

Luis Gustavo Vieira Gonçalves

*Simulações de líquidos super-resfriados via
dinâmica molecular*

São Carlos - SP, Brasil

15 de outubro de 2012

Luis Gustavo Vieira Gonçalves

*Simulações de líquidos super-resfriados via
dinâmica molecular*

Tese apresentada para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências pela Universidade Fede-
ral de São Carlos.

Orientador:
José Pedro Rino

DEPARTAMENTO DE FÍSICA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

São Carlos - SP, Brasil

15 de outubro de 2012

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

G635sL Gonçalves, Luis Gustavo Vieira.
 Simulações de líquidos super-resfriados via dinâmica
 molecular / Luis Gustavo Vieira Gonçalves. -- São Carlos :
 UFSCar, 2012.
 74 f.

 Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,
 2012.

 1. Dinâmica dos fluídos. 2. Dinâmica molecular. 3.
 Relaxação em física. 4. Vidros metálicos. 5. Silicatos. 6.
 Viscosidade. I. Título.

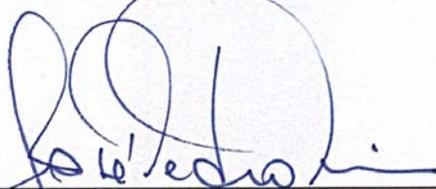
CDD: 530.425 (20^a)

LUIS GUSTAVO VIEIRA GONÇALVES

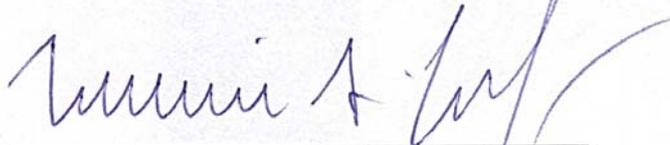
Tese de doutorado submetida à
Coordenação do Programa de Pós-
Graduação em Física, da
Universidade Federal de São
Carlos, como requisito parcial para
a obtenção do título de doutor em
ciências.

Aprovado em: 15 DE OUTUBRO DE 2012

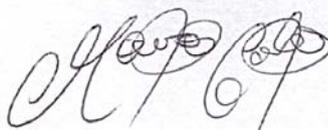
BANCA EXAMINADORA



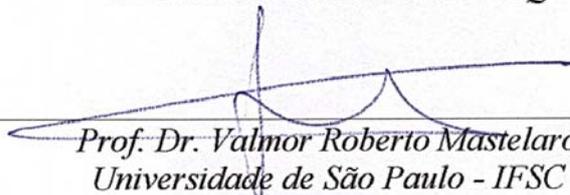
Prof. Dr. José Pedro Rino (Orientador)
Universidade Federal de São Carlos – DF



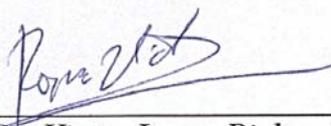
Prof. Dr. Munir Salomão Skaf
Universidade Estadual de Campinas – IQ



Prof. Dr. Mauro Carlos Costa Ribeiro
Universidade de São Paulo – IQ



Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro
Universidade de São Paulo - IFSC



Prof. Dr. Victor Lopes Richard
Universidade Federal de São Carlos – DF

Resumo

O estudo de dois modelos de líquidos formadores de vidros via simulações de dinâmica molecular é apresentado neste trabalho. O primeiro modelo objetiva analisar os efeitos na dinâmica vítrea que possibilitam o aumento na capacidade de formação vítrea em formadores de vidros metálicos. As ligas binária, com a composição $\text{Pd}_{45}\text{Ni}_{55}$ e ternária, $\text{Pd}_{35}\text{Ni}_{55}\text{Pt}_{10}$, são modeladas utilizando o potencial de interação do método *Embedded Atom*, que é reconhecidamente eficaz em reproduzir as propriedades mecânicas e estruturais de compostos metálicos. Os resultados de susceptibilidades dinâmicas indicam que a adição de Pt à liga binária favorece sua capacidade de formação vítrea, haja vista que tal adição promoveu o aumento na coletividade dinâmica no sistema. A conclusão do estudo das ligas metálicas é que a mudança na estrutura de médio alcance tem influência no aumento da dinâmica coletiva observado no sistema. O segundo modelo tem como objetivo analisar os mecanismos de difusão e caracterizar a dinâmica vítrea de um formador de vidro do tipo rede na condição de super-resfriamento. O material modelado é o dissilicato de lítio, um material bastante estudado por sua versatilidade e aplicabilidade na indústria e no meio acadêmico. O potencial de interação de Buckingham é adotado para a modelagem do dissilicato de lítio nas fases líquida e vítrea. Os resultados de propriedades dinâmicas e estruturais apresentam uma excelente concordância com os dados experimentais disponíveis. No entanto, o desacoplamento entre difusão e relaxação, que é equivalente à violação da relação de Stokes-Einstein, ocorre em uma temperatura acima do ponto de fusão calculado para o modelo, em evidente desacordo com a observação experimental. Apesar disso, as heterogeneidades dinâmicas presentes no líquido super-resfriado são bem caracterizadas a partir da análise da distribuição de deslocamentos e de visualizações atômicas.

Abstract

This work presents the study of two models of glass-forming liquids using molecular dynamics simulations. The first model aims to analyze the effects on glassy dynamics which allow the enhancement of the glass formability on metallic glass formers. The $\text{Pd}_{45}\text{Ni}_{55}$ binary alloy and the $\text{Pd}_{35}\text{Ni}_{55}\text{Pt}_{10}$ ternary one are modeled via the Embedded Atom method interaction potential, which is known to efficiently reproduce mechanical and structural properties in metallic compounds. Results of the dynamic susceptibilities indicate that the addition of Pt to the binary alloy favors its glass formability, given that such addition allowed the enhancement of collective dynamics. The conclusion is that the change on the medium range structure influences the increased collectivity found in the system. The second model aims to analyze the diffusion mechanisms and characterize the glassy dynamics of a supercooled network glass-forming liquid. The material to be modeled is lithium disilicate, which is a well studied material due to its versatility and applicability in both industry and academia. The Buckingham interaction potential is employed to model lithium disilicate in liquid and glassy phases. Results of dynamical and structural properties show excellent agreement with available experimental data. However, the decoupling between diffusion and relaxation, which is equivalent as the break-down of the Stokes-Einstein relation, occurs far above the melting temperature calculated via simulation, in strong disagreement with experimental observations. Nevertheless, dynamic heterogeneities present in the supercooled liquid are well characterized through the analysis of the distribution of displacements and atomic visualizations.

Dedicatória

Aos meus pais.

Agradecimentos

Agradeço a todos que me ajudaram durante o doutorado, este período tão rico científica e culturalmente.

Em especial, agradeço a Marciliana, minha esposa e amiga, por ter me auxiliado nos momentos mais críticos durante a fase de “incubação” da tese.

Ao meu orientador Rino, meus agradecimentos por suas contribuições e sua paciência.

Agradeço também aos meus colegas e amigos do departamento: James, Rolando, Cláudio, Hélio, Isidoro, Fabrício e Thiago.

Meus agradecimentos aos colaboradores do DeMA pelo incentivo ao projeto: Prof. Zanotto, Prof. Fokin e Prof. Márcio.

Não posso deixar de mencionar meus agradecimentos aos meus colegas da Universidade de Münster: Prof. Heuer, Prof. Eckert, Christian, Pritam, Tobias e Carsten.

Por fim, agradeço às agências financiadoras CNPq, CAPES e FAPESP.

Sumário

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

1	Introdução	p. 13
1.1	Visão geral: A Física dos formadores de vidros	p. 14
1.1.1	A natureza da transição vítrea	p. 15
1.1.2	Fragilidade cinética	p. 15
1.1.3	Relaxação não exponencial e heterogeneidades dinâmicas	p. 16
1.2	Teorias sobre a transição vítrea	p. 19
1.3	Objetivos deste trabalho	p. 21
1.4	Estrutura da tese	p. 21
2	Modelos de formadores vítreos metálicos	p. 23
2.1	Introdução	p. 24
2.2	Propriedades dinâmicas e estruturais	p. 25
2.3	Modelagem e procedimento	p. 31
2.3.1	Potencial de interação	p. 31
2.3.2	Criando os sistemas	p. 32
2.4	Resultados	p. 33
2.4.1	Difusão, relaxação e viscosidade	p. 33
2.4.2	Capacidade de formação vítrea	p. 40
2.4.3	Ordem local e dinâmica vítrea	p. 42

2.5	Discussão e conclusões	p. 45
3	Mecanismos de fluxo viscoso em dissilicato de lítio	p. 48
3.1	Introdução	p. 49
3.2	Modelagem e procedimentos	p. 50
3.3	Resultados	p. 52
3.3.1	Transição vítrea em simulação	p. 52
3.3.2	Difusão e relaxação estrutural	p. 55
3.3.3	Dinâmica heterogênea	p. 58
3.4	Discussão e conclusões	p. 62
4	Conclusões finais	p. 65
4.1	Conclusões e considerações finais	p. 66
	Referências	p. 69

Lista de Figuras

- 1 O gráfico de Angell, mostrando a dependência da viscosidade com a temperatura recíproca reescalada por T_g para diversos formadores de vidros. p. 16
- 2 Trajetória das partículas de um sistema bidimensional apresentando heterogeneidades dinâmicas. p. 18
- 3 Surgimento dos efeitos da dinâmica vítrea por meio da função $F_s(\vec{k}, t)$ de um líquido e curva de ajuste (em preto) referente à Equação 2.9. p. 28
- 4 O deslocamento quadrático médio de um típico líquido super-resfriado. As curvas de ajuste revelam os regimes subdifusivo ($t \approx 1$ ps) e difusivo, caracterizado pela dependência linear com t p. 29
- 5 Coeficientes de autodifusão D em função da temperatura recíproca para todas as espécies atômicas das ligas binária e ternária. p. 34
- 6 Difusividades D do níquel nas ligas binária e ternária e comparação com resultado experimental disponível para a liga $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ p. 35
- 7 Funções de espalhamento $F_s(t)$ para a espécie Ni usadas para obtenção do tempo de relaxação e do fator de não exponencialidade. p. 35
- 8 Relaxação estrutural τ_α por espécie das ligas binária (a) e ternária (b). As curvas correspondem à equação $\tau_\alpha = a(T - T_c)^{-\gamma}$ proveniente da teoria de *Mode Coupling* (MCT), e foram ajustadas para $T \leq 1000$ K. p. 36
- 9 Comparação entre a viscosidade calculada pela relação de Green-Kubo (em vermelho) e a relaxação estrutural dos íons Ni com o fator de proporcionalidade $G_\infty = 13,7$ GPa para as ligas binária (a) e ternária (b). p. 38
- 10 Relação entre difusividade e tempo de relaxação nas ligas binária (a) e ternária (b) apenas para os íons Ni. p. 39
- 11 Evolução temporal da susceptibilidade dinâmica χ_4 para a liga binária. p. 41

12	Evolução temporal da susceptibilidade dinâmica χ_4 para a liga ternária.	p. 41
13	Relação entre a altura do pico da susceptibilidade dinâmica χ_P e o fator de não exponencialidade β para as duas ligas metálicas.	p. 42
14	Distribuição radial de pares $g(r)$ das espécies Pd e Pt na liga ternária a $T = 900$ K.	p. 43
15	Fator de estrutura $S(k)$ do par Ni-Ni nas ligas binária e ternária na fase líquida a $T = 900$ K.	p. 43
16	Percentual de icosaedros em torno dos íons Ni e sua coordenação média durante resfriamento do estado líquido a uma taxa de 0,02 K/ps.	p. 44
17	Correlação entre formação local de icosaedros e mobilidade nas ligas binária e ternária a $T = 900$ K.	p. 45
18	Volume do sistema em função da temperatura. As linhas verticais pontilhadas da direita e da esquerda representam temperaturas fictivas para as taxas de resfriamento 1,0 e 0,1 K/ps, respectivamente.	p. 53
19	Distribuição radial de pares total $g(r)$ para dissilicato de lítio em $T = 1400$ K (líquido) e 300 K (vidro).	p. 54
20	Fator de estrutura total do dissilicato de lítio na fase vítrea a 300 K obtida por simulação (linhas) e experimentalmente (círculos) através de técnica de espalhamento de nêutrons.	p. 54
21	Coefficientes de autodifusão para os íons do dissilicato de lítio em função da temperatura recíproca.	p. 56
22	Viscosidades experimental e efetiva do dissilicato de lítio em função da temperatura recíproca. (<i>inset</i>) Fator de não exponencialidade β	p. 56
23	Difusividade dos íons Si D_{Si} em comparação com os valores efetivos D_α e D_η obtidos a partir da relação de Eyring com $\lambda = 4,2$ Å.	p. 58
24	Razões das propriedades dinâmicas entre as espécies Si e O em função da temperatura.	p. 59
25	Distribuição dos deslocamentos de íons Si entre estruturas intrínsecas obtidas a $T = 2000$ K em função do intervalo de tempo de observação.	p. 60

26	Distribuição dos deslocamentos de íons Si entre estruturas intrínsecas obtidas a $T = 1400$ K em função do intervalo de tempo de observação.	p.61
27	Configuração minimizada dos 20% dos íons Si com menor mobilidade após um intervalo decorrido de $2\tau_\alpha$ de evolução dinâmica a $T = 2000$ K. As ligações indicam os primeiros vizinhos de cada partícula.	p.61
28	Configuração minimizada dos 20% dos íons Si com menor mobilidade após um intervalo decorrido de $2\tau_\alpha$ de evolução dinâmica a $T = 1400$ K. As ligações indicam os primeiros vizinhos de cada partícula.	p.62
29	Dados de viscosidade obtidos neste trabalho e da literatura. Todos os dados estão representados em um gráfico de Angell.	p.67

Lista de Tabelas

- 1 Parâmetros do potencial utilizado como modelo do dissilicato de lítio . p. 51

1 *Introdução*

*“Toda grande caminhada começa
com um simples passo.”*

Buda

Neste capítulo são apresentados uma visão geral do fenômeno da transição vítrea, uma descrição dos principais problemas fundamentais a ela associados, os objetivos desta tese e a estrutura da mesma.

1.1 Visão geral: A Física dos formadores de vidros

O estudo dos materiais não cristalinos em Física, em particular de líquidos e vidros, constitui um enorme desafio do ponto de vista teórico. Apesar dos materiais vítreos serem conhecidos pela humanidade há séculos, ainda não existe um completo entendimento da fenomenologia presente na formação desses materiais. Um material vítreo é um sólido e caracteriza-se pela ausência de ordem estrutural de longo alcance, ou seja, pela ausência de formação cristalina, e pela ocorrência da transição vítrea. Na maioria das situações, a fase vítrea é obtida a partir do resfriamento adequado de sua fase líquida^{1, 2}. Ao resfriar-se um líquido, há simultaneamente o aumento na taxa de cristalização, a qual usualmente é decomposta em taxas de nucleação e crescimento, e a diminuição na mobilidade atômica ou aumento na viscosidade. Portanto, o vidro é obtido quando lhe é aplicada uma taxa de resfriamento suficientemente alta de modo a evitar o surgimento da fase cristalina até o ponto em que ocorra a solidificação.

À medida em que o líquido é resfriado além de sua temperatura de fusão, ocorre uma grande diminuição em sua fluidez até o material atingir rigidez mecânica na chamada transição vítrea. Em temperaturas altas em comparação com a temperatura de fusão, os líquidos possuem difusão e viscosidade se comportando segundo lei de Arrhenius, isto é, são processos termicamente ativados com energia de ativação que não depende da temperatura. Contudo, quando o líquido atinge um grau suficiente de super-resfriamento, difusão e viscosidade tendem a um comportamento super-arrheniano, revelando então a fragilidade cinética do líquido (vide Seção 1.1.2). A essa fenomenologia tão comum entre os formadores de vidros dá-se o nome de dinâmica vítrea³.

A observação da solidificação de um vidro é, estritamente falando, discutível, uma vez que a análise da resposta mecânica irá depender do tempo de observação empregado. De acordo com o modelo de Maxwell⁴, a viscosidade η é o produto entre o módulo de cisalhamento instantâneo do líquido G_∞ e o tempo de relaxação estrutural τ_α . Assim, a escala de tempo para o rearranjo estrutural em um típico líquido formador de vidro vai de picossegundos, na temperatura de fusão, até minutos, quando atinge a temperatura de transição vítrea T_g . Essa temperatura varia de acordo com o processo de resfriamento da amostra e, portanto, não constitui uma propriedade intrínseca do material. Por essa razão, define-se a temperatura de transição vítrea de acordo com uma convenção⁵: T_g é a temperatura na qual o sistema atinge uma viscosidade igual a 10^{12} Pa.s. A determinação de T_g possui, no entanto, finalidades práticas indiscutíveis, sobretudo no manejo dos vidros durante os processos industriais de síntese. Além disso, a determinação de T_g é

pouco sensível à variações nas taxas de resfriamento, caso as mesmas sejam da ordem de unidades de Kelvin por minuto.

1.1.1 A natureza da transição vítrea

O processo de transição da fase líquida para a fase vítrea não envolve mudanças estruturais significativas, ao contrário do que ocorre na fusão e na cristalização, por exemplo. Tampouco a transição vítrea pode ser caracterizada como uma transição de fase termodinâmica. O líquido super-resfriado é um sistema em equilíbrio termodinâmico, mas é metaestável em relação à sua fase cristalina quando existente. O líquido ao passar para a fase vítrea torna-se um sistema fora do equilíbrio, mantendo a estrutura e as propriedades mecânicas instantâneas da fase líquida. Experimentalmente, a transição vítrea é detectada por uma pequena descontinuidade no calor específico durante medidas de calorimetria exploratória diferencial⁵, em razão da diminuição dos graus de liberdade presentes no vidro em relação ao líquido. A descontinuidade no calor específico em T_g é na realidade uma manifestação de uma quebra de ergodicidade, na qual o sistema é impossibilitado de explorar o espaço de fase completo devido a τ_α ser muito maior que o tempo de observação experimental⁴. Logo, o presente entendimento da natureza da transição vítrea é que ela é uma transformação cinética. De fato, essa compreensão pode ser considerada como uma observação puramente antropocêntrica⁴, haja vista que sua existência está associada à escala de tempo de vida dos seres humanos.

1.1.2 Fragilidade cinética

A fragilidade cinética é um conceito de suma importância para a caracterização de sistemas formadores de vidros. De acordo com C. A. Angell⁶, é possível classificar um formador de vidro como “frágil” (*fragile*) ou “forte” (*strong*) através do gráfico de Angell (Figura 1). Os líquidos fortes são aqueles que possuem a viscosidade com um comportamento aproximadamente arrheniano em toda a faixa de temperatura. Por outro lado, os líquidos frágeis se distanciam desse comportamento à medida em que se aproximam da transição vítrea. A fragilidade cinética é definida matematicamente como sendo a derivada de $\log(\eta)$ no ponto $T_g/T = 1$. Em outras palavras, a fragilidade quantifica a variação da energia de ativação nas temperaturas próximas à transição vítrea. Dessa maneira, os líquidos frágeis são muito interessantes do ponto de vista teórico, uma vez que a dependência da viscosidade com a temperatura é peculiarmente não trivial e está longe de ser descrita por um simples processo termicamente ativado. Enquanto os vidros fortes

podem ser considerados como líquidos superviscosos, o mesmo não pode ser racionalizado para os líquidos frágeis, sendo necessária, portanto, uma descrição teórica mais elaborada. Outro aspecto interessante é o fato da fragilidade cinética pouco depender dos detalhes estruturais das substâncias, excetuando-se obviamente os materiais notavelmente fortes como a sílica e a germânia. O comportamento quase exclusivo desses materiais é devido à presença de ligações covalentes bastante energéticas na sua estrutura de rede (neste caso, rede é usado como tradução de *network*, não tendo qualquer relação com rede cristalina).

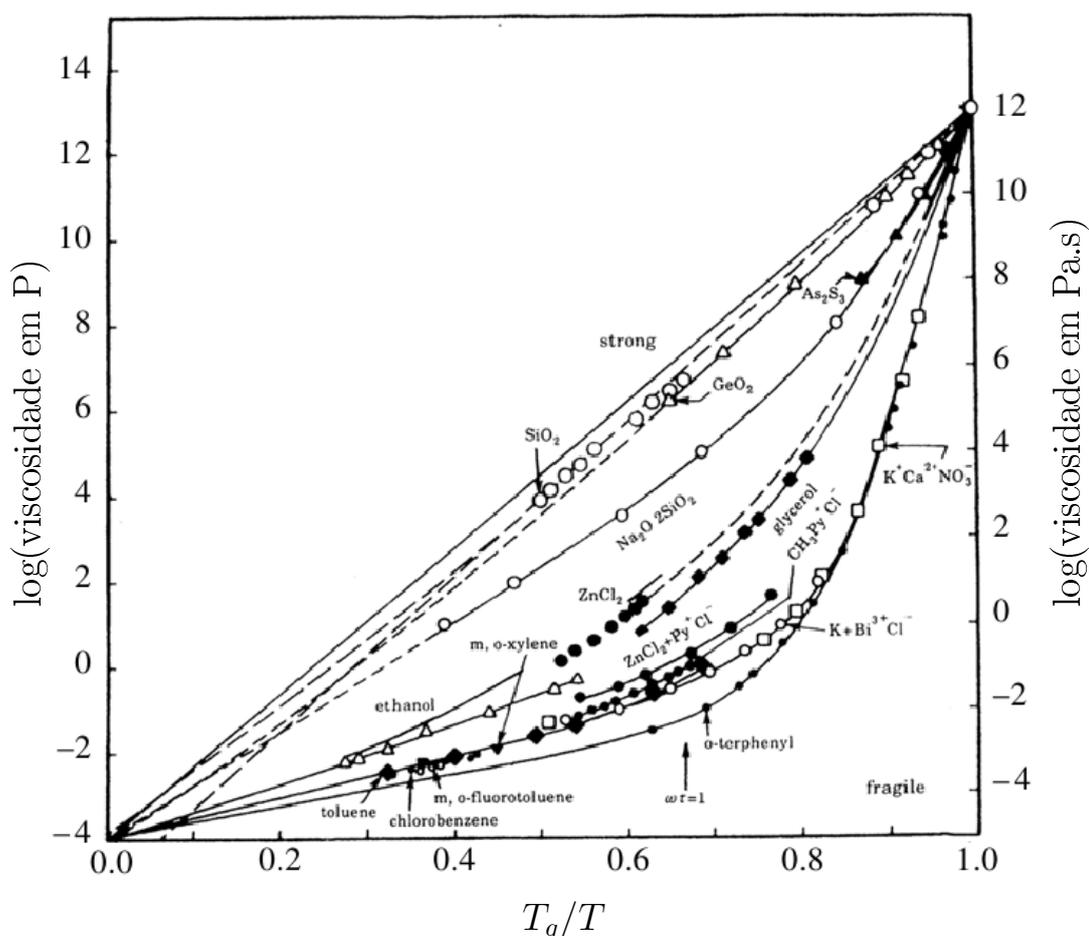


Figura 1: O gráfico de Angell, mostrando a dependência da viscosidade com a temperatura recíproca reescalada por T_g para diversos formadores de vidros (figura extraída da Referência 6).

1.1.3 Relaxação não exponencial e heterogeneidades dinâmicas

Os processos de relaxação, ou simplesmente *relaxação*, são responsáveis pela atenuação de uma perturbação externa aplicada a um sistema. Na ausência de campos externos, as flutuações espontâneas que ocorrem em um líquido a uma temperatura finita são atenuadas pelos mesmos processos. De acordo com Ngai⁷, a transição vítrea deve ser analisada

fundamentalmente sob o ponto de vista da relaxação de sistemas interagentes de muitos corpos. Apesar de seu tratamento teórico ser bastante problemático, a relaxação em sistemas formadores de vidros constitui a mais importante base de dados experimental que permite o avanço do conhecimento sobre a transição vítrea. Experimentos diversos⁸, entre eles as técnicas de spin-eco, ressonância nuclear magnética quadridimensional e de susceptibilidade dielétrica, revelam a relaxação em líquidos super-resfriados ocorrendo em duas etapas. A primeira etapa, conhecida como relaxação- β , está associada com os graus de liberdade de vibração do sistema e ocorre na escala de tempo de picossegundos. Em seguida, na chamada relaxação- α há o processo de relaxação estrutural mencionado anteriormente. Normalmente, a relaxação de um sistema interagente em equilíbrio térmico é descrita por um decaimento segundo lei exponencial $\exp(-t/\tau)$ (τ é o tempo característico do processo). No entanto, ao se aproximarem da transição vítrea, as funções de correlação temporal dos líquidos super-resfriados obedecem uma lei não exponencial da forma $C(t) = \exp(-t/\tau_\alpha)^\beta$, sendo β o fator de não exponencialidade ou fator de alongamento e $C(t)$ a função de correlação empregada.

O comportamento não exponencial da relaxação nos líquidos super-resfriados permite uma interpretação de acordo com dois cenários fundamentalmente distintos e não excludentes entre si. O primeiro é o cenário heterogêneo, em que atribui-se a não exponencialidade à existência de subgrupos atômicos que relaxam de maneira homogênea de acordo com tempos característicos distintos segundo uma distribuição com crescente dispersão à medida que $T \rightarrow T_g$. O segundo cenário, denominado homogêneo, sustenta a hipótese que os subgrupos relaxam de maneira similar e intrinsecamente heterogênea. De fato, existem argumentos que defendem a emergência dos dois cenários simultaneamente. Sob o contexto heterogêneo, os domínios ou subgrupos dinâmicos possuiriam uma relaxação intrinsecamente heterogênea, sendo que essa última ainda não conta com uma interpretação ou origem física clara.

Há pouco mais de uma década foi confirmada experimentalmente a existência de heterogeneidades dinâmicas em líquidos super-resfriados⁹⁻¹¹, dando suporte ao cenário heterogêneo. Essas heterogeneidades caracterizam-se pela formação de regiões ou domínios transientes de alta e baixa mobilidade na amostra. A figura 2 mostra o rastro da trajetória das partículas em um sistema bidimensional que possui heterogeneidades dinâmicas. As regiões de mobilidades distintas formadas possuem um tempo de vida na escala de tempo da relaxação estrutural τ_α . Alguns autores afirmam que as heterogeneidades dinâmicas estão associadas à violação da relação de Stokes-Einstein em líquidos frágeis^{8, 12} na condição de alto super-resfriamento. A relação de Stokes-Einstein é derivada a partir

da substituição do termo dissipativo da equação de Einstein do movimento Browniano pelo termo contido na equação de Stokes da hidrodinâmica. Dessa maneira, é possível atribuir à viscosidade um coeficiente de difusão efetivo que, em sistemas macroscópicos e em líquidos ordinários acima da temperatura de fusão, coincide com a difusividade translacional.

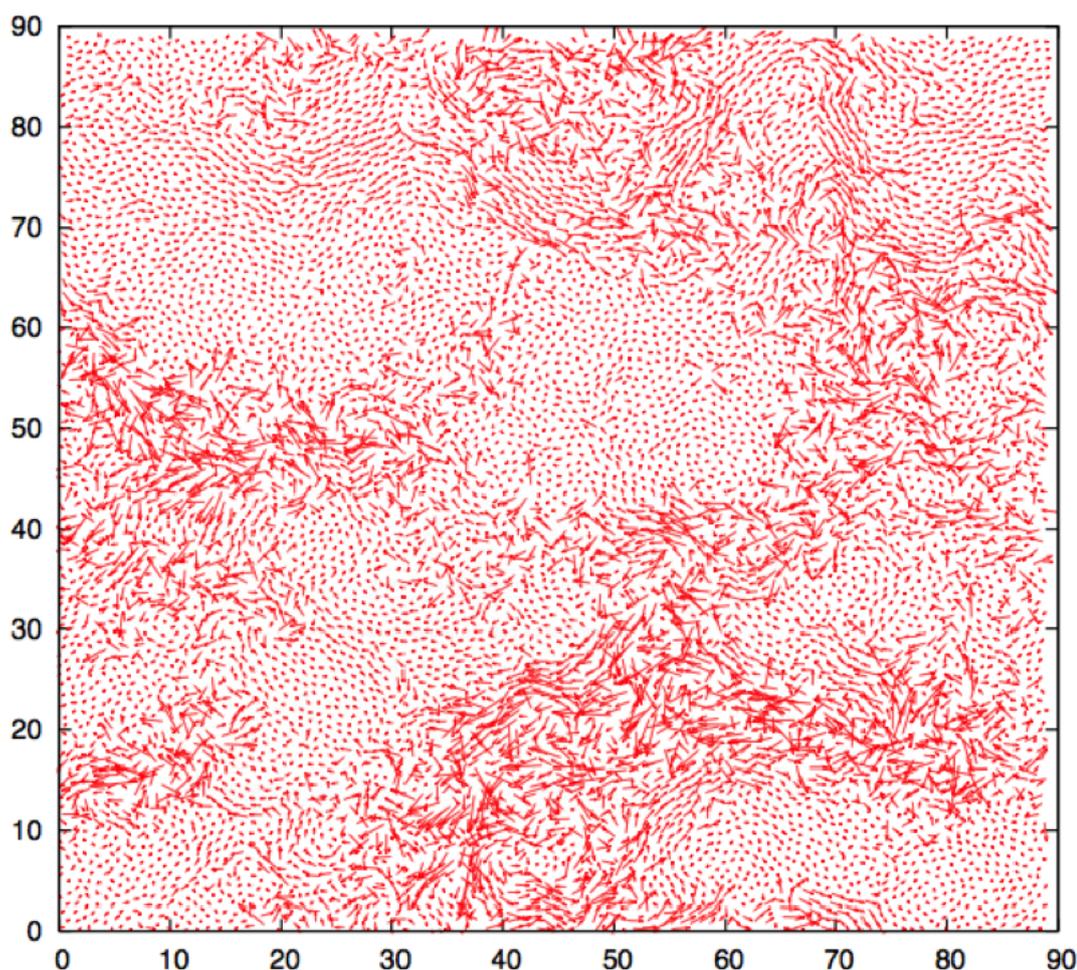


Figura 2: Trajetória das partículas de um sistema bidimensional apresentando heterogeneidades dinâmicas (figura extraída da Referência 13).

A interpretação que descreve o desacoplamento entre difusão translacional e viscosidade (violação da relação de Stokes-Einstein) a partir do surgimento das heterogeneidades dinâmicas levanta questionamentos. Medidas de susceptibilidade dielétrica em tri-naftilbenzeno demonstram que a dispersão dos tempos de relaxação permanece constante na faixa de temperatura $T_g < T < 1,2T_g$, ao mesmo tempo em que há um forte desacoplamento entre difusão e viscosidade para o mesmo material¹⁴. Em outras palavras, o aumento do espectro dos tempos de relaxação, que ocorrem supostamente segundo a descrição das heterogeneidades dinâmicas, não influencia a violação da relação de Stokes-

Einstein. Existe grande dificuldade em caracterizar quantitativamente as heterogeneidades dinâmicas, gerando as inconsistências descritas no sistema mencionado. Trabalhos sobre questões como forma, tamanho e, principalmente, tempo de vida das heterogeneidades dinâmicas ainda constituem importantes campos de pesquisa^{13, 15}.

Contudo, é consenso que a dinâmica heterogênea presente nos líquidos super-resfriados está ligada a processos cooperativos. Esse tipo de dinâmica coletiva fez reforçar a hipótese da existência de um fenômeno crítico associado à transição vítrea, mesmo que ainda não haja uma definição clara sobre qual é o comprimento de correlação adequado para o tratamento do problema. Recentemente, alguns estudos com o objetivo de definir o comprimento de correlação a partir do volume das heterogeneidades dinâmicas¹⁶ e dos modos vibracionais^{17, 18} foram reportados. Independentemente da definição do correto comprimento de correlação, argumenta-se que a criticalidade presente em uma suposta transição vítrea dita “ideal” esteja sendo naturalmente evitada^{3, 4, 19}.

1.2 Teorias sobre a transição vítrea

Como para todo problema em aberto nas ciências, a oferta de teorias e modelos destinados à elucidar a transição vítrea é vasta e diversificada. A interpretação de Goldstein sobre a dinâmica vítrea²⁰ permanece até hoje moderna e muito natural, servindo de inspiração para o desenvolvimento de novas teorias e modelos. Segundo Goldstein, o formalismo do panorama da energia potencial (do termo em inglês “potential energy landscape”) descreve sistemas interagentes de acordo com o espaço de fase percorrido pelo sistema. Utilizando um procedimento periódico de minimização de energia local é possível obter as estruturas intrínsecas do sistema, isto é, uma série temporal das coordenadas das partículas desprovidas dos graus de liberdade vibracionais. De acordo com a visão de Goldstein, os graus de liberdade vibracionais não influenciam a dinâmica translacional dos líquidos super-resfriados. Dessa maneira, a dinâmica de um líquido super-resfriado é governada por sucessivas incursões às estruturas intrínsecas com tempo de residência finito²⁰⁻²².

Uma das abordagens mais populares na comunidade científica é o modelo de Adam-Gibbs²³. Esse modelo considera o sistema super-resfriado como sendo formado por regiões que se rearranjam de maneira cooperativa e que são independentes entre si. Em um sistema sujeito a alto grau de super-resfriamento, a entropia do sistema pode ser decomposta nas partes vibracional e configuracional. A entropia vibracional corresponde aos estados

visitados em torno de mínimos locais quasiestáticos. Esses estados são referentes ao processo de relaxação primária (também chamado de relaxação- β), que possui uma escala de tempo muito menor em relação à relaxação estrutural. A entropia configuracional S_c corresponde ao número de mínimos locais acessíveis envolvidos no processo de relaxação estrutural. O modelo tem como resultado principal a conhecida relação de Adam-Gibbs

$$\tau_\alpha \propto \exp\left(\frac{A}{TS_c}\right) \quad (1.1)$$

em que A é uma constante que não depende da temperatura.

Fundamentalmente distinta do modelo de Adam-Gibbs, a teoria de *mode coupling*²⁴⁻²⁶ (acoplamento de modo) constitui a mais bem sucedida teoria sobre a dinâmica vítrea por fazer previsões quantitativas e qualitativas de um líquido super-resfriado utilizando características estruturais de equilíbrio. Basicamente, seu objetivo é fornecer a função de correlação dinâmica de um sistema líquido a partir do fator de estrutura estático e do potencial de interação. A formulação matemática inicia-se relacionando as flutuações de densidade à equação generalizada de Navier-Stokes²⁷. Ao termo dissipativo resultante são aplicadas aproximações utilizando o formalismo de Mori-Zwanzig de operadores-projetores^{28, 29}. Um ingrediente básico no desenvolvimento da teoria é a incorporação do efeito de *caging*, no qual cada partícula tende a estar aprisionada entre seus vizinhos mais próximos (vide discussão na Seção 2.2). Finalmente, o procedimento fornece um conjunto de equações não lineares que podem ser resolvidas de maneira autoconsistente dependendo do modelo estudado. A teoria reproduz, por exemplo, a forma da função de espalhamento para líquidos super-resfriados em duas etapas (relaxação- β e α), além de prever o rápido crescimento do tempo de relaxação τ_α por meio da relação

$$\tau_\alpha \propto \frac{1}{(T - T_c)^\gamma} \quad (1.2)$$

em que γ é uma constante positiva e T_c , a temperatura crítica, demarca o limite de validade da teoria. Abaixo de T_c , o sistema entra no regime de dinâmica ativada que não é tratado pela teoria. É por essa razão que a singularidade prevista na equação 1.2 não é verificada experimentalmente, haja vista que $T_c > T_g$.

1.3 Objetivos deste trabalho

A rica e intrigante fenomenologia da transição vítrea, que pode ser denominada mais genericamente por dinâmica vítrea, é também encontrada em outras áreas da Física, como por exemplo no caso dos vidros de *spin*, nos supercondutores de altas temperaturas, em sistemas coloidais, em meios granulares, em dinâmica de proteínas, entre outros sistemas complexos. O objetivo do presente trabalho é de descrever e analisar a dinâmica vítrea em duas variedades de sistemas vítreos estruturais através de simulações numéricas de dinâmica molecular. Mais especificamente, são obtidas as principais propriedades de transporte de matéria acessíveis computacionalmente, além de importantes medidas de correlação destinadas a avaliar a heterogeneidade dinâmica dos modelos. Os resultados das simulações servirão de base para discussão e argumentação de algumas questões fundamentais do problema da transição vítrea, como a caracterização das heterogeneidades dinâmicas e os fatores que influenciam a cooperatividade no sistema.

1.4 Estrutura da tese

No capítulo 2 são estudadas duas ligas, uma binária e a outra ternária, de formadores de vidros metálicos baseados nos metais nobres níquel (Ni) e paládio (Pd). Líquidos metálicos em geral possuem maior fragilidade cinética do que líquidos moleculares ou formadores de vidros inorgânicos do tipo “rede”³⁰. Esse fato faz com que o estudo dos líquidos metálicos via simulações de dinâmica molecular seja bastante conveniente, uma vez que é possível calcular suas propriedades dinâmicas em uma faixa mais extensa de temperatura na direção de T_g e, conseqüentemente, aumentando o grau de super-resfriamento aplicado ao sistema. A viscosidade e os coeficientes de autodifusão são comparados com dados experimentais de sistemas similares, confirmando a robustez e confiabilidade da modelagem proposta. Em seguida, uma abrangente análise da dinâmica vítrea das composições é apresentada. No final do capítulo, é discutida a diferença das capacidades de formação vítrea entre as ligas binária e ternária.

O capítulo 3 é dedicado ao estudo do mecanismo do fluxo viscoso do dissilicato de lítio na fase líquida. Esse composto é de suma importância para a engenharia dos materiais pela sua vasta aplicabilidade na indústria e em estudos acadêmicos. Em simulações computacionais, trata-se de um importante modelo realístico de um típico formador frágil de vidros com estrutura tipo rede. O potencial interatômico escolhido para modelar o material é conhecido por reproduzir propriedades estruturais das fases líquida e amorfa,

bem como algumas grandezas dinâmicas para diferentes estequiometrias³¹. No presente trabalho, as propriedades de transporte são calculadas para temperaturas próximas do super-resfriamento, até atingir-se o limite máximo da capacidade computacional atual de escala de tempo acessível. Ao final do capítulo, a existência de heterogeneidades dinâmicas é revelada através de uma distribuição análoga à função de van Hove³², mostrando a distribuição dos deslocamentos atômicos em função do intervalo de tempo de observação.

O último capítulo é reservado às observações e conclusões gerais envolvendo o estudo como um todo. Questões técnicas como procedimentos para as simulações e suas consequências nos resultados também são abordadas. Por fim, os pontos de vista sobre questões em aberto relacionadas à natureza da transição vítrea são expostos. Mais especificamente, são discutidos o desacoplamento entre difusão e viscosidade racionalizado a partir das heterogeneidades dinâmicas e o papel da dinâmica molecular para a investigação da relaxação não exponencial e, portanto, da origem da transição vítrea.

2 Modelos de formadores vítreos metálicos

“Navegar é preciso, viver não.”

Luís de Camões

Neste capítulo é apresentado o estudo de dois modelos formadores de vidros metálicos com o objetivo de analisar as diferenças na capacidade de formação vítrea entre os dois sistemas.

2.1 Introdução

Desde a descoberta das ligas metálicas amorfas por Klement e Duwez^{33, 34}, os vidros metálicos baseados em metais nobres tem sido foco de grande interesse pelos cientistas sobretudo devido às excelentes propriedades mecânicas em condições experimentais extremas e em especial a sua capacidade de formação vítrea superior aos demais vidros metálicos. A síntese dos vidros metálicos volumétricos depende quase exclusivamente da capacidade de formação vítrea, que está estritamente associada à taxa crítica de resfriamento. Entre os sistemas com as menores taxas críticas de resfriamento destacam-se as ligas Pd-Ni-P e Pt-Cu-Ni-P, nas quais foram observadas taxas na ordem de 0,1 K/s^{35, 36}. Nishiyama *et al.*³⁷ analisou o efeito da composição química na capacidade de formação vítrea na liga Pd₄₀Cu₄₀P₂₀ substituindo uma pequena parte de Pd por Pt. Essa análise possibilitou o desenvolvimento da liga metálica com a maior capacidade de formação vítrea conhecida até hoje.

As propriedades mecânicas tão peculiares existentes nos vidros metálicos estão relacionadas justamente à sua estrutura amorfa, ou seja, à ausência de ordem cristalina de longo alcance. A capacidade de formação vítrea permite o desenvolvimento de amostras vítreas cada vez maiores, aumentando significativamente a gama de aplicações desses materiais. Muitos critérios foram sugeridos com o intuito de aumentar a capacidade de formação vítrea em sistemas metálicos multicomponente. Os experimentos com sistemas metálicos demonstram que a adição de um terceiro elemento com propriedades atômicas e moleculares distintas em uma liga binária provoca o aumento substancial na capacidade de formação vítrea da mesma^{38, 39}. Argumenta-se que a dispersibilidade, isto é, a disparidade nos raios atômicos das espécies, e a incompatibilidade de simetrias cristalinas preferenciais induzem um tipo de frustração estrutural que impede a cristalização do material. Esse mecanismo básico possibilita a obtenção da estrutura não cristalina em ligas metálicas.

O estudo da capacidade de formação vítrea via dinâmica molecular difere das investigações experimentais, uma vez que a simulação está limitada a taxas de resfriamento na escala de kelvin por nanossegundo, onze ordens de grandeza mais rápidas que as obtidas experimentalmente. Contudo, é possível inferir a capacidade de formação vítrea a partir do comportamento dinâmico do sistema ao se aproximar da temperatura crítica T_c (Seção 1.2). De acordo com estudos computacionais realizados na última década^{40, 41}, o aumento na capacidade de formação vítrea de um material está relacionado a mudanças nas propriedades físicas dos líquidos super-resfriados. Tais mudanças incluem o aumento significativo no tempo de relaxação estrutural, o surgimento de ordem geométrica local e

o aumento da cooperatividade dinâmica.

Neste capítulo, são analisadas duas ligas metálicas nas fases líquida e vítrea: uma liga binária com a composição Pd₄₅Ni₅₅, a outra liga ternária derivada da primeira, substituindo 10% de paládio por platina. Empiricamente, espera-se através dessa substituição uma mudança no comportamento das propriedades dinâmicas, favorecendo ou não o aumento na capacidade de formação vítrea na liga resultante. A principal hipótese deste estudo é que as mudanças observadas nas propriedades do líquido super-resfriado permitem inferir a capacidade de formação vítrea esperada em um experimento real.

Com o poder computacional disponível atualmente, a dinâmica molecular permite o estudo de modelos de líquidos formadores de vidros cujos tempos de relaxação estão na escala de tempo entre femtossegundos e nanossegundos, essa última correspondendo normalmente a um super-resfriamento moderado. É justamente nessa escala de tempo em que é possível observar o surgimento da dinâmica vítrea. Através das simulações de dinâmica molecular é possível ter acesso à detalhes estruturais do sistema em escala atômica, auxiliando o desenvolvimento de novas hipóteses sobre os mecanismos da fenomenologia presente na dinâmica vítrea.

2.2 Propriedades dinâmicas e estruturais

A modelagem de sistemas de muitos corpos via dinâmica molecular clássica⁴² permite o acesso ao seu espaço de fase $(\vec{r}_i(t), \vec{p}_i(t))$. Portanto, com a dinâmica molecular há o completo monitoramento das posições e velocidades das partículas individualmente, permitindo a obtenção de propriedades dinâmicas, estruturais e mecânicas de materiais, uma vez que um potencial de interação realístico adequado para cada problema seja adotado. Em simulações de equilíbrio e não equilíbrio, considerando neste caso apenas situações estacionárias, supõe-se, em princípio, a condição de ergodicidade para todos sistemas. Isto significa que as propriedades físicas médias de um determinado *ensemble* são equivalentes às médias temporais obtidas através da amostragem do espaço de fase do sistema.

Os materiais não cristalinos, os objetos de estudo deste trabalho, caracterizam-se fundamentalmente pela ausência de ordem estrutural de longo alcance. Em simulações, é possível identificar a estrutura do sistema através de medidas de correlação espacial de pares. A distribuição radial de pares $g(r)$ para sistemas isotrópicos é calculada através da expressão⁴³

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_{i,j} \delta(r - r_{ij}) \right\rangle \quad (2.1)$$

em que N é o número de partículas total e r_{ij} é a distância entre as partículas i e j . Na implementação numérica, a função delta é substituída por um histograma. $g(r)$ é a probabilidade de se encontrar um par de partículas separados por r relativa à probabilidade esperada para uma distribuição aleatória de pares em uma dada densidade. Isso significa que $\lim_{r \rightarrow \infty} g(r) = 1$ indica que o sistema possui uma estrutura de longo alcance completamente descorrelacionada.

O fator de estrutura estático $S(k)$, obtido em experiências de espalhamento nêutrons e raios-X, está relacionado com a distribuição $g(r)$ por meio da expressão:

$$S(k) = 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty r^2 \frac{\text{sen } kr}{kr} g(r) dr \quad (2.2)$$

ou seja, $S(k)$ é a transformada de Fourier de $g(r)$ em relação ao comprimento k do vetor do espaço recíproco. A comparação da estrutura de um modelo obtida via simulação com o experimento é normalmente feita usando $S(k)$.

Segundo discussão descrita por Hansen e McDonald³², o desenvolvimento de um formalismo para descrever o comportamento dinâmico microscópico requer a introdução de uma generalização temporal da distribuição de pares. A principal função de correlação que dá origem a diversos observáveis dinâmicos é a função de van Hove⁴⁴. Para sistemas clássicos, a função de van Hove $G(\vec{r}, t)$ é definida por

$$G(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta[\vec{r} + \vec{r}_i(0) - \vec{r}_j(t)] \right\rangle. \quad (2.3)$$

O sentido físico de $G(\vec{r}, t)$ é de descrever como transcorre as separações moleculares entre dois instantes de tempo dados. Para facilitar a compreensão, $G(\vec{r}, t)$ é decomposta em duas funções: $G_d(\vec{r}, t)$, a parte envolvendo partículas distintas, e $G_s(\vec{r}, t)$, envolvendo partículas idênticas

$$G_d(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i \neq j} \delta[\vec{r} + \vec{r}_i(0) - \vec{r}_j(t)] \right\rangle. \quad (2.4)$$

$$G_s(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \delta[\vec{r} + \vec{r}_i(0) - \vec{r}_i(t)] \right\rangle. \quad (2.5)$$

A função de espalhamento intermediário incoerente $F_s(\vec{k}, t)$ é definida como a trans-

formada de Fourier de $G_s(\vec{r}, t)$ nas coordenadas espaciais

$$F_s(\vec{k}, t) = \int e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} G_s(\vec{r}, t) d^3\vec{r} = \langle \exp[i\vec{k} \cdot (\vec{r}(t) - \vec{r}(0))] \rangle \quad (2.6)$$

em que \vec{k} é um vetor do espaço recíproco. Devido ao fato dos sistemas não cristalinos serem isotrópicos, é possível utilizar apenas o comprimento de \vec{k} e realizar uma média estatística nas três direções ortogonais. A expressão final para $F_s(k, t)$ para implementação numérica é

$$F_s(k, t) = \langle \cos[k(x(t) - x(0))] \rangle \quad (2.7)$$

em que $x(t)$ representa a coordenada de uma partícula em uma das direções ortogonais. Com o objetivo de mensurar o tempo de relaxação estrutural em dinâmica molecular, utiliza-se o número de onda k correspondente ao primeiro do fator de estrutura estático $S(k)$ do sistema estudado. O tempo de relaxação τ_α é obtido a partir do ajuste de $F_s(k, t)$ por uma função exponencial “esticada”, também conhecida por função de Kohlrausch-William-Watt (KWW)^{45, 46}

$$F_s(k, t) = \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_\alpha} \right)^{\beta_K} \right]. \quad (2.8)$$

O expoente β_K é chamado de fator de não exponencialidade, que possui valores entre 1, no caso de líquidos ordinários acima da temperatura de fusão, e cerca de 0,5, quando o líquido está se aproximando de T_g . No entanto, para evitar a determinação ambígua do fator de não exponencialidade devido à forma de F_s na condição de super-resfriamento, será utilizado o ajuste considerando apenas a relaxação correspondente a longos períodos de tempo. Dessa maneira, o fator de não exponencialidade β é definido por⁴⁷

$$F_s(k, t) = F_s(k, t_0) \exp \left[- \left(\frac{t - t_0}{\tau} \right)^\beta \right]. \quad (2.9)$$

A Figura 3 mostra a forma típica de uma função de espalhamento para um líquido com o surgimento dos efeitos da dinâmica vítrea. À medida em que o líquido é resfriado, há a formação de um “ombro” em F_s , evidenciando a separação das escalas de tempo entre o processo de relaxação- β (antes do ombro) e a relaxação- α , onde é possível fazer o ajuste da equação 2.9 (Figura 3). O fator de não exponencialidade β pode ser definido de maneira não ambígua com o uso de um critério padrão para o início da relaxação estrutural, por exemplo, utilizando um instante fixo t_0 para todas as temperaturas do

regime super-resfriado.

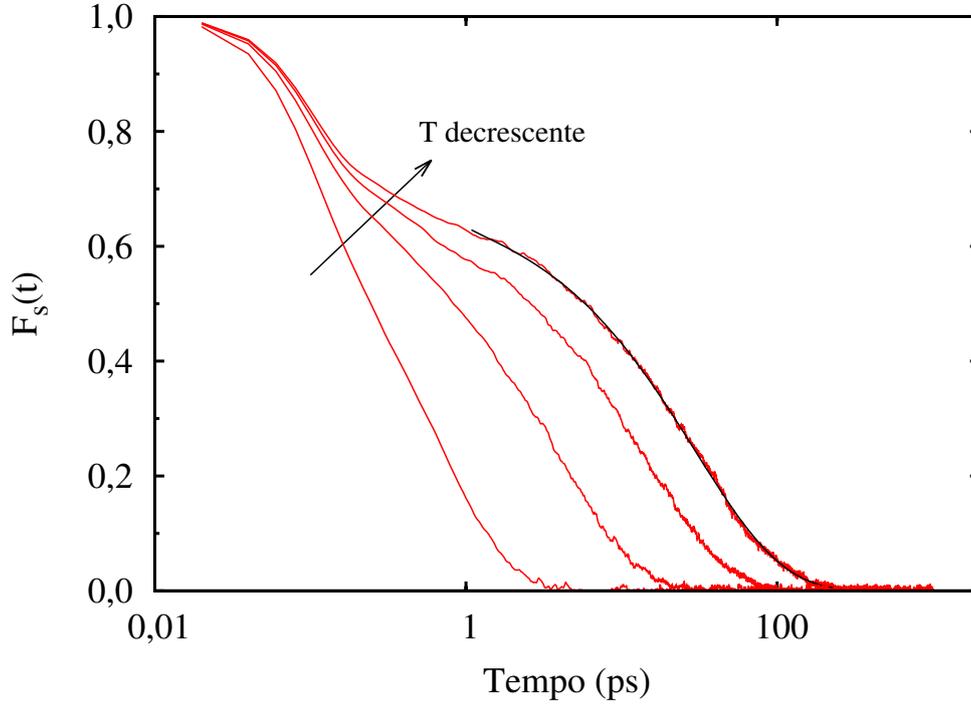


Figura 3: Surgimento dos efeitos da dinâmica vítrea por meio da função $F_s(\vec{k}, t)$ de um líquido e curva de ajuste (em preto) referente à Equação 2.9.

Nos estudos de líquidos e vidros, uma propriedade muito importante é a difusividade D , também chamado de coeficiente de difusão. Neste trabalho é considerada apenas a autodifusão, em que a mobilidade das partículas não é induzida por um campo externo. D é definida a partir da regra de difusão de Fick em conjunto com a equação de continuidade da hidrodinâmica. Uma excelente descrição da derivação da expressão para D em termos das funções de correlação temporais pode ser encontrada na referência 48. A conhecida expressão de Einstein para D é⁴³

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle \|\vec{r}(t) - \vec{r}(0)\|^2 \rangle \quad (2.10)$$

em que o argumento entre os colchetes angulados é o deslocamento quadrático médio (DQM), que corresponde na realidade ao segundo momento da função de van Hove $G_s(r, t)$. Nos líquidos super-resfriados, o DQM possui uma forma bem característica, ilustrada na Figura 4. O DQM consiste inicialmente de um breve regime balístico, em que as partículas são pouco sensíveis às forças intermoleculares. Em seguida, o DQM atinge o regime subdifusivo, no qual as partículas encontram-se em média presas sob a influência de seus vizinhos mais próximos durante o processo denominado *caging*^{49, 50}. Finalmente,

após longo período de observação comparado com tempo de relaxação, o sistema atinge o regime difusivo, no qual o DQM possui uma dependência linear com o tempo. Para a correta determinação de D , é necessário que o DQM permaneça no regime difusivo por um período de tempo suficientemente longo. No caso do regime subdifusivo ser observado, podemos calcular o comprimento λ_c (Figura 4), que é a distância típica de transição entre o regime subdifusivo e difusivo.

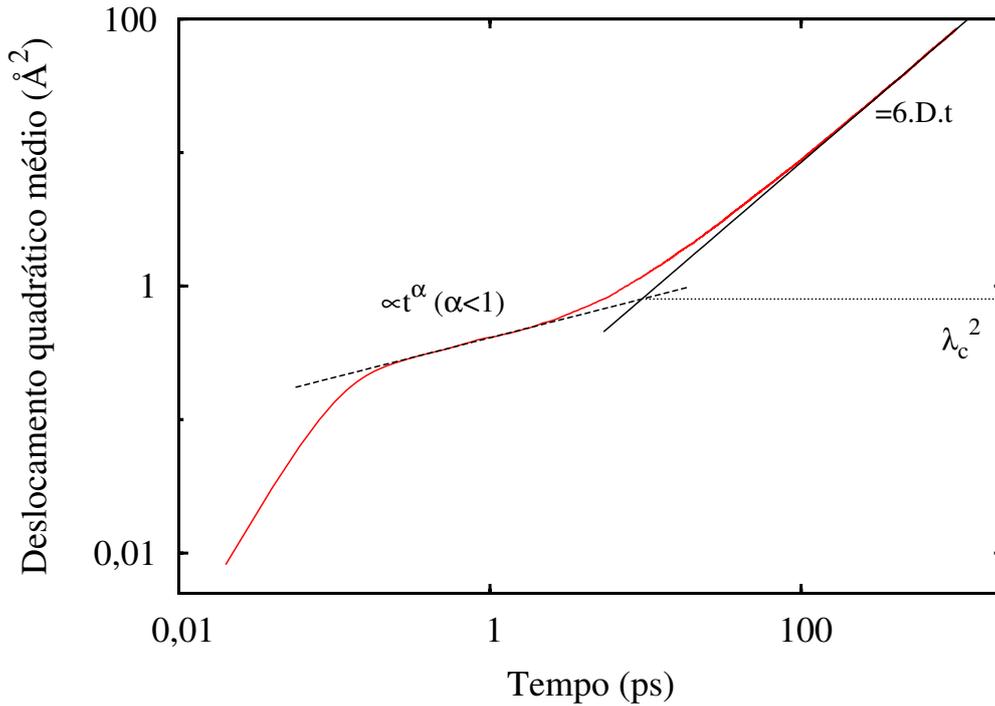


Figura 4: O deslocamento quadrático médio de um típico líquido super-resfriado. As curvas de ajuste revelam os regimes subdifusivo ($t \approx 1$ ps) e difusivo, caracterizado pela dependência linear com t .

Enquanto a compreensão de D em termos físicos é bastante clara, o mesmo não se pode dizer de τ_α . A função de espalhamento $F_s(\vec{k}, t)$ transcreve a estatística temporal das partículas à medida em que ocorre o rearranjo significativo da estrutura local do sistema, aferido a partir do produto escalar do vetor deslocamento com o vetor da rede recíproca \vec{k} . A relaxação estrutural é uma propriedade fundamentalmente diferente da difusão. Enquanto D é uma medida de mobilidade individual média, τ_α quantifica a escala de tempo suficiente para que o sistema como um todo se reorganize em relação à distância típica da estrutura local, que é representada pelo vetor \vec{k} . Isso significa que é possível obter um D finito e não nulo na existência de um subsistema com partículas imóveis mas é impossível desse modo obter τ_α finito. Essa analogia aplica-se também à viscosidade η , propriedade de extrema importância teórica e prática. Em simulação computacional,

é possível obter η a partir da dinâmica molecular de equilíbrio utilizando o teorema de flutuação-dissipação de Green-Kubo. A expressão final para a viscosidade é:

$$\eta(T) = \frac{1}{k_B T V} \int_0^\infty \langle \sigma(0) \sigma(t) \rangle dt \quad (2.11)$$

em que σ representa cada uma das três componentes independentes fora da diagonal do tensor pressão, V é o volume do sistema e k_B é a constante de Boltzmann. A derivação completa da Equação 2.11 pode ser encontrada na Referência 42.

Além de apresentarem a função de espalhamento $F_s(k, t)$ que decai de forma não exponencial, é sabido que a dinâmica nos líquidos super-resfriados ocorre de maneira coordenada. A existência da dinâmica do sistema de forma heterogênea sugere a busca por funções de correlação de ordens maiores, como no caso da correlação de mobilidades. Isto significa que as flutuações de densidade $\delta\rho$ que ocorrem em torno da posição da partícula i estão de alguma maneira correlacionadas com as flutuações em torno de uma partícula j a uma distância r de i . Ou seja, com uma medida de correlação de quatro pontos (isto é, dois instantes e duas distâncias), é possível mensurar o grau de cooperatividade do sistema. Essa função, chamada de $G_4(r, t)$, é definida por

$$G_4(r, t) = \langle \delta\rho(0, 0) \delta\rho(0, t) \delta\rho(r, 0) \delta\rho(r, t) \rangle - \langle \delta\rho(0, 0) \delta\rho(0, t) \rangle \langle \delta\rho(r, 0) \delta\rho(r, t) \rangle. \quad (2.12)$$

A susceptibilidade dinâmica $\chi_4(t)$ é definida como a flutuação da função de espalhamento $F_s(\vec{k}, t)$:

$$\chi_4(t) = N \left[\langle F_s^2(\vec{k}, \vec{r}(t)) \rangle - \langle F_s(\vec{k}, \vec{r}(t)) \rangle^2 \right]. \quad (2.13)$$

A função $\chi_4(t)$ é facilmente calculada em simulações de dinâmica molecular. Além disso, foi demonstrado que $\chi_4(t)$ está relacionada com a função G_4 por⁴

$$\chi_4(t) = \int G_4(r, t) dr. \quad (2.14)$$

Assim, os valores finitos observados em $\chi_4(t)$ revelam a presença de ordem de longo alcance na função $G_4(r, t)$. Em outras palavras, $\chi_4(t)$ revela uma correlação espacial presente no processo de relaxação, sendo interpretado como evidência de cooperatividade na dinâmica dos líquidos super-resfriados⁵¹.

2.3 Modelagem e procedimento

A simulação computacional de dinâmica molecular é o método numérico empregado neste trabalho. Existem diversos livros que abordam com detalhes a técnica de dinâmica molecular^{42, 43, 52}. Basicamente, a dinâmica molecular consiste em obter o espaço de fase de um sistema interagente de muitos corpos a partir das equações de movimento clássicas de Newton. O pacote de simulação computacional LAMMPS, sigla em inglês traduzida por “simulador atômico e molecular de larga escala altamente paralelizável”, desenvolvido originalmente por Steve Plimpton⁵³, é utilizado em todas as simulações atomísticas deste trabalho. O pacote LAMMPS goza de boa reputação entre os seus usuários, sendo a maioria deles pesquisadores acadêmicos nas áreas de Física, Química e Engenharia. Trata-se de um aplicativo confiável que está sendo constantemente atualizado com novas funcionalidades e melhorias de desempenho computacional.

Em princípio, o algoritmo de integração é de livre escolha. No caso de simulações atomísticas, dá-se preferência aos algoritmos que sejam temporalmente reversíveis⁴³. O algoritmo *velocity Verlet* cumpre o tal pré-requisito e é o algoritmo escolhido para este trabalho. Além do algoritmo de integração, a discretização da solução numérica também deve ser adequada para garantir a conservação da energia total do sistema. A escolha do passo de tempo vai depender do sistema em questão e das condições do problema. O passo de tempo de simulação deve ter resolução suficiente para ao menos reproduzir corretamente as vibrações térmicas das partículas. Para as simulações das ligas metálicas, é empregado um passo de tempo igual a 2 fs. Para a correta modelagem dos sistemas livres de superfícies, são adotadas condições periódicas de contorno com a convenção de mínima imagem.

2.3.1 Potencial de interação

As duas ligas metálicas estudadas são modeladas utilizando o potencial de interação derivado do método *Embedded Atom*, usualmente referido pela sigla em inglês EAM⁵⁴. Este potencial é reconhecido na literatura por reproduzir eficientemente propriedades físicas de sistemas metálicos em geral, tendo especial vantagem sobre outros potenciais em descrever suas propriedades mecânicas. A energia potencial total do sistema no método EAM é descrito matematicamente por

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \phi(r_{ij}) + \sum_i F(\rho_i). \quad (2.15)$$

O primeiro termo corresponde à contribuição aditiva de pares, sendo dependente apenas da distância entre partículas, r_{ij} . O segundo termo é uma energia de coesão extra de cada partícula i em função da densidade eletrônica local $\rho_i = \sum_k f(r_{ik})$ devida aos vizinhos k . F origina-se de cálculos semiempíricos de mecânica quântica⁵⁵ para a resolução do problema de fragilização de metais por hidrogênio.

As funções ϕ , F e f estão tabuladas em arquivos, um para cada espécie, e foram desenvolvidas para as composições puras⁵⁶. As interações possuem um raio de corte igual a 5,3 Å. As ligas binária e ternária deste trabalho foram modeladas utilizando diretamente a função F . As interações entre espécies distintas para as funções ϕ e f foram obtidas através de interpolações utilizando médias geométricas, de acordo com a recomendação do trabalho pioneiro de Daw *et al.*⁵⁵.

2.3.2 Criando os sistemas

Os dois sistemas metálicos Pd₄₅Ni₅₅ e Pd₃₅Ni₅₅Pt₁₀ são criados a partir de suas respectivas fases líquidas. Cada sistema é composto por 8000 partículas inicialmente dispostas aleatoriamente na caixa de simulação. Segue-se então uma etapa de minimização de energia via algoritmo padrão de *steepest descent* com a finalidade de separar partículas que porventura estejam muito próximas, evitando assim valores singulares de forças interatômicas. Com o sistema inicialmente a uma temperatura de 3000 K, lhe é aplicado um resfriamento rápido na temperatura desejada permitindo que a caixa de simulação acomode o sistema isotropicamente e livre de tensões. Ou seja, esta etapa da simulação é feita controlando a temperatura e a pressão do sistema, no chamado *ensemble* NPT (número de partículas, pressão e temperatura constantes). Após essa etapa, as configurações iniciais são utilizadas para o cálculo das propriedades estruturais e dinâmicas no *ensemble* NVT (V para volume constante). Para cada temperatura, 10 amostras independentes são utilizadas para o cálculo de propriedades dinâmicas. Tais amostras foram obtidas atribuindo diferentes distribuições de velocidades às configurações iniciais.

Nas simulações das ligas metálicas, o controle de temperatura no sistema é feito adotando-se o termostato de Nosé-Hoover em cadeia⁵⁷. Esse termostato é conhecido por reproduzir o espaço de fase de um dado sistema no *ensemble* canônico. A implementação do termostato ocorre nas próprias equações de movimento. Um coeficiente de atenuação igual a 0,1 ps foi utilizado em todas as temperaturas. O coeficiente de atenuação está relacionado à escala de tempo típica necessária para o sistema atingir a temperatura definida pelo termostato. Devido ao fato dos tempos de relaxação dos sistemas estudados

serem maiores que o coeficiente de atenuação, a influência do termostato na dinâmica do sistema pode ser desprezada.

A fim de analisar o comportamento dos sistemas durante a transição vítrea, também foram feitas simulações tomando como entrada configurações iniciais periodicamente extraídas do processo de resfriamento. Nesse caso, a configuração líquida inicial a $T = 2000$ K foi resfriada a uma taxa constante de 0,02 K/ps até a temperatura ambiente, utilizando o *ensemble* NPT.

2.4 Resultados

2.4.1 Difusão, relaxação e viscosidade

Os resultados para os coeficientes de difusão D obtidos via simulação em função de T são mostrados na Figura 5 em gráficos do tipo Arrhenius. Pode-se observar pelos gráficos a existência de um único regime difusivo, no qual as espécies atômicas possuem energias de ativação similares em toda faixa de temperatura. Apesar disso, é possível notar um perceptível e gradual aumento na barreira energética para os íons Pd com a diminuição da temperatura para $T < 1000$. A liga ternária possui como um todo uma mobilidade menor em comparação com a liga binária devido à adição de íons Pt, ainda que em pequena quantidade.

Na Figura 6 são mostradas separadamente as difusividades dos íons Ni nas duas ligas estudadas, em conjunto com dados experimentais disponíveis para a liga $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ ⁵⁸. O modelo proposto reproduz de maneira muito satisfatória valores absolutos da difusão do níquel, bem como sua energia de ativação. Ainda na Figura 6, pode-se notar mais claramente a diminuição da mobilidade dos íons Ni resultado de um efeito coletivo também proveniente da adição de íons Pt.

Na Figura 7 é mostrada a função de espalhamento $F_s(t)$ para a espécie Ni para todas as temperaturas analisadas. Pela figura, é possível notar o decaimento de $F_s(t)$ ocorrendo em regime único para altas temperaturas. À medida em que a temperatura diminui, os efeitos da dinâmica vítrea são evidenciados pela relaxação em duas etapas (separação das escalas de tempo) ocorrendo entre 1200 e 1000 K. Para que seja feita uma boa estimativa do tempo de relaxação τ_α , F_s deve decair a zero e ser bem definida em todos os instantes calculados. Nossos resultados fornecem ótimas condições para a obtenção de τ_α e β .

O tempo de relaxação estrutural τ_α para todas as espécies nas duas ligas é mostrado

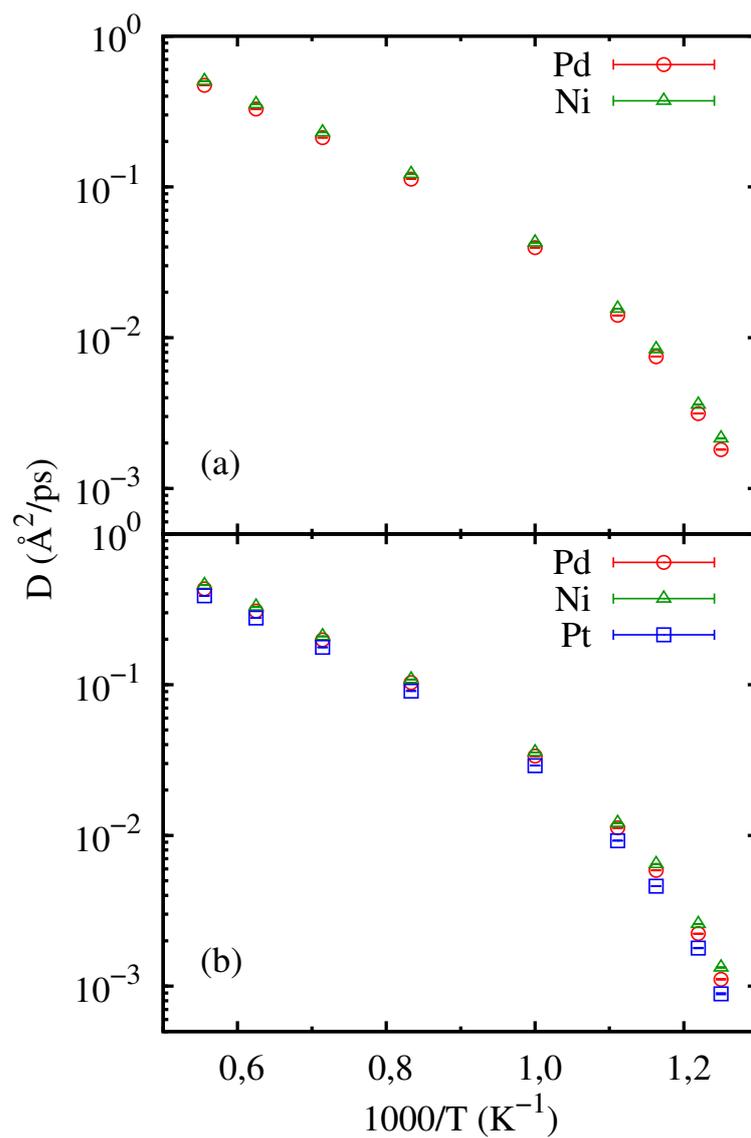


Figura 5: Coeficientes de autodifusão D em função da temperatura recíproca para todas as espécies atômicas das ligas binária e ternária.

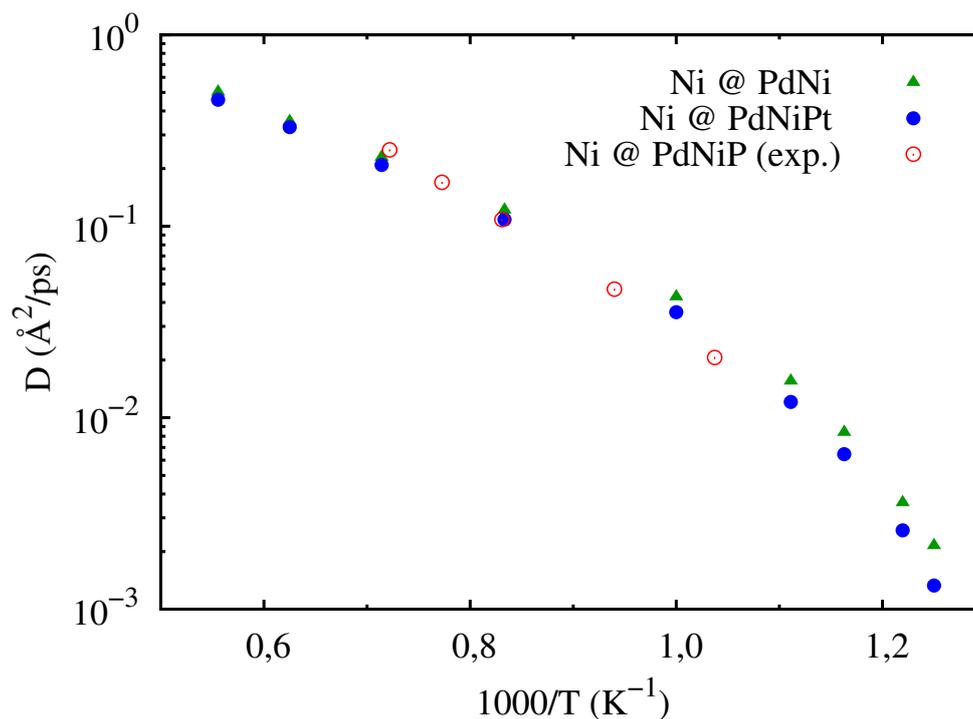


Figura 6: Difusividades D do níquel nas ligas binária e ternária e comparação com resultado experimental disponível para a liga $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ (Referência 58).

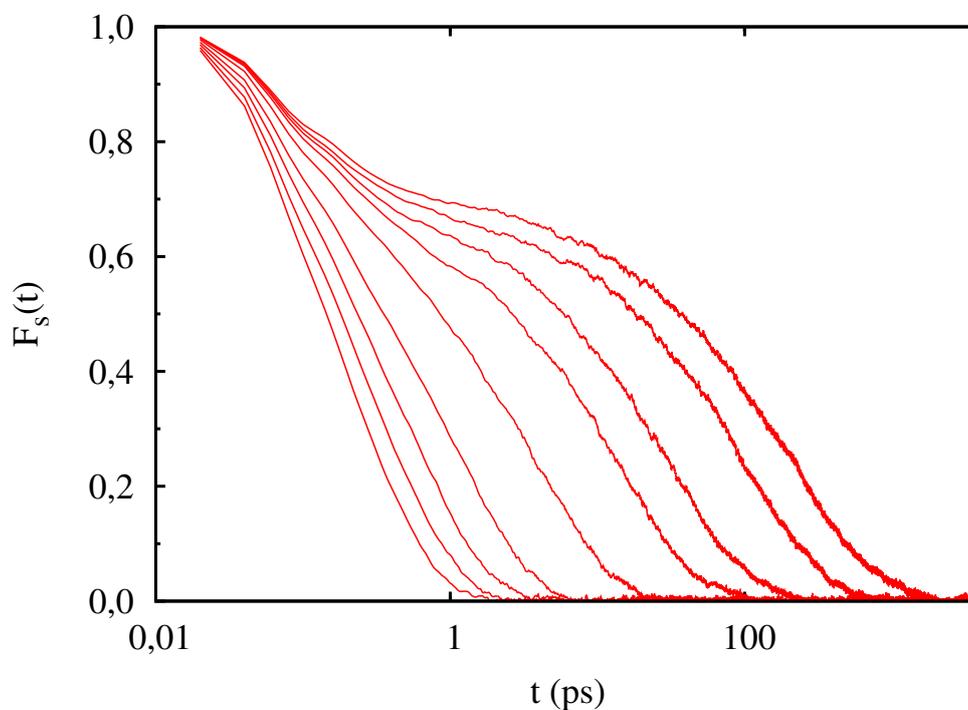


Figura 7: Funções de espalhamento $F_s(t)$ para a espécie Ni usadas para obtenção do tempo de relaxação e do fator de não exponencialidade. As temperaturas mostradas são (da esquerda para direita): 1800, 1600, 1400, 1200, 1000, 900, 860, 820 e 800 K.

na Figura 8 em gráficos do tipo Arrhenius. A curva de ajuste dos dados para temperaturas abaixo de 1000 K corresponde à equação definida por $\tau_\alpha = a(T - T_c)^{-\gamma}$ (Equação 1.2), de acordo com a teoria de *mode coupling*²⁶. O ajuste foi feito apenas para a relaxação dos íons Ni por ser o subgrupo atômico comum às duas ligas. Enquanto a temperatura crítica $T_c = 755$ K é a mesma para as duas ligas, a adição de Pt à liga binária faz com que o expoente γ aumente de 2,3 para 2,6, indicando uma diminuição significativa da dinâmica do sistema a baixas temperaturas. Essa é a primeira evidência que mostra o efeito da adição de um terceiro elemento na formação vítrea de um composto metálico binário.

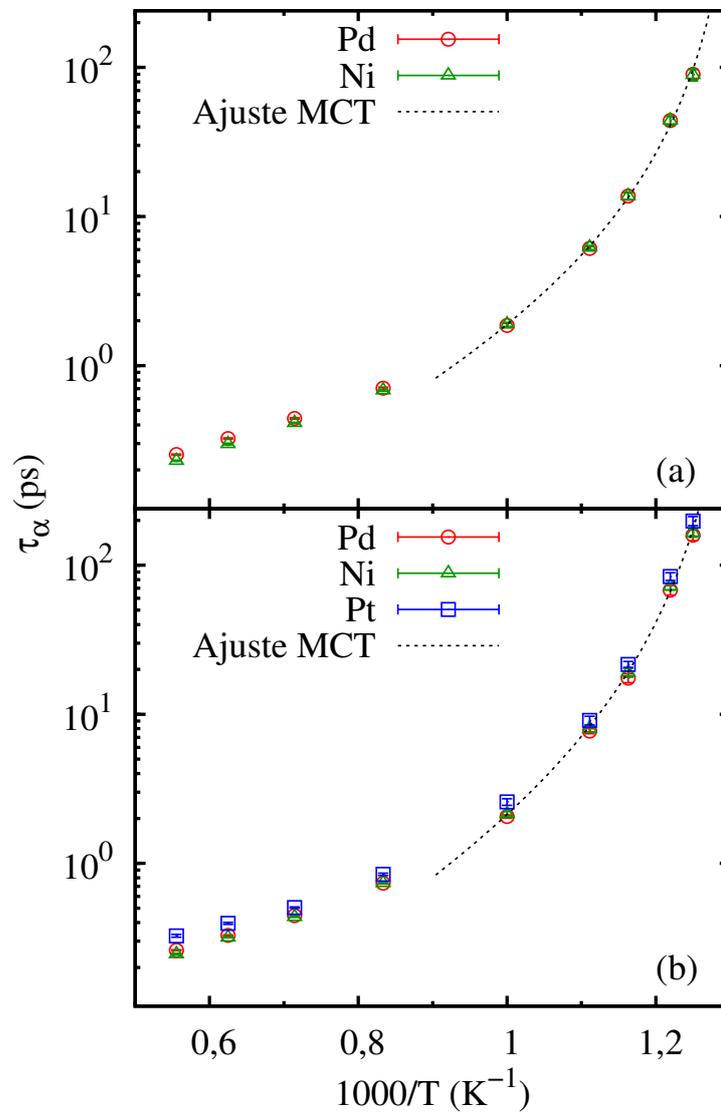


Figura 8: Relaxação estrutural τ_α por espécie das ligas binária (a) e ternária (b). As curvas correspondem à equação $\tau_\alpha = a(T - T_c)^{-\gamma}$ proveniente da teoria de *Mode Coupling* (MCT), e foram ajustadas para $T \leq 1000$ K.

Normalmente em simulações computacionais de líquidos super-resfriados, τ_α é adotado

como uma aproximação para a viscosidade η , conforme a relação de Maxwell (vide Seção 1.1). Apesar desse modelo prever o comportamento de diversos tipos de líquidos e em diferentes condições de temperatura, não é óbvio o fato que τ_α deve ser proporcional à viscosidade. Além disso, não se sabe *a priori* a existência de um subgrupo atômico cuja relaxação está associada à viscosidade do sistema como um todo. A Figura 9 mostra a relação entre τ_α , obtida via função de correlação F_s para os íons Ni, e a viscosidade, calculada através da relação de Green-Kubo (Equação 2.11). O gráfico sugere que, para os dois sistemas, η e τ_α possuem a mesma dependência com a temperatura, com uma constante de proporcionalidade $G_\infty = 13,7$ GPa. O desacoplamento entre as grandezas na região de baixas temperaturas deve-se à limitação numérica do método para valores de η superiores a 0,1 Pa.s. Portanto, o comportamento dinâmico do subgrupo dos íons Ni está associado com a viscosidade do sistema para ambas as ligas.

Após comprovação de que a relaxação estrutural dos íons Ni é uma aproximação adequada para a viscosidade nas duas ligas, é possível definir $\tau_\alpha \propto \eta$ para toda a faixa de temperatura. Dessa maneira, pode-se analisar a relação de Stokes-Einstein para ambas as ligas, a saber o comportamento desta relação em altas e baixas temperaturas. Analisando a Figura 10, é possível notar uma mudança no expoente ξ na relação $D \propto (\eta/T)^\xi$. O expoente possui um valor próximo a 1 para $T > 1000$ K, caracterizando a validade da relação de Stokes-Einstein para altas temperatura. Para $T < 1000$ K, o sistema está se aproximando da transição crítica da MCT e as propriedades D e τ_α se relacionam por meio da chamada relação fracionária de Stokes-Einstein. Essa observação está em ótimo acordo com a literatura em modelos de líquidos moleculares⁵⁹ e em outros líquidos metálicos⁶⁰.

As propriedades dinâmicas observadas na faixa de temperatura abaixo de 1000 K, na qual as mesmas deixam de possuir uma dependência arrheniana, correspondem na visão de Goldstein²⁰ ao regime de influência do panorama da energia potencial. Essa visão defende que as propriedades cinéticas são atribuídas a formações de mínimos de energia locais separados entre si por barreiras energéticas. Quando a temperatura do sistema atinge magnitude próxima às barreiras de energia, há a conseqüente diminuição da mobilidade do sistema de modo super-arrheniano. É importante ressaltar que esse regime de influência é válido apenas para $T > T_c$ e não constitui um modelo realístico para a dinâmica nas proximidades da transição vítrea.

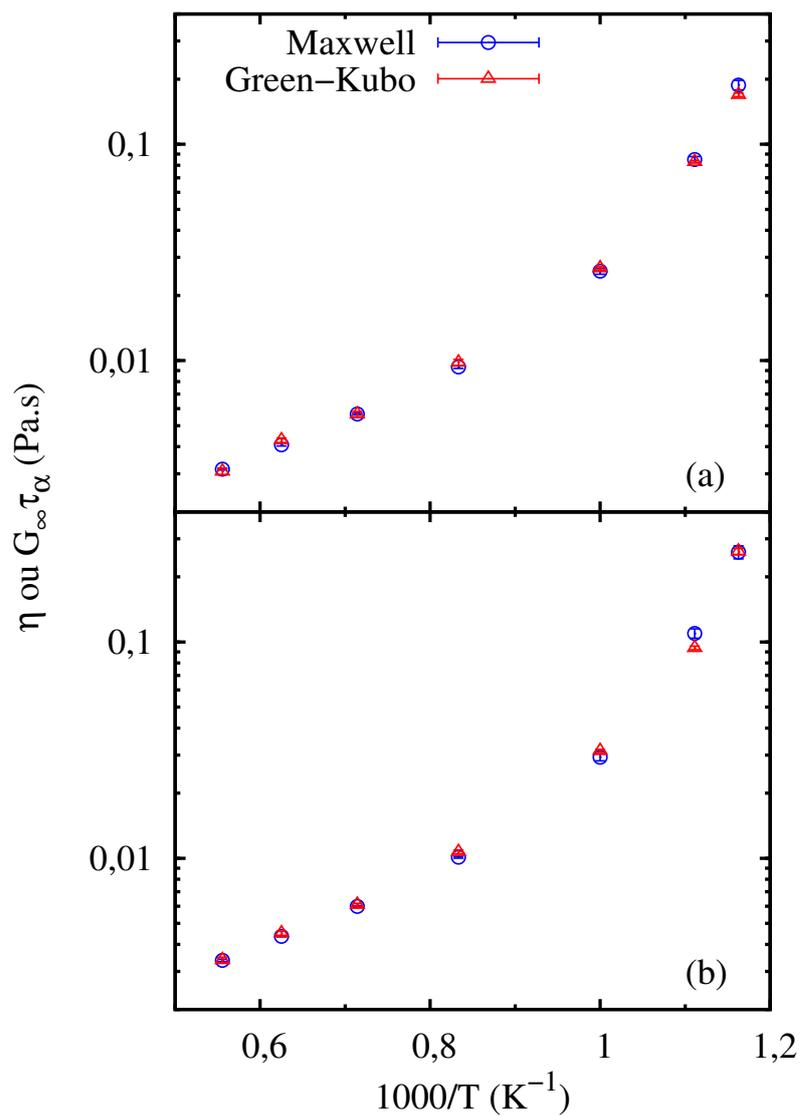


Figura 9: Comparação entre a viscosidade calculada pela relação de Green-Kubo (em vermelho) e a relaxação estrutural dos íons Ni com o fator de proporcionalidade $G_\infty = 13,7$ GPa para as ligas binária (a) e ternária (b).

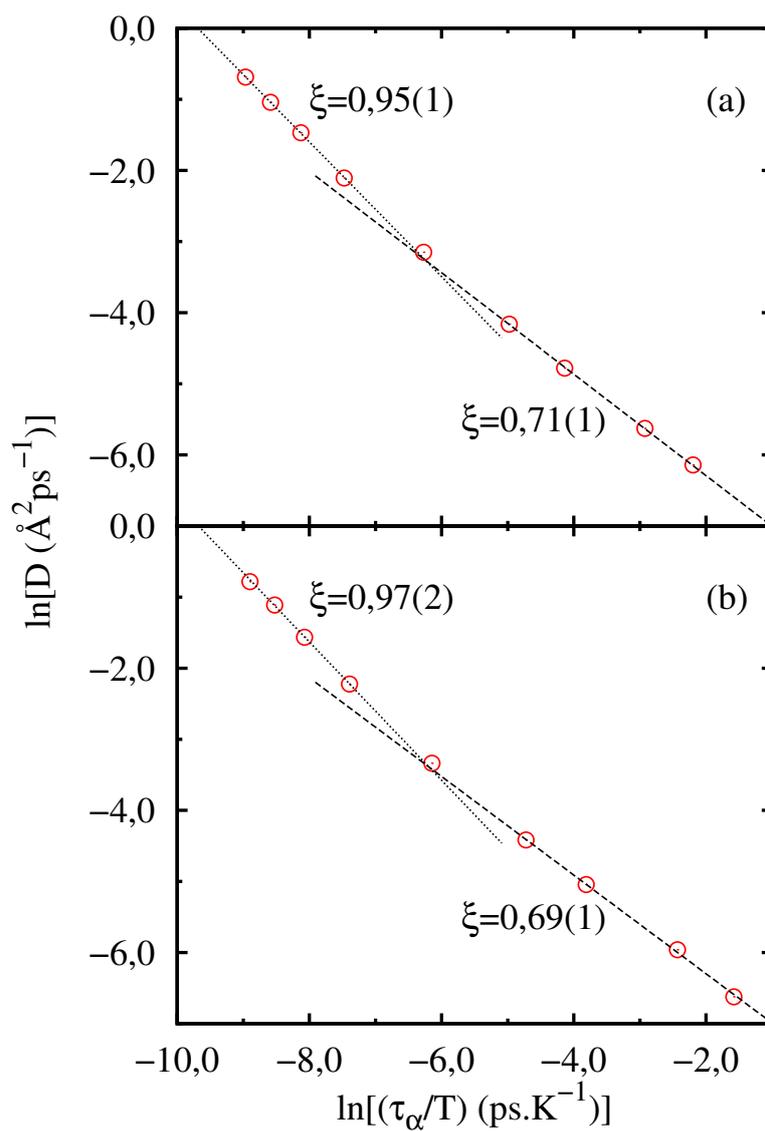


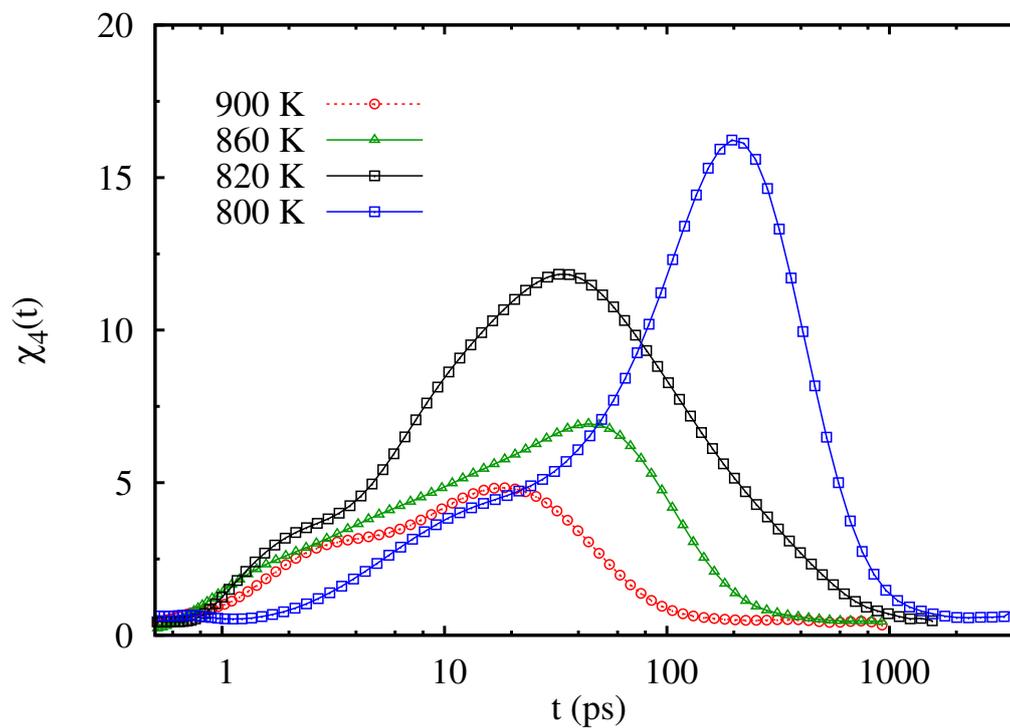
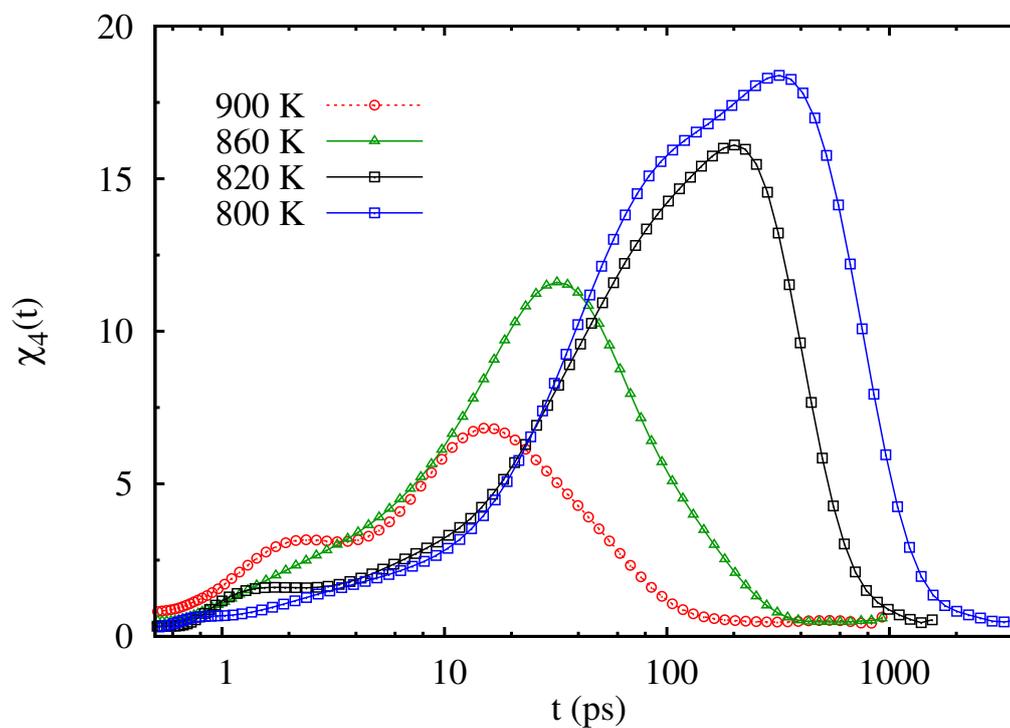
Figura 10: Relação entre difusividade e tempo de relaxação nas ligas binária (a) e ternária (b) apenas para os íons Ni.

2.4.2 Capacidade de formação vítrea

Levando em consideração apenas a correlação de dois pontos por meio da função F_s (Equação 2.7), as duas ligas formadoras de vidros metálicos comportam-se de maneira muito semelhante, à parte de um pequeno aumento na relaxação a baixas temperaturas para o caso da liga ternária. Utilizando uma medida de intensidade da heterogeneidade dinâmica nos sistemas através da correlação de quatro pontos via susceptibilidade dinâmica χ_4 (Equação 2.13), é possível observar diferenças marcantes no comportamento dinâmico entre as duas ligas⁶¹. As Figuras 11 e 12 mostram a evolução temporal de χ_4 para as ligas binária e ternária respectivamente. Em todos os casos mostrados, χ_4 é crescente para tempos curtos, atinge um pico χ_P na condição $t \approx \tau_\alpha$ e em seguida decai para valores próximos de zero. A presença de um pico destacado é típico das características dinâmicas de um líquido super-resfriado. Matematicamente, o pico indica o máximo da variância da função de espalhamento F_s , portanto um período de intenso movimento atômico heterogêneo. Em ambas as ligas, χ_P é monotonicamente crescente com a diminuição da temperatura. Comparando as figuras 11 e 12, χ_P é maior na liga ternária em cada temperatura analisada. Além disso, o pico ocorre em um instante posterior na liga ternária para baixas temperaturas em função do aumento significativo do tempo de relaxação dessa liga. Esses resultados indicam uma tendência de maior coletividade presente na liga ternária causada pela adição de pequena quantidade de uma terceira espécie atômica à uma liga metálica binária, em analogia com outros sistemas formadores de vidros metálicos reportados na literatura^{40, 41}.

Na Figura 13 é mostrada a relação entre o fator de não exponencialidade β e χ_P para ambas as ligas metálicas. As funções dinâmicas $F_s(k, t)$ e $\chi_4(k, t)$ utilizadas para obtenção de β e χ_P respectivamente foram calculadas levando em conta todas as espécies atômicas. A Figura 13 revela uma pequena correlação entre a distribuição dos tempos de relaxação, mensurada por β , e o pico na susceptibilidade, associado com o grau de heterogeneidade dinâmica. É possível identificar em $\beta \approx 0,78$ uma mudança de comportamento na dependência entre as medidas dinâmicas, onde χ_P deixa de ser constante em β para tornar-se linearmente dependente de β . Essa observação reforça a ideia da relação entre a relaxação não exponencial e grau de coletividade em líquidos super-resfriados. Nessa relação, no entanto, não é observada a existência de comportamentos distintos entre as duas ligas.

Conforme mencionado anteriormente, a capacidade de formação vítrea de um líquido metálico está relacionada com características atômicas individuais de seus componentes. No caso das ligas estudadas, as partículas de Pd e Pt possuem raios covalentes iguais a

Figura 11: Evolução temporal da susceptibilidade dinâmica χ_4 para a liga binária.Figura 12: Evolução temporal da susceptibilidade dinâmica χ_4 para a liga ternária.

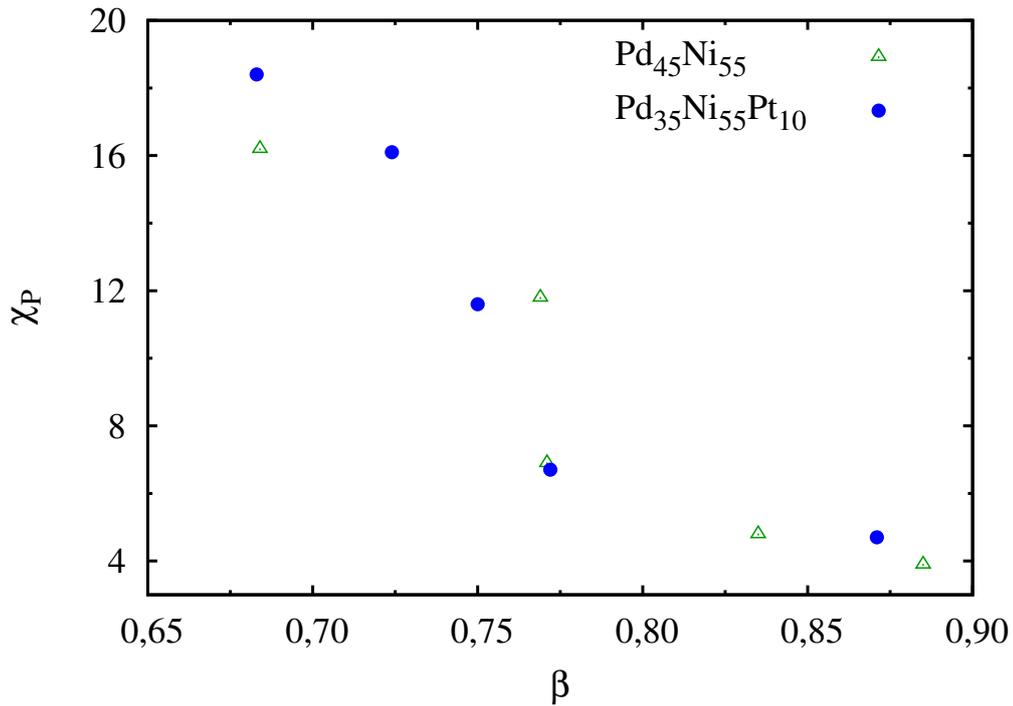


Figura 13: Relação entre a altura do pico da susceptibilidade dinâmica χ_P e o fator de não exponencialidade β para as duas ligas metálicas.

1,39 e 1,36, respectivamente. Em princípio, tal similaridade na dispersibilidade entre as ligas não traz benefícios à capacidade de formação vítrea na liga ternária em comparação com a liga binária. No entanto, uma análise da distribuição radial de pares $g(r)$ (Figura 14) mostra que a platina possui características químicas distintas do paládio no sistema ternário. Para o par de espécies Pt-Pt, $g(r)$ revela uma diminuição no comprimento de ligação de segundos vizinhos em relação ao par Pd-Pd, enquanto que a ligação de primeiros vizinhos permanece inalterada para os dois pares. Tal diferença sugere uma alteração na estrutura de médio alcance entre as duas ligas. De fato, o fator de estrutura estático $S(k)$ (Figura 15) mostra que os pares de espécies Ni-Ni se estruturam de maneira distinta nas duas ligas. Há uma clara mudança na posição do pico anterior ao primeiro pico principal, evidenciando a alteração na estrutura de médio alcance do sistema. Essa diferença pode estar relacionada com o comportamento dinâmico distinto observado entre as duas ligas.

2.4.3 Ordem local e dinâmica vítrea

O resfriamento de um líquido metálico até a sua transição vítrea é geralmente acompanhado por mudanças na estrutura local de seus componentes. Esse também é o caso dos dois modelos de líquidos metálicos estudados neste capítulo. A Figura 16 mostra a

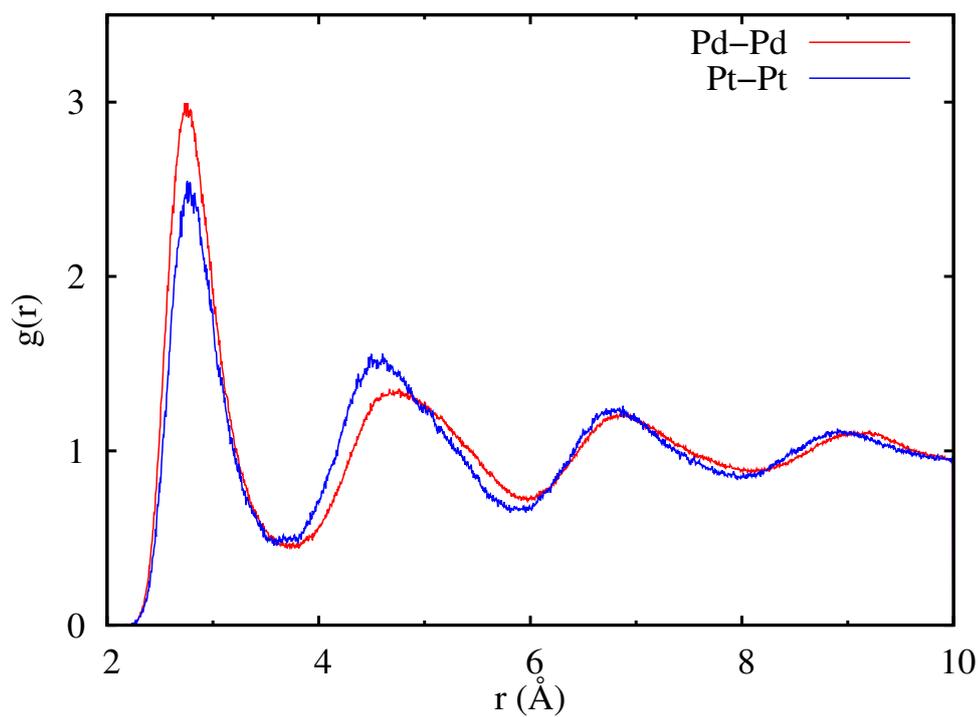


Figura 14: Distribuição radial de pares $g(r)$ das espécies Pd e Pt na liga ternária a $T = 900$ K.

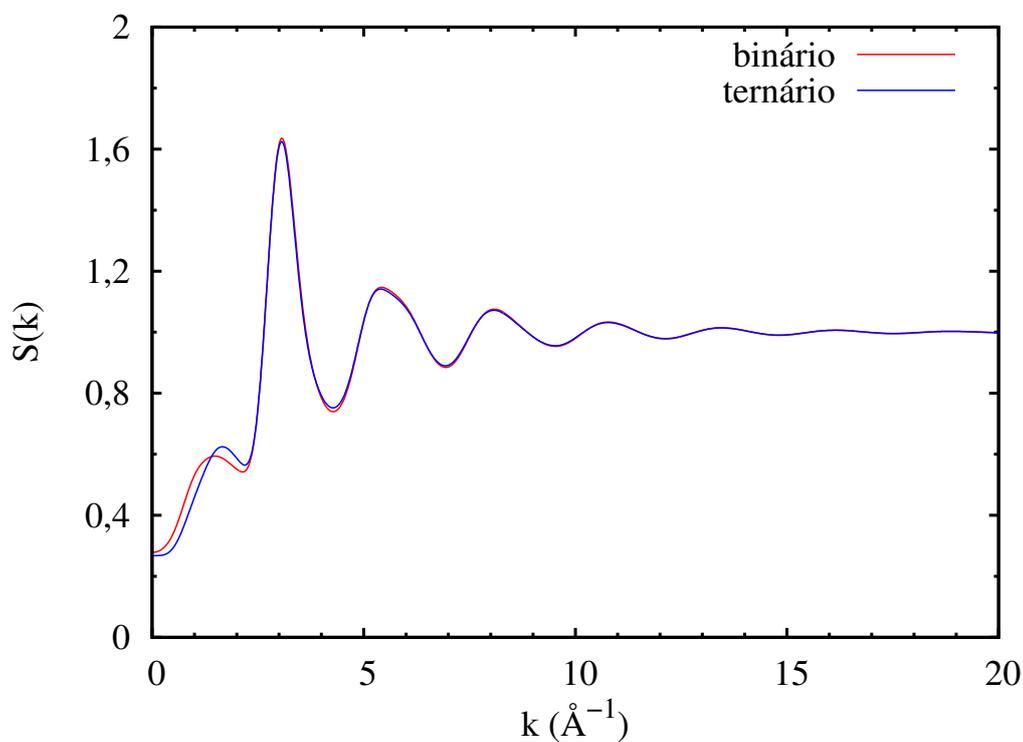


Figura 15: Fator de estrutura $S(k)$ do par Ni-Ni nas ligas binária e ternária na fase líquida a $T = 900$ K.

evolução do número de coordenação dos íons Ni e do percentual médio de íons Ni que possuem estrutura local icosaédrica em torno dos mesmos durante o resfriamento a uma taxa constante de 0,02 K/ps. A estrutura icosaédrica é determinada de acordo com a análise de vizinhos em comum, elaborada originalmente por Honeycutt e Andersen⁶² sob a sigla CNA (sigla em inglês para *Common-Neighbor Analysis*) e mais tarde aperfeiçoada por Faken *et al.*⁶³ para identificar explicitamente o tipo de simetria localmente observada. O gráfico da Figura 16 mostra claramente a crescente presença da simetria icosaédrica em torno dos íons Ni no líquido super-resfriado⁶¹. Não foi observada a formação significativa de icosaedros ou de qualquer outro tipo de simetria em torno das espécies Pd e Pt para nenhuma das ligas, independentemente do grau de super-resfriamento aplicado.

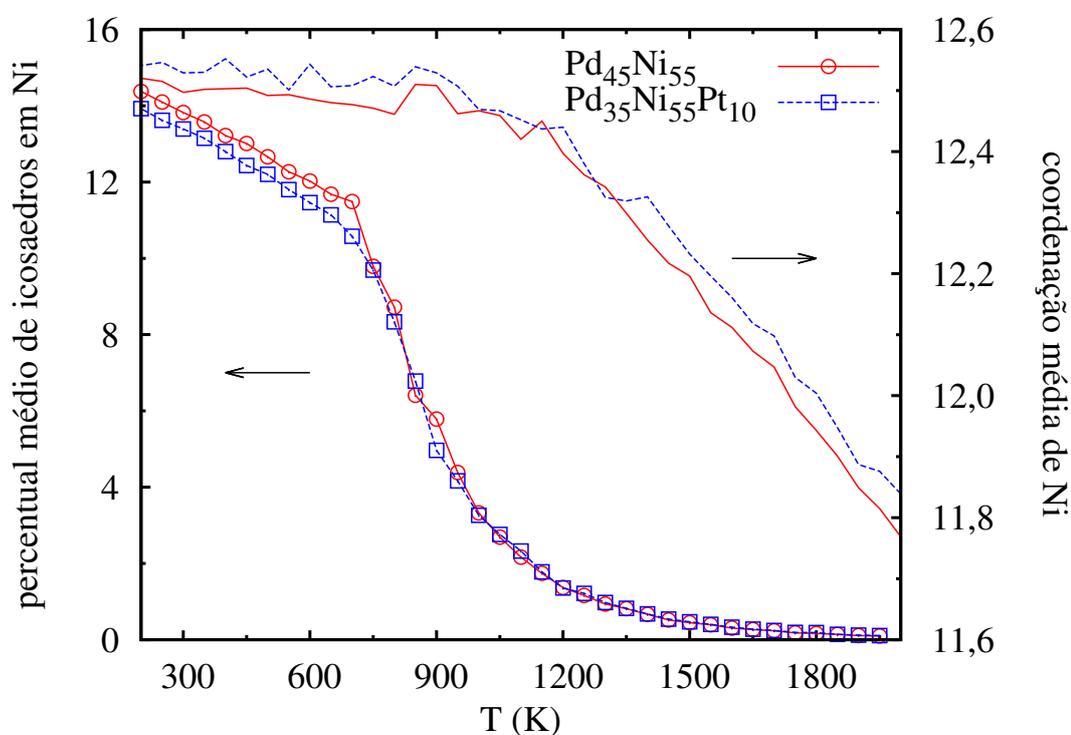


Figura 16: Percentual de icosaedros em torno dos íons Ni e sua coordenação média durante resfriamento do estado líquido a uma taxa de 0,02 K/ps.

Uma das observações mais notórias a respeito da formação vítrea dos sistemas metálicos é a relação entre a estrutura local ou de curto alcance e a dinâmica do sistema, fornecendo novo ímpeto para a questão das origens da transição vítrea de um modo mais amplo. Estudos apontam que a ordem local de simetria icosaédrica está ligada ao impedimento ou retardo da cristalização em ligas metálicas⁶⁴⁻⁶⁶, fazendo com que a transição vítrea nesses sistemas seja possível utilizando taxas críticas de resfriamento compatíveis com a tecnologia presente. A relação entre mobilidade e estrutura local está presente também nos dois modelos de líquidos metálicos deste estudo, conforme mostrado na Figura

17. Devido ao fato da identificação da ordem local ser sensível à temperatura, foi necessário definir uma média de observações dentro de um período fixo de tempo. O período de observação total foi de $3\tau_\alpha$ e a cada intervalo de 20 fs as configurações das duas ligas foram analisadas. A “frequência de observação de simetria icosaédrica” de cada partícula foi calculada como a razão do número de intervalos identificados como icosaedros pelo número total de intervalos. Pode-se observar pela Figura 17 que o deslocamento quadrático médio das partículas de níquel diminui à medida em que as mesmas possuem a tendência em organizar-se na simetria icosaédrica.

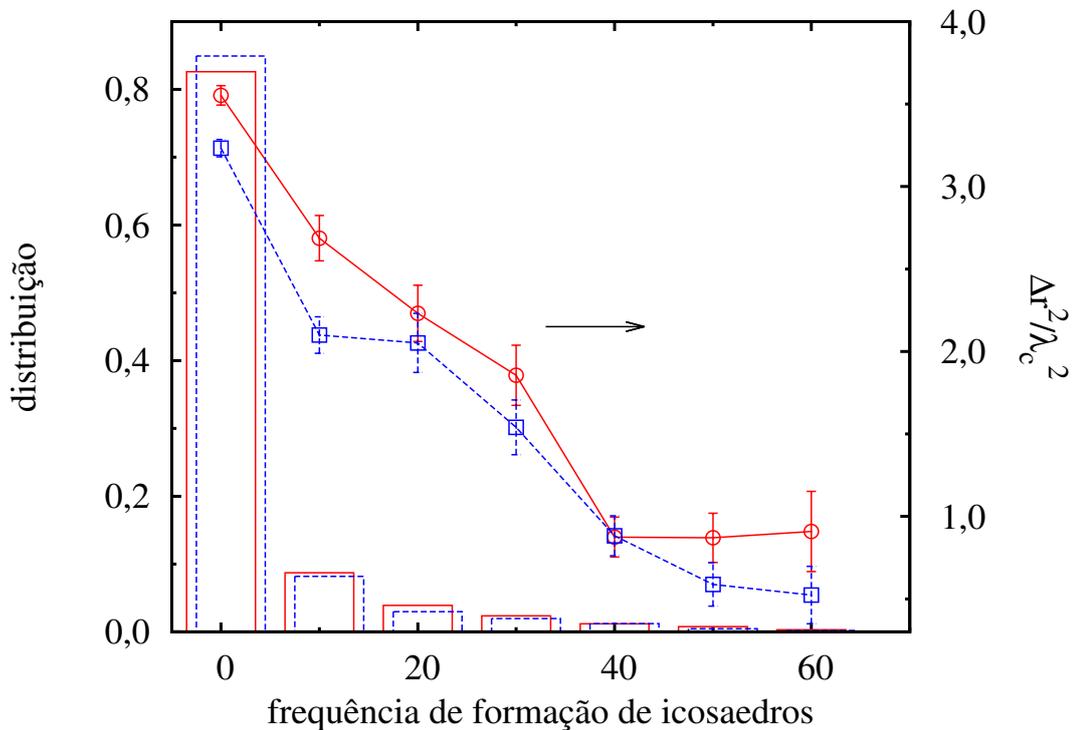


Figura 17: Correlação entre formação local de icosaedros e mobilidade nas ligas binária (em vermelho) e ternária (em azul) a $T = 900$ K. As barras representam a distribuição de íons Ni que formam icosaedros (vide texto para detalhes). As curvas representam o deslocamento quadrático médio dividido por λ_c^2 durante um período de $3\tau_\alpha$.

2.5 Discussão e conclusões

Entre os diversos problemas fundamentais em aberto acerca da transição vítrea, foi proposta neste capítulo a investigação dos fatores que influenciam a capacidade de formação vítrea em um dado material. A partir de um modelo de formador de vidro metálico composto por duas espécies, foi investigado o efeito da adição de uma terceira espécie utilizando propriedades estruturais e dinâmicas e funções de correlação temporal. É interessante notar que as duas ligas possuem praticamente a mesma dispersibilidade, o que

permite analisar a capacidade de formação vítrea a partir de mudanças na estrutura de médio alcance.

Em relação à difusividade nas duas ligas, foi observado um efeito significativo como consequência direta da inclusão de íons de platina na liga binária. As difusividades dos íons de níquel e paládio diminuíram entre 10 e 40% na liga ternária em relação à binária, sendo o efeito mais acentuado para temperaturas abaixo de 1000 K. Também foi observado um aumento no tempo de relaxação estrutural do sistema ternário como um todo. Para altas temperaturas, nas quais a relação de Stokes-Einstein é válida (Figura 10), a difusão foi alterada de maneira mais acentuada do que a relaxação estrutural. A adição de um elemento modificador causa efeitos diversos na mobilidade da liga original. Griesche *et al.* reportaram em um estudo experimental que a substituição de uma fração de níquel por cobre a uma liga Pd-Ni-P não ocasiona mudança na difusividade do níquel⁵⁸. Em um estudo de simulação conduzido por Fujita *et al.*⁴¹, é reportada um pequeno aumento na mobilidade do zircônio após a adição de prata à liga Cu₅₀Zr₅₀. Nos dois trabalhos citados, e provavelmente de maneira geral, a mobilidade não possui um papel significativo na capacidade de formação vítrea de sistemas metálicos.

A susceptibilidade χ_4 revelou diferenças explícitas na intensidade das heterogeneidades dinâmicas entre as duas ligas. Em particular, foi encontrada uma correlação entre o fator de não exponencialidade β e a altura do pico χ_P para valores de $\beta < 0,8$. Há portanto uma correspondência entre as funções de correlação temporal F_s e espacial χ_4 . A relação entre χ_P e o grau de coletividade no sistema é bem estabelecida na literatura^{51, 67}. Portanto, esses resultados permitem concluir de forma inequívoca o aumento da cooperatividade no sistema ternário em relação à liga binária.

Um estudo da estrutura local das duas ligas foi feito utilizando a técnica de análise de vizinhos em comum, revelando uma estrutura icosaédrica preferencial em torno dos íons de níquel. A evolução da estrutura de curto alcance apresentou comportamentos similares entre as ligas durante o resfriamento da fase líquida a uma taxa constante devido à dispersibilidade equivalente entre as duas ligas. Além disso, não foram encontradas diferenças significativas na relação entre estrutura local e mobilidade (Figura 17) entre as ligas estudadas. Por outro lado, a partir da análise do fator de estrutura parcial para o par Ni-Ni, foi possível comprovar uma mudança na ordem estrutural de médio alcance. Uma possível explicação é que as estruturas icosaédricas observadas estejam se organizando de maneira distinta devido à presença dos íons de platina, que são mais massivos e que interagem de maneira diferente dos íons de paládio. Essa organização leva naturalmente

à uma mudança estrutural a respeito dos segundos e terceiros vizinhos, ou seja, uma mudança na estrutura de médio alcance.

Em suma, a adição de platina na liga binária Pd-Ni favoreceu o aumento da capacidade de formação vítrea na liga resultante. A partir da análise das propriedades dinâmicas e estruturais via dinâmica molecular, foi possível identificar a estrutura de médio alcance dos íons de níquel como sendo a principal causa do aumento na coletividade do sistema. Tendo em vista a inexistência de trabalhos publicados sobre a liga Pd-Ni-Pt sugerida neste estudo, os resultados de dinâmica molecular apresentados possuem um caráter preditivo. Sugerimos que as conclusões reportadas devem ser testadas em trabalhos futuros, sejam em experimentos visando a síntese de vidros metálicos com composições similares, ou em simulações computacionais utilizando potenciais interatômicos alternativos.

3 Mecanismos de fluxo viscoso em dissilicato de lítio

*“A realidade é meramente uma ilusão,
embora seja uma ilusão muito persistente.”*

Albert Einstein

Neste capítulo é analisada a dinâmica de um modelo de dissilicato de lítio na fase líquida comparando com dados experimentais disponíveis para o material.

3.1 Introdução

Os vidros estão entre os materiais de maior interesse tecnológico atualmente devido à sua versatilidade, aplicabilidade e seu relativo baixo custo. O processo de síntese dos vidros requer um completo entendimento por parte dos cientistas de modo que seu potencial econômico seja explorado ao máximo. De fato, processos que ocorrem durante a síntese dos vidros, como nucleação, crescimento e condutividade elétrica, são governados principalmente pela difusividade dos materiais constituintes⁶⁸⁻⁷⁰. Portanto, informações sobre a mobilidade atômica nos líquidos formadores de vidros são de extrema importância. No caso das vitrocerâmicas, por exemplo, nucleação e crescimento devem ser controlados cuidadosamente a fim de obter-se o material com as características físicas desejadas⁷¹.

Apesar de sua importância, difusividades, em especial a autodifusão, na qual há a ausência de campo externo aplicado, nem sempre são facilmente acessíveis em experimentos. Um método comumente empregado envolve a utilização de *tracers*, que são geralmente isótopos adicionados à amostra que podem ser monitorados ao longo do tempo. Contudo, os isótopos que porventura possam ser utilizados como *tracers* possuem alto custo financeiro, como é o caso dos isótopos estáveis menos abundantes de silício. Uma alternativa mais econômica é o emprego de um coeficiente de difusão efetivo obtido através da relação de Stokes-Einstein (Seção 1.1.3). Uma vez que medidas de viscosidade em laboratório são amplamente acessíveis e dados experimentais para diversos materiais são numerosos, essa alternativa torna-se portanto bastante vantajosa.

A validade da relação de Stokes-Einstein para o caso de líquidos super-resfriados tem sido fruto de intensa discussão nos últimos anos, conforme discutido anteriormente na Seção 1.1.3. É surpreendente que uma relação de origem macroscópica seja ainda válida em escala microscópica. No caso dos vidros do tipo “rede”, é sabido que a validade da relação está associada principalmente à fragilidade cinética do líquido. Diversos experimentos reportam que a relação de Stokes-Einstein é válida em toda faixa de temperatura do líquido super-resfriado para materiais de baixa fragilidade vítrea, como é o caso da sílica⁷². Por outro lado, em formadores frágeis de vidro, cuja viscosidade possui um comportamento super-Arrheniano, foram reportados desvios na relação de Stokes-Einstein em temperaturas próximas à temperatura de transição vítrea T_g ^{73, 74}. Em particular, Nascimento *et al.*¹² analisaram uma vasta coleção de processos cinéticos em dissilicato de lítio na fase líquida super-resfriada. O resultado desse trabalho mostrou que difusividade calculada pela relação de Stokes-Einstein controla os processos cinéticos de nucleação e crescimento em temperaturas acima de $1,1T_g$. Estudos experimentais reportam a quebra dessa relação

em temperaturas 25% acima de T_g para alguns formadores de vidros moleculares, como o ortoterfenil e o fenil salicilato⁷⁵. Apesar da violação da relação de Stokes-Einstein em temperaturas próximas à transição vítrea, a relação é reconhecidamente útil nas ciências aplicadas pelo fato de fornecer propriedades dinâmicas efetivas de maneira confiável em uma faixa de temperatura relativamente extensa. Muitos avanços tecnológicos, sobretudo em relação a cinética de cristalização de líquidos super-resfriados^{76, 77}, tem sido alcançados com a utilização de difusividades efetivas.

Neste capítulo, é apresentado um estudo via dinâmica molecular do dissilicato de lítio em sua fase líquida. O objetivo principal é relacionar as grandezas dinâmicas obtidas a partir da simulação numérica do modelo adotado com os resultados experimentais existentes na literatura. Além disso, o trabalho descreve os mecanismos dinâmicos presentes na fase líquida durante a dinâmica vítrea, em particular revelando a presença de heterogeneidades dinâmicas no sistema.

3.2 Modelagem e procedimentos

O dissilicato de lítio possui a fórmula química $Li_2O \cdot 2(SiO_2)$. Nos estados líquido e vítreo, ele possui uma estrutura de rede (Seção 1.1.2) cuja unidade formadora possui forma tetraédrica composta por um íon de silício no centro e íons de oxigênio nos vértices. Essas estruturas básicas são ligadas via compartilhamento de vértices. Os íons de oxigênio compartilhados por duas ou mais unidades tetraédricas são chamados de oxigênios ligantes. Há em média no dissilicato de lítio uma proporção de três oxigênios ligantes para cada oxigênio não ligante. Essa proporção deve-se à presença de quantidades iguais de íons de lítio e silício, fazendo com que seja criado um oxigênio não ligante para cada íon de lítio³⁰.

O dissilicato de lítio é normalmente modelado levando-se em conta majoritariamente as interações iônicas entre seus constituintes. O potencial de interação de Buckingham mostrou-se plenamente adequado para reproduzir as propriedades físicas de silicatos em diversas composições e fases da matéria. Por exemplo, Banhatti *et al.* simularam propriedades de transporte da fase líquida a altas temperaturas em função da composição química³¹. Outras simulações^{78, 79} analisaram a estrutura dos silicatos nas fases líquida e vítrea obtendo excelente concordância com dados experimentais. Assim, o potencial de Buckingham foi escolhido neste trabalho para modelar o dissilicato de lítio. Especificamente no caso dos silicatos alcalinos, o potencial considera apenas interações entre

pares de partículas, ignorando, por exemplo, campos de força dependentes do ângulo entre ligações. O potencial de Buckingham entre um par de partículas de espécies i e j é representado pela expressão

$$U_{ij}(r) = \frac{q_i q_j e^2}{r} - \frac{C_{ij}}{r^6} + A_{ij} \exp(-B_{ij}r) \quad (3.1)$$

em que r é a distância entre um par de partículas, q é a carga da partícula em unidades de carga eletrônica e . Os coeficientes A , B e C são parâmetros ajustáveis do potencial. Os parâmetros do potencial utilizados neste trabalho foram desenvolvidos por Habasaki *et al.*⁸⁰ e estão listados na Tabela 1. É importante ressaltar que apesar de U_{Li-O} e U_{Si-O} tendem para $-\infty$ em $r \rightarrow 0$, as condições de temperatura e densidade presentes no estudo fazem com que não haja qualquer tipo de colapso entre as espécies do modelo.

Tabela 1: Parâmetros do potencial utilizado como modelo do dissilicato de lítio

	Li-Li	Li-Si	Li-O	Si-Si	Si-O	O-O
A_{ij} (eV)	6720	239343	2391	$8,734 \times 10^8$	10734	1759
B_{ij} (\AA^{-1})	6,8297	9,4286	4,0182	15,2207	4,7959	2,8464
C_{ij} (eV \AA^6)	5,13	10,93	33,21	23,33	70,82	215

	Li	Si	O
q_i (e)	+0,87	+2,4	-1,308

Como no caso dos sistemas vítreos metálicos (Capítulo 2), o pacote computacional LAMMPS⁵³ é utilizado nas simulações do dissilicato de lítio. Também são adotadas as condições periódicas de contorno com convenção de mínima imagem⁴². Para o correto tratamento das interações de Coulomb de longo alcance, o método PPPM⁵² (sigla em inglês para “*Particle-Particle Particle-Mesh*”) é empregado com precisão numérica de 10^{-4} e raio de corte da parte espacial igual a 10\AA . As equações de movimento são discretizadas utilizando um passo de tempo de 1 fs. Para o controle da temperatura das simulações do dissilicato de lítio, foi adotado o algoritmo de Berendsen⁸¹ com coeficiente de acoplamento igual a 0,5 ps. A escolha desse termostato foi baseada no excelente desempenho computacional observado nas simulações envolvendo o método PPPM. Outros termostatos, como o de Langevin e o de Nosé-Hoover (usado no Capítulo 2), muitas vezes conduziam a erros numéricos que impossibilitavam simulações muito longas, isto é, acima de milhões de passos de tempo.

O sistema simulado é composto por 3888 partículas, que em condições usuais é grande o suficiente para que seja possível obter propriedades dinâmicas e estruturais livres de efeitos de tamanho. As configurações iniciais na fase líquida são criadas de acordo com o seguinte procedimento:

- Uma estrutura cristalina de partida é criada a temperatura ambiente;
- Aplica-se um aquecimento à taxa de 30 K/ps até 3200 K em condição de volume constante, de modo a obter-se a fase líquida;
- Aplica-se um resfriamento à taxa de 1 K/ps até 200 K em condição de pressão constante igual a zero;
- Durante o resfriamento, são gravados as configurações iniciais a cada 100 K para uso posterior.

A partir das configurações iniciais, as simulações são realizadas no *ensemble* canônico, isto é, com número de partículas, volume e temperatura constantes. Para cada temperatura simulada, são utilizadas amostras estatisticamente independentes para a correta obtenção das funções de correlação e melhoria das estimativas de erro. As amostras são construídas atribuindo distribuições de velocidades iniciais distintas às configurações iniciais obtidas no processo de resfriamento mencionado. Para os cálculos de difusão e relaxação, são simuladas as temperaturas 2400, 2200, 2000, 1800, 1600, 1400 e 1300 K, além das temperaturas 1200 e 1100 K para as difusividades dos íons Li. A duração necessária para uma simulação na fase produtiva (isto é, destinada ao cálculo de propriedades do sistema) varia de 500 mil passos de tempo para altas temperaturas até 50 milhões de passos para $T = 1300$ K.

3.3 Resultados

3.3.1 Transição vítrea em simulação

O comportamento do valor médio das propriedades do sistema (energia, volume, etc.) durante a transição vítrea é descrito convenientemente através da simulação de dinâmica molecular. No gráfico da Figura 18 é mostrada a evolução do volume do sistema em função da temperatura para duas taxas de resfriamento distintas. Neste gráfico pode-se observar claramente a transição vítrea a partir da mudança da expansão térmica durante

o resfriamento da fase líquida. A temperatura fictiva T_f é obtida geometricamente como sendo a temperatura na qual há o encontro das extrapolações lineares das expansões térmicas das fases líquida e sólida. Essa temperatura fornece uma boa estimativa para T_g em simulações computacionais. Assim como no caso de T_g , T_f também varia de acordo com o protocolo de resfriamento, sendo igual a 1100 e 940 K para as taxas de resfriamento iguais a 1,0 e 0,1 K/ps, respectivamente. A distribuição radial de pares total é mostrada na Figura 19 para as configurações em 1400 K (estado líquido) e 300 K (estado vítreo) obtidas durante o resfriamento a 0,1 K/ps, revelando a ausência de ordem de longo alcance para as duas fases observadas.

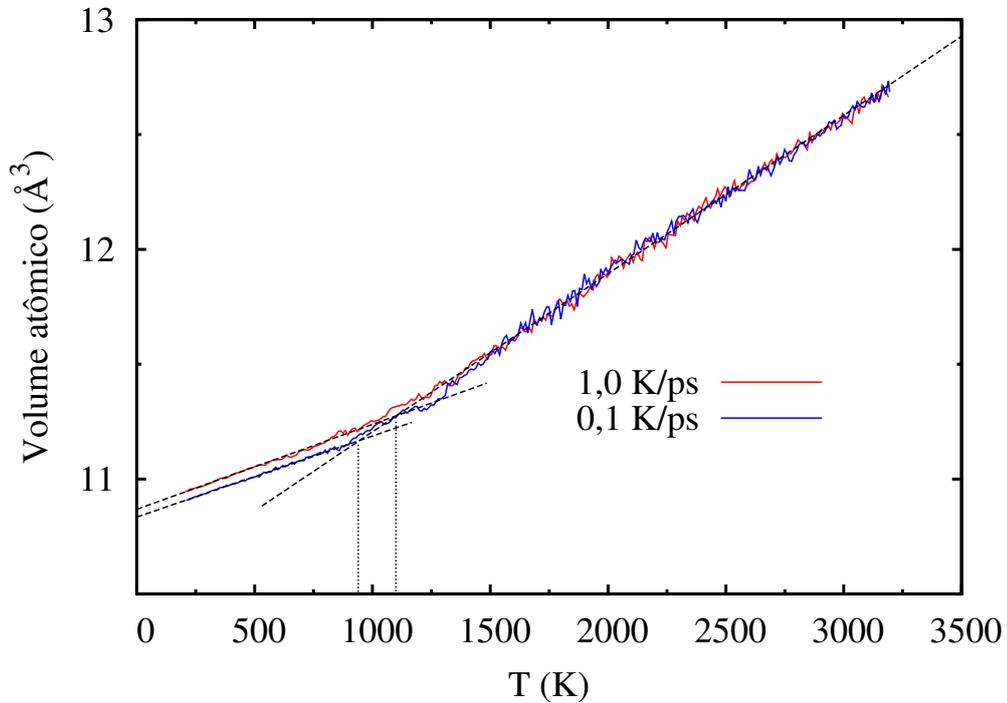


Figura 18: Volume do sistema em função da temperatura. As linhas verticais pontilhadas da direita e da esquerda representam temperaturas fictivas para as taxas de resfriamento 1,0 e 0,1 K/ps, respectivamente.

Na figura 20, o fator de estrutura $S(k)$ da fase vítrea a 300 K obtido através da simulação é comparado com o fator de estrutura obtido experimentalmente⁸² através da técnica de espalhamento de nêutrons. Os detalhes do cálculo de $S(k)$ via dinâmica molecular estão descritos na Referência 79. Analisando a figura 20, uma excelente concordância entre modelo e experimento é observada. Isso significa que o potencial adotado é capaz de reproduzir os detalhes estruturais do material real de forma confiável.

A temperatura de coexistência das fases ortorrômbica e líquida, obtida numericamente através do método descrito na Referência 83, é igual a 1450 ± 30 K, em bom acordo com o

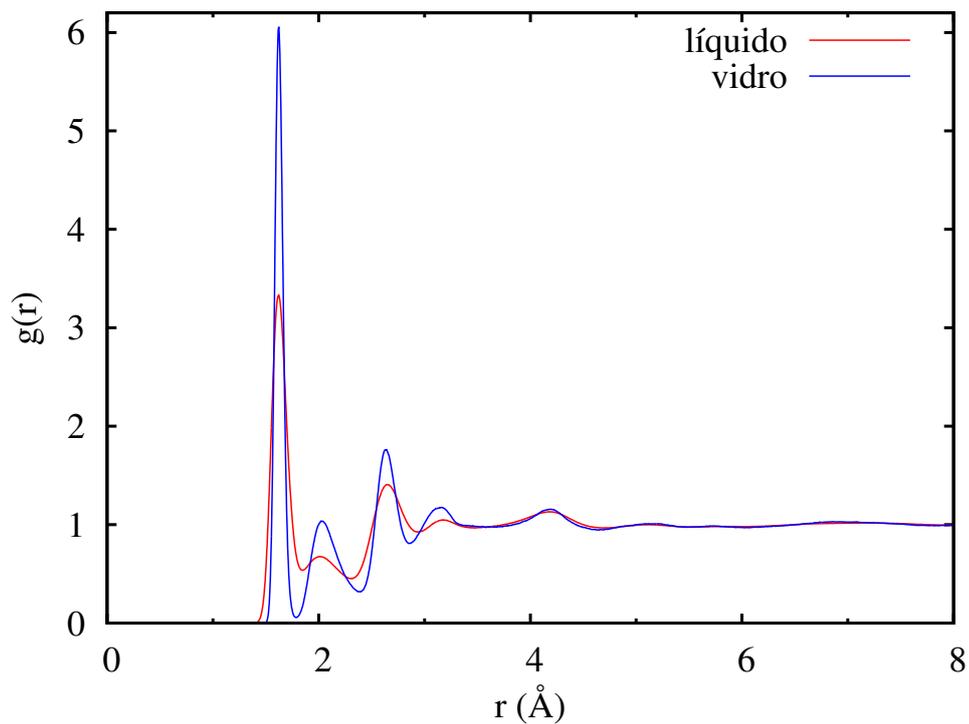


Figura 19: Distribuição radial de pares total $g(r)$ para dissilicato de lítio em $T = 1400$ K (líquido) e 300 K (vidro).

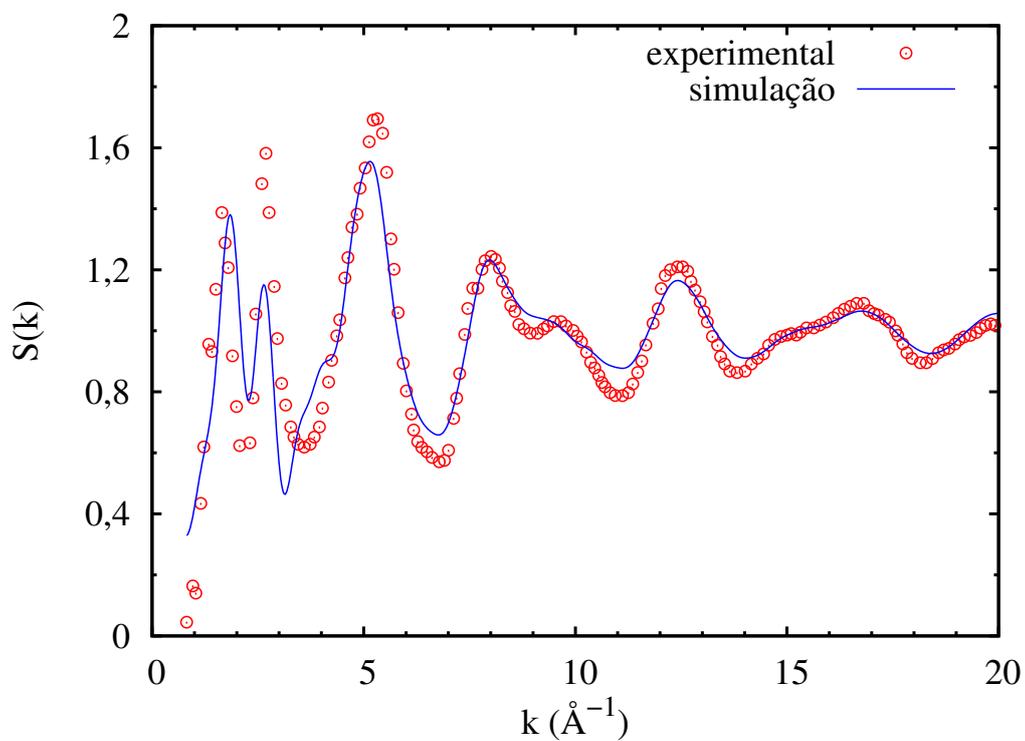


Figura 20: Fator de estrutura total do dissilicato de lítio na fase vítrea a 300 K obtida por simulação (linhas) e experimentalmente (círculos) através de técnica de espalhamento de nêutrons.

valor experimental de 1360 K. Esta propriedade é importante para relacionar a emergência da dinâmica vítrea e o grau de super-resfriamento aplicado no modelo computacional.

3.3.2 Difusão e relaxação estrutural

A Figura 21 mostra os resultados de simulação para os coeficientes de autodifusão D (Equação 2.10) para as três espécies atômicas do dissilicato de lítio em função da temperatura. No mesmo gráfico são mostrados os dados experimentais disponíveis na literatura. As difusividades para Si foram obtidas experimentalmente através de medidas eletroquímicas de interdifusividade entre cátions⁸⁴. Os dados de difusividade de Li foram obtidos a partir de experimentos de condutividade elétrica e através do uso da equação de Nernst-Einstein⁸⁵. Os resultados numéricos obtidos via simulação computacional possuem uma excelente concordância com os resultados experimentais, sobretudo em relação aos valores absolutos de difusividades de Li. As difusões de Si concordam satisfatoriamente em termos absolutos. Porém, sua dependência com a temperatura é reproduzida de maneira ótima, indicando que as energias envolvidas no processo de quebra de ligações durante o fluxo viscoso são previstas pelo modelo. Os íons formadores da rede vítrea, silício e oxigênio, possuem sua mobilidade associada ao fluxo viscoso. Por outro lado, os íons de lítio “permeiam” a rede, fazendo com que sua difusividade seja até três ordens de grandeza maior que os íons da rede em uma dada temperatura.

O tempo de relaxação estrutural τ_α (Equação 2.8) obtido via simulação para os íons Si pode ser comparado aos dados experimentais de viscosidade η_{exp} de acordo com o modelo de Maxwell para altas temperaturas, definindo o módulo de cisalhamento instantâneo dependente linearmente com a temperatura⁸⁶ $G_\infty = G_\infty(2400)T/2400$ com $G_\infty(2400) = 33$ GPa. Na Figura 22 são mostrados a curva de ajuste dos resultados experimentais⁸⁷, representada por uma função do tipo Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) $\log \eta = A + B/(T - T_0)$, e o cálculo da viscosidade efetiva $\eta_\alpha = G_\infty \tau_\alpha$ obtida via simulação. O *inset* da mesma figura mostra o fator de não exponencialidade β (Equação 2.9) em função da temperatura. No caso de $\beta = 1$, reproduz-se o comportamento de um líquido acima da temperatura de fusão, em que o decaimento de sua função de espalhamento é exponencial. É importante destacar, contudo, que mesmo para temperaturas acima da temperatura de fusão ($T > 1400$ K) pode-se observar os efeitos da dinâmica vítrea, como é o caso da relaxação não exponencial.

Ainda na Figura 22 é possível observar um significativo e crescente desacoplamento entre τ_α e a viscosidade experimental com o decréscimo da temperatura. Rigorosamente,

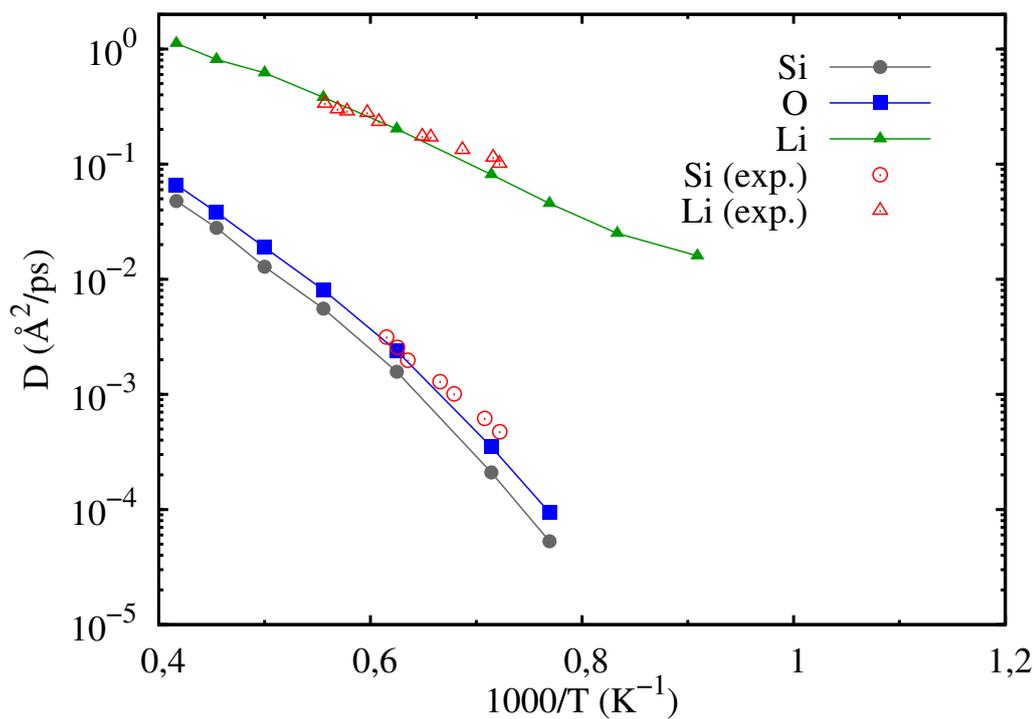


Figura 21: Coeficientes de autodifusão para os íons do dissilicato de lítio em função da temperatura recíproca.

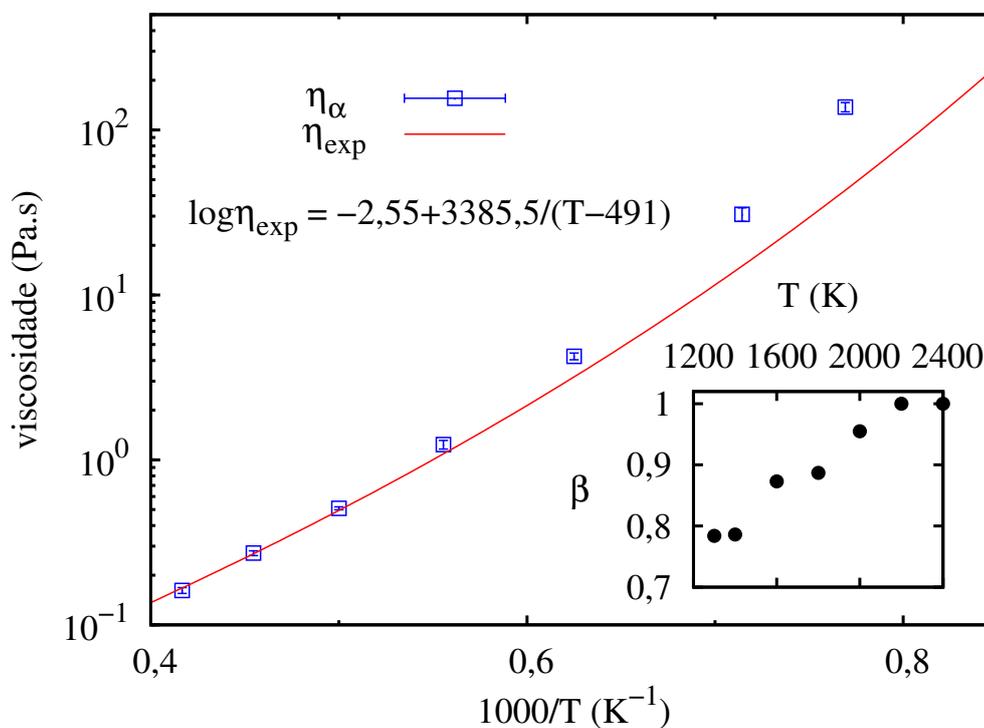


Figura 22: Viscosidades experimental e efetiva do dissilicato de lítio em função da temperatura recíproca. (*inset*) Fator de não exponencialidade β .

a comparação entre a relaxação estrutural obtida via simulação deve ser feita com a viscosidade também obtida numericamente. No entanto para este sistema não foi possível a obtenção de valores confiáveis de viscosidade com os métodos numéricos disponíveis. Pode-se concluir pelo gráfico que η_α é ao menos uma boa aproximação para a viscosidade do modelo mas não pode ser utilizado em substituição à viscosidade.

A obtenção da viscosidade via dinâmica molecular constitui um desafio maior do ponto de vista numérico e de custo computacional em comparação com o cálculo da difusão translacional. Curiosamente, situação inversa ocorre em experimentos, em que a viscosidade é facilmente acessível nos silicatos. A Figura 23 mostra a dependência do coeficiente de difusão dos íons Si D_{Si} , representando os formadores da rede vítrea, com a temperatura em conjunto com as difusividades efetivas D_η e D_α , calculadas através da relação de Eyring $D = k_B T / \lambda \eta$, uma forma semelhante porém simplificada da relação de Stokes-Einstein. D_η e D_α são calculadas utilizando as viscosidades η_{exp} e η_α , respectivamente. A constante $\lambda = 4,2 \text{ \AA}$ é calculada ajustando D_{Si} com a difusividade D_η .

A relação de Eyring (ou, equivalentemente, a relação de Stokes-Einstein) é válida quando obtém-se a concordância entre as difusividades translacional e efetiva, essa última calculada a partir da viscosidade. Em relação à viscosidade η_{exp} , observa-se na Figura 23 que a relação de Eyring é válida para $T > 1400 \text{ K}$. Por outro lado, utilizando a viscosidade η_α obtida a partir do tempo de relaxação τ_α , notamos o desacoplamento entre D_{Si} e D_α em $T \approx 1800 \text{ K}$.

O papel importante da difusividade do silício em descrever o fluxo viscoso é um fato inquestionável. A esta altura, também é pertinente analisar o papel do oxigênio na própria mobilidade do silício, como sugere a Figura 21, por exemplo. Na Figura 24 são mostradas as razões entre as difusividades e tempos de relaxação entre as espécies Si e O em função da temperatura. O comportamento das razões apresentadas permite analisar a interdependência na dinâmica das espécies envolvidas. Com o decréscimo da temperatura, há concomitantemente a diminuição da razão D_{Si}/D_O e o aumento de $\tau_\alpha^O/\tau_\alpha^{Si}$ em proporções equivalentes. Em relação à difusão, é possível inferir a existência de uma distinção dinâmica entre os íons O, mais especificamente entre oxigênios ligantes e não ligantes. No caso do dissilicato de lítio, existem três oxigênios ligantes para cada oxigênio não ligante. Como a difusão é majoritariamente dominada pelas partículas mais móveis, a difusão aumentada da espécie O é ocasionada pelos oxigênios não ligantes, justamente por esses possuírem ligações químicas menos energéticas que os oxigênios ligantes. O processo inverso ocorre com a razão $\tau_\alpha^O/\tau_\alpha^{Si}$. O tempo de relaxação é dominado pelos íons com

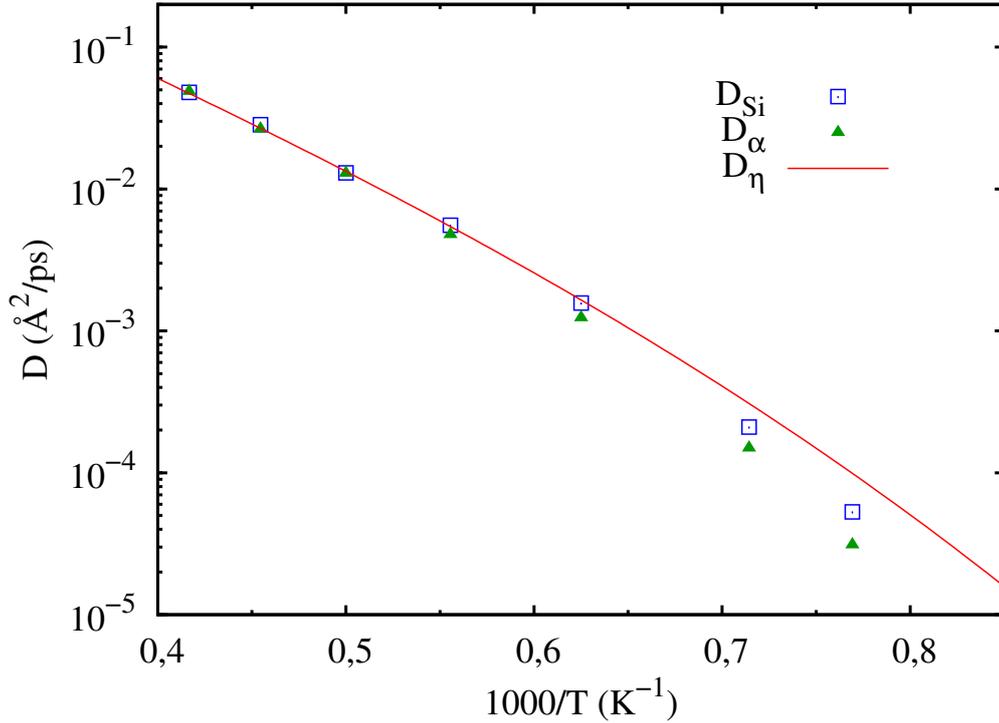


Figura 23: Difusividade dos íons Si D_{Si} em comparação com os valores efetivos D_{α} e D_{η} obtidos a partir da relação de Eyring com $\lambda = 4,2 \text{ \AA}$.

menor mobilidade e, portanto, a relaxação da espécie O é influenciada principalmente pelos oxigênios ligantes.

3.3.3 Dinâmica heterogênea

Uma questão importante acerca dos líquidos super-resfriados está em como descrever os rearranjos moleculares na escala de tempo da relaxação estrutural. O dissilicato de lítio a $T = 1400 \text{ K}$ já possui uma severa diminuição na sua mobilidade, ainda que haja um baixo grau de super-resfriamento. Nesse caso, inspeções visuais usando apenas configurações atômicas são ineficientes para descrever os mecanismos de difusão. Para esse propósito, foi realizado um experimento numérico capaz de determinar a distribuição dos deslocamentos atômicos em um dado intervalo de tempo. O experimento numérico é baseado em uma técnica desenvolvida por Voter^{88, 89} para identificar eventos raros em sistemas atômicos. Primeiramente, uma série de configurações separadas por um intervalo de tempo fixo é gerada a partir de uma simulação na temperatura desejada. Em seguida, as estruturas intrínsecas (vide Seção 1.2) são obtidas através da minimização de energia de cada configuração utilizando o algoritmo padrão de *steepest descent*. Dessa maneira, a distribuição de deslocamentos das partículas Si entre duas estruturas subsequentes é

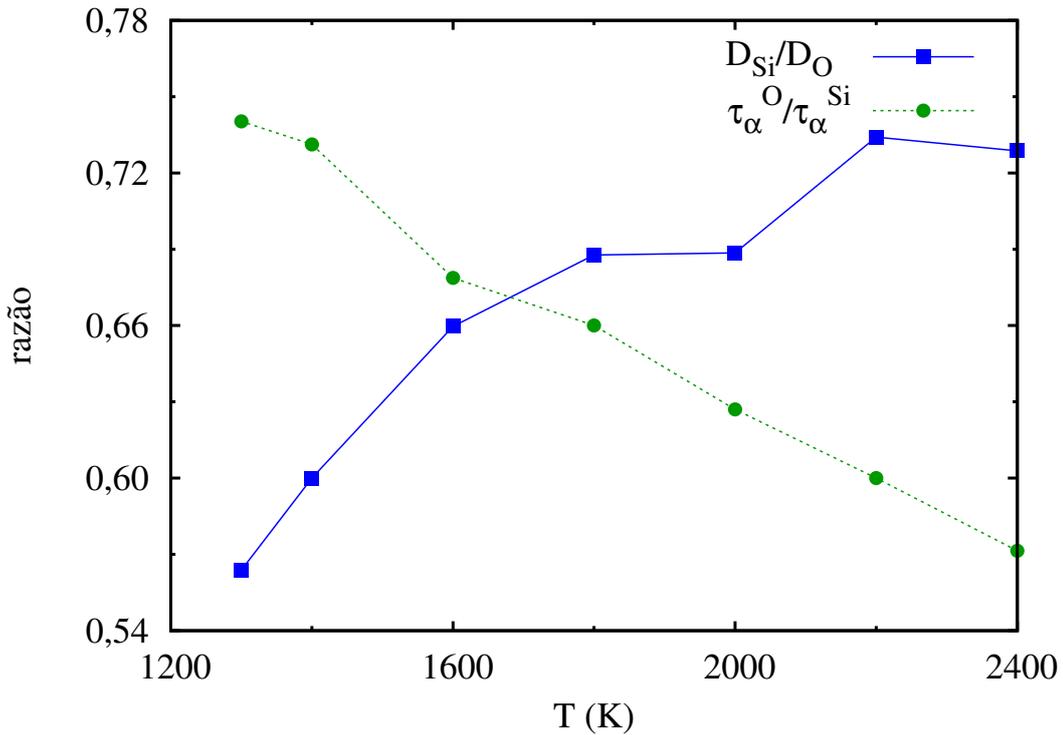


Figura 24: Razões das propriedades dinâmicas entre as espécies Si e O em função da temperatura.

calculada. As distribuições assim obtidas são curvas análogas à função de van Hove⁴³ considerando apenas a parte translacional dos íons Si.

Nas Figuras 25 e 26 são mostradas as distribuições de deslocamentos dos íons Si para as temperaturas 2000 e 1400 K, respectivamente. Os intervalos de tempo empregados são relativos ao tempo de relaxação estrutural para cada temperatura analisada. Comparando as distribuições de mobilidade, nota-se uma distinção qualitativa entre as duas temperaturas analisadas. Para $T = 1400$ K, há a formação de um patamar que persiste mesmo com o aumento no intervalo de tempo empregado. Esse patamar indica a existência de comportamentos dinâmicos distintos na amostra e está ausente no caso de $T = 2000$ K. É possível notar, contudo, uma leve mudança de inclinação para deslocamentos maiores que 1Å e intervalos de tempo curtos. Outra observação importante é o caráter homogêneo da distribuição de deslocamentos em $T = 2000$ K com intervalo adotado igual a 10% do tempo de relaxação.

Ainda sobre a Figura 26, é possível destacar a evolução da distribuição com o período de observação adotado. Nota-se que a distribuição tende para uma forma mais homogênea à medida em que o intervalo de tempo de observação entre as estruturas aumenta, demonstrando um caráter transiente da distribuição de deslocamentos. No entanto, dife-

rentemente do caso em $T = 2000$ K, é necessário um tempo de observação muito maior que o adotado para se confirmar que a homogeneidade dinâmica em $T = 1400$ K é atingida.

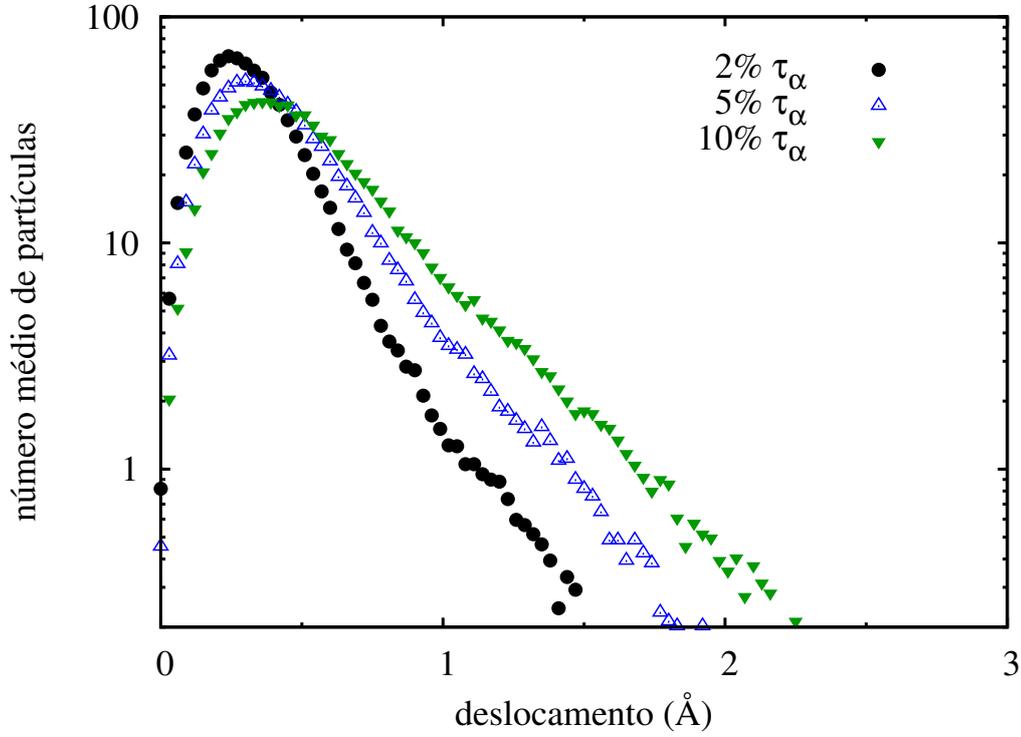


Figura 25: Distribuição dos deslocamentos de íons Si entre estruturas intrínsecas obtidas a $T = 2000$ K em função do intervalo de tempo de observação.

A partir dos resultados da Figura 26, há a comprovação de subconjuntos de partículas que possuem padrões de mobilidades bem distintos, caracterizando o aumento na dispersão da relaxação das entidades formadoras do líquido na fase super-resfriada. Essa observação vem acompanhada do decréscimo do fator de não exponencialidade (Figura 22), conforme discutido na Seção 1.1.3. No entanto, as distribuições de deslocamentos não permitem concluir se as partículas de altas e baixas mobilidades estão espacialmente correlacionadas, de acordo com a descrição das heterogeneidades dinâmicas presentes em líquidos super-resfriados. As Figuras 27 e 28 mostram as configurações atômicas nas temperaturas 2000 e 1400 K, respectivamente, após procedimento de minimização. Apenas 20% das partículas de silício com menor mobilidade após um intervalo de tempo igual a $2\tau_\alpha$ estão visíveis nas figuras. É possível observar que as partículas menos móveis estão notadamente aglomeradas apenas para o caso $T = 1400$ K, confirmando que as heterogeneidades dinâmicas estão espacialmente correlacionadas para este modelo de líquido na condição de super-resfriamento.

O comportamento típico de um formador de vidros do tipo rede pode ser descrito a partir dos resultados das figuras 26 e 28. A maioria das partículas realizam peque-

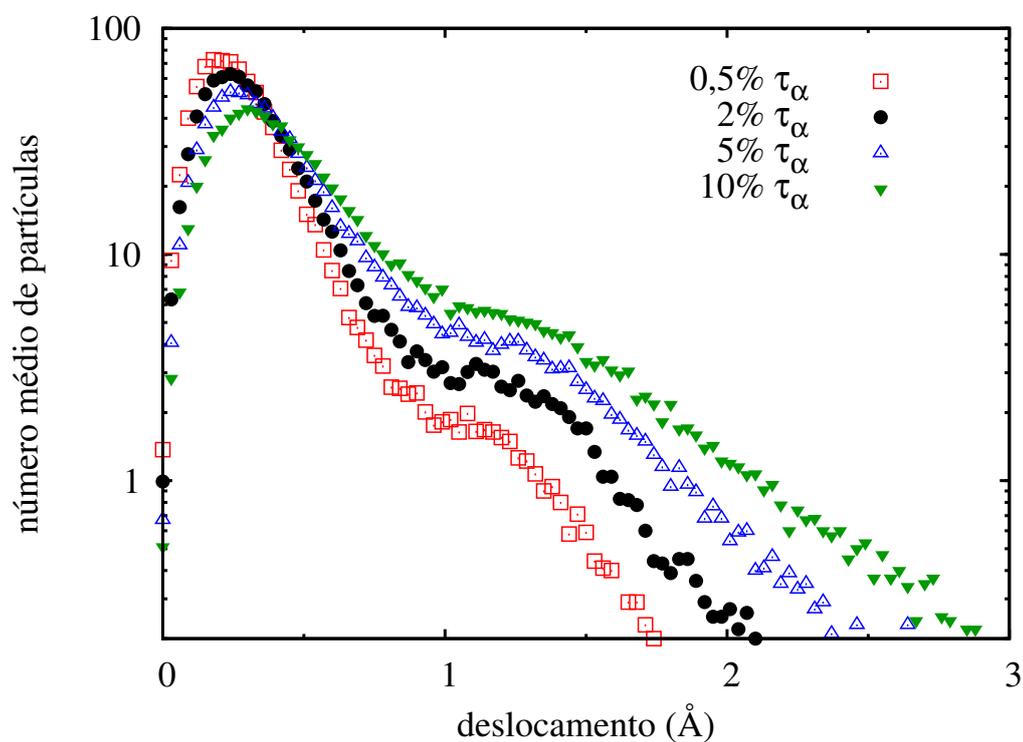


Figura 26: Distribuição dos deslocamentos de íons Si entre estruturas intrínsecas obtidas a $T = 1400$ K em função do intervalo de tempo de observação.

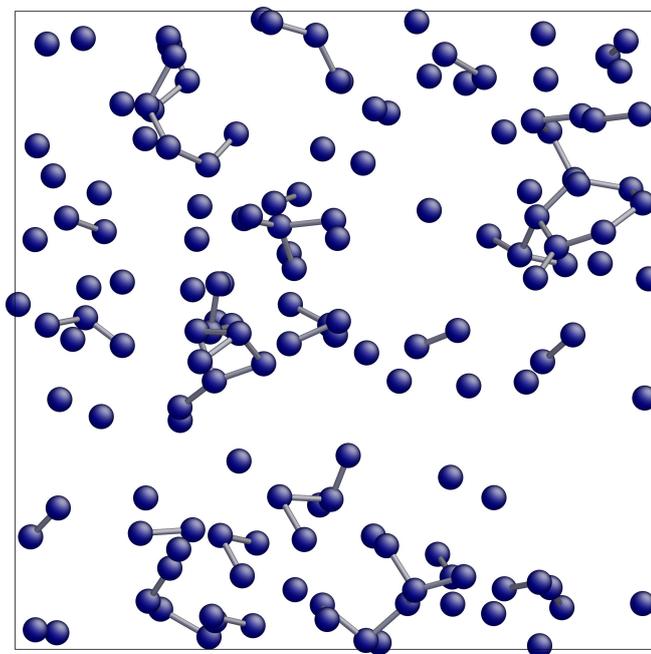


Figura 27: Configuração minimizada dos 20% dos íons Si com menor mobilidade após um intervalo decorrido de $2\tau_\alpha$ de evolução dinâmica a $T = 2000$ K. As ligações indicam os primeiros vizinhos de cada partícula.

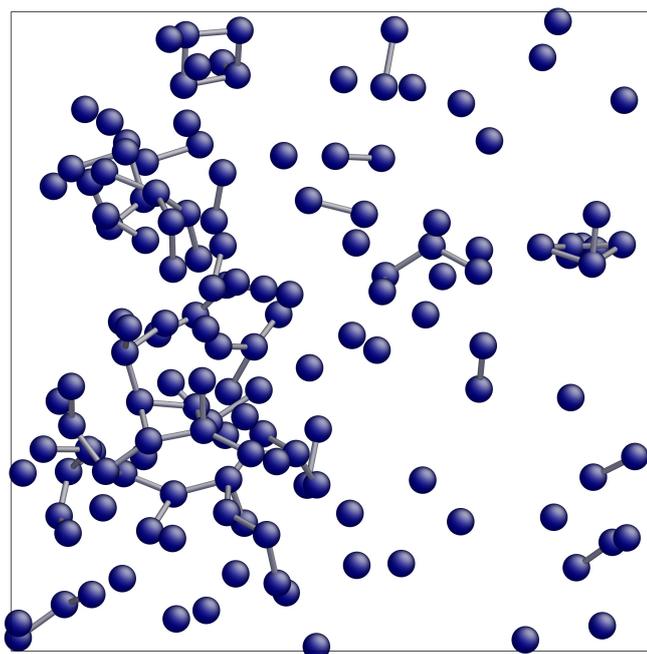


Figura 28: Configuração minimizada dos 20% dos íons Si com menor mobilidade após um intervalo decorrido de $2\tau_\alpha$ de evolução dinâmica a $T = 1400$ K. As ligações indicam os primeiros vizinhos de cada partícula.

nos deslocamentos, correspondendo a uma fração do comprimento da ligação Si-O, por exemplo. Esses pequenos deslocamentos ocorrem de maneira coordenada de modo a criar espaços livres na amostra, permitindo que uma pequena parte das partículas realizem deslocamentos em saltos. Isso significa que poucas partículas percorrem grandes distâncias em comparação com os comprimentos de ligações típicos em tempos curtos comparados com a relaxação estrutural. O comportamento qualitativo das curvas de distribuição de deslocamentos em conjunto com as heterogeneidades dinâmicas espacialmente correlacionadas estão em excelente acordo com a visão de Goldstein sobre a difusão nos líquidos super-resfriados ocorrendo em saltos.

3.4 Discussão e conclusões

Como as propriedades dinâmicas se relacionam entre si em um líquido à medida em que ele se aproxima da transição vítrea? Colocando a pergunta em termos práticos, é possível associar a viscosidade a um processo cinético capaz de controlar a cristalização em formadores de vidros? Esse tipo de questionamento pode ser respondido a partir de alguns pontos de vista. Experimentalmente, é possível afirmar categoricamente que viscosidade, nucleação e crescimento no dissilicato de lítio estão associados ao mesmo

processo cinético, desde que a temperatura seja superior a 10% de T_g ^{12, 73}. Sob um ponto de vista mais fundamental, entretanto, o cenário para a existência de similaridades dinâmicas não é óbvio. Com a crescente popularidade dos métodos numéricos de dinâmica molecular, novas investigações e modelos surgiram na literatura sobre o assunto.

O modelo adotado reproduz de forma excelente as propriedades estruturais do dissilicato de lítio não cristalino, demonstrando que o modelo é adequado para o estudo do sistema real. Conforme mostrado na Seção 3.3, os coeficientes de difusão do material real são bem reproduzidos em uma faixa de temperaturas altas em comparação com a temperatura de transição vítrea. Além disso, foi possível associar uma difusão efetiva a partir de dados experimentais de viscosidade (equação de Eyring) com a difusão translacional, obtida a partir do deslocamento quadrático médio. Essa relação utilizando a difusão dos íons de silício é válida para $T \geq 1600$ K. Apesar disso, foi observado no modelo um desacoplamento entre a difusão translacional e a viscosidade η_α , calculada via relação de Maxwell, em torno de 1800 K. A expectativa para o modelo era que η_α reproduzisse a dependência funcional da viscosidade experimental em uma faixa mais extensa de temperatura. Em vez disso, η_α provê apenas uma boa aproximação para a viscosidade em altas temperaturas.

De acordo com a Figura 21, o modelo computacional do dissilicato de lítio líquido apresenta a mobilidade dos componentes de sua matriz vítrea reduzida em relação ao líquido real. Isso ocorre porque o modelo possui uma composição livre de impurezas, ocasionando maior grau de polimerização na rede vítrea e afetando negativamente a difusividade dos íons formadores da rede. Resta saber se essa simplificação do modelo influencia a violação da relação de Stokes-Einstein ocorrendo em uma temperatura relativamente maior em comparação à temperatura fictiva T_f ou mesmo a uma temperatura crítica, definida arbitrariamente entre 1200 K e T_f . Apesar do modelo reproduzir as difusividades do material real, não se pode afirmar que a violação da relação de Stokes-Einstein ocorra no material real da mesma maneira em que ocorre no modelo computacional. Com a dinâmica molecular, foi possível obter a difusão dos íons da rede vítrea até $T = 1300$ K, 100 K abaixo do limite inferior da difusividade experimental disponível. Porém, o tempo de relaxação estrutural, que foi usado para o cálculo da viscosidade nas simulações, desacopla da difusão translacional a uma temperatura acima da temperatura de fusão prevista pelo modelo. Esse fato está em evidente desacordo com as observações experimentais.

Finalmente, a dinâmica molecular foi muito eficaz em revelar as heterogeneidades dinâmicas a partir da distribuição dos deslocamentos e de visualizações atômicas. Na condição

de super-resfriamento, há o aumento da dispersão nos tempos de relaxação do sistema, acarretando uma distinção clara de padrões de mobilidade entre os íons formadores da rede vítrea. Além disso, foi possível observar que as partículas com menor mobilidade tendem a se aglomerar no sistema, mostrando que as heterogeneidades dinâmicas estão espacialmente correlacionadas.

4 *Conclusões finais*

“Aprender é um prazer que nunca acaba.”

Arun Varshneya

Neste capítulo são apresentadas as discussões e as considerações finais sobre a transição vítrea em simulações sob uma visão unificada do problema.

4.1 Conclusões e considerações finais

Nos capítulos anteriores, foi proposta a análise da fase líquida super-resfriada de dois formadores de vidros com características fundamentalmente distintas. Utilizando a mesma representação de Angell discutida na Seção 1.1.2 para dados experimentais de diversos formadores de vidros, são mostrados na Figura 29 os resultados deste trabalho. Para o modelo do dissilicato de lítio, os pontos e a curva são os mesmos da Figura 22 com a temperatura normalizada por $T_g = 730$ K, a temperatura de transição vítrea experimental¹². Para o Pd₄₅Ni₅₅, os pontos são os mesmos da Figura 9 e a curva é uma função do tipo VFT ajustada nos pontos obtidos via simulação, com a condição $\eta(T_g) = 10^{12}$ Pa.s. Nesse caso, $T_g = 610$ K é a temperatura de transição vítrea experimental para a liga Ni-Pd-P³⁶ utilizada como parâmetro. Para efeito de comparação, são mostrados no gráfico os dados experimentais para a sílica⁶ como um exemplo de formador de vidro forte. Além da evidente diferença entre as fragilidades cinéticas dos sistemas (o formador de vidro metálico mais *frágil* do que o dissilicato de lítio), percebe-se em ambos um desacoplamento sistemático dos resultados de simulação em comparação com as curvas de ajuste experimentais. Não é surpreendente que a concordância dos pontos em relação às curvas melhorariam caso o fator de normalização do gráfico, T_g , aumentasse para os dados de simulação. Curiosamente, o efeito decorrente da alta taxa de resfriamento aplicada durante as simulações computacionais é o próprio aumento de T_g , conforme pode ser verificado na Figura 18.

A liga metálica baseada na composição Pd-Ni é um modelo representativo dos vidros metálicos. Trata-se de uma nova classe de materiais que passa atualmente por uma época ativa de descobertas importantes do ponto de vista tecnológico e teórico. Experimentalmente, um dos grandes desafios é o desenvolvimento de novas ligas metálicas capazes de produzir amostras vítreas cada vez maiores, utilizando as menores taxas de resfriamento possíveis. Isso significa buscar as melhores composições químicas para o aumento da capacidade de formação vítrea. Em simulações, no entanto, o objetivo é analisar os fatores que favorecem a capacidade de formação vítrea sem realizar de fato o experimento completo, ou seja, sem a necessidade de obter a amostra vítrea *per se*. A dinâmica molecular mostrou-se adequada em revelar o aumento na cooperatividade do sistema ternário em comparação com a liga binária original. Conforme discutido na Seção 2.1, os materiais com grande capacidade de formação vítrea possuem aumento na cooperatividade em condição de alto grau de super-resfriamento. Recomenda-se naturalmente a confirmação experimental de que o aumento na cooperatividade obtido para este modelo esteja

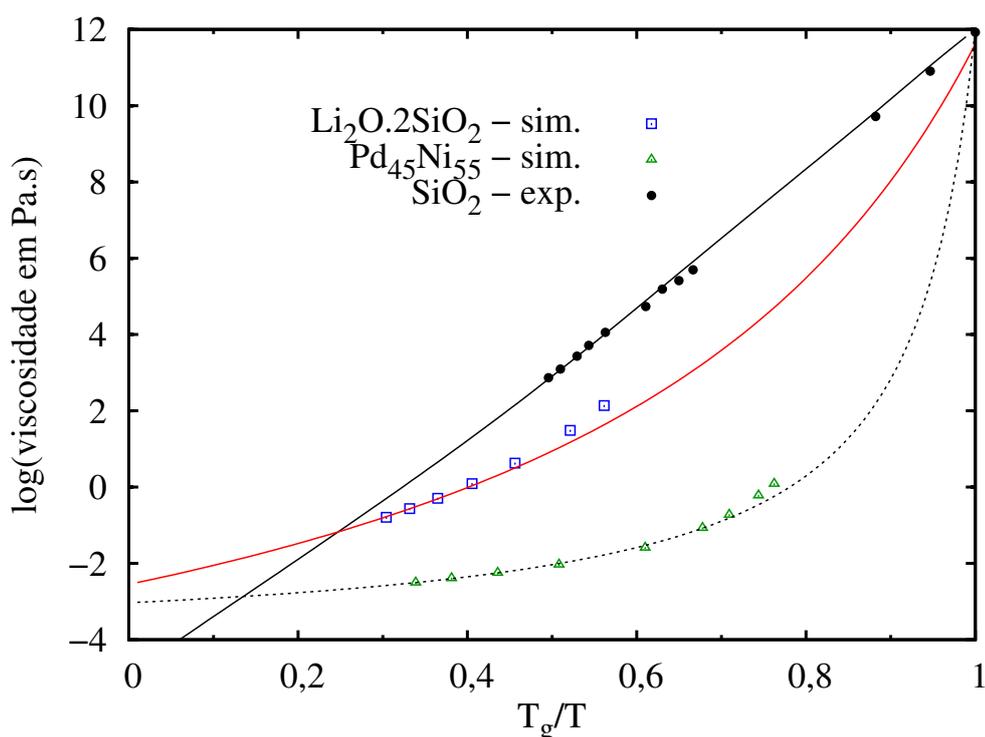


Figura 29: Dados de viscosidade obtidos neste trabalho (símbolos abertos) e da literatura (Referência 6, símbolos fechados). Vide texto para detalhes das curvas de ajuste. Todos os dados estão representados em um gráfico de Angell.

associado com o aumento na capacidade de formação vítrea do material real.

O modelo do dissilicato de lítio adotado neste trabalho mostrou-se capaz de reproduzir de maneira bastante satisfatória as propriedades dinâmicas do material na fase líquida em uma faixa de temperatura relativamente extensa. Em especial, a validade da relação de Stokes-Einstein foi amplamente discutida no contexto das heterogeneidades dinâmicas. Infelizmente, a dinâmica molecular foi pouco eficaz em prover resultados quantitativos a respeito dos desacoplamentos entre difusão, relaxação e viscosidade. A conclusão do estudo sugere que a relação de Stokes-Einstein via dinâmica molecular é válida até 1800 K, acima da temperatura de fusão calculada para o modelo. A principal suspeita para o comportamento qualitativo em desacordo com as observações experimentais é a estrutura idealizada da simulação em comparação com o material real. A ausência completa de impurezas e a estequiometria “perfeita” das configurações do modelo computacional leva a uma estrutura altamente polimerizada que pode afetar as propriedades dinâmicas de maneira significativa. Por outro lado, a dinâmica molecular demonstrou possuir excelentes vantagens no detalhamento dos mecanismos de difusão. Em especial, foi possível distinguir o comportamento qualitativo entre o líquido ordinário, a uma temperatura de 2000 K, e o líquido super-resfriado a 1400 K, abaixo da temperatura de fusão de acordo com o modelo.

Nesse último, foi possível identificar a presença de heterogeneidades dinâmicas a partir da visualização da configuração atômica. Ao realizar o monitoramento dos deslocamentos dos íons Si por um período comparável ao tempo de relaxação estrutural, foi mostrado que as partículas com menor mobilidade se organizam no sistema em aglomerados.

Referências

- 1 ANGELL, C. A. Formation of glasses from liquids and biopolymers. *Science (New York, N.Y.)*, v. 267, n. 5206, p. 1924–35, mar. 1995.
- 2 DEBENEDETTI, P. G.; STILLINGER, F. H. Supercooled liquids and the glass transition. *Nature*, v. 410, n. 6825, p. 259–67, mar. 2001.
- 3 SAIKA-VOIVOD, I.; BOWLES, R. K.; POOLE, P. H. Crystal Nucleation in a Supercooled Liquid with Glassy Dynamics. *Physical Review Letters*, v. 103, n. 22, p. 225701, nov. 2009.
- 4 CAVAGNA, A. Supercooled liquids for pedestrians. *Physics Reports*, Elsevier B.V., v. 476, n. 4-6, p. 51–124, 2009.
- 5 GUTZOW, I.; SCHMELZER, J. *The Vitreous State: Thermodynamics, Structure, Rheology, and Crystallization*. [S.l.]: Springer, 1995. ISBN 9783540590873.
- 6 ANGELL, C. A. em *Relaxations in complex systems*. [S.l.]: Naval Research Laboratory, 1985.
- 7 NGAI, K. Why the glass transition problem remains unsolved? *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 353, n. 8-10, p. 709–718, abr. 2007.
- 8 EDIGER, M. D. Spatially heterogeneous dynamics in supercooled liquids. *Annual review of physical chemistry*, v. 51, p. 99–128, jan. 2000.
- 9 FUJARA, F. et al. Translational and rotational diffusion in supercooled orthoterphenyl close to the glass transition. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, v. 88, n. 2, p. 195–204, jun. 1992.
- 10 CICERONE, M. T.; EDIGER, M. D. Enhanced translation of probe molecules in supercooled o-terphenyl: Signature of spatially heterogeneous dynamics? *The Journal of Chemical Physics*, v. 104, n. 18, p. 7210, maio 1996.
- 11 SILLESCU, H. Heterogeneity at the glass transition: a review. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 243, n. 2-3, p. 81–108, fev. 1999.
- 12 NASCIMENTO, M. L. F. et al. Dynamic processes in a silicate liquid from above melting to below the glass transition. *The Journal of chemical physics*, v. 135, n. 19, p. 194703, nov. 2011.
- 13 BERTHIER, L. Dynamic heterogeneity in amorphous materials. *Physics*, v. 4, maio 2011.

- 14 RICHERT, R.; DUVVURI, K.; DUONG, L.-T. Dynamics of glass-forming liquids. VII. Dielectric relaxation of supercooled tris-naphthylbenzene, squalane, and decahydroisoquinoline. *The Journal of Chemical Physics*, v. 118, n. 4, p. 1828, 2003.
- 15 BERTHIER, L.; BIROLI, G. Theoretical perspective on the glass transition and amorphous materials. *Reviews of Modern Physics*, v. 83, n. 2, p. 587–645, jun. 2011.
- 16 KARMAKAR, S.; DASGUPTA, C.; SASTRY, S. Growing length and time scales in glass-forming liquids. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, v. 106, n. 10, p. 3675–9, mar. 2009.
- 17 HONG, L. et al. Molecular cooperativity in the dynamics of glass-forming systems: a new insight. *The Journal of chemical physics*, v. 131, n. 19, p. 194511, nov. 2009.
- 18 KARMAKAR, S.; LERNER, E.; PROCACCIA, I. Direct estimate of the static length-scale accompanying the glass transition. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, Elsevier B.V., v. 391, n. 4, p. 1001–1008, fev. 2012.
- 19 TANAKA, H. Possible resolution of the Kauzmann paradox in supercooled liquids. *Physical Review E*, v. 68, n. 1, p. 1–8, jul. 2003.
- 20 GOLDSTEIN, M. Viscous Liquids and the Glass Transition: A Potential Energy Barrier Picture. *The Journal of Chemical Physics*, v. 51, n. 9, p. 3728, 1969.
- 21 STILLINGER, F. H. A topographic view of supercooled liquids and glass formation. *Science (New York, N.Y.)*, v. 267, n. 5206, p. 1935–9, mar. 1995.
- 22 HEUER, A. Exploring the potential energy landscape of glass-forming systems: from inherent structures via metabasins to macroscopic transport. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 20, n. 37, p. 373101, set. 2008.
- 23 ADAM, G.; GIBBS, J. H. On the Temperature Dependence of Cooperative Relaxation Properties in Glass-Forming Liquids. *The Journal of Chemical Physics*, v. 43, n. 1, p. 139, 1965.
- 24 BENG TZELIUS, U.; GOTZE, W.; SJOLANDER, A. Dynamics of supercooled liquids and the glass transition. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, v. 17, n. 33, p. 5915–5934, nov. 1984.
- 25 LEUTHEUSSER, E. Dynamical model of the liquid-glass transition. *Physical Review A*, v. 29, n. 5, p. 2765–2773, maio 1984.
- 26 GOTZE, W.; SJOGREN, L. Relaxation processes in supercooled liquids. *Reports on Progress in Physics*, v. 55, n. 3, p. 241–376, mar. 1992.
- 27 FORSTER, D. *Hydrodynamic Fluctuations, Broken Symmetry, And Correlation Functions*. London: Westview Press, 1995. (Advanced Book Classics). ISBN 9780201410495.
- 28 ZWANZIG, R. em *Lectures in Theoretical Physics*. New York: Wiley, 1961.
- 29 MORI, H. Transport, collective motion, and brownian motion. *Progress of Theoretical Physics*, Progress of Theoretical Physics, v. 33, n. 3, p. 423–455, 1965.

- 30 VARSHNEYA, A. *Fundamentals of Inorganic Glasses*. 2. ed. Sheffield, USA: Society of Glass Technology, 2006. ISBN 0900682515.
- 31 BANHATTI, R. D.; HEUER, A. Structure and dynamics of lithium silicate melts: molecular dynamics simulations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 3, n. 23, p. 5104–5108, nov. 2001.
- 32 HANSEN, J.; MCDONALD, I. *Theory of Simple Liquids*. USA: Elsevier Academic Press, 2006. (Academic Press). ISBN 9780123705358.
- 33 KLEMENT, W.; WILLENS, R. H.; DUWEZ, P. Non-crystalline Structure in Solidified Gold-Silicon Alloys. *Nature*, v. 187, n. 4740, p. 869–870, set. 1960.
- 34 DUWEZ, P.; WILLENS, R. H.; CREWDSON, R. C. Amorphous Phase in Palladium-Silicon Alloys. *Journal of Applied Physics*, v. 36, n. 7, p. 2267, 1965.
- 35 HE, Y.; SCHWARZ, R. B.; ARCHULETA, J. I. Bulk glass formation in the Pd-Ni-P system. *Applied Physics Letters*, v. 69, n. 13, p. 1861, 1996.
- 36 ZENG, Y. et al. Ni-Rich Bulk Metallic Glasses with High Glass-Forming Ability and Good Metallic Properties. *Materials Transactions*, v. 50, n. 10, p. 2441–2445, 2009.
- 37 NISHIYAMA, N.; TAKENAKA, K.; INOUE, A. Pd₃₀Pt_{17.5}Cu_{32.5}P₂₀ alloy with low critical cooling rate of 0.067 K/s. *Applied Physics Letters*, v. 88, n. 12, p. 121908, 2006.
- 38 XU, D.; DUAN, G.; JOHNSON, W. Unusual Glass-Forming Ability of Bulk Amorphous Alloys Based on Ordinary Metal Copper. *Physical Review Letters*, v. 92, n. 24, p. 1–4, jun. 2004.
- 39 WANG, W. Roles of minor additions in formation and properties of bulk metallic glasses. *Progress in Materials Science*, v. 52, n. 4, p. 540–596, maio 2007.
- 40 CHENG, Y. Q.; MA, E.; SHENG, H. W. Alloying strongly influences the structure, dynamics, and glass forming ability of metallic supercooled liquids. *Applied Physics Letters*, v. 93, n. 11, p. 111913, 2008.
- 41 FUJITA, T. et al. Coupling between chemical and dynamic heterogeneities in a multicomponent bulk metallic glass. *Physical Review B*, v. 81, n. 14, p. 1–4, abr. 2010.
- 42 HAILE, J. M. *Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods*. USA: John Wiley & Sons, 1997. ISBN 9780471184393.
- 43 ALLEN, P.; TILDESLEY, D. *Computer Simulation of Liquids*. New York: Oxford University Press, 1989. (Oxford Science Publications). ISBN 9780198556459.
- 44 HOVE, L. van. *Physical Review*, v. 95, p. 249, 1954.
- 45 KOHLRAUSCH, R. Theorie des elektrischen rückstandes in der leidener flasche. *Annalen der Physik*, WILEY-VCH Verlag, v. 167, n. 1, p. 56–82, 1854.
- 46 WILLIAMS, G.; WATTS, D. C. Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function. *Trans. Faraday Soc.*, The Royal Society of Chemistry, v. 66, p. 80–85, 1970.

- 47 SASTRY, S.; DEBENEDETTI, P. G.; STILLINGER, F. H. Signatures of distinct dynamical regimes in the energy landscape of a glass-forming liquid. *Nature*, v. 393, n. 554, p. 554–557, 1998.
- 48 BOON, J. P.; YIP, S. *Molecular Hydrodynamics*. 2. ed. New York, USA: Dover, 1991. ISBN 0486669491.
- 49 KEYS, A. S. et al. Measurement of growing dynamical length scales and prediction of the jamming transition in a granular material. *Nature Physics*, v. 3, n. 4, p. 260–264, mar. 2007.
- 50 SOUZA, V. K. de; WALES, D. J. Energy landscapes for diffusion: analysis of cage-breaking processes. *The Journal of chemical physics*, v. 129, n. 16, p. 164507, out. 2008.
- 51 ROLAND, C. M. et al. Correlation of nonexponentiality with dynamic heterogeneity from four-point dynamic susceptibility $\chi_4(t)$ and its approximation $\chi_T(t)$. *The Journal of chemical physics*, v. 133, n. 12, p. 124507, set. 2010.
- 52 HOCKNEY, R. W.; EASTWOOD, J. W. *Computer simulation using particles*. New York: Taylor & Francis, 1989.
- 53 PLIMPTON, S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. *Journal of Computational Physics*, v. 117, n. 1, p. 1–19, mar. 1995.
- 54 DAW, M.; BASKES, M. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. *Physical Review B*, v. 29, n. 12, p. 6443–6453, jun. 1984.
- 55 DAW, M.; BASKES, M. Semiempirical, Quantum Mechanical Calculation of Hydrogen Embrittlement in Metals. *Physical Review Letters*, v. 50, n. 17, p. 1285–1288, abr. 1983.
- 56 FOILES, S.; BASKES, M.; DAW, M. Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys. *Physical Review B*, v. 33, n. 12, p. 7983–7991, jun. 1986.
- 57 MARTYNA, G. J.; KLEIN, M. L.; TUCKERMAN, M. Nose-hoover chains - the canonical ensemble via continuous dynamics. *J. Chem. Phys.*, v. 97, n. 4, p. 2635–2643, 1992.
- 58 GRIESCHE, a. et al. Diffusion and viscosity in molten Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ and Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 336, n. 3, p. 173–178, maio 2004.
- 59 BECKER, S. R.; POOLE, P. H.; STARR, F. W. Fractional Stokes-Einstein and Debye-Stokes-Einstein relations in a network forming liquid. *Physical Review Letters*, APS, v. 97, n. 5, p. 055901, 2006.
- 60 CHATHOTH, S. M.; SAMWER, K. Stokes-Einstein relation in dense metallic glass-forming melts. *Applied Physics Letters*, v. 97, n. 22, p. 221910, 2010.

- 61 GONÇALVES, L. G. V.; DASILVA, C. J.; RINO, J. P. Glass forming ability and alloying effect of a noble-metal-based glass former. *The journal of physical chemistry. B*, v. 116, n. 4, p. 1356–9, fev. 2012.
- 62 HONEYCUTT, J. D.; ANDERSEN, H. C. Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 91, n. 19, p. 4950–4963, set. 1987.
- 63 FAKEN, D.; JÓNSSON, H. Systematic analysis of local atomic structure combined with 3D computer graphics. *Computational Materials Science*, v. 2, n. 2, p. 279–286, mar. 1994.
- 64 DUAN, G. et al. Molecular dynamics study of the binary Cu₄₆Zr₅₄ metallic glass motivated by experiments: Glass formation and atomic-level structure. *Physical Review B*, v. 71, n. 22, p. 1–9, jun. 2005.
- 65 SHENG, H. W. et al. Atomic packing and short-to-medium-range order in metallic glasses. *Nature*, v. 439, n. 7075, p. 419–25, jan. 2006.
- 66 TAKEUCHI, A.; INOUE, A. Local Atomic Arrangements of Pd-Based Bulk Metallic Glasses of the Metal-Metalloid Type Demonstrated by Molecular Dynamics Simulations. *Materials Science Forum*, v. 654-656, p. 1038–1041, jun. 2010.
- 67 CHANDLER, D. et al. Lengthscale dependence of dynamic four-point susceptibilities in glass formers. *Physical Review E*, v. 74, n. 5, p. 1–9, nov. 2006.
- 68 SCHMELZER, J. W. Crystal nucleation and growth in glass-forming melts: Experiment and theory. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 354, n. 2-9, p. 269–278, jan. 2008.
- 69 AUER, S.; FRENKEL, D. Numerical prediction of absolute crystallization rates in hard-sphere colloids. *The Journal of chemical physics*, v. 120, n. 6, p. 3015–29, fev. 2004.
- 70 AGARWAL, M.; GANGULY, A.; CHAKRAVARTY, C. Transport properties of tetrahedral, network-forming ionic melts. *The journal of physical chemistry. B*, v. 113, n. 46, p. 15284–92, nov. 2009.
- 71 ZANOTTO, E. D. A bright future for glass-ceramics. *American Ceramic Society Bulletin*, v. 89, n. 8, p. 19, abr. 2010.
- 72 NASCIMENTO, M.; ZANOTTO, E. Mechanisms and dynamics of crystal growth, viscous flow, and self-diffusion in silica glass. *Physical Review B*, v. 73, n. 2, p. 1–7, jan. 2006.
- 73 NASCIMENTO, M. L. F.; FERREIRA, E. B.; ZANOTTO, E. D. Kinetics and mechanisms of crystal growth and diffusion in a glass-forming liquid. *The Journal of chemical physics*, v. 121, n. 18, p. 8924–8, nov. 2004.
- 74 EDIGER, M. D.; HARROWELL, P.; YU, L. Crystal growth kinetics exhibit a fragility-dependent decoupling from viscosity. *The Journal of chemical physics*, v. 128, n. 3, p. 034709, jan. 2008.

- 75 ANGELL, C. a. et al. Relaxation in glassforming liquids and amorphous solids. *Journal of Applied Physics*, v. 88, n. 6, p. 3113, 2000.
- 76 NASCIMENTO, M. L. F.; ZANOTTO, E. D. Does viscosity describe the kinetic barrier for crystal growth from the liquidus to the glass transition? *The Journal of chemical physics*, v. 133, n. 17, p. 174701, nov. 2010.
- 77 REINSCH, S. et al. Crystal growth kinetics in cordierite and diopside glasses in wide temperature ranges. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Elsevier B.V., v. 354, n. 52-54, p. 5386-5394, dez. 2008.
- 78 DU, J.; CORMACK, a. The medium range structure of sodium silicate glasses: a molecular dynamics simulation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 349, p. 66-79, dez. 2004.
- 79 DU, J.; CORRALES, L. First sharp diffraction peak in silicate glasses: Structure and scattering length dependence. *Physical Review B*, v. 72, n. 9, p. 1-4, set. 2005.
- 80 HABASAKI, J.; OKADA, I.; HIWATARI, Y. Origins of the two-step relaxation and the boson peak in an alkali silicate glass studied by molecular-dynamics simulation. *Physical Review E*, v. 52, n. 3, p. 2681-2687, set. 1995.
- 81 BERENDSEN, H. J. C. et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of Chemical Physics*, v. 81, n. 8, p. 3684, 1984. ISSN 00219606.
- 82 MISAWA, M.; PRICE, D. L.; SUZUKI, K. The short-range structure of alkali disilicate glasses by pulsed neutron total scattering. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 37, n. 1, p. 85-97, 1980. ISSN 0022-3093.
- 83 HäKKINEN, H.; MANNINEN, M. Computer simulation of disordering and premelting of low-index faces of copper. *Physical Review B*, v. 46, n. 3, p. 1725-1742, jul. 1992.
- 84 KAWAKAMI, M.; NAGATA, K.; GATO, K. S. *J. Electrochem. Soc.*, v. 125, p. 395, 1978.
- 85 SOUQUET, J.-L.; NASCIMENTO, M. L. F.; RODRIGUES, A. C. M. Charge carrier concentration and mobility in alkali silicates. *The Journal of chemical physics*, v. 132, n. 3, p. 034704, jan. 2010.
- 86 WUTTKE, J.; PETRY, W.; POUGET, S. Structural relaxation in viscous glycerol: Coherent neutron scattering. *The Journal of Chemical Physics*, v. 105, n. 12, p. 5177, 1996.
- 87 BURGNER, L. L.; WEINBERG, M. C. Crystal growth mechanisms in inorganic glasses. *Physics and Chemistry of Glasses*, v. 42, n. 3, p. 184, 2001.
- 88 VOTER, A. Parallel replica method for dynamics of infrequent events. *Physical Review B*, v. 57, n. 22, p. R13985-R13988, jun. 1998.
- 89 VOTER, A. F.; MONTALENTI, F.; GERMANN, T. C. Extending the Time Scale in Atomistic Simulation of Materials. *Annual Review of Materials Research*, v. 32, n. 1, p. 321-346, ago. 2002.