

2.5  
2g.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

MODELO PARA RELAJACION DIELECTRICA EN POLIMEROS LINEALES

CON TRANSICION VITREA

FISICO

TESIS DE LICENCIATURA PRESENTADA POR:

Beatriz Alicia Espinosa Aceves

Directores:

Dra. Julia Tagüña Parga y

Dr. Mariano López de Haro.

Noviembre de 1991.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## INDICE

<b>INTRODUCCION</b>	<b>1</b>
<b>CAPITULO I. ANTECEDENTES</b>	
I.1    Introducción	4
I.2    Descripción del Fenómeno de la Transición Vítrea	5
I.3    Procesos de Relajación	10
<b>CAPITULO II. MODELO TEORICO PARA POLIMEROS LINEALES</b>	
II.1   Introducción	15
II.2   El Modelo de Gibbs-di Marzio	16
II.3   El Trabajo de Adam y Gibbs	20
II.4   El Cálculo de la Dependencia en la Temperatura del Tiempo de Relajación	23
<b>CAPITULO III. LA DINAMICA EN EL MODELO</b>	
III.1  Introducción	26
III.2  Hamiltoniano del Modelo	27
III.3  Función de Respuesta Dieléctrica	32
<b>CAPITULO IV. RESULTADOS Y CONCLUSIONES</b>	<b>37</b>
<b>APENDICE A</b>	<b>44</b>
<b>APENDICE B</b>	<b>52</b>
<b>REFERENCIAS</b>	<b>56</b>

Los vidrios son materiales amorfos que el hombre usa y produce desde hace mucho tiempo, sin embargo, su estudio es relativamente reciente. Antiguamente se consideraba un vidrio como un producto inorgánico de la fusión de un material que ha sido enfriado bajo ciertas condiciones de tal forma que no se obtiene la cristalización. Convencionalmente, en la actualidad se reserva el término vidrio para designar al material amorfo obtenido a partir de un líquido sobreenfriado (Zallen, 1983), lo que resulta ser un concepto más general debido a que se incorporan materiales orgánicos como la glicerina, hule y muchos polímeros.

Uno de los primeros modelos desarrollados para describir un sólido es el de cristal, que consiste en definir una celda unitaria que al trasladarla en el espacio simula al material. Este modelo permite explicar el comportamiento de un gran número de materiales ordenados. Sin embargo, los vidrios, que son un subconjunto de los materiales denominados amorfos, no pueden ser descritos por este modelo debido a que carecen de una periodicidad en el arreglo de átomos o grupos de átomos que los conforman. Es necesario entonces desarrollar otros modelos con los cuales sea posible describir a los materiales amorfos, en particular aquellos que forman vidrios. Para esto se requiere hacer una serie de hipótesis, definir ciertos conceptos y tener una estructura matemática que haga posible relacionar los resultados que el modelo proporcione con observables físicas; todo esto con el afán de interpretar y predecir propiedades particulares de estos materiales.

Así, la principal motivación del presente trabajo surge de la necesidad de querer comprender el comportamiento de los vidrios. Estos materiales presentan lo que se conoce como el "fenómeno de la transición vítrea", que indica la terminación en el sistema del estado de líquido sobreenfriado. Este fenómeno puede ser visualizado estudiando una propiedad extensiva, por ejemplo el volumen, como función de la temperatura. Mientras que para el proceso de cristalización hay un cambio abrupto en el volumen a cierta temperatura, en la formación de vidrios hay un cambio gradual en la pendiente de la gráfica. La región en la cual ocurre el cambio en la pendiente se conoce como "temperatura de transición vítrea". Esta temperatura de transición depende de la rapidez con que se esté enfriando el material: a menor razón de enfriamiento, mayor es la región para la cual el líquido puede

ser sobreenfriado. Una de las consecuencias de este comportamiento es que propiedades intensivas como el coeficiente de expansión térmica, la compresibilidad y el calor específico son discontinuos en la temperatura de transición vítrea. Otras propiedades que son divergentes y con las cuales se puede detectar una transición vítrea son la viscosidad en el líquido o equivalentemente el coeficiente de difusión en el amorfo. Este comportamiento de las variables extensivas y de los coeficientes mencionados como función de la temperatura no lo presentan todos los materiales amorfos, ni toda sustancia sobreenfriada se vuelve vidrio a cierta temperatura, entonces ¿bajo qué condiciones se puede garantizar la formación de vidrios?

Un factor importante para la formación de amorfos, es la rapidez de enfriado del material. Si es enfriado suficientemente rápido es posible impedir la formación de un cristal restringiendo la nucleación y crecimiento del mismo, para dar lugar a un amorfo que es una fase termodinámicamente menos estable que la cristalina. Existen diversas técnicas para obtener materiales amorfos, no necesariamente a partir de la fase líquida, las cuales darán como resultado materiales con propiedades diferentes dependiendo de la razón de enfriamiento utilizada para su obtención. En el caso de los vidrios existe un intervalo de temperaturas y no una temperatura única para el fenómeno de la transición vítrea, lo que sugiere que existe un proceso dinámico involucrado en su formación. Parte de la información con la que se cuenta permite suponer que la transición vítrea está asociada con un desorden de corto alcance que da lugar a restricciones topológicas en el material que no permiten la cristalización del mismo; es decir, los átomos o grupos de átomos no pueden ser "reacomodados" lo suficientemente rápido para obtener un cristal. Con esta idea en mente el objetivo principal de la tesis es investigar un modelo dinámico que permita caracterizar algunos de los aspectos fundamentales involucrados en los procesos de relajación que ocurren en la vecindad de la transición vítrea, restringiéndose el estudio a polímeros lineales.

Con el fin de estructurar y ubicar el problema en un contexto general, se incluyen dos capítulos preliminares. El primero describe algunas características del fenómeno de la transición vítrea y da algunos resultados empíricos que caracterizan el fenómeno. El segundo establece el marco teórico; aquí se comentan y dan algunos resultados de trabajos desarrollados en torno a un modelo propuesto por Gibbs y di Marzio en el año de 1958, el cual es exitoso al describir cadenas poliméricas lineales en el límite

estático. Los resultados emanados de este modelo concuerdan cuantitativamente con datos experimentales. En el tercer capítulo se describe propiamente nuestro modelo: se propone una dinámica al modelo de Ising por medio de una regla de transición muy particular para una cadena polimérica de  $N$  segmentos que da lugar a tener una ecuación maestra. Con ayuda de ésta y algunos conceptos de la mecánica estadística de no equilibrio se calculan los diferentes momentos o funciones de correlación los cuales dan información física del sistema y hacen posible calcular la función de respuesta dieléctrica para dos casos ideales: un dipolo en la mitad de la cadena y  $N$  dipolos no interactuantes entre sí, uno en cada uno de los segmentos de la cadena. Además se muestra que en el límite apropiado es posible recuperar el modelo de Gibbs y di Marzio. En el último capítulo se reporta la función de respuesta dieléctrica para los dos casos estudiados en el modelo y se compara con datos experimentales del polimetil acrilato (PMA). Finalmente se dan una serie de comentarios y conclusiones generadas a partir del estudio.

## 1.1 INTRODUCCION.

Hay muchas razones para estudiar los materiales amorfos, por un lado motivos de interés básico y por otro lado, práctico. Por ejemplo, preguntarse ¿por qué el vidrio que se usa para ventanas es transparente?. Como ya se mencionó en la introducción, uno de los primeros modelos con que se trabajó en estado sólido es el de cristal, donde por cristal se entiende un material en el cual los átomos o grupos de átomos son arreglados en un patrón llamado celda, que se repite periódicamente en tres dimensiones. Utilizando este modelo se encuentra la teoría de bandas de energía, la cual presupone una periodicidad en la red y consecuentemente en las funciones de onda al aplicar el teorema de Bloch. Mediante la existencia de bandas y brechas de energía se puede explicar la transparencia. Los materiales amorfos, a diferencia de los cristalinos son aquellos que no poseen el orden de largo alcance (periodicidad). ¿Cómo explicar la transparencia del vidrio siendo este un material amorfo?. Se encontró que el concepto de bandas y brechas de energía, aún cuando no se tiene orden de largo alcance, sigue siendo válido como una consecuencia del orden a corto alcance.

Hay una gran variedad de técnicas que pueden ser utilizadas para preparar materiales amorfos pero sus propiedades dependen de la técnica con que se hayan obtenido. La técnica más usada y más importante históricamente para producir un material amorfo es la de templado, la cual consiste en enducir éste continuamente (aumentar la viscosidad) a partir de un material fundido. La diferencia en las técnicas se debe principalmente a la rapidez con la cual es posible enfriar el líquido, de tal forma que se obtienen materiales amorfos más o menos alejados del equilibrio, dependiendo de dicha razón de enfriamiento. Por ejemplo, la técnica de depósito de vapor en una superficie fría provee un estado más alejado del equilibrio que la de templado.

Un prerequisite fundamental para la formación de vidrio es que el enfriamiento sea lo suficientemente rápido para impedir la nucleación y el crecimiento del cristal, ya que al ser la fase cristalina termodinámicamente más estable predominaría ésta sobre la fase amorfa.

La palabra vidrio además de designar al material ya mencionado se utiliza para agrupar a un subconjunto de los materiales amorfos que se obtienen a partir de un líquido sobreenfriado y presentan un fenómeno

denominado "transición vítrea"; dicha transición se caracteriza midiendo alguna propiedad termodinámica, mecánica o eléctrica como función de la temperatura.

El ejemplo más común de un material capaz de vitrificar, es decir de formar vidrio, es el óxido de silicio,  $\text{SiO}_2$ , el cual también existe en varias formas cristalinas como por ejemplo el cuarzo. El vidrio de las ventanas es principalmente  $\text{SiO}_2$  más  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{CaO}$ , pero hay muchos vidrios más que se pueden obtener agregando otros compuestos dependiendo de las propiedades ópticas, eléctricas, mecánicas y térmicas que se requieran. Otros ejemplos de vidrios que son de especial interés por ser semiconductores son los compuestos de azufre (S), selenio (Se) o telurio (Te) con elementos como arsénico (As) y germanio (Ge), estos son llamados vidrios calcogenuros. Otro grupo corresponde a aquellos que consisten de moléculas muy grandes (macromoléculas); estas moléculas no pueden rotar pero sí se pueden pegar muy fácilmente impidiendo así la formación del cristal. Ejemplos de tales moléculas pueden ser el glicerol y la glucosa así como algunos polímeros como el poliestireno (PS), polimetil acrilato (PMA), polimetil metacrilato (PMMA) y otros. Esta tesis se restringe al estudio de la respuesta dieléctrica en algunos polímeros que son prácticamente lineales, considerando el intervalo en el que ocurre la transición vítrea.

## I.2 DESCRIPCION DEL FENOMENO DE LA TRANSICION VITREA.

Cuando un líquido es enfriado uno de dos eventos puede ocurrir: cristalización a una temperatura  $T_M$  o bien obtención de un líquido sobreenfriado para temperaturas menores a  $T_M$ , que se hace más viscoso al decrecer la temperatura, formando finalmente un vidrio.

En una curva de volumen vs temperatura (fig.1.1) se muestra que el proceso de cristalización se manifiesta por un cambio abrupto en el volumen a la temperatura  $T_M$ , mientras que la formación de vidrio está caracterizada por un cambio gradual en la pendiente. La región en la cual ocurre el cambio en la pendiente es denominada la "temperatura de transición vítrea".

Como la transición al estado vítreo es continua y la temperatura del cambio no está bien definida, es conveniente definir una temperatura ficticia  $T_f$  ("fictive") que se obtiene de la intersección de las curvas de líquido y vidrio extrapoladas (fig 1.2a). Esta temperatura correspondería a la del vidrio si se pudiera llegar a ella instantáneamente. Aparentemente la definición de  $T_f$  provee de una temperatura precisa pero no es así, esta

temperatura depende de la razón de enfriamiento del líquido sobreenfriado: a menor razón de enfriamiento, la región para la cual el líquido puede ser sobreenfriado es mayor, es decir, se tiene una temperatura ficticia menor (fig. 1.2b). Así, la temperatura de transición de un material depende del procedimiento que se haya utilizado para su obtención por lo que no es posible considerar la temperatura de transición como una propiedad intrínseca del material.

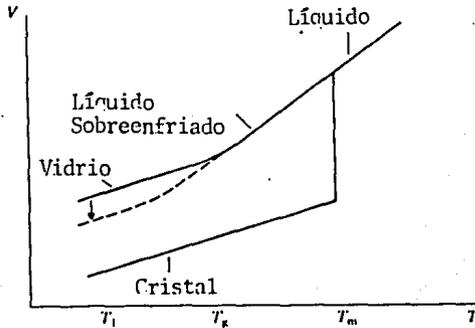


Fig. 1.1 Esquema del cambio en el volumen con la temperatura. (Elliott, 1989).

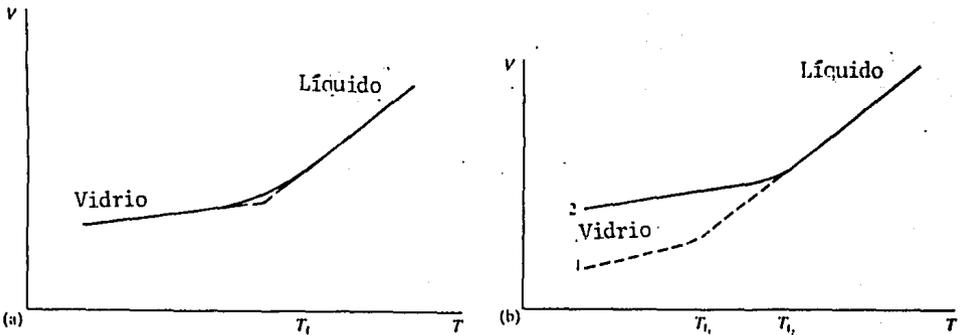


Fig. 1.2 a) Determinación por extrapolación de la temperatura ficticia. b) Cambio en la temperatura efectiva con la razón de enfriamiento (la razón de enfriamiento de la curva 1 es menor que la curva 2). (Elliott, 1989).

Propiedades como el volumen y la entalpía son continuas en la transición vítrea pero muestran un cambio en la pendiente; las derivadas de dichas propiedades como función de la temperatura (parámetros intensivos) son el coeficiente de expansión volumétrica  $\alpha$  y la capacidad calorífica, los cuales están definidos como

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \text{y} \quad C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

respectivamente. El comportamiento de estas propiedades y las derivadas asociadas a ellas se muestra en la figura 1.3.

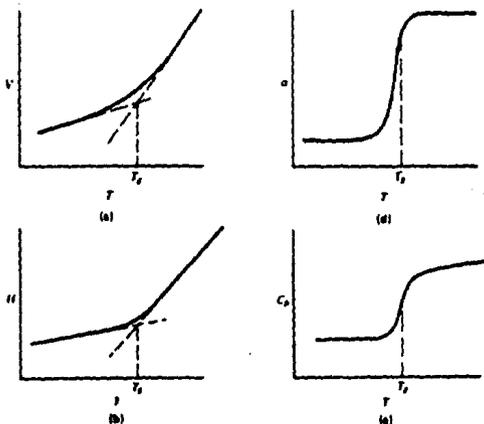


Fig. 1.3. Variación en el volúmen y entalpía como función de la temperatura. Coeficiente de expansión volumétrica ( $\alpha$ ) y capacidad calorífica ( $C_p$ ). (Sperling, 1986).

El fenómeno estudiado tiene suficientes características para pensar que se trata de una transición de segundo orden<sup>1</sup>, sin embargo, existen discrepancias entre teoría y experimento que generan controversia en torno a esta última interpretación. No es propósito de la presente tesis entrar en dicha polémica.

Cabe suponer que la entropía juegue un papel importante en la determinación de la temperatura de transición vítrea ya que se están considerando sistemas desordenados. Una prueba de esto está relacionada con el hecho de un decaimiento en la capacidad calorífica a la temperatura de transición vítrea. Las capacidades caloríficas para los estados cristalinos y vítreos de la mayoría de los materiales son esencialmente las mismas y provienen de contribuciones vibracionales, mientras que para el régimen del

<sup>1</sup> La definición de orden de una transición en el sentido de Ehrenfest está dada por el orden de la mínima derivada de la energía libre que presente una discontinuidad en el punto de transición.

líquido se tienen valores considerablemente más pequeños. El exceso de capacidad calorífica medido para el vidrio a temperaturas superiores a  $T_g$  se podría deber a grados de libertad configuracionales que el material posee en el estado de líquido sobreenfriado. Dado que la razón de enfriamiento influye en la temperatura de transición vítrea (menor razón de enfriamiento, menor  $T_g$ ) podría ser que hubiese un límite para decrecer en  $T_g$ , dicho de otra forma, ¿podría existir una temperatura de transición vítrea ideal?

Un argumento propuesto por Kauzmann sugiere que el límite para decrecer  $T_g$  existe. La idea es la siguiente: el área bajo la curva de la capacidad calorífica vs logaritmo de  $T$  ( $C_p$  vs  $\ln T$ ) da esencialmente la entropía (fig. 1.4). El cambio en la entropía arriba de la fusión del cristal, la cual ocurre a  $T_m$ , es  $\Delta S_f$ . La temperatura más baja a la cual el líquido podría ser sobreenfriado es aquella a la cual el área bajo  $C_p$  vs  $\ln T$  del líquido sobreenfriado fuese mayor o igual que  $\Delta S_f$ . La temperatura definida por la igualdad de áreas es llamada temperatura ideal calorimétrica ( $T_{oc}$ ) de la transición vítrea. Una vez que se ha definido la temperatura de transición ideal no es posible que la temperatura experimental de transición vítrea sea menor que  $T_{oc}$  porque si así fuese se violaría la tercera ley de la termodinámica: la entropía del líquido sería menor que la del cristal.

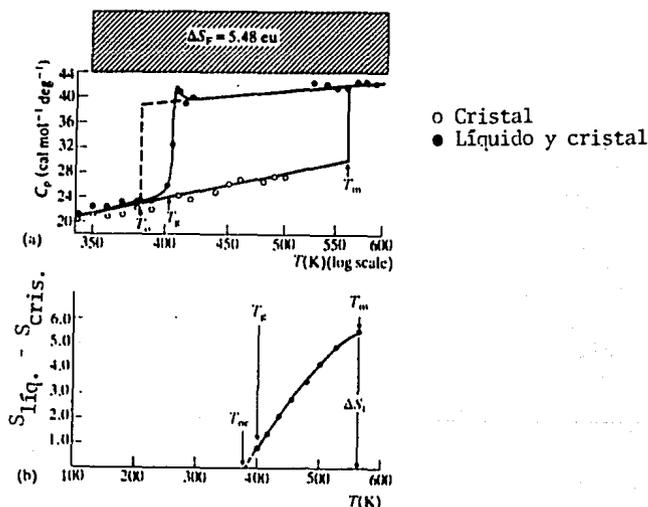


Fig. 1.4. a) Capacidad calorífica de la fase vítrea, líquida y cristalina de acetato de litio. Los datos son graficados contra el logaritmo de la temperatura. b) Diferencia en entropía entre la fase líquida y cristalina. (Wong y Angeli, 1976).

Dado que los materiales capaces de vitrificar presentan viscosidades muy elevadas es posible definir  $T_g$  como aquella temperatura a la cual los líquidos alcanzan una viscosidad arbitraria con un valor de  $10^{13}$  o  $10^{14}$  poise (poise = 1 g-cm/seg) (fig. 1.5). Cualitativamente la afirmación anterior puede entenderse analizando algunos aspectos fundamentales del comportamiento de materiales líquidos y sólidos. Si a un sólido cristalino se le aplica un esfuerzo cortante, la relación entre el esfuerzo y la deformación se conoce como módulo cortante o rigidez y se denota por N. Si éste mismo esfuerzo se le aplica a un líquido éste no se deforma sino que exhibe un flujo viscoso cuya velocidad depende de la viscosidad  $\eta$ . En los materiales capaces de vitrificar como el vidrio, a la acción de un esfuerzo cortante aparece una deformación seguida de un flujo viscoso. La relación entre ambos efectos se puede cuantificar a través del número de Deborah D que se define como:

$$D = \frac{\eta}{N} \quad (1.1)$$

Para la mayoría de los sólidos  $N \sim 10^{11}$  en el sistema c.g.s. y se supondrá que los líquidos tienen un valor del mismo orden de magnitud. Para líquidos ordinarios como el agua ( $\eta \sim 10^{-2}$ ),  $D \sim 10^{-13}$  seg., es decir que la deformación cede muy rápidamente y el líquido fluye. Si  $\eta \sim 10^{13}$  poise entonces  $D \sim 10^2$  seg., entonces los cambios configuracionales son tan lentos que se tiene un estado sólido aparente.

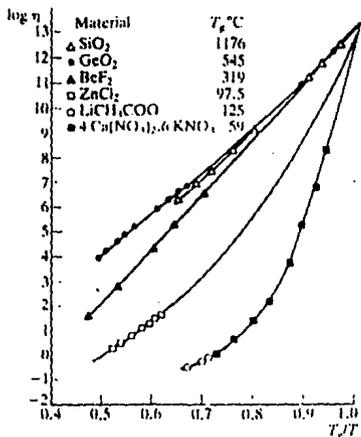


Fig. 1.5 Viscosidad de algunos materiales capaces de vitrificar. (Wong y Angell, 1976).

La dependencia de la viscosidad con la temperatura da esencialmente dos tipos de comportamientos, el primero es tipo Arrhenius (exponencial) en un intervalo grande de temperaturas mientras que el segundo presenta una desviación notable de un comportamiento tipo Arrhenius. Cuando se habla de viscosidad, implícitamente se están considerando materiales que se encuentran en la fase líquida. El coeficiente que da información análoga a la de la viscosidad en la fase sólida es el coeficiente de difusión. Este coeficiente presenta un comportamiento similar que el de la viscosidad en la región de la transición vítrea.

### 1.3 PROCESOS DE RELAJACION.<sup>2</sup>

Otro aspecto importante para la transición se refiere a los tiempos de relajación asociados a ésta. El término tiempo de relajación se refiere al tiempo que requiere un sistema que originalmente estaba en estado de equilibrio para responder a un cambio producido mediante un agente externo. Si la perturbación no es muy violenta entonces la respuesta del sistema será proporcional a la inercia que el propio sistema opone a la perturbación; esta inercia o susceptibilidad generalizada  $\chi$  se relaciona con la respuesta  $\phi$  del sistema y es posible medirla experimentalmente. Algunos ejemplos de las diferentes técnicas que se utilizan para medir la respuesta del sistema junto con la perturbación asociada a dicho proceso y la cantidad a ser medida son:

Técnica	Perturbación	Susceptibilidad $\chi$
Propagación ultrasónica	Onda sonora	$\beta$ -complacencia
Espectroscopía térmica	Térmica	$C_p$ -calor específico
Relajación dieléctrica	Campo eléctrico	$\epsilon$ -cte. dieléctrica

En general  $\chi$  es función compleja de la frecuencia:

$$\chi(\omega) = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega) \quad (1.2)$$

donde  $\chi'(\omega)$  representa la parte conservativa de la inercia y  $\chi''(\omega)$  es la parte relacionada con la absorción de la energía.

Experimentalmente puede cuantificarse la inercia  $\chi$  del sistema si se tiene un modelo microscópico que permita calcular la respuesta  $\phi$  del sistema en términos de los parámetros moleculares característicos de dicho modelo.

<sup>2</sup> El material de esta sección proviene de la referencia 12.

Existen relaciones empíricas para  $\chi$  y  $\phi$  dadas por Cole-Davison y Kohlrausch-Williams-Watts (KWW), respectivamente:

$$\chi(\omega) = (1 + i\omega\tau_0)^{-B} \quad (1.3)$$

$$\phi(t) = \exp(-t/\tau_0)^\beta \quad (1.4)$$

en donde B y  $\beta$  son dos parámetros acotados superior e inferiormente por 0 y 1 y  $\tau_0$  es el tiempo de relajación. Si  $B = \beta = 1$  el decaimiento se conoce como relajación de Debye y corresponde a una relación estrictamente lineal entre causa y efecto.

El comportamiento de  $C_p k$  para el glicerol como función de la temperatura a varias frecuencias se muestra en la fig. 1.6 ; como la conductividad térmica (k) es constante alrededor de la temperatura de transición (~192k), estas curvas muestran esencialmente el comportamiento de  $C_p$ .

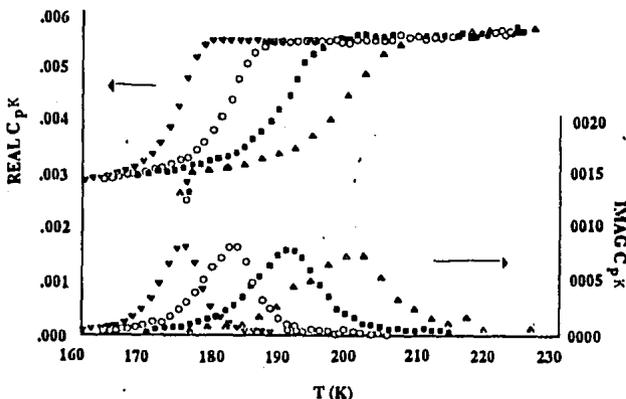


Fig. 1.6. Comportamiento de  $C_p k$  vs T para el glicerol a cuatro frecuencias diferentes: (∇) 0.11Hz, (O) 4Hz, (■) 110Hz, (/) 1900 Hz. (Birge, 1986).

Gráficas de  $C_p k$  vs T en el intervalo de la temperatura de transición vítrea utilizando otros materiales capaces de vitrificar muestran que la parte real ( $Re(C_p)$ ) decae cuando la temperatura T es muy próxima a la temperatura de transición  $T_g$ , mientras que la parte imaginaria ( $Im(C_p)$ ) tiene un máximo. Para obtener información espectroscópica de estas mediciones se realizan gráficas de  $C_p k$  vs  $\log_{10} \omega$  a diferentes temperaturas (fig.1.7). Estas gráficas son el prototipo de procesos de relajación. Las curvas continuas

(fig.1.7) corresponden a los mejores ajustes de acuerdo con las ecuaciones de Davison-Cole y Kohirausch-Williams-Watts. Curvas similares se obtienen utilizando otras técnicas, como podrian ser relajación dieléctrica y propagación ultrasónica. La comparación entre los diferentes métodos puede llevarse a cabo mediante los valores de los parámetros libres de las ecuaciones (1.3) y (1.4).

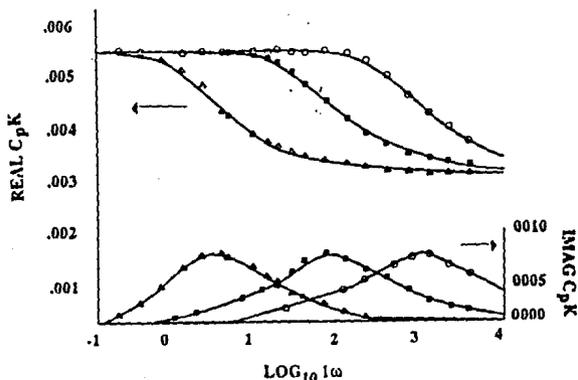


Fig. 1.7. Gráfica  $C_pK$  vs  $\log w$  para el glicerol a tres temperaturas diferentes: ( $\wedge$ ) 185k, ( $\blacksquare$ ) 188k, (O) 195.5. (Birge, 1986).

El hecho de tener curvas semejantes para distintas técnicas hace posible realizar una transformación rígida para la parte real e imaginaria de la curva como función de  $\log w$  y superponer todas en una curva que se conoce como "curva universal" (fig.1.8).

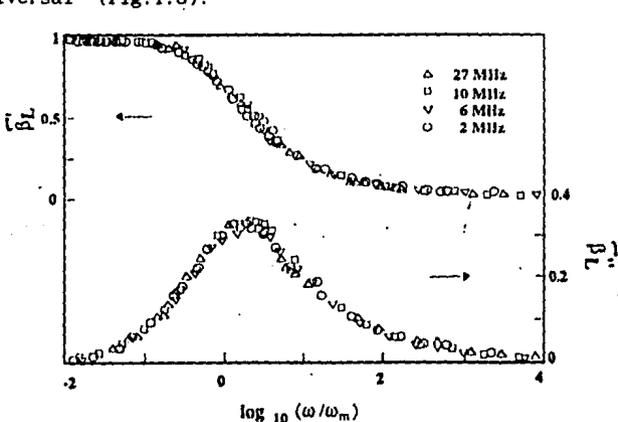


Fig. 1.8. Gráfica universal para la complacencia como función de la frecuencia en el glicerol a cuatro diferentes frecuencias. (Birge, 1986).

El máximo de la curva (fig. 1.6) para  $\chi''(\omega)$  ocurre a una frecuencia determinada ( $\omega_m$ ), que depende de la temperatura. Existe una relación empírica que representa la dependencia de la frecuencia con la temperatura, conocida como ecuación de Vogel-Fulcher-Tamann (VFT):

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{A}{T - T_0} \quad (1.5)$$

donde  $\tau$  es el tiempo de relajación ( $\tau = 1/\omega_m$ ),  $A$  y  $T_0$  son constantes. Si  $T \rightarrow T_0$  entonces  $\tau \rightarrow \infty$ , lo que significa que a la temperatura  $T_0$  los grados de libertad del líquido sobreenfriado o el vidrio ya no pueden relajarse y por lo tanto la entropía del sólido y el vidrio son iguales.

Ya se ha dicho que el valor experimental medido para la temperatura de transición no es único: depende de cómo ha sido fabricada cada muestra. Además  $T_g$  depende también de la escala de tiempo experimental usada para observarla (véase fig. 1.9).

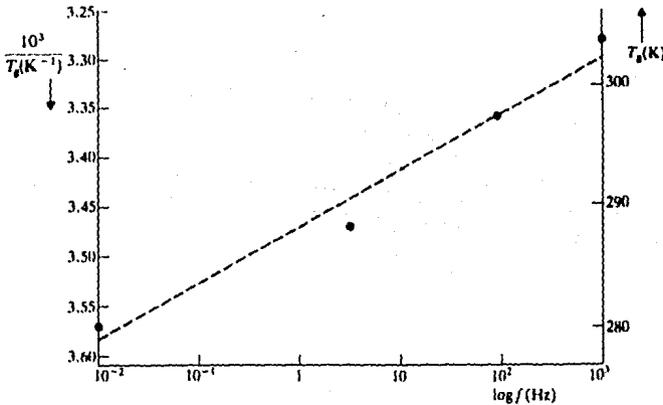


Fig. 1.9 Dependencia de la temperatura de transición con la escala de tiempo experimental. (Elliott, 1989).

Los cambios configuracionales que causan la relajación de los líquidos sobreenfriados se van haciendo paulatinamente más lentos al disminuir la temperatura hasta que, a una temperatura dada (la temperatura de transición vítrea), el material se comporta como un sólido. Para tiempos de observación  $t_0$  grandes comparados con el tiempo de relajación estructural  $\tau_r$  ( $t_0 > \tau_r$ ) el material aparece como si fuese un líquido, mientras que para  $t_0 < \tau_r$  el material se comporta como si fuese un sólido. Una transición podría aparecer si los valores de los parámetros del "líquido" difirieran significativamente

del "sólido", como es el caso de la capacidad calorífica. Visto de ésta manera  $T_g$  ocurre cuando  $t_0 \approx \tau_r$ ; este proceso puede tomar del orden de minutos para  $T \approx T_g$  pero puede tomar años para  $T \ll T_g$ .

Hasta ahora se han mencionado algunas características del fenómeno de la transición vítrea. El siguiente capítulo tiene como finalidad presentar un modelo teórico para describir cadenas poliméricas lineales (sistemas en donde se presenta dicha transición) desarrollado por Gibbs y di Marzio y trabajos realizados en torno a este modelo que inciden en algunos aspectos de los aquí mencionados y que serán de utilidad para los propósitos de esta tesis.

## CAPITULO II. MODELO TEORICO PARA POLIMEROS LINEALES

### II.1 INTRODUCCION.

Cuando se estudia la dinámica de un proceso es conveniente poder entender y recuperar, en el límite correspondiente, propiedades independientes del tiempo, es decir, propiedades de equilibrio. Se puede justificar tal deseo fundamentalmente por dos razones: la primera es que es más sencillo entender el equilibrio que la cinemática y la segunda es que históricamente se parte de la estática. En el caso de la transición vítrea, el modelo de Gibbs y di Marzio es un modelo estático exitoso que explica y proporciona resultados que concuerdan cuantitativamente con datos experimentales para polímeros lineales.

Este capítulo tiene como propósito describir los trabajos teóricos que proveerán de una conexión entre el modelo dinámico que será propuesto en el siguiente capítulo, y la estática que se presupone conocida a partir de otros trabajos.

El primer trabajo a describir es el modelo desarrollado por Gibbs-di Marzio en 1958 que estudia algunas propiedades termodinámicas importantes de las cadenas poliméricas lineales en la fase amorfa utilizando mecánica estadística. El modelo considera dos energías (intra e intermolecular) asociadas a la cadena polimérica, con ellas es posible construir un hamiltoniano para calcular la función de partición. Dicho modelo predicó una transición de segundo orden y calcula propiedades termodinámicas importantes.

Un segundo elemento importante para los propósitos de esta tesis es el trabajo desarrollado en el año de 1965 por Adam y Gibbs . En éste se relaciona la temperatura de transición vítrea con tiempos de relajación suficientemente grandes como para permitir un equilibrio aparente, el cual dependerá de la escala de tiempo experimental usada para observarla. Además, dado que a medida que decrece la temperatura el número de configuraciones del sistema decrece, se propone una relación entre los tiempos de relajación y la probabilidad de transición ligada con el número de configuraciones posibles a una energía dada.

Finalmente se discutirá un trabajo desarrollado por García-Colín, del Castillo y Goldstein (1989), en el cual se calculan tiempos de relajación promedio como función de la temperatura para el modelo de cadenas poliméricas desarrollado por Gibbs y di Marzio y se presupone que la forma de la ecuación

de los tiempos de relajación está determinada por la encontrada por Adam y Gibbs.

## II.2 EL MODELO DE GIBBS Y DI MARZIO.

El modelo de Gibbs y di Marzio (1958) considera un sistema compuesto por  $n_x$  cadenas poliméricas lineales de  $x$  monómeros cada una. El término de cadena polimérica lineal se utiliza para designar cadenas que no se ramifican. Este modelo supone que todas las conformaciones posibles de la cadena molecular pueden adecuarse a una red construida de tal manera que en cada punto de la red es posible asociar como máximo un solo segmento de la cadena, además supone que las cadenas no forman anillos ni se cruzan (fig. 2.1).

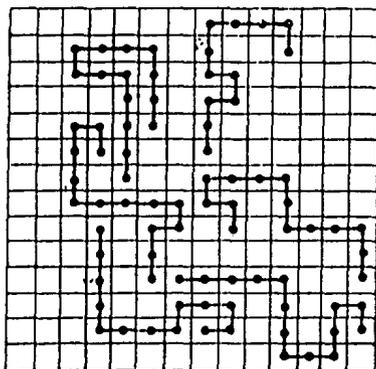


Fig. 2.1 Modelo para calcular el número de configuraciones de un sistema. (di-Marzio, 1981).

Con el número de monómeros y su red fijos, el modelo asocia dos energías diferentes a cada pareja de monómeros adyacentes, es decir a cada enlace, dependiendo de su posición relativa. Si los monómeros forman un ángulo de  $0^\circ$  o  $90^\circ$  se asignará el valor de  $\epsilon_1$  y  $\epsilon_2$  respectivamente. Cuando el ángulo entre los monómeros es de  $90^\circ$  se dice que hay un "flex".

La energía intramolecular total está dada por:

$$E = f\epsilon_2(x-3)n_x + (1-f)\epsilon_1(x-3)n_x \quad (2.1)$$

donde  $f$  es la fracción de enlaces flexionados, es decir, aquellos con energía  $\epsilon_2$ .

Existe una energía intermolecular  $\phi$  debida a la presencia de primeros vecinos, la cual es proporcional al número de sitios de la red no ocupados por el polímero (número de vacancias) para un número pequeño de vacancias.

Dado que se conocen las energías involucradas es posible construir la función de partición  $Q$  considerando un ensamble canónico y posteriormente calcular las propiedades termodinámicas asociadas al sistema. Para el sistema descrito anteriormente se tiene que la función de partición  $Q$  es:

$$Q = \sum_{\substack{W=1 \\ f, n_0}}^{W=\infty} W(f, n_0) \exp \left\{ - \frac{[f(n-3)n_x \epsilon_2 + (1-f)(x-3)n_x \epsilon_1] + z a n_0 S_x / 2}{kT} \right\} \quad (2.2)$$

donde  $W(f, n_0)$  es el número total de formas de empacar  $n_x$  cadenas con un número  $x$  de monómeros en la red de  $x n_x + n_0$  lugares cuando el número total de enlaces flexionados es  $f(x-3)n_x$ . Esta cantidad  $W(f, n_0)$  puede calcularse de manera exacta ("fracción de Huggins") o bien aproximarse a dicho valor suponiendo que  $n_0$  representa el número de moléculas de solvente en una solución en lugar de vacancias en la red ("fracción de Flory"). Para evaluar  $Q$  se hace uso de la expresión desarrollada por Flory (1975). El primer sumando en la función exponencial corresponde a la energía intramolecular (flexes) mientras que el segundo está asociado con la energía intermolecular (vacancias).

Una vez que se ha calculado la función de partición es posible obtener las funciones termodinámicas que proveen información importante del sistema, como por ejemplo, la energía interna ( $U$ ), la entropía ( $S$ ), la energía libre ( $F$ ), etcétera. Estas funciones están definidas como:

$$U = kT^2 \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, V} \quad (2.3a)$$

$$S = kT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, V} + k \ln Q \quad (2.3b)$$

$$F = -kT \ln Q \quad (2.4c)$$

El trabajo de Gibbs y di Marzio conduce a dos ecuaciones diferentes para la energía libre dependiendo del intervalo en el cual se está trabajando: una

para temperaturas mayores y otra para temperaturas menores a la temperatura  $T_2$  de transición. En el límite de temperatura igual a la de transición se obtiene igualdad de las expresiones, es decir, la función es continua. Un comportamiento similar ocurre si la variable considerada es la entropía.

De la igualdad de las expresiones para la entropía en la temperatura de transición es posible afirmar que  $T_2$  es una función de la energía del flex ( $\epsilon_2 - \epsilon_1$ ), la energía de la vacancia ( $\alpha$ ) y el peso molecular ( $x$ ), es decir,

$$T_2 = T_2((\epsilon_2 - \epsilon_1), \alpha, x). \quad (2.4)$$

El hecho de que algunas variables termodinámicas extensivas como por ejemplo la entropía ( $S$ ), la energía libre ( $F$ ) y la energía interna ( $U$ ) sean descritas de manera diferente para dos regiones de temperatura ( $T > T_2$  y  $T < T_2$ ) sugiere que las primeras derivadas de estas funciones o, dicho de otra forma, las propiedades termodinámicas de segundo orden, son discontinuas en  $T = T_2$ . Ejemplo de estas propiedades termodinámicas podrían ser el calor específico  $C_p$  ( $C_p = T(\partial S / \partial T)_p$ ), la expansibilidad térmica  $\alpha_1$ , etcétera. Si se realiza la derivación correspondiente se encuentra que las expresiones para los diferentes intervalos de temperatura no son las mismas en  $T = T_2$ , hecho que se interpreta como una transición de segundo orden.

Si se considera un sistema real es posible explicar esta discontinuidad de la siguiente manera. Para temperaturas altas ( $S_c > 0$ , donde  $S_c$  es la entropía configuracional), existen muchas formas de "acomodar" las moléculas sin tener estas una configuración privilegiada. A medida que decrece la temperatura las moléculas tienen menor energía y ocurren dos procesos:

- i) conformaciones moleculares de baja energía empiezan a predominar (f pequeña),
- ii) el volumen de vacancias ( $n_0$ ) máximo decrece.

Son estos dos factores, especialmente el asociado con la rigidez (i), los que dificultan la posibilidad de acomodar las cadenas en la red. Así, cuando se tiene  $T = T_2$  ( $S_c = 0$ ), el sistema necesariamente debe adoptar una de las configuraciones de mínima energía permitida, la cual será un estado base para la fase amorfa. Para visualizar esto se puede pensar en pequeños cilindros orientados aleatoriamente en un solvente; si se extrae cierta cantidad de solvente los cilindros presentarán cierta inercia a permanecer en su posición aleatoria, a medida que disminuye la cantidad de solvente se encontrarán con una concentración para la cual dichos cilindros tienden a

alinearse a lo largo de un eje común. Esta alineación correspondería al equilibrio metaestable del cual se ha venido hablando.

Para poder comparar las consecuencias de los resultados teóricos obtenidos anteriormente con resultados experimentales se supondrá que la temperatura de transición  $T_2$  se identifica con la temperatura de transición vítrea  $T_g$ , la cual se observa experimentalmente, así se hablará de  $T_g$  en lugar de  $T_2$ . Conociendo  $\alpha$ ,  $c_2 - c_1$  y definiendo la entropía configuracional ( $S_c$ ) como la diferencia de la entropía del líquido menos la del cristal se obtiene que, al graficar la variación teórica de la entropía configuracional con la temperatura resulta coherente identificar  $T_2$  con  $T_g$  y asignar un valor de cero a la entropía configuracional para esta temperatura (fig. 2.2).

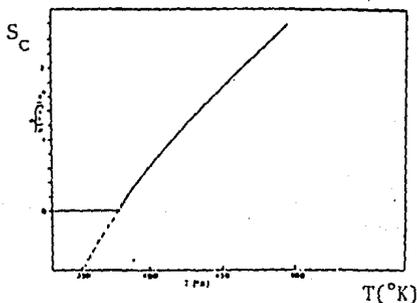


Fig. 2.2 Entropía configuracional ( $S_c$ ) vs Temperatura ( $T$ ) para el poliestireno. (Gibbs y di Marzio, 1958)

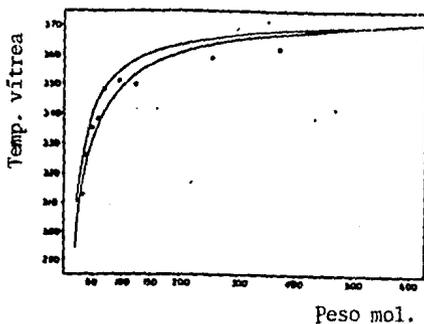


Fig. 2.3 Temperatura vítrea vs peso molecular para el poliestireno. La curva superior es obtenida utilizando la "fracción de Huggins" mientras que la inferior utiliza la "fracción de Flory". Los círculos son datos experimentales. (Gibbs y di Marzio, 1958).

Si se grafica la temperatura vítrea como función del peso molecular es posible observar que la temperatura vítrea no depende directamente de los grados de libertad de vibraciones internas ni del tamaño de la vacancia en la red sino que depende solamente de los parámetros principales de la teoría:  $(\epsilon_2 - \epsilon_1)$  y  $\alpha$  (fig. 2.3).

### II.3 EL TRABAJO DE ADAM Y GIBBS.

Supóngase que se tiene un sistema inicialmente en equilibrio el cual es perturbado mediante un agente externo. Al realizar un experimento con el tiempo de observación fijo es posible apreciar que hay una dependencia con la temperatura en los tiempos de relajación, lo que permite introducir un proceso dinámico que resulta fundamental en la formación de vidrios. Si el tiempo de relajación es menor que el tiempo de observación será posible cuantificar y observar la respuesta del sistema, pero si el tiempo de relajación es considerablemente mayor que el de observación no es posible observar la respuesta del sistema lo que da lugar a tener un equilibrio aparente del sistema. Es en este sentido que se habla de tiempo de relajación como función de la escala experimental de tiempo.

La temperatura de transición vítrea es entendida como aquella temperatura bajo la cual los tiempos de relajación son muy grandes comparados con los tiempos de observación. ¿Cómo introducir la dependencia con la temperatura en los tiempos de relajación? La propuesta de Adam y Gibbs provee una expresión para dicha dependencia usando una teoría molecular y algunos resultados del modelo de Gibbs y di Marzio.

Considerando la función de partición de Gibbs y di Marzio (ec. 2.2) y sumando sobre todos los valores de  $E$  y  $\phi$  que permiten una transición es posible obtener una función de partición  $Q'$  con la respectiva energía libre  $F'$  asociada.

De todos los subsistemas  $N$ , la fracción  $n$  que permite transición está dada por:

$$\frac{n}{N} = \frac{Q'}{Q} = \exp \left( - \frac{F' - F}{kT} \right), \quad (2.6)$$

y la probabilidad de transición  $W(T)$  es proporcional a  $n/N$ , es decir,

$$W(T) \propto \frac{n}{N}. \quad (2.7)$$

Suponiendo que el número de moléculas (monómeros) es  $z$  la energía libre está dada por:

$$F = z\mu = -kT \ln Q, \quad (2.8)$$

donde  $\mu$  es el potencial químico; es posible reescribir (2.7) como:

$$W(T) = A \exp \left( - \frac{z\Delta\mu}{kT} \right), \quad \text{donde } \Delta\mu = \mu' - \mu, \quad (2.9)$$

que es una ecuación que representa la probabilidad de transición como función del tamaño  $z$ . Para encontrar un valor promedio de  $W(T)$  es necesario sumar sobre todos los valores posibles de  $W(T)$  para diferentes  $z$ 's y reconocer la existencia de un tamaño característico  $z^*$  que tiene asociada una probabilidad de transición no nula, así:

$$\overline{W(T)} = \bar{A} \exp \left( - \frac{z^* \Delta\mu}{kT} \right). \quad (2.10)$$

Suponiendo que los  $N$  subsistemas que conforman el sistema son equivalentes y dependientes entre sí entonces la entropía configuracional del sistema es:

$$S_c = N s_c. \quad (2.11)$$

Se puede expresar la entropía configuracional como el logaritmo de un número promedio de configuraciones  $W_c$ , este número promedio depende de  $z$ , el tamaño del subsistema. Si se considera que el sistema macroscópico consiste de solo un mol de segmentos se obtiene que:

$$s_c = k \ln(W_c^{z/N_A}), \quad (2.12)$$

donde  $N_A$  es el número de Avogadro. Esta ecuación muestra explícitamente que para una temperatura y presión dada la entropía configuracional del subsistema crece monótonamente con el tamaño del sistema.

Es posible expresar el tamaño  $z^*$  crítico en términos de la entropía configuracional molar  $S_c$  del sistema macroscópico como:

$$z^* = \frac{N_a s_c^*}{S_c} \quad (2.13)$$

Sustituyendo (2.13) en (2.10) se tiene que:

$$\overline{W(T)} = A \exp\left(-\frac{\Delta H_s^*}{kTS_c}\right) = \overline{A} \exp\left(-\frac{K}{TS_c}\right) \quad (2.14)$$

Esta ecuación muestra explícitamente la dependencia de la probabilidad de transición con la entropía configuracional del sistema.

Como al enfriar el sistema el número de configuraciones disminuye es factible suponer que el tiempo de relajación es inversamente proporcional a la probabilidad de transición, es decir,

$$\tau(T) \propto \frac{1}{\overline{W(T)}} \quad (2.15)$$

entonces, es posible calcular la razón entre tiempos de relajación para temperaturas distintas  $T$  y  $T_g$ , es decir,

$$a_T = \frac{\tau(T)}{\tau(T_g)} \quad (2.16)$$

utilizando la relación (2.15) y sustituyendo (2.14) se tiene:

$$-\log a_T = C \left[ \frac{1}{T_g S_c(T_g)} - \frac{1}{TS_c(T)} \right] \quad (2.17)$$

donde  $C$  es una constante.

Para evaluar la dependencia de  $S_c(T)$  con la temperatura se observa que el calor específico de los líquidos capaces de vitrificar es aproximadamente independiente de la temperatura, lo que provee una nueva ecuación, siendo ésta:

$$-\log a_T = \frac{a_1 (T - T_g)}{a_2 + (T - T_g)} \quad (2.18)$$

Así, el resultado de la teoría cinética provee una fórmula con dos parámetros ajustables y uno de ellos ( $a_2$ ) es ligeramente dependiente de la

temperatura. Lo relevante de esta ecuación consiste en que existe una ecuación empírica conocida como WLF (Williams, Landel y Ferry) con las mismas características. Dicha ecuación es posible escribirla como:

$$-\log a_T = \frac{C_1 (T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)} \quad (2.19)$$

Utilizando el resultado de la teoría cinética (ec. 2.19) con los parámetros  $C_1=8.86$ ,  $C_2=101.6^\circ\text{C}$  y  $T_g$  ajustado convenientemente, es posible comparar con resultados experimentales de por lo menos 20 diferentes líquidos capaces de vitrificar en un intervalo de  $100^\circ\text{C}$ . La ecuación WLF describe lo que se conoce como factor de corrimiento ( $\log a_T$ ).

Lo relevante de este trabajo estriba en haber encontrado una expresión para los tiempos de relajación como función del número de estados accesibles a una energía dada.

#### II.4 EL CALCULO DE LA DEPENDENCIA EN LA TEMPERATURA DEL TIEMPO DE RELAJACION.

El estudio desarrollado por García-Colín, del Castillo y Goldstein (1989) provee una relación más general para el tiempo de relajación como función de la probabilidad de transición que el resultado obtenido por Adam y Gibbs. Para ello consideran que el tiempo de relajación sigue siendo inversamente proporcional a la probabilidad de transición, pero al calcular la entropía configuracional la variación del calor específico ( $\Delta C_p$ ) no es independiente de la temperatura.

La expresión que se utiliza para calcular la entropía configuracional como función de la temperatura es:

$$S_{cb} - S_{ca} = \int_{T_a}^{T_b} \left( \frac{\Delta C_p}{T} \right) dT, \quad (2.20)$$

donde  $S_{cb}$ ,  $S_{ca}$  correspondería a la entropía configuracional para dos estados con temperaturas  $T_b$  y  $T_a$  respectivamente. Para poder calcular la variación en la entropía configuracional es necesario tener una expresión para la variación del calor específico, ésta es tomada del trabajo realizado por di Marzio y Dowell (1979):

$$\Delta C_{p_c} = \frac{A}{X^2} + BX - CX^2, \quad (2.21)$$

$$\text{donde } X = \frac{T}{T_g}, \quad A = R \left[ \frac{\Delta E}{RT_g} \right]^2 f(1-f), \quad B = 4RT_g \Delta\alpha \quad \text{y} \quad C = 4.17B\Delta\alpha.$$

Esta expresión para  $\Delta C_p$  es válida para el intervalo de temperaturas  $T_0 < T < T_g$ , donde  $T_0$  es la temperatura para la cual se anula la entropía configuracional según el modelo de Gibbs y di Marzio.

Haciendo uso de las expresiones (2.20), (2.21) e imponiendo la condición de que  $S_c(T_0)=0$  (Gibbs y di Marzio, 1958) es posible reescribir la expresión para el factor de corrimiento (ec. 2.17) como:

$$-\log a_T = k \left[ \frac{1}{T_g S_c(T_g)} - \frac{1}{T(T-T_0) \left\{ \left[ \frac{A}{2T^2 T_0^2} + C \right] (T+T_0) + B \right\}} \right]. \quad (2.22)$$

Como interesa obtener una expresión explícita para  $\tau(T)$  es posible reescribir esta última expresión como:

$$\tau(T) = \tau_0 \exp \left[ \frac{k}{F(T)(T-T_0)} \right], \quad (2.23)$$

$$\text{con } F(T) = \frac{A'}{2T_0^2} \gamma + B'T - \frac{C'T^2}{2} \gamma, \quad \gamma = 1 + \left[ T_0/T \right], \quad \text{y} \quad k = 2.303 \Delta\mu S_c^\circ / k,$$

donde  $\Delta\mu S_c^\circ$  es una cantidad que se puede calcular directamente de datos en equilibrio.

Al comparar con datos experimentales se encuentra que para temperaturas superiores a la de la transición vítrea el comportamiento de la función  $F(T)$  es prácticamente constante, mientras que no es así para temperaturas inferiores a  $T_g$ . De hecho, para  $T > T_g$  la ecuación 2.23 tiene la forma de la ecuación empírica de VFT (ec.1.5) si se identifica  $T_0 = T_a$ .

MATERIAL	A' (JK/mol)	B' (J/K <sup>2</sup> mol)	C' (J/K <sup>3</sup> mol)	T <sub>g</sub> (K)	T <sub>0</sub> (K)	$\Delta\mu_S^* / k(\text{kcalmol}^{-1})^a$
PIB	289648	0.0145	0.00002	202	132	2.69
PVAC	1674450	0.0165	0.00003	305	244	5.95
PS	1669548	0.0093	0.00001	373	311	3.02
PVC	1444908	0.0124	0.00001	347	289	2.74
PMMA	2571912	0.0103	0.00001	378	332	2.74
PMA	91412	0.0133	0.00002	276	217	5.60 <sup>b</sup>

Tabla I. Datos necesarios para calcular el valor de  $\tau$  (ec.2.25) (tomados de la referencia 13)

a Los valores de esta columna son tomados de la referencia 1.

b Valor estimado.

En la tabla I se muestran los valores de A', B', C' que se requieren en (2.23) para 6 sustancias poliméricas típicas. Los cálculos están basados en resultados obtenidos por di-Marzio y Dowell (1979) los cuales evaluaron la discontinuidad en el calor específico en la temperatura de transición. Con ayuda de la tabla I es posible calcular los tiempos de relajación para diferentes temperaturas.

Con los elementos hasta ahora expuestos se tiene un panorama de los resultados necesarios para ubicar el trabajo realizado. En el próximo capítulo se presentará el modelo desarrollado en esta tesis. Éste consiste en introducir una dinámica al conocido modelo de Ising para describir la relajación dieléctrica en las cadenas poliméricas en la región de la transición vítrea, de tal forma que se recupere en el límite correspondiente al modelo de Gibbs y di Marzio.

### III.1 INTRODUCCION.

El hamiltoniano tipo Ising originalmente se utilizó para describir el ferromagnetismo (Ising, 1925) que es un fenómeno cooperativo al igual que la transición vítrea, y en esa forma puede ser utilizado como herramienta para aproximarse a la solución exacta de cualquier sistema que presente dos estados accesibles y la interacción a considerar sea de primeros vecinos. Ejemplos de sistemas en los cuales resulta factible introducir Ising son: arreglos de espines hacia arriba y hacia abajo, arreglos de átomos en una mezcla binaria, posibles configuraciones en un gas de red y transporte de información en neuronas.

En el presente capítulo se introduce un modelo que permite entender mejor los procesos de relajación en la vecindad de la temperatura de la transición vítrea en algunos polímeros lineales. Para ello se introduce una dinámica al hamiltoniano tipo Ising de tal forma que es posible recuperar en el límite estático el modelo de Gibbs y di Marzio el cual describe en buena medida propiedades termodinámicas de dichos polímeros alrededor de la temperatura de transición vítrea.

La dinámica que aquí se introduce al hamiltoniano tipo Ising permite asociar dos energías al sistema (cadena polimérica) dependiendo de las posiciones relativas de los monómeros adyacentes. Se propone una "regla de movimiento" muy particular que permite cambios en la configuración de la cadena a través de la creación o destrucción de un flex. Así se obtiene una ecuación maestra que describe la probabilidad de que la cadena tenga una configuración a un determinado tiempo. Una vez que se tiene la ecuación maestra se deducen las ecuaciones que describen la evolución temporal del sistema a través de los diferentes momentos asociados a la función de distribución de probabilidad o funciones de correlación los cuales proveen la información física relevante del sistema. La manera en la que se deducen las ecuaciones de movimiento está basada en el trabajo desarrollado por Glauber (1963), aunque también se puede usar otro camino, por ejemplo el desarrollado por Kawasaki (1966), donde el principio utilizado es el mismo: proponer una dinámica, encontrar la ecuación maestra y los diferentes momentos.

Por último se realiza un cálculo para obtener la función de respuesta dieléctrica considerando el límite de cadenas largas, (lo que permite

despreciar los efectos de borde) y hace que la "regla de movimiento" propuesta no sea demasiado restrictiva. Se dejan para el capítulo siguiente la comparación del modelo con datos experimentales presentados en la literatura y algunas conclusiones que se pueden desprender del estudio.

### III.2 HAMILTONIANO DEL MODELO.

Considérese una cadena polimérica constituida de N segmentos, cada uno de los cuales puede ser encontrado en uno de dos posibles estados con respecto al eje de la cadena: paralelo o perpendicular al mismo. Es posible describir a los segmentos de la cadena en términos de una variable aleatoria dependiente del tiempo, la cual puede tener los valores de  $\pm 1$ , designando así cada uno de los dos posibles estados de los diferentes segmentos de la cadena. Si  $\sigma_M(t)$  es la orientación del segmento M al tiempo t entonces la configuración de la cadena queda descrita por  $\{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_{N-1}, \sigma_N\}$  para cada t. La interacción entre segmentos adyacentes se introduce en el modelo a través de un hamiltoniano tipo Ising de la forma:

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} (\epsilon_2 - \epsilon_1) \sum_{i=1}^{N-1} \sigma_i \sigma_{i+1} + \frac{1}{2} (N-1)(\epsilon_1 + \epsilon_2) \quad (3.1)$$

donde  $\epsilon_1, \epsilon_2$  son los parámetros de energía del modelo de Gibbs y di Marzio y  $N=x-2$  con x el número de monómeros en el mismo modelo. El segundo término de la derecha se ha incluido para recobrar los resultados de equilibrio en el modelo de Gibbs y di Marzio.

Es necesario verificar que en el límite estático el hamiltoniano propuesto coincida con el propuesto por Gibbs y di Marzio, para esto se realizará un análisis cualitativo.

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= -\frac{1}{2} (\epsilon_2 - \epsilon_1) \sum_{i=1}^{N-1} \sigma_i \sigma_{i+1} + \frac{1}{2} (N-1)(\epsilon_1 + \epsilon_2) = f\epsilon_2 (N-1) + (1-f)(N-1)\epsilon_1 \\ &= \epsilon_2 (N-1) \left\{ \frac{1}{2} \frac{\sum_{i=1}^{N-1} \sigma_i \sigma_{i+1}}{(N-1)} + \frac{1}{2} \right\} + \epsilon_1 (N-1) \left\{ \frac{1}{2} \frac{\sum_{i=1}^{N-1} \sigma_i \sigma_{i+1}}{(N-1)} + \frac{1}{2} \right\} \end{aligned}$$

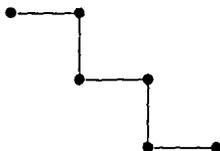
Si se identifica f con:

ESTA TITULADA  
SIN SER

$$f \equiv -\frac{1}{2} \frac{\sum_{i=1}^{N+1} \sigma_i \sigma_{i+1}}{(N-1)} + \frac{1}{2} \quad \text{entonces} \quad 1-f = \frac{1}{2} \frac{\sum_{i=1}^{N+1} \sigma_i \sigma_{i+1}}{(N-1)} + \frac{1}{2}$$

que es lo que se requiere.

Cabe mencionar que la  $f$  definida en el modelo de Gibbs y di Marzio coincide con la que aquí se propone sólo en el caso de  $N$  suficientemente grandes. Para el modelo de Gibbs y di Marzio  $f$  es la fracción de enlaces flexionados respecto al máximo número de enlaces que es  $N$  mientras que en este modelo  $f$  es la fracción de flexes con respecto al máximo número de flexes  $(N-1)$ ; por esta razón cuando  $N \rightarrow \infty$  las fracciones coinciden. Para mostrar la relación entre ambas fracciones se da un ejemplo en la figura 3.1.



$$f_{\text{GDM}} = \frac{5}{5} = 1$$

$$f = \frac{4}{4} = 1$$



$$f_{\text{GDM}} = \frac{3}{5}$$

$$f = \frac{2}{4} = \frac{1}{2}$$

Fig. 3.1. Comparación entre la  $f$  definida en el modelo de Gibbs-di Marzio y la propuesta en este modelo.

La probabilidad  $p(\sigma_1, \dots, \sigma_N, t)$  de que la cadena tenga una configuración particular  $\{\sigma^N\} = (\sigma_1, \dots, \sigma_N)$  al tiempo  $t$  puede ser descrita en términos de los estados previos y las probabilidades asociadas a estos, de tal forma que se puede introducir un conjunto de  $2^N$  funciones  $p(\sigma_1, \dots, \sigma_N, t)$ , una para cada configuración. Dado que el concepto de flex es determinante en el modelo de Gibbs y di Marzio se considerarán cambios configuracionales en los cuales solo un flex sea creado o destruido. Así, la regla de movimiento a considerar es aquella en la cual si la transición está asociada al  $i$ -ésimo segmento, todos los segmentos previos a este permanecerán fijos mientras que todos los

posteriores a éste cambiarán de signo. Simbólicamente se puede escribir la regla de movimiento como:

$$T_1(\sigma_1, \dots, \sigma_1, \dots, \sigma_N) \rightarrow (\sigma_1, \dots, \sigma_{1-1}, -\sigma_1, \dots, -\sigma_N). \quad (3.2)$$

Si  $\omega_1(\sigma_1)$  es la probabilidad por unidad de tiempo de que en el segmento  $i$ -ésimo ocurra una transición es posible escribir la derivada de la función  $p(\sigma_1, \dots, \sigma_N, t)$  como:

$$\frac{dp(\{\sigma^N\}, t)}{dt} = -\sum_{i=1}^N \omega_1(\sigma_{i-1}, \sigma_i) p(\{\sigma^N\}, t) + \sum \omega_1(\sigma_{i-1}, -\sigma_i) p(\{-\sigma^N\}, t), \quad (3.3)$$

es decir, la configuración  $\sigma_1, \dots, \sigma_N$  se destruye por la creación de un flex en cualquiera de los enlaces, pero también es posible crearla a partir de cualquier configuración de la forma  $\sigma_1, \dots, -\sigma_1, \dots, \sigma_N$ . La solución de esta ecuación, comúnmente llamada ecuación maestra, describe de manera completa el comportamiento del sistema.

Las probabilidades de transición  $\omega_1(\sigma_1)$  deben satisfacer una cierta relación para que la ecuación maestra satisfaga la condición de equilibrio térmico con la distribución canónica. Suponiendo que el principio de balance detallado (independencia temporal de la probabilidad de transición) es válido en equilibrio y fuera de él (Orwoll y Stockmayer, 1969; Isbister y McQuarrie, 1974; Glauber, 1963) se tiene:

$$\omega_1(\sigma_1) P^0\{\sigma_1, \dots, \sigma_N\} = \omega_1(-\sigma_1) P^0\{\sigma_1, \dots, -\sigma_1, \dots, \sigma_N\}, \quad (3.4a)$$

donde  $P^0\{\sigma_1, \dots\}$  es la probabilidad en equilibrio. La ecuación anterior puede ser escrita como:

$$\frac{P^0\{\sigma_1, \dots, -\sigma_1, \dots, \sigma_N\}}{P^0\{\sigma_1, \dots, \sigma_N\}} = \frac{\omega_1(\sigma_1)}{\omega_1(-\sigma_1)}. \quad (3.4b)$$

Quando el sistema ha alcanzado el equilibrio, tiempos infinitamente largos, la distribución de probabilidad  $p(\{\sigma^N\}, t)$  es proporcional al factor de Boltzmann, es decir,

$$p(\{\sigma^N\}, t=\infty) \propto \exp(-\beta E(\sigma)) \quad (3.5)$$

Haciendo uso de la propiedad de la distribución de probabilidad  $p$  en equilibrio y el hecho de que la función exponencial puede escribirse como una serie de potencias es posible escribir la razón de probabilidades  $p_1(\sigma_1)$  y  $p_1(-\sigma_1)$  correspondiente a 2 estados para el  $i$ -ésimo enlace (ec. A.1), como:

$$\frac{p_{\text{eq}}(\sigma_1)}{p_{\text{eq}}(-\sigma_1)} = \frac{\exp(-\beta E\sigma_{1-1}\sigma_1)}{\exp(\beta E\sigma_{1-1}\sigma_1)}$$

entonces

$$\frac{\exp(-\beta E\sigma_{1-1}\sigma_1)}{\exp(\beta E\sigma_{1-1}\sigma_1)} = \frac{1 + \sigma_{1-1}\sigma_1 \tanh\beta E}{1 - \sigma_{1-1}\sigma_1 \tanh\beta E}$$

Suponiendo que  $\omega_1(\sigma_1) \propto 1 - \beta\sigma_{1-1}\sigma_1$  y  $\omega_1(-\sigma_1) \propto 1 + \beta\sigma_{1-1}\sigma_1$  se tiene:  $\omega_1(\sigma_{1-1}, \sigma_1) = \alpha(1 - \beta\sigma_{1-1}\sigma_1)$   $\alpha \neq 1$  (3.6a)

$$\omega_1(\sigma_1) = \alpha' \quad (3.6b)$$

donde  $\alpha$  y  $\alpha'$  son constantes de proporcionalidad y  $\beta = \tanh(c_2 - c_1/2kT)$ . La forma de  $\omega_1$  debe considerar el hecho de que si en este segmento se produce la transición, a pesar de que se tiene un cambio en la configuración la energía de la cadena permanece constante y ningún flex se crea ni se destruye, es por ello que se puede considerar el segmento 1 fijo de tal forma que  $\alpha' = 0$ .

Las funciones  $p(\{\sigma^N\}, t)$  que satisfacen la ecuación maestra (3.2) proveen una descripción completa del sistema, sin embargo, la ecuación maestra contiene mucha más información de la que se requiere en la práctica; es por ello que se usa un formalismo alternativo que consiste en encontrar funciones de correlación. Estas funciones de correlación (promedios específicos) juegan el papel en la mecánica estadística de no equilibrio como el de la función de partición en la mecánica estadística de equilibrio. Los promedios que aquí se consideran son: la orientación promedio de un segmento, la correlación entre diferentes segmentos tomados al mismo tiempo y la correlación entre diferentes segmentos a diferentes tiempos. Dichos promedios están denotados por  $q_1$ ,  $r_{1,k}$  y  $c_{1,k}$  respectivamente y están definidos como:

$$q_1(t) = \langle \sigma_1(t) \rangle = \sum_1 \sigma_1 p(\{\sigma^N\}, t), \quad (3.7)$$

$$r_{1,k}(t) = \langle \sigma_1(t) \sigma_k(t) \rangle = \sum_{1,k} \sigma_1 \sigma_k p(\{\sigma^N\}, t), \quad \text{y} \quad (3.8)$$

$$c_{1,k}(t', t'+t) = \langle \sigma_1(t') \sigma_k(t'+t) \rangle = \sum_{1,k} \sigma_1 \langle \sigma_k(t) \rangle_0 p(\{\sigma^N\}, t'), \quad (3.9)$$

donde la suma corre sobre todas las configuraciones posibles y  $\langle \sigma_k(t) \rangle_0$  es el valor de expectación de  $\sigma_k$  para una configuración al tiempo  $t = t'$ .

Multiplicando la ecuación maestra por las cantidades apropiadas y realizando la suma indicada se encuentra (ecuaciones A.2, A.3 y A.5) que los diferentes momentos satisfacen las siguientes ecuaciones:

$$\frac{d\langle \sigma_j \rangle}{dt} = 0 \quad (3.10a)$$

$$\frac{d\langle \sigma_j \rangle}{dt} = -2\alpha \left( \langle \sigma_j \rangle - \beta \langle \sigma_{j-1} \rangle \right) \quad (3.10b)$$

$$\frac{d\langle \sigma_1(t) \sigma_k(t) \rangle}{dt} = -2\alpha \langle \sigma_1 \sigma_k \rangle - \beta \langle \sigma_1 \sigma_{k-1} \rangle \quad (3.11a)$$

$$\frac{d\langle \sigma_j(t) \sigma_k(t) \rangle}{dt} = -4\alpha \langle \sigma_j \sigma_k \rangle + 2\alpha\beta \langle \sigma_{j-1} \sigma_k \rangle + \langle \sigma_j \sigma_{k-1} \rangle \quad (3.11b)$$

$$\langle \sigma_j \sigma_k \rangle = \langle \sigma_k \sigma_j \rangle \quad (3.12a)$$

$$\langle \sigma_j \sigma_j \rangle = 1 \quad (3.12b)$$

$$\frac{d\langle \sigma_1(t') \sigma_1(t'+t) \rangle}{dt} = - \langle \sigma_1(t') \sigma_1(t') \rangle \delta(t) \quad (3.13a)$$

$$\frac{d\langle\sigma_i(t')\sigma_k(t'+t)\rangle}{dt} = \langle\sigma_i(t')\sigma_k(t')\rangle\delta(t) - 2\alpha(\langle\sigma_i(t')\sigma_k(t'+t)\rangle - \beta\langle\sigma_i(t')\sigma_{k-1}(t'+t)\rangle) \quad (3.13b)$$

Las propiedades dinámicas de la cadena pueden ser estudiadas en términos de estas ecuaciones y con ellas se calculará a continuación la función de respuesta dieléctrica.

### III.3 FUNCION DE RESPUESTA DIELECTRICA.

Se ha mencionado que es posible describir las propiedades de interés de un sistema físico en términos de las funciones de correlación del mismo. Las propiedades dieléctricas están dadas por la función de autocorrelación del momento dipolar total de la cadena. Si se trabaja en el marco de respuesta lineal, esto es, se supone que al aplicar una perturbación a un sistema ésta producirá una respuesta que está relacionada linealmente con la perturbación, la función de autocorrelación para una cadena de N segmentos es (Isbister y McQuarrie, 1974):

$$\Psi(t) = \sum_j^N \sum_{r \neq j} \frac{\langle M_j(0)M_r(t) \rangle}{\langle M_j(0)M_r(0) \rangle} \quad (3.14)$$

donde  $M(t)$  es el momento dipolar para la cadena al tiempo  $t$ , y el término  $\langle M_j(0)M_r(0) \rangle$  expresa la correlación entre los dipolos  $j$  y  $r$  en equilibrio.

Es posible establecer una relación entre  $\Psi(t)$  que es una representación temporal de la respuesta y  $\epsilon(\omega)$  que describe la misma respuesta en términos de la frecuencia:

$$\frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = 1 - i\omega \int_0^\infty \exp(-i\omega t)\Psi(t)dt \quad (3.15)$$

donde  $\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$  es la constante dieléctrica compleja y  $\epsilon_0$  y  $\epsilon_\infty$  son los valores de la constante a frecuencias cero e infinito

respectivamente.

La definición (3.15) requiere del conocimiento del estado del sistema en el tiempo  $t=0$ . Dado que no se está interesado en cómo se preparó el sistema sino en la respuesta después de haber sido perturbado es posible reescribir la ecuación anterior como:

$$\frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_{\infty}}{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}} = 1 - i\omega \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-i\omega t) \psi(t) dt, \quad (3.16)$$

donde  $\psi(t) = \Psi(t)\Theta(t)$  con  $\Theta(t)$  una función escalón.

El primer caso a considerar es aquel en el cual se tiene un dipolo en el segmento  $\{N/2\}$ . Para este caso (Ibster y McQuarrie, 1974):

$$\psi(t) = \frac{\langle M_{\{N/2\}}(t) M_{\{N/2\}}(t' + t) \rangle}{\langle M_{\{N/2\}}(t) M_{\{N/2\}}(t) \rangle} \quad (3.17)$$

Es posible expresar cada dipolo por vectores unitarios  $\sigma_j(t)$ , así, el momento dipolar del  $j$ -ésimo dipolo colocado en el segmento  $j$  puede ser expresado en términos de  $\sigma_j$  por  $m_j = m_0 \sigma_j$ . Como  $M(t) = m_0 \sum_j \sigma_j$  es el vector suma de  $m_j$  por unidad de volumen, es posible reescribir la ecuación (3.17) como (Bozdemir, 1981):

$$\psi(t) = \frac{\langle \sigma_{\{N/2\}}(t') \sigma_{\{N/2\}}(t' + t) \rangle}{\langle \sigma_{\{N/2\}}(t) \sigma_{\{N/2\}}(t) \rangle}, \quad (3.18a)$$

si además se consideran cadenas largas ( $N \gg 1$ ) y se identifica  $t'$  con tiempos arbitrariamente grandes:

$$\psi(t) = \frac{\langle \sigma_{N/2}(0) \sigma_{N/2}(t) \rangle}{\langle \sigma_{N/2}(0) \sigma_{N/2}(0) \rangle} \quad (3.18b)$$

En términos de las correlaciones  $c$ 's y  $r$ 's, se puede escribir (3.18b) como:

$$\psi(t) = \frac{c_{[N/2], [N/2]}^{eq}(0, t)}{\Gamma_{[N/2], [N/2]}^{eq}}, \quad (3.19)$$

al sustituir (3.19) en (3.16) se tiene:

$$\frac{c(\omega) - c_{\infty}}{c_0 - c_{\infty}} = 1 - i\omega \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \frac{c_{[N/2], [N/2]}^{eq}(0, t)}{\Gamma_{N/2, N/2}^{eq}(0)},$$

$$= 1 - i\omega \phi(\omega). \quad (3.20)$$

Lo que se requiere para tener completamente determinada la función de respuesta dieléctrica son expresiones para  $c_{N/2, N/2}^{eq}$  y  $\Gamma_{N/2, N/2}^{eq}$ .

Dado que se están considerando cadenas muy largas es posible despreciar efectos de borde, lo que equivale a no considerar en las ecuaciones (3.10) a (3.13) aquellas con subíndice 1. Para la solución de equilibrio de las  $r$ 's se propone una solución tipo potencial ( $\eta_{j,k} = \eta^{k-j} = \eta^n = r_n^{eq}$ ) y se iguala a cero la primera derivada con lo que se obtiene (véase ec. A.4):

$$\Gamma_{j,k}^{eq} = \langle \sigma_j \sigma_{j+n} \rangle^{eq} = \eta^n = \left\{ \tanh (c_2 - c_1) / 4 kT \right\}^n \quad (3.21)$$

Para encontrar la expresión para las  $C$ 's se obtiene primero la transformada de Fourier de  $c_{j,j+n}(t', t'+t) = c_n(t', t'+t)$ , la cual está dada por:

$$\langle \sigma_{-q}(t') \sigma_q(t'+t) \rangle = \sum_q e^{-iqn} C_n(t', t'+t), \quad (3.22)$$

y para obtener la expresión en equilibrio se requiere evaluar la correlación  $\langle \sigma_{-q}(t') \sigma_q(t', t'+t) \rangle$  en el límite en que  $t' \rightarrow \infty$ . En este límite es posible escribir (Gonçalves y de Oliveira, 1985) la transformada de Fourier temporal como:

$$\hat{C}_n(\omega) = \lim_{t' \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} C_n(t', t'+t) \quad (3.23)$$

Sustituyendo las ecuaciones (3.22) y (3.23) en (3.13b) se obtiene (ec. A.9):

$$\langle \sigma_{-q} \sigma_q \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \sigma_{-q}(0) \sigma_q(t) \rangle^{eq} = \frac{\langle \sigma_{-q} \sigma_q \rangle^{eq}}{i\omega + 2\alpha(1-\beta e^{-1q})} \quad (3.24)$$

donde  $\langle \sigma_{-q} \sigma_q \rangle^{eq}$  es la correlación en equilibrio, y está dada por (Gonçalves y de Oliveira, 1985):

$$\langle \sigma_{-q} \sigma_q \rangle^{eq} = \frac{1}{\cosh((\epsilon_2 - \epsilon_1)/2kT)(1 - \beta \cos q)} \quad (3.25)$$

Dado que se han encontrado expresiones para la  $c_n^{eq}$  y  $r_n^{eq}$ , es posible, finalmente escribir una expresión para la  $\phi(\omega)$  como (ec. A.11):

$$\phi(\omega) = \frac{1}{i\omega + 2\alpha(1-\beta^2)^{1/2}} \quad (3.26)$$

y al introducirla en la ecuación (3.20) se tiene completamente determinada la función de respuesta dieléctrica para el caso de un dipolo en el segmento N/2:

$$\frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_{\infty}}{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}} = 1 - \frac{i\omega}{i\omega + 2\alpha(1-\beta^2)^{1/2}} \quad (3.27)$$

Hasta ahora se ha obtenido una expresión para la función de respuesta dieléctrica en el caso que se tiene un solo dipolo en la cadena pero, desde el punto de vista físico no parece muy natural estudiar el comportamiento

dinámico de toda la cadena en términos de lo que ocurre en un solo segmento, es por esto que se propone una situación diferente la cual consiste en suponer que se tiene un dipolo en todos y cada uno de los diferentes segmentos de la cadena, pero despreciando interacciones dipolo-dipolo. Para este caso, la función de respuesta que se debe calcular es:

$$\frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_{\infty}}{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}} = 1 - i\omega \frac{\sum_n^N \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} c_n^{eq}(0, t)}{\sum_n^N \Gamma_n^{eq}}$$

$$= 1 - i\omega \phi_N(\omega). \quad (3.28)$$

Realizando un cálculo semejante al utilizado para encontrar la función de respuesta en el caso de un solo dipolo se tiene que (véase ec. A.13 ):

$$\phi_N(\omega) = \frac{1}{i\omega + 2\alpha(1-\beta)}. \quad (3.29)$$

Al sustituir (3.29) en (3.28) se obtiene la función de respuesta dieléctrica para el caso de N dipolos no interactuantes, esto es:

$$\frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_{\infty}}{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}} = 1 - \frac{i\omega}{i\omega + 2\alpha(1-\beta)} \quad (3.30)$$

En el siguiente capítulo se discutirán y analizarán las dos funciones de respuesta dieléctrica obtenidas hasta ahora (ec. 3.27 y 3.30) para los dos casos y se compararán los resultados proporcionados por estas con algunos datos experimentales.

### IV.1 INTRODUCCION

Recientemente, las medidas de la constante dieléctrica han sido utilizadas para estudiar propiedades eléctricas y elucidar la dinámica molecular de materiales, en particular de materiales poliméricos. La mayoría de estos estudios eran realizados en frecuencias audibles, pero hoy en día, debido esencialmente a necesidades de desarrollo tecnológico, se ha requerido de datos en un intervalo mayor, incluyendo el de las microondas. Ya se ha dicho que para caracterizar una transición, en particular la transición vítrea, es necesario medir una propiedad termodinámica, física, mecánica o eléctrica como función de la temperatura. En el caso de que se consideren experimentos de relajación dieléctrica, los resultados suelen analizarse estudiando el comportamiento de la parte imaginaria de la respuesta dieléctrica que se conoce como pérdida dieléctrica ("dielectric loss"). La "constante" de pérdida dieléctrica,  $\epsilon''$ , puede ser medida si se pone una muestra entre un capacitor de placas paralelas con un campo eléctrico alternante, de tal manera que grupos polares de la cadena polimérica responderán al campo. Cuando la frecuencia promedio del movimiento molecular es igual a la frecuencia del campo eléctrico, un máximo de absorción ocurre. Es por esto que generalmente la manera en la que se presentan los datos experimentales es  $\epsilon''$  vs frecuencia y en ocasiones  $\epsilon''$  vs temperatura.

Precisamente, en el presente trabajo se ha calculado la función de respuesta dieléctrica en cadenas poliméricas lineales muy largas de  $N$  segmentos para dos diferentes casos: un dipolo en la mitad de la cadena y  $N$  dipolos no interactuantes. El primer caso se consideró por analogía con el trabajo de Isbister y McQuarrie (1974), mientras que el segundo intenta aproximarse a una situación más realista. Por conveniencia los resultados teóricos de  $\epsilon''$  para la posterior comparación con datos experimentales, se dan en función de la frecuencia y la frecuencia correspondiente al máximo de la curva de pérdida se presenta como función del inverso de la temperatura.

Todo modelo teórico debe ser en principio susceptible de comparar los resultados que de éste emanen con resultados experimentales. En este sentido, nuestro trabajo se aplica a un grupo de materiales, aquellos que pueden ser descritos por el modelo de Gibbs y di Marzio, pero sólo para uno de ellos (polimetil acrilato-PMA) contamos con todos los parámetros del modelo y resultados experimentales.

Los resultados obtenidos teóricamente se presentan en forma gráfica, calculados por medio de los programas que aparecen en el apéndice B, estos programas contienen las expresiones para las dos funciones de respuesta dieléctrica obtenidas en este trabajo (cf. ecs. (3.27) y (3.30)) y se alimentan con datos provenientes de la tabla I (cap II). Adicionalmente, en este capítulo se hace un breve análisis de las gráficas presentadas y se enuncian algunas conclusiones generadas a partir del presente estudio.

#### IV.2 RESULTADOS

La forma de la respuesta dieléctrica es de tipo Debye (cf. ecs. (3.27) y (3.30)). En las figuras 4.1 y 4.2 se ilustra el comportamiento de esta respuesta dieléctrica como función de la frecuencia para uno de los casos (N dipolos).

En la primera se ha mantenido fija la sustancia, polimetil acrilato (PMA) y se ha realizado el cálculo para dos diferentes temperaturas cercanas, por encima de la temperatura de transición vítrea. Para la segunda gráfica se utilizaron dos diferentes sustancias pero se mantuvo fija la temperatura, las sustancias consideradas en esta gráfica son el polimetil acrilato (PMA) y el polivinil acetato (PVAc).

Ambas gráficas muestran que existe una dependencia de la función de respuesta con la sustancia y temperatura consideradas. Por un lado, para una misma sustancia (gráfica 4.1) existe un desplazamiento de la frecuencia correspondiente al máximo de la curva de pérdida ("loss curve") asociada con la parte imaginaria de la respuesta al variar la temperatura: a mayor temperatura mayor es la frecuencia a la cual ocurre el máximo. Con la figura 4.2 se ilustra que dependiendo de la sustancia considerada, para la misma temperatura, también hay una variación en la posición de ese máximo. Para las sustancias en ella mostradas se observa una diferencia de 6 órdenes de magnitud en la frecuencia asociada al máximo.

El comportamiento tipo Debye de la respuesta dieléctrica, aunque era de esperarse debido a que no se están considerando interacciones dipolo-dipolo, implica que la frecuencia correspondiente al máximo de la curva de pérdida está dada por  $\omega_{\max} = 1/\tau_D$ . Esto permite obtener lo que se conoce como "curva universal"; para ello es necesario reescalar en las frecuencias con la frecuencia máxima, es decir, al introducir una nueva variable dada por:  $\omega^* = \omega/\omega_{\max}$  ( $\omega^*$  = omegare en el programa del apéndice B), todas las curvas pueden ser trasladadas de tal forma que queden superpuestas en una sola.

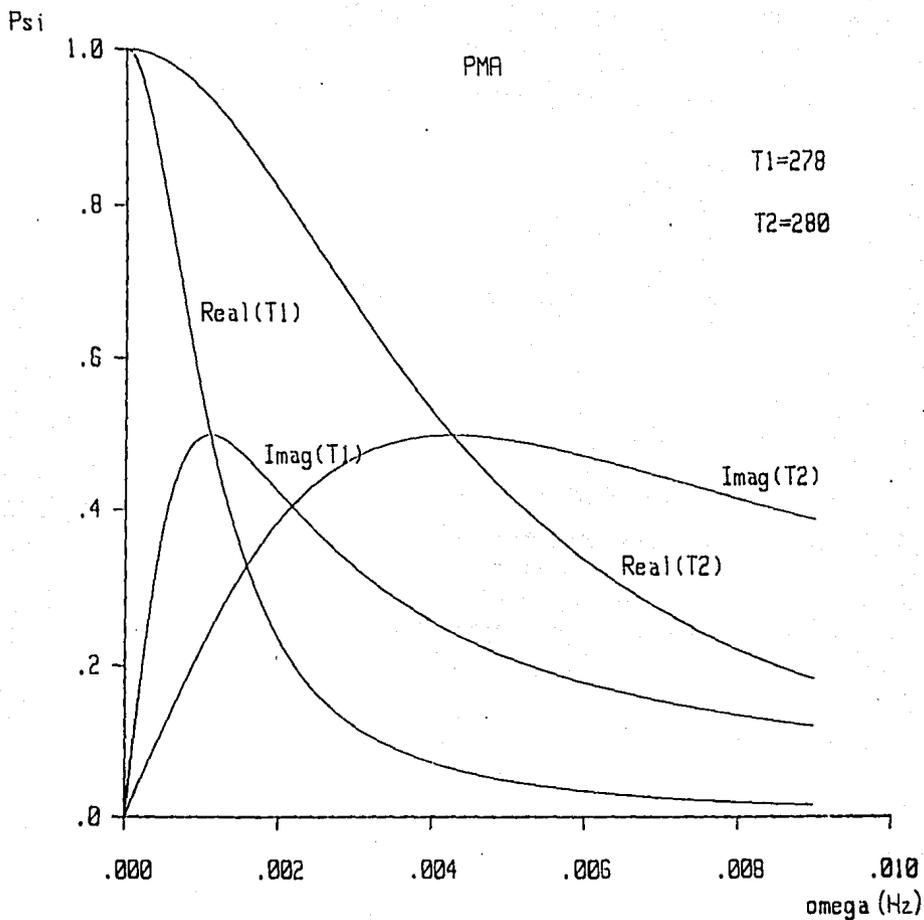


Fig. 4.1 Cálculo teórico de la respuesta dieléctrica vs omega para el polimetil acrilato-PMA. a dos temperaturas distintas: T1=278 y T2=280. (E'=Parte real, E''=Parte imaginaria (pérdida)) (caso N dipolos).

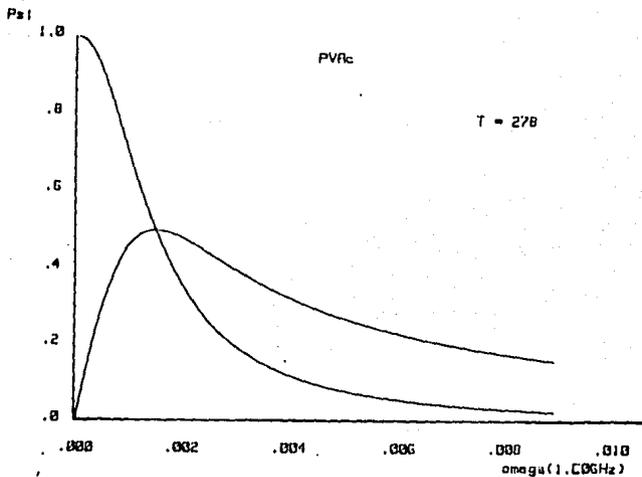
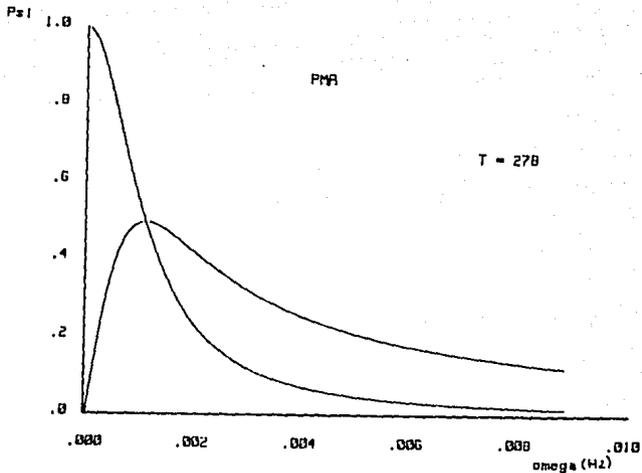


Fig. 4.2 Cálculo teórico de la respuesta dieléctrica vs omega para dos materiales: polimetil acrilato (PMA) y polivinil acetato (PVAc) (caso N dipolos).

La figura 4.3 muestra los resultados de  $\log \omega_{max}$  como función del inverso de la temperatura para el polimetil acrilato (PMA) en los dos casos estudiados (1 y N dipolos) y los datos experimentales para la misma sustancia que resulta ser el único ejemplo caso para el que se cuenta con todos los parámetros del modelo excepto un parámetro ajustable:  $\tau_0$  ( $\approx 1.E-17$ seg). El

valor de  $\tau_0$  es una constante que depende de la sustancia que se esté considerando. La concordancia entre las curvas teóricas y los datos experimentales en un amplio intervalo de temperaturas con el ajuste de un sólo parámetro es ciertamente muy satisfactoria. Es importante hacer notar que las fórmulas empíricas de Cole-Davison y Williams-Watts usualmente utilizadas para la descripción de la función de respuesta dieléctrica tienen dos parámetros ajustables, ambos acotados entre 0 y 1, y en ese sentido nuestro modelo además de tener una base microscópica, contiene menos parámetros desconocidos.

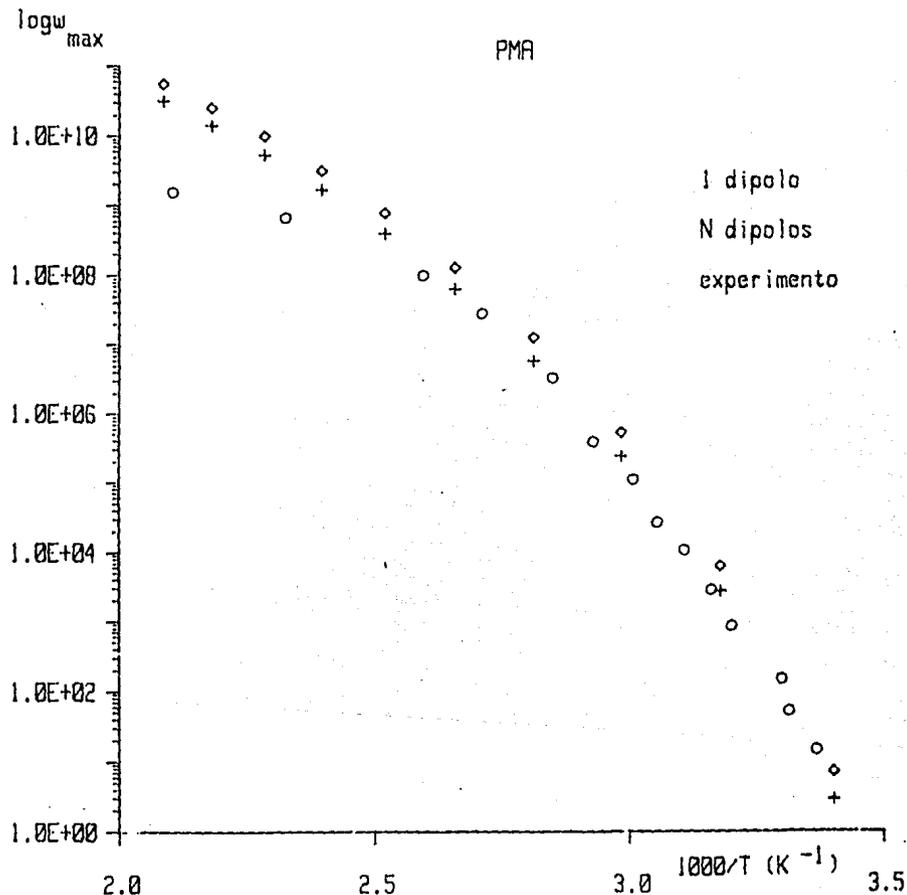


Fig. 4.3 Gráfica de  $\log w$  vs el inverso de la temperatura para el polimetil acrilato (PMA) y tres diferentes casos: 1 dipolo, N dipolos y experimental.

#### IV.3 CONCLUSIONES

Del estudio realizado es posible concluir lo siguiente:

La dinámica aquí introducida, creación o destrucción de un flex, con dos estados accesibles para cada segmento de la cadena: paralelo o perpendicular al eje de la misma, tiene la ventaja de proveer un resultado analítico para la función de respuesta dieléctrica.

El concepto de flex está asociado con la configuración de la cadena dentro de la red, es decir, es un concepto que proporciona constricciones de tipo topológico y es un concepto fundamental en el modelo de Gibbs y di Marzio. Hemos probado que no sólo es importante para determinar propiedades de equilibrio sino también para derivar propiedades dinámicas.

Cabe mencionar que la dinámica propuesta tiene obviamente limitaciones. Por ejemplo, físicamente en un polímero real se esperaría la formación de más de un flex simultáneamente, por lo tanto es conveniente explorar otras reglas de movimiento que no tengan la restricción de crear o destruir un sólo flex. Sin embargo, como la idea era la de examinar la importancia de los flexes en las propiedades dinámicas, la regla propuesta es ciertamente la más sencilla en la que éste es el evento elemental.

Si se escala en la frecuencia  $\omega$  con  $\omega_{\max}$ , la función de respuesta dieléctrica resultante se vuelve universal para todos los polímeros que pueden ser descritos en términos del modelo de Gibbs y di Marzio. Así, para valores de esta función de una sustancia y temperatura particular, se puede, en principio inferir valores correspondientes para la misma sustancia u otras a diferentes frecuencias y temperaturas.

El comportamiento de  $\log \omega_{\max}$  como función de la temperatura es muy similar en ambos casos de nuestro modelo, independientemente de si se considera un dipolo en la mitad de la cadena o  $N$  no interactuantes. Esto es debido a que ambas respuestas son tipo Debye, lo que implica que la frecuencia correspondiente al máximo de la curva de pérdida esté dado por  $\omega_{\max} = 1/\tau_D$ . Desde luego considerar interacciones entre dipolos seguramente marcaría la diferencia.

Entre las perspectivas de este modelo está realizar los cálculos para otras funciones de respuesta dinámica como podrían ser la relajación ultrasónica o espectroscopia térmica que puedan proporcionar nueva información de la importancia del flex en otros fenómenos de relajación en polímeros lineales.

Por otro lado es posible remover la restricción de tener cadenas largas que implica no tener efectos de borde y verificar si el comportamiento de

$\log \omega_{\max}$  como función del inverso de la temperatura sigue siendo el mismo.

Por último, es pertinente señalar que los resultados fundamentales de esta tesis han sido reportados en dos artículos, uno que actualmente se encuentra en arbitraje en The Physical Review A (López de Haro M. et al, 1991) y otro que ya ha sido publicado (J. Tagüeña-Martínez et al, 1991).

APENDICE A. DEDUCCION DE ECUACIONES DEL MODELO

Encontrar la probabilidad de transición para la regla de movimiento establecida en el modelo (ec. 3.2) se basa en suponer que el principio de balance detallado en y fuera de equilibrio es válido, además en que para tiempos suficientemente largos la densidad de probabilidad es proporcional al factor de Boltzmann. Así,

$$\frac{p_{eq}(\sigma_1)}{p_{eq}(-\sigma_1)} = \frac{\exp(-\beta E \sigma_{1-1} \sigma_1)}{\exp(\beta E \sigma_{1-1} \sigma_1)} = \frac{1 + \sum \frac{(\beta E \sigma_{1-1} \sigma_1)^n}{n!}}{1 + \sum \frac{(-1)^n (\beta E \sigma_{1-1} \sigma_1)^n}{n!}} =$$

$$= \frac{1 + \beta E \sigma_{1-1} \sigma_1 + \frac{(\beta E \sigma_{1-1} \sigma_1)^2}{2!} + \frac{(\beta E \sigma_{1-1} \sigma_1)^3}{3!} + \dots}{1 - \beta E \sigma_{1-1} \sigma_1 + \frac{(\beta E \sigma_{1-1} \sigma_1)^2}{2!} - \frac{(\beta E \sigma_{1-1} \sigma_1)^3}{3!} + \dots}$$

pero  $\sigma_{1-1} \sigma_1 = \pm 1$

$$= \frac{1 + \frac{\beta^2 E^2}{2!} + \frac{\beta^4 E^4}{4!} + \dots + \sigma_{1-1} \sigma_1 \left( \beta E + \frac{\beta^3 E^3}{3!} + \dots \right)}{1 + \frac{\beta^2 E^2}{2!} + \frac{\beta^4 E^4}{4!} + \dots - \sigma_{1-1} \sigma_1 \left( \beta E + \frac{\beta^3 E^3}{3!} + \dots \right)}$$

sea  $x = \beta E$  entonces

$$= \frac{1 + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} + \dots + \sigma_{1-1} \sigma_1 \left( x + \frac{x^3}{3!} + \dots \right)}{1 + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} + \dots - \sigma_{1-1} \sigma_1 \left( x + \frac{x^3}{3!} + \dots \right)}$$

sea  $\sum_p = \sum_n \frac{x^{2n}}{(2n)!}$ ,  $\sum_l = \sum_n \frac{x^{2n+1}}{(2n+1)!}$  entonces  $\frac{\sum_p}{\sum_l} = \tanh x$

$$= \frac{\Sigma_p + \sigma_{i-1} \sigma_i (\Sigma_i)}{\Sigma_i - \sigma_{i-1} \sigma_i (\Sigma_i)} = \frac{\left[ 1 + \frac{\sigma_{i-1} \sigma_i \Sigma_i}{\Sigma_p} \right] \Sigma_p}{\left[ 1 - \frac{\sigma_{i-1} \sigma_i \Sigma_i}{\Sigma_p} \right] \Sigma_p}$$

por lo que: 
$$\frac{\exp(-\beta E \sigma_{i-1} \sigma_i)}{\exp(\beta E \sigma_{i-1} \sigma_i)} = \frac{1 + \sigma_{i-1} \sigma_i \tanh x}{1 - \sigma_{i-1} \sigma_i \tanh x}$$

Si se supone que  $\omega_1(\sigma_i) \propto 1 - \beta \sigma_{i-1} \sigma_i$  y  $\omega_1(-\sigma_i) \propto 1 + \beta \sigma_{i-1} \sigma_i$  entonces:

$$\frac{\omega_1(-\sigma_i)}{\omega_1(\sigma_i)} = \frac{(1 + \beta \sigma_{i-1} \sigma_i)}{(1 - \beta \sigma_{i-1} \sigma_i)}$$

y por lo tanto:

$$\boxed{\omega_1(\sigma_{i-1}, \sigma_i) = \alpha (1 - \beta \sigma_{i-1} \sigma_i),} \quad (\text{A.1})$$

donde  $\alpha$  es una constante de proporcionalidad y  $\beta = \tanh(\epsilon_2 - \epsilon_1 / 2kT)$ .

Para deducir las ecuaciones de movimiento de los diversos momentos es necesario multiplicar por la ecuación maestra por las cantidades apropiadas y realizar las sumas indicadas para todas las configuraciones posibles, así:

$$\begin{aligned} \frac{d\langle \sigma_i \rangle}{dt} &= \frac{d}{dt} \sum_{\{\sigma^N\}} \sigma_j p(\{\sigma^N\}, t) \\ &= \sum_{\{\sigma^N\}} \left\{ -\sigma_j \omega_1(\sigma_{i-1}, \sigma_i) p(\{\sigma^N\}, t) + \sigma_j \omega_1(\sigma_{i-1}, -\sigma_i) p(\{-\sigma^N\}, t) \right\}, \\ &= \sum_{\{\sigma^N\}} \left\{ -\left( \sigma_j \omega_1(\sigma_{i-1}, \sigma_i) p(\{\sigma^N\}, t) - \sigma_j \omega_1(\sigma_{i-1}, -\sigma_i) p(\{-\sigma^N\}, t) \right) \right\}, \end{aligned}$$

$$1) \sigma_j \neq -\sigma_1:$$

$$\frac{d\langle \sigma_j \rangle}{dt} = -\alpha \left( \sigma_j - \beta \sigma_{j-1} \sigma_1 \sigma_j - \sigma_j + \beta \sigma_{j-1} \sigma_1 \sigma_j \right) p \left( \{ \sigma^N \}, t \right) = 0$$

$$11) \sigma_j = -\sigma_1:$$

$$\begin{aligned} \frac{d\langle \sigma_j \rangle}{dt} &= -\alpha \sum_j \left( \sigma_j - \beta \sigma_{j-1} + \sigma_j - \beta \sigma_{j-1} \right) p \left( \{ \sigma^N \}, t \right), \\ &= -2\alpha \sum_j \left( \sigma_j - \beta \sigma_{j-1} \right) p \left( \{ \sigma^N \}, t \right) = -2\alpha \left( \langle Q_j \rangle - \beta \langle Q_{j-1} \rangle \right), \end{aligned}$$

por lo tanto:

$$\boxed{\frac{d\langle \sigma_j \rangle}{dt} = -2\alpha \left( \langle Q_j \rangle - \beta \langle Q_{j-1} \rangle \right).} \quad (\text{A.2})$$

Asumiendo que se tienen operadores lineales ( $d/dt$  y  $\langle \rangle$ ) que conmutan es posible utilizar la ec. A.2 para deducir la ecuación correspondiente a las  $r$ 's (Gonçalves y Oliveira, 1974), así:

$$\frac{d}{dt} \langle \sigma_j(t) \sigma_k(t) \rangle = \left\langle \frac{d\sigma_j}{dt} \sigma_k \right\rangle + \left\langle \sigma_j \frac{d\sigma_k}{dt} \right\rangle$$

$$\boxed{\frac{d}{dt} \langle \sigma_j \sigma_k \rangle = -4\alpha \langle \sigma_j \sigma_k \rangle + 2\alpha\beta \left( \langle \sigma_{j-1} \sigma_k \rangle + \langle \sigma_j \sigma_{k-1} \rangle \right)} \quad (\text{A.3})$$

Sea  $k-j = n$  entonces:

$$\frac{d}{dt} \langle \sigma_j \sigma_{j+n} \rangle = -4\alpha \langle \sigma_j \sigma_{j+n} \rangle + 2\alpha\beta \left( \langle \sigma_{j-1} \sigma_{j+n} \rangle + \langle \sigma_j \sigma_{j+n-1} \rangle \right) \quad (\text{A.3}')$$

cuando  $t \rightarrow \infty$   $\langle \sigma_j \sigma_{j+n} \rangle + \langle \sigma_j \sigma_{j+n} \rangle_{eq}$ , la solución de equilibrio aquí propuesta es una solución potencial, es decir  $\langle \sigma_j \sigma_{j+n} \rangle = \eta^n = (\eta^{eq})^n$ , la cual se introduce en la ecuación A.3' y se iguala a cero para obtener el valor de  $\eta^{eq}$ , es decir,

$$-4\alpha \langle \sigma_j \sigma_{j+n} \rangle + 2\alpha\beta (\langle \sigma_{j-1} \sigma_{j+n} \rangle + \langle \sigma_j \sigma_{j+n-1} \rangle) = 0$$

que se reduce a tener una ecuación cuadrática en  $\eta$  dada por:

$$\beta\eta^2 + \beta - 2\eta = 0,$$

cuyas raíces están dadas por:

$$\eta = \frac{1 \pm \sqrt{1 - \beta^2}}{\beta}$$

pero  $\beta = \tanh(c_2 - c_1)/2kT = \tanh\zeta$ , donde  $\zeta = (c_2 - c_1)/2kT$ , entonces:

$$\eta = \frac{1 \pm \sqrt{1 - \tanh^2\zeta}}{\tanh\zeta} = \frac{1 \pm \operatorname{sech}\zeta}{\tanh\zeta} = \frac{\cosh\zeta \pm 1}{\sinh\zeta}$$

El hecho de que el producto  $\eta_1\eta_2$  sea igual a 1, implica que existe al menos una  $\eta > 1$ , la cual no es aceptable físicamente ya que  $\eta$  es una correlación normalizada por lo que el máximo valor esperado es 1, es por esto que se descarta como posible solución aquella con el signo mas y se considera aquella con el signo menos, así:

$$\eta = \frac{\cosh\zeta - 1}{\sinh\zeta}, \text{ como } \sinh\zeta = 2\sinh(\zeta/2)\cosh(\zeta/2) \text{ y } \cosh\zeta = 1 + 2\sinh^2(\zeta/2)$$

$$\eta = \frac{1 + 2\sinh^2(\zeta/2) - 1}{2\sinh(\zeta/2)\cosh(\zeta/2)} = \tanh(\zeta/2), \text{ entonces:}$$

$$\eta^n = \langle \sigma_j \sigma_{j+1} \rangle^{eq} = \left( \tanh(\zeta/2) \right)^n. \quad (A.4)$$

Para encontrar la ecuación que satisface la correlación definida por las  $c$ 's se considerará la siguiente expresión:  $\langle \sigma_j(t') \sigma_{j+n}(t' + t) \rangle$  con  $t > t'$ . Por conveniencia se introduce una nueva variable  $\bar{\sigma}$  dada por  $\bar{\sigma} = \sigma\Theta(t)$  donde

$\Theta(t)$  es una función escalón, así:

$$\frac{d}{dt} \langle \sigma_j(t') \sigma_{j+n}(t'+t) \rangle = \frac{d}{dt} \left[ \langle \sigma_j(t') \sigma_{j+n}(t'+t) \rangle \Theta(t) \right], \text{ entonces}$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \sigma_j(t') \sigma_{j+n}(t'+t) \rangle &= \langle \sigma_j(t') \sigma_{j+n}(t') \rangle \delta(t) - 2\alpha \langle \sigma_j(t') \sigma_{j+n}(t'+t) \rangle + \\ &+ 2\alpha\beta \langle \sigma_j(t') \sigma_{j+n}(t'+t) \rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Dado que los paréntesis angulares  $\langle \rangle$  en las expresiones de las funciones de correlación denotan un promedio en equilibrio y sabiendo que no hay un origen preferencial en el tiempo, esto es, en equilibrio, es posible tomar el límite en el que  $t' \rightarrow t_{\text{eq}}$  y asociar a éste el valor de cero con lo cual la ecuación anterior se reescribe como:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \sigma_j(t') \sigma_{j+n}(t'+t) \rangle &= \langle \sigma_j(0) \sigma_{j+n}(0) \rangle \delta(t) - 2\alpha \langle \sigma_j(0) \sigma_{j+n}(t) \rangle + \\ &+ 2\alpha\beta \langle \sigma_j(0) \sigma_{j+n-1}(t) \rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.5}')$$

Para encontrar la solución a (A.5') se introduce la transformada de Fourier de  $\sigma_j$  definida por:

$$\sigma_j = \frac{1}{N^{1/2}} \sum_q \exp(iqj) \sigma_q, \text{ entonces} \quad (\text{A.6})$$

$$\langle \sigma_j \sigma_{j+n} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{qq'} \exp(iqj) \exp(iq'(j+n)) \langle \sigma_q \sigma_{q'} \rangle, \quad (\text{A.7})$$

como el valor esperado en equilibrio no depende de  $q$  es posible hacer la transformación  $q' \rightarrow -q$ , lo que permite escribir (A.7) como:

$$\langle \sigma_j \sigma_{j+n} \rangle = \frac{1}{N} \sum_q \langle \sigma_{-q} \sigma_q \rangle \exp(iqn), \quad (\text{A.7}')$$

Sustituyendo (A.7') en (A.5'):

$$\frac{1}{N} \sum \frac{d}{dt} \langle \sigma_{-q} \sigma_q \rangle e^{iqn} = \frac{1}{N} \sum e^{iqn} \langle \sigma_{-q} \sigma_q \rangle^{\text{eq}} \delta(t) - 2\alpha \frac{1}{N} \sum_q e^{iqn} \langle \sigma_{-q} \sigma_q \rangle + 2\alpha\beta \frac{1}{N} \sum e^{iq(n-1)} \langle \sigma_{-q} \sigma_q \rangle,$$

o bien,

$$\frac{d}{dt} \langle \sigma_{-q} \sigma_q \rangle = \langle \sigma_{-q} \sigma_q \rangle^{\text{eq}} \delta(t) - 2\alpha \langle \sigma_{-q} \sigma_q \rangle + 2\alpha\beta e^{-iq} \langle \sigma_{-q} \sigma_q \rangle. \quad (\text{A.8})$$

Al introducir  $\langle \sigma_{-q}(0) \sigma_q(t) \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} \langle \sigma_{-q} \sigma_q \rangle_{\omega} d\omega$  en (A.8) se obtiene:

$$i\omega \langle \sigma_{-q} \sigma_q \rangle_{\omega} = \langle \sigma_{-q} \sigma_q \rangle^{\text{eq}} - 2\alpha \langle \sigma_{-q} \sigma_q \rangle + 2\alpha\beta e^{-iq} \langle \sigma_{-q} \sigma_q \rangle_{\omega},$$

$$\langle \sigma_{-q} \sigma_q \rangle_{\omega} = \frac{\langle \sigma_{-q} \sigma_q \rangle^{\text{eq}}}{i\omega + 2\alpha(1 - \beta e^{-iq})}, \quad (\text{A.9})$$

$$\text{donde } \langle \sigma_{-q} \sigma_q \rangle^{\text{eq}} = \frac{1}{\cosh\left(\frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{2kT}\right) [1 - \beta \cos q]}, \quad (\text{A.10})$$

es la correlación en equilibrio (ec. 28, Gonçalves y Oliveira, 1985), entonces:

$$\langle \sigma_{-q} \sigma_q \rangle_{\omega} = \frac{1}{\cosh\left(\frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{2kT}\right) [1 - \beta \cos q] [i\omega + 2\alpha(1 - \beta \cos q)]}; \text{ usando (A.7')} \text{ se}$$

obtiene:

$$\langle \sigma_j \sigma_{j+n} \rangle = \frac{1}{N} \sum_q \frac{e^{iqn}}{\cosh\left(\frac{e_2 - e_1}{2kT}\right) [1 - \beta \cos q] [1\omega + 2\alpha(1 - \beta \cos q)]}, \text{ con lo cual}$$

$$\langle \sigma_j \sigma_j \rangle = \frac{1}{N \cosh\left(\frac{e_2 - e_1}{2kT}\right)} \sum_q \frac{1}{(1 - \beta \cos q) [1\omega + 2\alpha(1 - \beta \cos q)]}, \text{ o bien,}$$

$$1\omega \langle \sigma_j \sigma_j \rangle = \frac{\alpha}{N \cosh\left(\frac{e_2 - e_1}{2kT}\right)} \sum_q \left\{ \frac{1}{\alpha(1 - \beta \cos q)} - \frac{1}{1\omega + 2\alpha(1 - \beta \cos q)} \right\}$$

para reducir esta expresión se utiliza variable compleja, resolviendo así las dos diferentes sumas, obteniendo:

$$\frac{1}{N} \sum \frac{1}{1 - \beta \cos q} = \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} \quad \text{y}$$

$$\frac{1}{N} \sum \frac{1}{1\omega + 2\alpha - 2\alpha\beta \cos q} = \frac{\alpha}{\sqrt{(1\omega + \alpha)^2 - \alpha^2\beta^2}}, \quad \text{entonces,}$$

$$\frac{\langle \sigma_{-q} \sigma_q \rangle_\omega}{\langle \sigma_{-q} \sigma_q \rangle^{oq}} = \frac{1}{1\omega + 2\alpha\sqrt{1 - \beta^2}}, \quad \text{por lo tanto,}$$

$$\phi(\omega) = \frac{1}{1\omega + 2\alpha(1 - \beta^2)^{1/2}}.$$

(A.11)

En el caso de N dipolos no interactuantes la función de respuesta a calcular es:

$$\frac{\sum_n \langle \sigma_j \sigma_{j+n} \rangle_\omega}{\sum_n \langle \sigma_j \sigma_{j+n} \rangle^{eq}} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{i\omega t} \sum_n \langle \sigma_j(0) \sigma_{j+n}(t) \rangle dt}{\sum_n \langle \sigma_j \sigma_{j+n} \rangle^{eq}} = \phi_N(\omega) \quad (\text{A.12})$$

pero  $\langle \sigma_{-q} \sigma_q \rangle_\omega = \frac{\langle \sigma_{-q} \sigma_q \rangle^{eq}}{i\omega + 2\alpha(1-\beta e^{-1q})}$  (ver ec. A.9); por la definición de  $\langle \sigma_{-q} \sigma_q \rangle$  se tiene que  $\sum_n \langle \sigma_j \sigma_{j+n} \rangle = \langle \sigma_0 \sigma_0 \rangle$  lo cual es válido tanto para el valor estático como dinámico, entonces:

$$\langle \sigma_0 \sigma_0 \rangle_\omega = \frac{\langle \sigma_0 \sigma_0 \rangle^{eq}}{i\omega + 2\alpha(1-\beta)}, \text{ por lo que } \frac{\sum_n \langle \sigma_{-q} \sigma_q \rangle_\omega}{\sum_n \langle \sigma_{-q} \sigma_q \rangle^{eq}} = \frac{1}{i\omega + 2\alpha(1-\beta)}$$

por lo tanto:

$$\phi_N(\omega) = \frac{1}{i\omega + 2\alpha(1-\beta)}$$

(A.13)

APENDICE B. PROGRAMAS PARA OBTENER LAS GRAFICAS DEL MODELO DINAMICO

Program Tesis

```

Real*8 alpha,beta,omega,omegain,omegare,Taucero,To,B,C,E2,E1,A,T,delta
Real*8 Tin,Tmax,gama,CN1,CN2,k
Integer N
Double Complex C1
Parameter (k=1.9872E-3)
Parameter (Taucero=1.E-17)
N=100
L=1
Open (15, File='datPMA')
Open (16,File='resultsi')
Open (17,File='grafr1')
Open (18,File='graf11')
Read (15,*) A,B,C,delta,E2,E1,To,T,omegain
Write (16,*) A,B,C,delta,E2,E1,To,T,omegain
Write (17,*) L
Write (18,*) L
Write (17,200)
Write (18,210)
200 Format (4HReal)
210 Format (4HImag)
A=A*2.389E-4
B=B*2.389E-4
C=C*2.389E-4
gama=1+(To/T)
poli=( A*gama)/(2.*To**2)+B*T-(C*T**2*gama)/2
D=Taucero*exp(2.303*delta*T*gama/(poli*(T**2-To**2)))
alpha=1./(2*D)
E=E2-E1
beta=2.*k*T
beta=E/beta
beta=tanh(beta)
write(6,*)beta
write(6,*)alpha

```

```

D=4.*alpha**2
Do 100 I=1,1000
omega=omegain+(I-1)*9.E-12
omegare=omega/(2.*alpha*(1.-beta**2))
Q=0*(1.-beta**2)
P=0*(1.-beta**2)**2
S=P+omega**2
CN1=P/S
CN2=(2*omega*alpha*(1.-beta**2))/S
C1=CMPLX(CN1,CN2)
Write(16,300)Real(C1),Imag(C1),omega,omegare,T,I
Write (17,*) omega
Write (17,*) Real(C1)
Write (18,*) omega
Write (18,*) Imag(C1)
100 Continue
300 Format(SX,E10.3,5X,E10.3,5X,E10.4,5X,E10.4,5X,F4.0,2X,I4)
Close(15)
Close(16)
Close(17)
Close (18)
End

```

Este programa se utilizó para obtener las figuras 4.1 y 4.2.

```

Program Tesis2
DIMENSION TT(10)
Real beta,omega,Taucero,To,B,C,E2,E1,A,T,delta,k
Real Tin,Tmax,F,F1
Integer N,L
Parameter (k=1.9872E-3)
Parameter (Taucero=1.E-19)
L=2
Open (15,File='datos5')
Open (18,File='grPMA21')
Read(15,*)A,B,C,delta,E2,E1,To,T,omegain
Write(18,*)L
Write(18,210)
WRITE(18,220)
210 Format(4Hfma1)
220 Format(4Hfma1)
Tin=2.94E+2
Tmax=5.E+2
A=A*2.389E-4
B=B*2.389E-4
C=C*2.389E-4
TT(I)=Tin
DO 2 I=2,10
2 TT(I)=TT(I-1)+.1*(Tmax-Tin)
DO 1 I=1,10
TX=TT(I)
gama=1+(To/TX)
poli=( A*gama)/(2.*To**2)+B*T-(C*TX**2*gama)/2
D=Taucero*exp(2.303*delta*TX*gama/(poli*(TX**2-To**2)))
alpha=1./(2*D)
E=E2-E1
beta=2.*K*TX
beta=E/beta
beta=tanh(beta)
F=2.*alpha*(1.-beta*beta)**0.5
F1=2.*alpha*(1.-beta)
TI=1.E+3/TX
WRITE(18,*)TI

```

```
WRITE(18,*)F
1 WRITE(18,*)F1
CLOSE(15)
Close(18)
End
```

Este programa se utilizó para obtener la figura 4.3.

## REFERENCIAS

1. Adam G. y Gibbs J.H., *J. Chem. Phys.* **13**, 139 (1965).
2. Birge, N.O., *Phys. Rev. B* **34**, 1631 (1986).
3. Bozdemir S., *Phys. Stat. Sol.* **103**, 459 (1981).
4. Bur A.J., *Polymer* **26**, 963 (1985).
5. de Oliveira N.T., Gonçalves L.L. y Sá Barreto F.C., *Z. Phys. B Condensed Matter* **58**, 319 (1985).
6. di-Marzio E.A., *Annals N.Y. Acad. Sci.* **371**, 1 (1981).
7. di-Marzio E.A. y Dowell F., *J. Appl. Phys.* **50**, 6061 (1979).
8. Elliot S.R., *Physics of Amorphous Materials*. Ed. Longman (Great Britain, 1983) p.386.
9. Flory P.J., *Principles of Polymer Chemistry*. Ed. Cornell University, 1953) p. 642.
10. Fredrickson G.H., *Annals N.Y. Acad. Sci.* **371**, 185 (1981).
11. Gibbs, J.H. y di-Marzio E.A., *J. Chem. Phys.* **28**, 373 (1958).
12. García-Colín L.S., "La Transición Vítreá" en Memoria del Colegio Nacional de 1988. (El Colegio Nacional, México, 1988). p. 61.
13. García-Colín L.S., del Castillo, L.F., Goldstein P., *Phys. Rev. B* **40**, 7040 (1989).
14. Glauber, R.J., *J. Math. Phys.* **4**, 294 (1963).
15. Gonçalves L.L. y de Oliveira N.T., *Can. J. Phys.* **63**, 1215 (1985).
16. Isbister D.J. y McQuarrie D.A., *J. Chem Phys.* **60**, 1937 (1974).
17. Kawasaki, *Phys. Rev.* **145**, 224 (1966).
18. López de Haro M., J. Tagüefia-Martínez, B. Espinosa and L. L. Gonçalves, "A Simple model for Relaxation Phenomena in Polymeric Glasses", *Phys. Rev. A* (enviado).
19. Orwoll R.A. y Stockmayer W.H., *Adv. Chem. Phys.* **15**, 305 (1969).
20. Sperling, L.H., *Introduction to Physical of Polymer Science*. Ed. Wiley & Sons. (New York, 1986) p. 440.
21. Tagüefia-Martínez J., López de Haro M., Espinosa B. y Gonçalves L. L., "Temperature Dependence of the Dielectric Relaxation Near the Glass Transition in Linear Polymers" en *Lectures on Thermodynamics and Statistical Mechanics*, Proc. XX Winter Meeting on Statistical Physics, M. López de Haro an C. Varea, eds. (World Scientific, Singapore, 1991) p. 110.

22. Wong J. y Angell C.A., *Glass Structure by spectroscopy*. Ed. Dekker (New York, 1976).
23. Zallen R., *The Physics of Amorphous Solids*. Ed. Wiley & Sons. (New York, 1989).