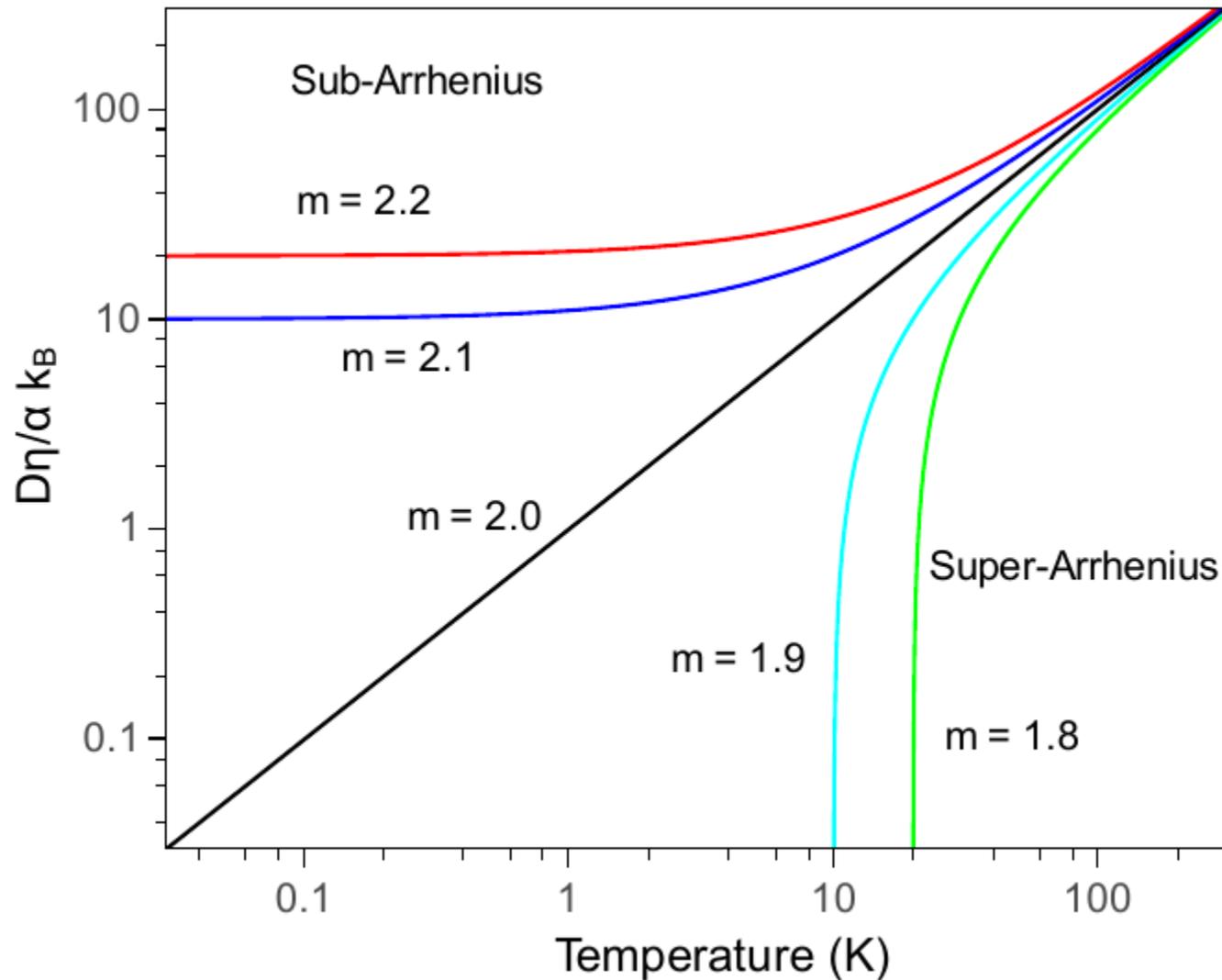
A relação de Stokes-Einstein é independente da temperatura para $E \gg k_B T$

**Predomínio de
fenômenos de
natureza quântica**



**Processos sub-
Arrhenius ($m > 2$)**

Resultados



Dependência da relação de Stokes-Einstein generalizada com a temperatura. Para processos super-Arrhenius a relação tende a zero em consequência do limiar de temperatura T_t . Para processos sub-Arrhenius, a relação tende a um comportamento independente da temperatura a medida que se aproxima da condição $E \gg k_B T$. A forma usual da relação ocorre para as condições $m = 2$ e $E \ll k_B T$.

O expoente característico m que permite classificar os diferentes tipos de processos sub-Arrhenius e é um indicador do grau de fragilidade do sistema.

Existe uma temperatura limite T_t para processos super-Arrhenius associada ao regime de divergência da energia de ativação e da viscosidade. A partir dela definimos uma escala de fragilidade .

Emerge do modelo uma relação de Stokes-Einstein generalizada capaz de distinguir processos dominados por fenômenos de transporte clássicos (super-Arrhenius) de processos onde predominam fenômenos quânticos (sub-Arrhenius).

O modelo fornece um caminho alternativo para a compreensão dos mecanismos de formação de sólidos amorfos e o estudo de processos difusivos do tipo não-Arrhenius.

PERSPECTIVAS FUTURAS

- Validar o modelo para sistemas não-Arrhenius;
- Interpretar fisicamente a transição frágil-para-forte (fragile-to-strong) observada em água superesfriada e em líquidos metálicos formadores de vidro;
- Interpretar fisicamente as relações de Stokes-Einstein e Stokes-Einstein-Debye em sistemas não-Arrhenius;
- Construir um modelo para a cinética química de reações químicas do tipo não-Arrhenius.

Resultados Preliminares

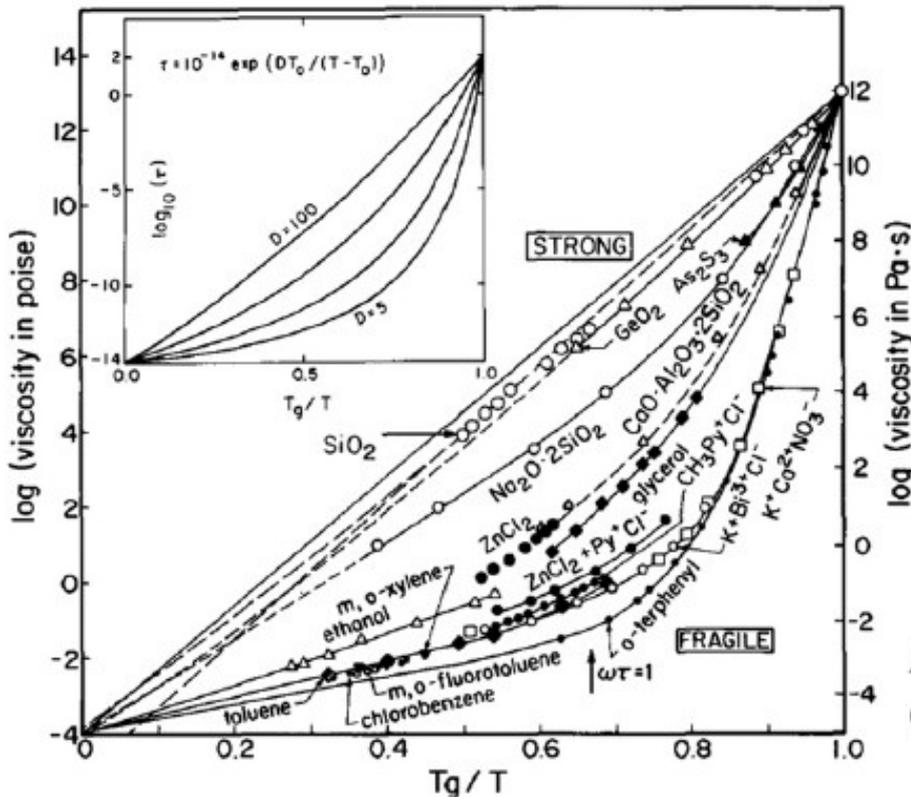
Fragilidade segundo Angell



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

(Deduzido do nosso modelo)

$$\left. \frac{\partial \log_{10} \eta}{\partial (T_g/T)} \right|_{T=T_g}$$



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



$$M_{\eta}^{(A)} = \frac{T_t}{T_g} M_{\eta}$$

Angell CA. Structural instability and relaxation in glassy phases. *J Non-Cryst Solids*. 1988;102:205-221.