



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

"PROCESOS DE TRANSPORTE EN LIQUIDOS
SOBREENFRIADOS EN LA REGION DE LA TRANSICION
VITREA"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

F I S I C A

P R E S E N T A :

ADRIANA ANDRACA GOMEZ



FACULTAD DE CIENCIAS
UNAM

DIRECTORA DE TESIS: DRA. PATRICIA GOLDSTEIN MENACHE

2005



FACULTAD DE CIENCIAS
SECCION ESCOLAR.

0349796



Universidad Nacional
Autónoma de México



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 esta 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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo reespecializante.
NOMBRE: Adriana Andraca Gómez

FECHA: 14 noviembre 2005

FIRMA: *Adriana*

ACT. MAURICIO AGUILAR GONZÁLEZ
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo escrito:
"Procesos de transporte en líquidos sobreenfriados en la región de la transición vítrea"

realizado por Andraca Gómez Adriana

con número de cuenta 09650496-3 , pasante de la carrera de Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis

Propietario Dra. Patricia Goldstein Menache

Patricia Goldstein Menache

Propietario Dr. Luis Felipe del Castillo Dávila

Luis Felipe del Castillo Dávila

Propietario Dr. Marco Antonio Martínez Negrete

Marco Antonio Martínez Negrete

Suplente Dra. Susana Orozco Segovia

Susana Orozco Segovia

Suplente Dr. Carlos Ignacio Mendoza Ruíz

Carlos Ignacio Mendoza Ruíz

Consejo Departamental de Física

Alicia Zarzosa Pérez
M. EN C. ALICIA ZARZOSA PEREZ



FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Agradecimientos

Doy las gracias a los sinodales por la revisión de este trabajo y las correcciones que hicieron para enriquecerlo.

Una mención especial para la Dra. Patricia Goldstein por su apoyo, no solo en la realización de esta tesis sino durante toda mi formación como física.

A mis padres por su ejemplo y sobre todo por la confianza y comprensión que me han permitido allanar el camino hasta este punto.

Gracias Lupita y Martha mis compañeras y amigas por su tolerancia infinita.

A Jose Pedro por ser tan increíble, estar conmigo y hacerme sonreír cada día a pesar del océano que nos separa.

A mi abuela Martha y mi tía Elvira por sus cuidados maternos y sus valiosísimas enseñanzas.

A Héctor mi cómplice, quien junto con Erika y Jorge hicieron que pasar por la facultad fuera una experiencia enriquecedora en todos los aspectos.

Gracias a Vanessa, Edna, Angel y Fredd por su amistad incondicional de tantos años.

Índice

Introducción	2
Capítulo 1. ASPECTOS GENERALES DE LA TRANSICIÓN VÍTREA	4
1.1. Formación de un vidrio	4
1.2. La transición vítrea como un cambio de fase	5
1.3. Tiempos de relajación	8
1.4. Líquidos formadores de vidrios “fuertes” y “frágiles”	10
1.5. Modelo teórico para la entropía. Modelo de Adam y Gibbs	13
Capítulo 2. OTROS MODELOS PARA LA VISCOSIDAD EN LÍQUIDOS SOBREENFRILADOS	18
2.1. Temperatura de transición vítrea	19
2.2. Análisis de las derivadas para fórmulas empíricas de la viscosidad o tiempos de relajación	21
Capítulo 3. VISCOSIDAD	24
3.1. Resultados	25
Capítulo 4. ROMPIMIENTO DE STOKES-EINSTEIN EN LÍQUIDOS SOBREENFRILADOS	30
4.1. Relación Stokes-Einstein y su rompimiento	30
4.2. Rompimiento de Stokes-Einstein dependiendo de la forma y tamaño del trazador	35
4.3. Resultados	37
4.4. Discusión	43
Conclusiones	47
Referencias	49

Introducción

Los vidrios son materiales considerados como sólidos desordenados y juegan un papel muy importante en nuestro mundo, desde un vidrio común para ventana hasta el usado para las fibras ópticas o para celdas fotovoltaicas. Fuera de nuestro mundo, los sólidos desordenados también son importantes, ya que se ha descubierto que mucha del agua en el universo, la cual se encuentra en las colas de los cometas, está en el estado vítreo.

Los vidrios a pesar de encontrarlos en nuestra vida cotidiana, son materiales de los que aun sabemos poco, empezando por entender el fenómeno de su formación.

En este trabajo se pretende dar una revisión a los aspectos importantes de la transición vítrea, desde el inicio de su estudio, pasando por los últimos modelos teóricos que intentan explicar la formación de un vidrio, para finalmente aportar información y análisis a este fenómeno.

En el primer capítulo se estudiarán los aspectos generales del cambio de un líquido sobreenfriado a un vidrio, y que es lo que sucede con las variables termodinámicas en el proceso. Se analizará si esta transformación cumple con las características de ser una transición de fase en el sentido termodinámico.

Después se revisará lo que sucede con algunas propiedades de los líquidos formadores de vidrios, como son la viscosidad y los tiempos de relajación en cada material. Se verá como es que dependiendo de la diferencia en el comportamiento de estas propiedades durante la transición se puede hacer una gran clasificación de estos líquidos.

También se verá al final de este capítulo la teoría desarrollada por Adam y Gibbs, y como ellos relacionan algunos aspectos de relajación con consideraciones de entropía.

Para el capítulo dos, se profundizará en el estudio de la viscosidad para un tipo de formadores de vidrios, los llamados frágiles. Aquí también se verá que no solamente existe una temperatura de transición, sino que de acuerdo a datos experimentales, se ha encontrado que a una temperatura por encima de la de transición suceden cosas interesantes y las relaciones que se tenían para describir el comportamiento de algunas propiedades fallan entre esta temperatura “crítica” y la de transición vítrea. Así que a partir de este punto se han intentado encontrar nuevas relaciones que modelen este comportamiento singular.

Desde luego se han hecho varios intentos, pero cabe destacar uno propuesto por Stickel et al. donde se observa que el modelo debe de cumplir ciertas características relacionadas con sus derivadas.

En el capítulo tres se analizará uno de estos intentos por modelar el comportamiento para la viscosidad. Basado en trabajos anteriores, se probará esta relación para cuatro líquidos formadores de vidrios: α -fenol-o-cresol, tri- α -naftil-benceno (TNB), poliestireno (PS) y glicerol; la cual es importante porque se puede modelar el comportamiento de la viscosidad justo en el intervalo de temperaturas donde otras relaciones han fallado, obteniendo resultados satisfactorios.

Finalmente en el capítulo cuatro, estudiaremos la difusión de trazadores en líquidos sobreenfriados, y veremos como es que la conocida relación de Stokes-Einstein se deja de cumplir justo en el intervalo entre la temperatura crítica y la de transición. Veremos este rompimiento para algunos de los líquidos estudiados en el capítulo tres y analizaremos como es que este comportamiento puede depender del tipo de trazador que se utiliza para medir los coeficientes de difusión en el líquido.

Capítulo 1

ASPECTOS GENERALES DE LA TRANSICIÓN VÍTREA

1.1. Formación de un vidrio

Cuando un líquido se enfría, uno de dos eventos puede ocurrir; la cristalización, en el punto de fusión T_m , o bien el líquido se sobreenfría a temperaturas menores de T_m , volviéndose más viscoso al disminuir la temperatura para finalmente formar un vidrio. Estos cambios se pueden observar al monitorear el volumen como función de la temperatura, como se muestra en la figura 1.

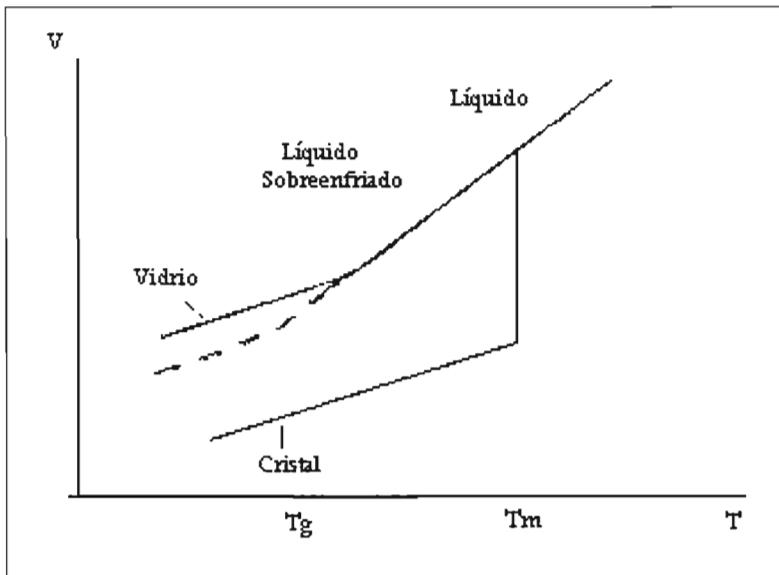


Figura 1 Gráfica del volumen contra la temperatura. Se puede observar la diferencia en el comportamiento para el líquido sobre enfriado y el cristal.

El proceso de cristalización se manifiesta por un cambio abrupto en el volumen en T_m , mientras que la formación del vidrio se caracteriza por un cambio gradual en la pendiente. La región sobre la cual este cambio ocurre se llama la temperatura de

transición vítrea T_g (comportamientos similares se exhiben también con otras variables termodinámicas extensivas como la entropía o la entalpía.) La temperatura de transición vítrea depende de la historia térmica de cada material.

A nivel microscópico, cuando a un líquido sobreenfriado se le disminuye la temperatura, su viscosidad aumenta y las moléculas de las cuales está compuesto se mueven lentamente. A alguna temperatura las moléculas se moverán con tanta lentitud que no tendrán oportunidad de reacomodarse antes que la temperatura baje aún más. Ya que estos reacomodos son necesarios para que el líquido encuentre el equilibrio en su volumen específico, el valor experimental variará alrededor de este punto. A temperaturas no muy lejanas, las escalas de tiempo para reacomodos moleculares se vuelven demasiado largas comparadas con la escala de tiempo del experimento.

1.2. La transición vítrea como un cambio de fase

Como se mencionó anteriormente, ciertas variables termodinámicas (volumen, entropía, entalpía) son continuas en la transición vítrea, exhibiendo un cambio en la pendiente. Esto implica que en T_g hay una discontinuidad en la derivadas (variables intensivas), como el coeficiente de expansión térmica $\alpha_T = (\partial \ln V / \partial T)$, la compresibilidad $\kappa_T = -(\partial \ln V / \partial p)_T$ y la capacidad calorífica $C_p = (\partial H / \partial T)_p$. El valor de la capacidad calorífica para los vidrios es muy parecido a la del cristal, pero pequeña comparada con la del líquido.

La naturaleza de la transición vítrea es muy compleja, y hasta ahora poco entendida. Existen varias características de ella que ahora se analizarán.

La primera, es el hecho de que durante la transición vítrea algunas variables extensivas son continuas, y sus derivadas discontinuas. Lo anterior sugiere que se trata de una transición de fase de segundo orden. Recordemos que la definición del orden de una transición en el esquema de Ehrenfest, es el orden de la menor

derivada de la energía libre de Gibbs, con respecto a la variable que muestra discontinuidad en el punto de transición. Por ejemplo, el cambio de fase líquido-cristalina es un ejemplo de transición de primer orden, ya que $V = (\partial G / \partial p)_T$, el volumen tiene una discontinuidad en T_m , mientras que para un vidrio $C_p = T(\partial S / \partial T)_p = -T(\partial^2 G / \partial T^2)_p$ es discontinua en T_g .

Desafortunadamente esta interpretación falla de algunas maneras¹. Como hemos visto la temperatura de transición vítrea es una función de la historia térmica del material o del enfriamiento al que ha sido expuesto; pero debido a factores cinéticos, no debería haber cambios en la temperatura durante la transición de fase. La mayor dificultad surge cuando se examina detalladamente las predicciones hechas para las transiciones de fase de segundo orden. Una transición de segundo orden como vimos anteriormente, se distingue porque las variables termodinámicas extensivas son continuas durante la transición. Entonces, por ejemplo, las entropías del líquido y del vidrio deben ser iguales durante la transición, i.e. $S_1 = S_2$. Cambios en la temperatura o presión deben ser tales que las dos formas permanezcan en equilibrio es decir $dS_1 = dS_2$, o en términos de derivadas parciales:

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S_1}{\partial p}\right)_T dp = \left(\frac{\partial S_2}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S_2}{\partial p}\right)_T dp \quad (1.1)$$

ya que $C_p = T(\partial S / \partial T)_p$, y usando una de las relaciones de Maxwell $(\partial S / \partial p)_T = -(\partial V / \partial T)_p$, donde $\alpha_T = 1/V(\partial V / \partial T)_p$, se obtiene una expresión para el cambio de la temperatura de transición con respecto a la presión

$$\frac{dT_g}{dp} = \frac{TV(\alpha_{T_2} - \alpha_{T_1})}{(C_{p_2} - C_{p_1})} = TV \frac{\Delta \alpha_T}{\Delta C_p} \quad (1.2)$$

De la misma forma, si consideramos continuidad del volumen durante la transición, usando una relación que incluye la compresibilidad volumétrica $k_T = -(1/V)(\partial V/\partial p)_T$ tenemos

$$\frac{dT_g}{dp} = \frac{\Delta k_T}{\Delta \alpha_T} \quad (1.3)$$

Experimentalmente los cocientes anteriores se encuentran midiendo las discontinuidades $\Delta \alpha_T, \Delta C_p, \Delta k_T$ durante la transición vítrea, la relación (1.2) se cumple casi siempre, con un pequeño error, pero los valores para $\Delta k_T/\Delta \alpha_T$ son mayores que los de dT_g/dp (1.3). Esto entonces sugiere que la transición vítrea no es una transición de fase de segundo orden. Varios autores han intentado mostrar la falla a esta explicación de la transición. Se ha podido notar que una consecuencia adicional de la verificación experimental de (1.2) pero no de (1.3), es que se espera que los vidrios preparados a altas presiones tengan mayores densidades que lo normal, pero entalpías o entropías normales.

La entropía también tiene un papel importante en la transición vítrea, ya que ésta considera los sistemas desordenados. Recordando que la entropía es la pendiente de la gráfica de C_p contra T , se puede estudiar su comportamiento observando la capacidad calorífica durante la transición.

En la formación de un cristal, si extrapolamos la curva de C_p cuando $T \rightarrow 0$, para que se cumpla el Principio de Nernst $S \rightarrow 0$. Por otro lado para el líquido sobreenfriado C_p es mayor que para el cristal en el intervalo $T_g < T < T_m$. Pero para temperaturas menores a la de la transición vítrea, la capacidad calorífica debe disminuir y aproximarse a la del cristal.

Si esto no sucediera, la entropía tomaría valores negativos al aproximarse al cero absoluto y se violaría el principio de Nernst. Para que esto no ocurra debe existir una temperatura a la cual eventualmente el vidrio tenga la misma entropía que el cristal $S(\text{cristal})=S(\text{vidrio})$. Este punto extrapolado, es conocido como la “temperatura de Kauzmann” T_k . (el área bajo la curva de C_p graficado contra el logaritmo de la temperatura, como ya habíamos dicho, es la entropía)

1.3. Tiempos de relajación

Otra faceta importante de la transición vítrea, algunos argumentan que la más importante, concierne a los procesos de relajación que ocurren a medida que el líquido sobreenfriado baja su temperatura. Se ha visto que el valor medido experimentalmente para T_g no es único, depende de la escala temporal del experimento usado para observarlo. Los cambios configuracionales que causan la relajación de un líquido sobreenfriado se vuelven lentos (10^4 seg.) al disminuir la temperatura, hasta que a la temperatura de transición vítrea el material se comporta como un sólido; generalmente llamados procesos de relajación α . Para tiempos de observación t_0 , largos comparados con los tiempos de relajación estructural τ_r ($t_0 > \tau_r$) el material se comporta como un líquido mientras que para $t_0 < \tau_r$ el material se comporta como si fuera un sólido. La transición parecerá tener lugar si los valores del líquido difieren significativamente de los del sólido, como es el caso de la capacidad calorífica. Visto de esta forma T_g ocurre cuando $t_0 \approx \tau_r$.

Se debe remarcar que los procesos de relajación exhiben una relación temporal no exponencial en la cual la función de respuesta $\phi(t)$ obedece a la llamada ley de Kohlrausch- Williams- Watts:

$$\phi(t) = \phi(0)\exp(-t/\tau)^\beta, \quad 0 < \beta \leq 1 \quad (1.4)$$

donde $\phi(0) = \phi(t=0)$

Otra forma de caracterizar los tiempos de relajación en la transición vítrea es el modelo teórico de los modos acoplados (CM)¹¹

El CM es una aproximación general a la relajación y difusión en sistemas donde el movimiento de unidades básicas está constreñido por interacciones mutuas. En el contexto del CM, se usa para referirse a los efectos de un sistema de varios cuerpos y sus interacciones anarmónicas para relajarse. Versiones recientes de coupling theory están fundadas en mecánica clásica para sistemas hamiltonianos no integrables que exhiben caos causado por la naturaleza de las interacciones no lineales entre las unidades básicas moleculares. Ejemplos de tales interacciones incluyen interacción intermolecular entre unidades monómeros en polímeros y moléculas pequeñas en formadores de vidrios de líquidos de Van der Waals modelado normalmente por un potencial de Lennard-Jones. Los resultados fundamentales de la teoría de modos acoplados, la cual ha permanecido inalterada desde su inserción, veinte años antes, se puede observar de la siguiente manera: Existe un tiempo de entrecruzamiento t_c a temperatura intensiva antes del cual ($t < t_c$) las unidades básicas se relajan independientemente con la función de correlación

$$\phi(t) = \exp(-t/\tau_0)$$

caracterizada por el tiempo de relajación independiente τ_0 .

Y para tiempos posteriores ($t > t_c$) con la función de correlación no exponencial decreciente.

Una función particularmente conveniente, que es compatible con simulación computacional, con datos experimentales y con resultados teóricos del CM es la ya mencionada función de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW), que se puede escribir,

$$\phi(t) = \exp\left[-(t/\tau)^{-n}\right]$$

donde n es el parámetro de acoplamiento cuyos valores caen en el intervalo $0 \leq n < 1$ y depende de la interacción intermolecular. Hay datos experimentales que suportan esta premisa básica del CM. Un entrecruzamiento al tiempo $t_c \sim 2$ ps para sistemas moleculares se encuentra en mediciones hechas a temperaturas muy por encima de T_g donde τ_0 se vuelve pequeño y del orden de pico segundos o menos. Bajo esta condición, la relajación tiene un decaimiento exponencial evidente directamente en el experimento.

Normalmente los líquidos sobreenfriados presentan más de un proceso de relajación. El proceso de relajación lenta llamado α (10^4 s), que se cree se debe a la rotación molecular. El segundo proceso de relajación, β , debido a la reorientación molecular, este tipo de relajación es rápida, del orden de 10^{-9} s.

Como se ha enfatizado en varias investigaciones, las constantes temporales del movimiento de reorientación, i.e. los tiempos de correlación, encontrados por métodos de relajación, son proporcionales a la viscosidad en el régimen sobreenfriado. Además, la auto difusión, que veremos mas adelante, muestra una dependencia similar con la temperatura y la viscosidad. Un proceso básicamente es el que gobierna los parámetros dinámicos, el que habíamos llamado proceso α . Por lo tanto, los procesos rotacionales y traslacionales están fuertemente acoplados en el régimen viscoso.

1.4 Líquidos formadores de vidrios “fuertes” y “frágiles”

Otra definición de T_g , en términos de la escala temporal del experimento, afirma que es la temperatura a la que el líquido adquiere una viscosidad de 10^{13} poise, un valor característico para los sólidos. La viscosidad de un líquido es una medida macroscópica de su resistencia a fluir.

En la figura 2 se observa el comportamiento de la viscosidad (η) dependiente de la temperatura para diferentes líquidos formadores de vidrios.

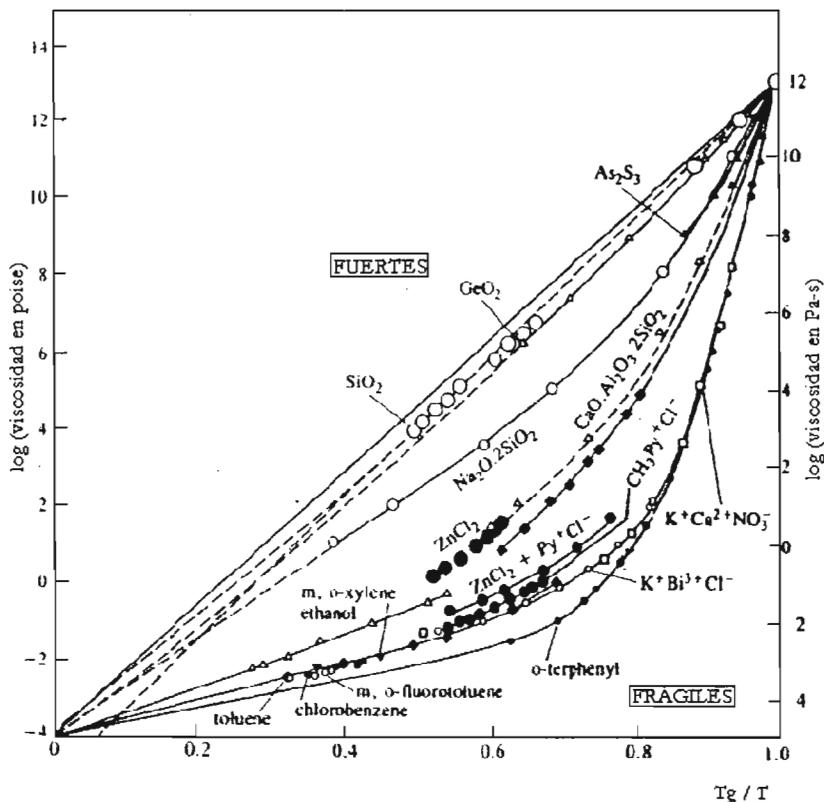


Figura 2 Gráfica del $\log \eta$ contra T_g/T para diferentes líquidos formadores de vidrios.

La viscosidad de SiO_2 tiene una dependencia de tipo Arrhenius

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \cdot e^{-E_A/k_B T}$$

donde E_A es la energía de activación.

Mientras que la viscosidad y los tiempos de relajación para o-terphenil son no-Arrhenius.

En este tipo de gráfica, casi todos los materiales caen entre estas dos curvas. En base a esta propiedad y a otras, los líquidos formadores de vidrios han sido clasificados como fuertes o frágiles. Líquidos fuertes (ejemplo SiO_2), con procesos de relajación Arrhenius, tienen típicamente estructuras de redes tridimensionales de enlaces covalentes. Los líquidos frágiles, (ejemplo o-terphenil) tienen propiedades de relajación no-Arrhenius y están formados por moléculas con interacciones no-direccionales o no-covalentes (ejemplo, fuerzas de dispersión).

La dependencia de la temperatura con los tiempos de relajación (o de la viscosidad) para los líquidos sobreenfriados sin importar el tipo, es descrita por la ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT):

$$\tau = \tau_s \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (1.5)$$

donde τ_s es un tiempo de relajación de referencia, B y T_0 son dos parámetros independientes no negativos. T_0 es la temperatura para la cual los tiempos de relajación son infinitos.

En términos de la viscosidad la ecuación VFT

$$\eta = \eta_0 \exp\left[\frac{C}{T - T_\infty}\right]$$

O bien, Williams et al. propusieron una ecuación empírica (WLF) especial para líquidos poliméricos, donde los parámetros C_1 y C_2 son constantes para muchas sustancias formadoras de vidrios.

$$\log a_T = \frac{-C_1(T - T_s)}{C_2 + T - T_s}$$

donde $\log a_T = \left(\frac{\tau(T)}{\tau(T_s)}\right)$ el factor de corrimiento logarítmico (LSF)

1.5. Modelo teórico para la entropía. Modelo de Adam y Gibbs

Una teoría que trata de relacionar aspectos de relajación con consideraciones de entropía, fue propuesta por Adam y Gibbs. Ellos explicaron los fenómenos de transporte (difusión, viscosidad, etc.) considerando reacomodos atómicos cooperativos y encontrando el grupo molecular más pequeño capaz del reacomodo a una temperatura dada. A partir del tamaño del grupo y de la probabilidad de reacomodo y por lo tanto la viscosidad puede ser expresada como función de la llamada entropía configuracional total S_c :

$$\eta = \eta_0 \exp(B/TS_c) \quad (1.6)$$

donde η_0 y B son constantes.

La teoría está basada esencialmente en las siguientes premisas:

- Los tiempos que caracterizan a la transición $\tau_i(T)$, $i = 1, 2, \dots, n$, se determinan por la posibilidad de que ocurran reacomodos cooperativos en el sistema.
- Una región donde ocurran reacomodos cooperativos es un subsistema del vidrio tal que para un cambio en su entalpía ΔH suficiente, ésta pueda transformarse en otra configuración independientemente de su entorno.
- Una región cooperativa consiste de z moléculas (segmentos monoméricos en el caso de vidrios poliméricos) que interacciona débilmente con el sistema macroscópico.
- El sistema está formado por dos clases de subsistemas: n en el estado que permite los reacomodos y $N - n$ que no permiten la transición. La hipótesis fundamental de la teoría es que la fracción n está dada por

$$\frac{n}{N} = \exp\{-(G - G^0)/k_B T\}$$

Donde $G' = z\mu' = -k_B T \ln \Delta'$ y $\Delta'(T, p)$ es la función de partición isotérmico-isobárica que se puede calcular utilizando mecánica estadística

La probabilidad $W(T)$ de que ocurra una transición a la temperatura T es proporcional a n/N y por lo tanto

$$W(T) = A \exp\{-z\Delta\mu/k_B T\}$$

donde $z\Delta\mu = z(\mu' - \mu) = G' - G$. La ecuación es la ecuación fundamental de la teoría de Adam y Gibbs donde $z\Delta\mu$ es en principio calculable de los métodos de la mecánica estadística para modelos (hamiltonianos) microscópicos específicos. En general A puede ser función de z y de T pero a primera aproximación la tomaremos constante. El valor promedio de que ocurra una transición dada está dada por

$$\langle W(T) \rangle = \sum_{z=z^*}^{\infty} A \exp\{-\Delta\mu/k_B T\}^z \approx A \exp\left(-\frac{z^* \Delta\mu}{k_B T}\right) \quad (1.7)$$

donde hemos absorbido el factor $1 - \exp(-\Delta\mu/k_B T) \approx 1$. z^* es la cota inferior “crítica” para el tamaño de las regiones cooperativas. En este sentido (1.7) significa que la mayoría de las transiciones ocurren en regiones cuyo “tamaño” no difiere mucho de la región crítica.

La ecuación (1.7) puede transformarse a una forma más útil. Si llamamos G_c la energía de Gibbs de las regiones que permiten reacomodos cooperativos, la entropía de dicha región será

$$S_c = \left(\frac{\partial G_c}{\partial T}\right)_{p,z} \quad (1.8)$$

donde $G_c = -k_B T \ln \Delta_c(\mu, T, z)$ que se puede obtener de la mecánica estadística.

De acuerdo ahora con la ecuación de Boltzmann,

$$S_c = \kappa_B \ln W_c(U, V, z)$$

donde W_c es la configuración cooperativa más probable para una energía potencial promedio U y volumen promedio V . Si llamamos s_c la entropía de configuración por subsistema cooperativo, $S_c = N s_c$ para N subsistemas y por lo tanto para 1 mol de segmento z , $N_0 = zN$ de manera que

$$s_c = \kappa_B \ln(W_c^{z/N_0}) \quad (1.9)$$

si s_c^* es la entropía asociada con la configuración crítica z^*

$$s_c = \frac{\kappa_B z^*}{N_0} \ln W_c = \frac{z^*}{N_0} S_c$$

que sustituida en (1.7) da

$$\langle W(T) \rangle = A \exp \left\{ - \frac{\Delta \mu s_c^*}{\kappa_B T S_c} \right\} \quad (1.10a)$$

o bien

$$\langle W(T) \rangle = A \exp - \frac{C}{T S_c} \quad (1.10b)$$

donde $C = \frac{\Delta \mu s_c^*}{\kappa_B}$.

Finalmente, como $T(T) \approx \frac{1}{\langle W(T) \rangle}$ si calculamos el factor de corrimiento logarítmico,

$a(T)$ tenemos finalmente que

$$-\log a(T) = \frac{\log W(T_s)}{W(T)} = 2.303 \left(\frac{\Delta \mu_{S_c}^*}{\kappa_B} \right) \left[\frac{1}{T_s S_c(T_s)} - \frac{1}{T S_c(T)} \right] \quad (1.11)$$

que permite calcular o el tiempo de relajación de una configuración cooperativa o el factor de corrimiento logarítmico a partir de un modelo microscópico dado. Todo depende de conocer la función de partición isotérmica-isobárica para de ahí conocer $\Delta \mu, S_c, S_c^*$.

Para poner a prueba los resultados de Adam y Gibbs se necesita de un modelo microscópico suficientemente simple que permita el cálculo de la función de partición, o bien de hipótesis que permita el cálculo de S_c a partir del conocimiento de C_p , en efecto,

$$S_{c_a} - S_{c_b} = \int_a^b \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (1.12)$$

donde $\Delta C_p \equiv C_p(T) - C_p(T_{ref})$ y a, b son dos estados reequilibrio arbitrarios.

La hipótesis más simple y todavía frecuentemente utilizada es suponer que ΔC_p es constante en $T_a < T < T_b$ de manera que haciendo $T_a \equiv T_s$, una temperatura de referencia arbitraria, se obtiene que

$$S_c(T) - S_c(T_s) = \Delta C_p \ln \frac{T}{T_s} \quad (1.13)$$

si ahora definimos una temperatura T_2 a la cual $S_c(T_2)=0$ entonces, haciendo $T = T_2$ en (1.13) se obtiene que,

$$S_c(T_2) = \Delta C_p \ln \frac{T_2}{T_2} \quad (1.14)$$

La entropía configuracional dada por la ecuación (1.12), señala que con el aumento de la viscosidad, hay un aumento del número de unidades moleculares involucradas en reacomodos. De esta forma, se observa una relación natural entre la dependencia de la viscosidad con la temperatura ($\eta \approx 10^{14}$ poise en T_g) y las discontinuidades en C_p a la misma temperatura. Para el caso cuando ΔC_p es muy pequeña, S_c es también independiente de la temperatura, y la viscosidad tendrá un comportamiento Arrhenius como sucede en los líquidos fuertes. Por otro lado, cuando ΔC_p es grande, S_c contribuye al término de pendiente de la temperatura en la ecuación de la viscosidad (1.6) para temperaturas por encima de T_0 , con un comportamiento Arrhenius de la viscosidad, observado en los líquidos formadores de vidrios frágiles.

Si tomamos el exceso de la capacidad calorífica (configuracional) para tener una forma hiperbólica $\Delta C_p = D/T$, evaluando en (1.12) tenemos la siguiente expresión para la entropía configuracional:

$$S_c = D \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad (1.15)$$

Esta teoría predice que $S_c \rightarrow 0$ cuando $T_0 \rightarrow 0$, de acuerdo con la paradoja de Kauzmann, y con la ecuación (1.5).

Capítulo 2

OTROS MODELOS PARA LA VISCOSIDAD EN LÍQUIDOS SOBREENFRIADOS

Como ya vimos, en el capítulo anterior, cuando un líquido se sobreenfría, se fuerza a éste a congelarse en un estado desordenado hasta formar un vidrio. Esto sucede a la llamada temperatura de transición vítrea que comúnmente se identifica cuando la viscosidad alcanza el valor de 10^{13} poise, por los tiempos de relajación que son tan lentos como 100 s, o por algunos otros datos experimentales. Estas características muestran que T_g no es un valor específico dado, como lo es el punto de fusión T_m .

En el fluido, la ley de Arrhenius sirve para describirlo cuando las temperaturas son altas, pero falla al describir el incremento en la viscosidad cerca del punto de fusión. Aquí, la ecuación de Vogel-Fulcher $\eta = \eta_0 \exp[C/(T - T_\infty)]$ se utiliza para describir el comportamiento unas décadas más en la viscosidad. La temperatura de referencia T_∞ se encuentra en varios casos por encima de la temperatura de transición vítrea T_g , por lo tanto esta fórmula no describe el comportamiento de la viscosidad por encima de 10^4 P para varios sistemas.

Usando argumentos teóricos Bässler propuso otro modelo, en el que se trata a la viscosidad como los saltos de las moléculas a través de una distribución de barreras con una altura promedio. La razón que determina un salto es rápido comparado con el cambio sobre los potenciales debido a la reorganización del líquido viscoso cerca de T_g . El analiza datos de viscosidad para varios líquidos sobreenfriados en términos de la dependencia con la temperatura $\eta = \ln \eta_0 + (T_0/T)^2$ correspondiente a una distribución gaussiana para la densidad de estados el cual se cree que caracteriza al sistema desordenado por debajo de T_g .

Bässler encontró dos clases de sistemas formadores de vidrios, cuando la temperatura T_0 se grafica como función de T_g , resultando diferentes constantes de

proporcionalidad para dos clases: primero, líquidos orgánicos y segundo, mayormente líquidos formadores de vidrios inorgánicos.

2.1. Temperatura de transición dinámica

Uno de los trabajos de Rössler⁵ fue analizar datos de viscosidad en el marco de estados correspondientes, esto lo hizo para líquidos orgánicos. El pudo reducir el comportamiento de la viscosidad a una sola gráfica donde escogió una temperatura de referencia apropiada.

Usando un trabajo previo hecho en 1972 por Uhlmann y Laughlin donde se demostraba que en una sola curva se podía ver el comportamiento para cuatro líquidos, cuando la temperatura se reducía a T_g , Rössler, amplió este estudio, ahora para once líquidos orgánicos (α -fenil-o-cresol, fenil salicilato (salol), o-terfenil, 1,3,5-tri- α -naftil benceno, 2-metil pentano, i-propil benceno, n-butil benceno, di-n-butil ftalato, n-propil benceno, sec-butil benceno y tolueno) usando como marco, la teoría de modos acoplados. En este caso se grafica, la viscosidad como función de la temperatura reducida T/T_g , para diez de los once sistemas mencionados. T_g está dado por T_g medidos caloriméricamente.

Al realizar la gráfica de la figura 3, se observan dos comportamientos. Primero, para viscosidades entre 10^3 y 10^{10} poise, todos los líquidos siguen la misma curva. Lo cual es una consecuencia del procedimiento de escala, sin embargo, el intervalo de este comportamiento universal es muy grande. Pero también, solo seis sistemas se estudiaron a viscosidades mayores a 10^{10} poise, los otros tres se aproximan a la curva alrededor de 10^3 P. Para temperaturas menores, a viscosidades de 10^{10} P, el intervalo entre los puntos aumenta; esto puede deberse a los problemas para obtener datos experimentales a viscosidades tan grandes, o a que se observa un comportamiento diferente cerca de la transición vítrea. Pero tan pocos datos no pueden dar una aseveración para estos líquidos.

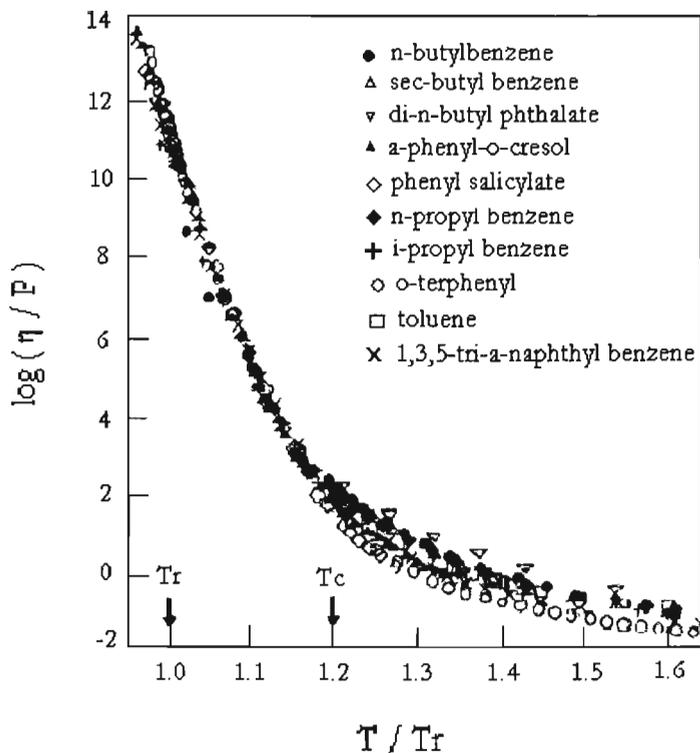


Figura 3 Gráfica de $\log \eta$ contra T/T_r , donde T_r es la temperatura reducida, la gráfica está en el trabajo realizado por Rössler⁵.

El segundo resultado interesante, está dado por el hecho de que para viscosidades menores de 10^3 P, se observan desviaciones de la curva principal, ya no existe un comportamiento universal para los sistemas. Por lo tanto el régimen entre 10^3 y 1P, el cual se llamará régimen de entrecruzamiento y el régimen fluido por debajo de 1 P, se determinan por las propiedades individuales de cada sistema; mientras que el régimen viscoso por encima de 10^3 es universal para todos los sistemas analizados, i.e., los estados correspondientes caracterizados por un valor de la viscosidad se encuentran por encima de 10^3 P para los líquidos orgánicos sobreenfriados

cuando la temperatura se reduce por la del punto de transición T_g aceptando pequeñas correcciones para esta temperatura.

En el sistema de referencia de la teoría de modos acoplados, surge un comportamiento crítico de los parámetros dinámicos, que se puede modelar con una ley de potencias para el lado de altas temperaturas. Es decir, que existe una temperatura T_c , entre T_m y T_g donde sucede una “transición de fase dinámica”.

El análisis de los datos, por la teoría de modos acoplados da la siguiente expresión de referencia

$$\eta = B + A'(T - T_c)^{-\gamma}$$

A' y B se toman como constantes y junto con γ son parámetros que determinan el acoplamiento entre las moléculas del líquido.

Ahora, se suponen T_c y T_g proporcionales entre si. Consecuentemente, todos los datos para la viscosidad se analizan como función de la variable reducida. Así cuando T_c/T_g es igual a 1.2 y se grafica la viscosidad contra $(T - T_c)/T_g$, todos los líquidos tienen la misma pendiente. Así que esta pequeña diferencia entre las temperaturas puede explicar la desviación en la gráfica de la figura 3.

2.2. Análisis de las derivadas para fórmulas empíricas de la viscosidad o tiempos de relajación

El problema de entender la compleja variación de los tiempos de respuesta característicos con la temperatura ha dado una variedad de modelos que tratan de describirlos.

Si recordamos los procesos de relajación β , que son los procesos de relajación rápida, que cualitativamente son del orden de 10^{-9} a 10^{-2} s y cuya existencia experimental se ha notado, pero su análisis se debe al trabajo realizado por Stickel et al^{3,4}. Ellos hicieron notar en diferentes formadores de vidrios frágiles, que el ajuste de los datos experimentales a través de algunas de las fórmulas empíricas como las de VFT y WLF, no son siempre confiables.

Para ello se debe de considerar también el comportamiento de las dos primeras derivadas de la variable correspondiente con respecto a la temperatura.

Consideremos a la variable f , que puede ser la frecuencia máxima en los datos de relajación dieléctrica, σ_{dc} , la conductividad obtenida a través de la parte imaginaria de la constante dieléctrica o bien la viscosidad.

Suponemos además que $\log f$ se puede ajustar por formulas como VFT, Arrhenius, etc.

El método consiste en evaluar tres derivadas de cualquiera de estas formas empíricas de $\log f$:

$$\left(\frac{d \log f}{dT}\right)^{-1/2} \quad (2.1)$$

$$\frac{d}{dT} \left[\left(\frac{d \log f}{dT}\right)^{-1/2} \right] \quad (2.2)$$

$$\Theta = \frac{d \log f / dT}{d^2 \log f / dT^2} \quad (2.3)$$

Si se analiza para VFT se tiene que,

$$\log f = A - \frac{B}{T - T_0}$$

entonces

$$\left(\frac{d \log f}{dT}\right)^{-1/2} = \frac{1}{\sqrt{B}}(T - T_0) \quad (2.4)$$

el lado izquierdo de la ecuación varía linealmente con T , con pendiente $(\sqrt{B})^{-1}$ y ordenada al origen T_0 , la gráfica del miembro izquierdo de esta ecuación contra T/T_g , muestra que los datos experimentales para el salol ($T_g \approx 220K$) pueden ajustarse por una VFT en el intervalo $265 < T < 320K$ pero a temperaturas entre 220 y 265 K la linearización indicada en (2.4) no se satisface.

Ahora tomando

$$\frac{d}{dT} \left[\left(\frac{d \log f}{dT} \right)^{-1/2} \right] = B^{-1/2} \quad (2.5)$$

de nuevo solo se satisface para los intervalos antes señalados.

Y por último,

$$\Theta = -\frac{T - T_0}{2} \quad (2.6)$$

De esta manera un ajuste mas preciso de los datos experimentales debe de ser consistente con los criterios de las ecuaciones 2.1 a 2.3. Para muchos líquidos formadores de vidrios existe una temperatura T_c tal que $1.5T_g < T_c < 1.2T_g$ donde hay un cambio cualitativo propiedades de relajación estructural que ocurren antes de alcanzar T_g .

De aquí la importancia de encontrar un modelo teórico congruente con el experimento. En el próximo capítulo analizaremos uno que justamente satisface el criterio de las derivadas propuestas por Stickel et al. y que además se ajustará a datos experimentales.

Capítulo 3

VISCOSIDAD

Como se vio en el capítulo anterior, existe una diferencia en el comportamiento de la viscosidad, al cruzar la temperatura de transición dinámica T_c donde $T_c \approx 1.2T_g$. Además, una ecuación como la VFT, falla al describir el comportamiento por debajo de T_c .

Usando el análisis de las derivadas desarrollado por Stickel et al.^{3,4}; se propuso estudiar el comportamiento para tres líquidos formadores de vidrios frágiles⁶: Fenil salicilato (salol), fenoltaleina-dimetil-eter (PDE), y ortoterfenil (OTP). Usando datos experimentales, se analizó una relación matemática para $\log f$ en la región de temperaturas $T_g < T < T_c$. La relación es la siguiente:

$$\log \frac{f(T)}{f(T^*)} = \log \frac{\eta(T^*)}{\eta(T)} = A(T_o - T)^n + B \quad (3.1)$$

aquí T^* se considera como una temperatura de referencia; que en este caso se tomó como la temperatura del valor más cercano a T_g del que se tenían valores experimentales.

Los resultados fueron los siguientes

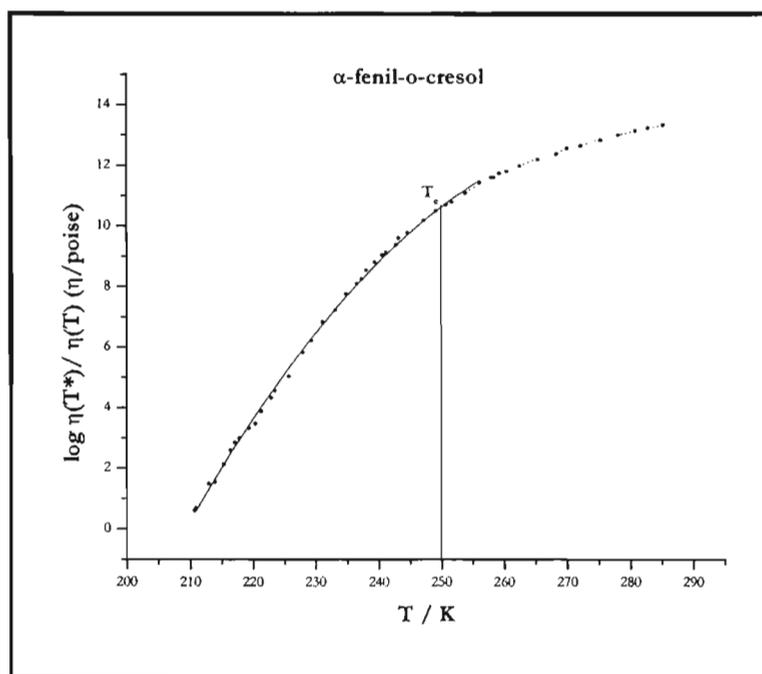
Sustancia	n	A	B	T_o (K)	T_g (K)	T^* (K)
Salol	2.0	-0.00251	8.6989	282	220	223.33
PDE	1.5	-0.02506	6.7626	340	294	298.24
OTP	2.0	-0.00244	10.4113	310	243	244.67

Tabla 3.1. Resultados del ajuste con la relación (3.1) de la referencia 6.

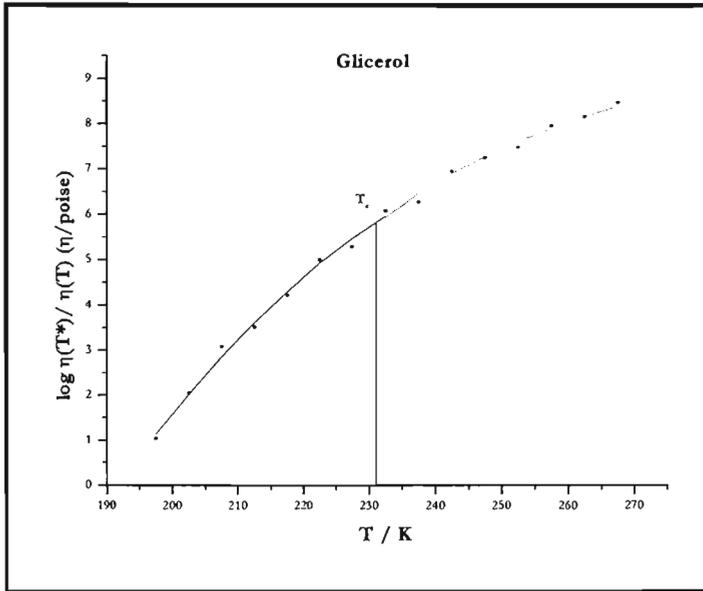
También con estos mismos líquidos se realizó el análisis para temperaturas mayores que T_c con VFT y así observar el entrecruzamiento de los dos comportamientos obteniendo resultados satisfactorios.

3.1. Resultados

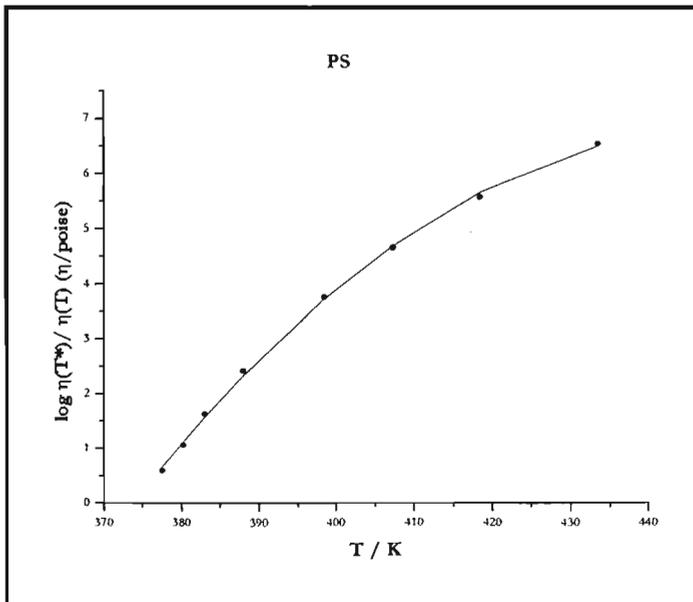
Intentando comprobar la validez de la ecuación (3.1) en este trabajo se utiliza el mismo análisis, pero ahora se toma como constante el exponente $n=2$. Ésto se hace para datos experimentales de los líquidos frágiles: α -fenil-o-cresol⁷, 1,3,5 tri- α -naftil benceno⁸, glicerol⁹ y poliestireno¹⁰. Se realizaron las gráficas y con ellas el ajuste con los resultados de la tabla 3.2.



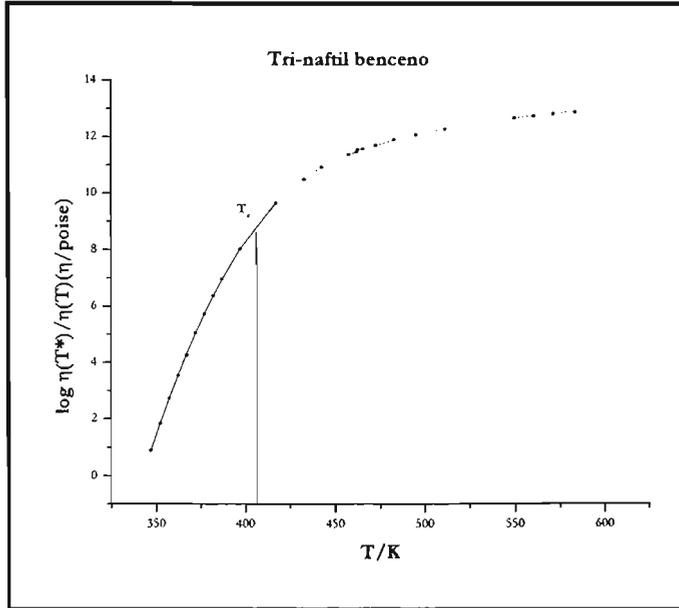
Gráfica 3.1. Gráfica de $\log \eta(T^*)/\eta(T)$ vs T , para α -fenil-o-cresol. Línea continua $T_c > T > T_g$, ajuste con la ecuación 3.1; línea punteada $T > T_c$, ajuste VFT.



Gráfica 3.2. Gráfica de $\log \eta(T^*)/\eta(T)$ vs T , para glicerol. Línea continua $T_c > T > T_g$, ajuste con la ecuación 3.1; línea punteada $T > T_c$, ajuste VFT.



Gráfica 3.3. Gráfica de $\log \eta(T^*)/\eta(T)$ vs T , para poliestireno. Línea continua $T_c > T > T_g$, ajuste con la ecuación 3.1.



Gráfica 3.4. Gráfica de $\log \eta(T^*)/\eta(T)$ vs T , para Tri- α -naftil-benceno. Línea continua $T_c > T > T_g$, ajuste con la ecuación 3.1; línea punteada $T > T_c$, ajuste VFT.

Sustancia	A	B	T_a (K)	T_g (K)	T_c (K)	T^* (K)
α -fenil-o-cresol	-0.00254	13.0928	281.0854	209 [#]	250.8	209.2
tri-naftil benceno	-0.00087	10.7808	453.5046	342	410.4	342.2
Glicerol	-0.00135	7.4806	265.9859	193	231.6	192.5
PS	-0.00119	6.7938	449.2436	373	447.6	375.3

[#]se utilizó como temperatura T_g aquella para la que $\eta \approx 10^{13}$ poise

Tabla 3.2 Resultados para temperaturas $T_g < T < T_c$

Finalmente y para completar, se hizo el análisis a temperaturas $T > T_c$ y corroborar que se cumple la relación VFT en este intervalo.

$$\log \frac{\eta(T^*)}{\eta(T)} = C - \frac{E}{T - T_0} \quad (3.2)$$

Los resultados se muestran en la tabla 3.3.

Sustancia	C	$E(K)$	$T_0(K)$	$T_c' (K)$
α -fenil-o-cresol	16.205	211.785	212.225	258.132
Tri-naftil benceno	14.238	325.455	345.224	343.075
Glicerol	12.254	350	177.090	236.354

Tabla 3.3 Resultados para el ajuste a temperaturas $T > T_c$.

Algo más que es interesante encontrar es la temperatura a la cual sucede el entrecruzamiento de los dos regímenes dinámicos, es decir aquella para la cual se cumple que:

$$\Theta_{T > T_c}(T_c') = \Theta_{T < T_c}(T_c')$$

Para hacer esto tenemos la ecuación (2.6) de VFT

$$\Theta_{T > T_c} = \Theta_{VFT} = -\frac{T - T_0}{2}$$

Usando la definición para Θ de la ecuación (2.3) y sustituyendo las derivadas de (3.1) se obtiene: $\Theta_{T < T_c} = T - T_a$

Igualando estas dos últimas ecuaciones tenemos el valor buscado para la temperatura del cruce

$$T_c' = \frac{T_0 + 2T_a}{3} \quad (3.3)$$

Si se sustituyen los valores de T_0 y T_a , se completa la tabla 3.3 con la última columna.

En las gráficas se puede observar que el ajuste de (3.1) a los datos experimentales es bueno. Los cuatro líquidos analizados cumplen que a una temperatura (T_c) el comportamiento de la viscosidad cambia abruptamente y eso se observa con el cambio en la pendiente de los datos.

Para α -fenil-o-cresol y glicerol la temperatura del entrecruzamiento calculada con la ecuación (3.3) nos arroja un buen resultado, ya que al compararla con T_c que es la registrada experimentalmente, sólo observamos una variación de menos de 10 K.

Ésta también es una buena forma de comprobar que el modelo presentado aquí funciona.

Para el TNB la variación es de 67 K; pero en realidad no es una mala aproximación, ya que corresponde a un error del 15%; el cual es aceptable ya que recordemos que T_c no es una temperatura precisa y que se ha calculado puede caer dentro del intervalo 1.15 y $1.2 T_g$; y la de la tabla 3.2 es justo $T_c = 1.2 T_g$.

Con estos cuatro líquidos formadores de vidrios frágiles se aumenta la lista a siete que se ajustan a la ecuación (3.1) y por lo tanto aumenta la validez del modelo.

En el siguiente capítulo se aprovecharán estos resultados para analizar otra propiedad importante de los líquidos sobreenfriados: la difusión.

Capítulo 4

ROMPIMIENTO STOKES-EINSTEIN EN LÍQUIDOS SOBREENFRIADOS

4.1. Relación Stokes- Einstein y su rompimiento

Otra de las propiedades de transporte más estudiada en los líquidos sobreenfriados y que aun no está explicada en su totalidad, es la que se refiere a la difusión de una molécula en el líquido.

Por mucho tiempo la dinámica molecular de un líquido se ha modelado con la relación de Stokes- Einstein

$$D(T) = \frac{k_B T}{C \eta(T) R} \quad (4.1)$$

donde D es el coeficiente de difusión, que mide el desplazamiento cuadrado medio en un tiempo suficientemente largo; η es la viscosidad del líquido, k_B la constante de Boltzmann, C una constante determinada por las condiciones de frontera hidrodinámicas, y R es el radio de la partícula difundida. Cuando el tamaño de la partícula de prueba es comparable con el de las moléculas del solvente, se puede introducir $C = 4\pi$. Por otro lado, para partículas más grandes $C = 6\pi$.

Sin embargo para líquidos formadores de vidrios se ha encontrado experimentalmente que cerca de T_g la ecuación (4.1) no se cumple y $D(T)$ puede ser hasta dos veces mayor del valor experimental para $\eta(T)$

Una manera de cuantificar este desacoplamiento es ajustar los resultados experimentales a una dependencia fraccional en la potencia de la viscosidad, es decir

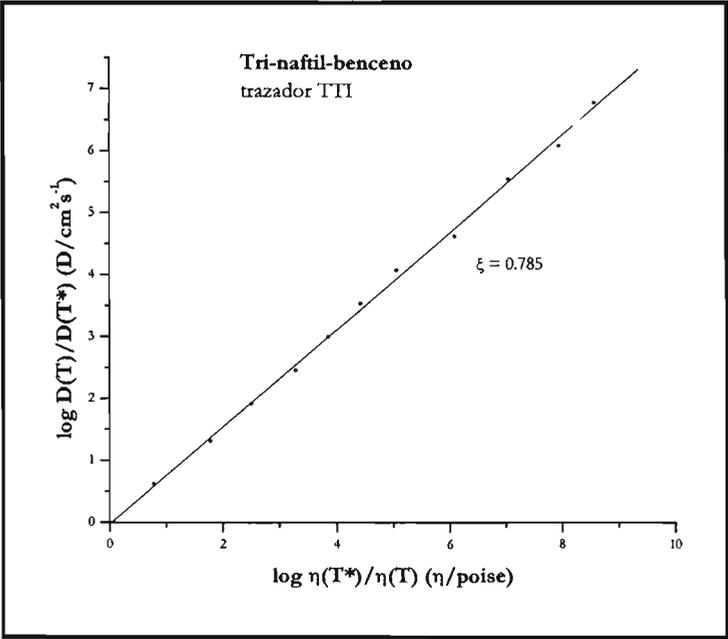
$$D(T) \approx \eta^{-\xi} \quad (4.2)$$

Para el caso de la difusión también se observa el entrecruzamiento entre los dos comportamientos dinámicos como función de la temperatura. Para temperaturas $T > T_c$ se cumple que $\xi \approx 1$, mientras que para $T < T_c$ se presenta el rompimiento, i.e. $\xi < 1$.

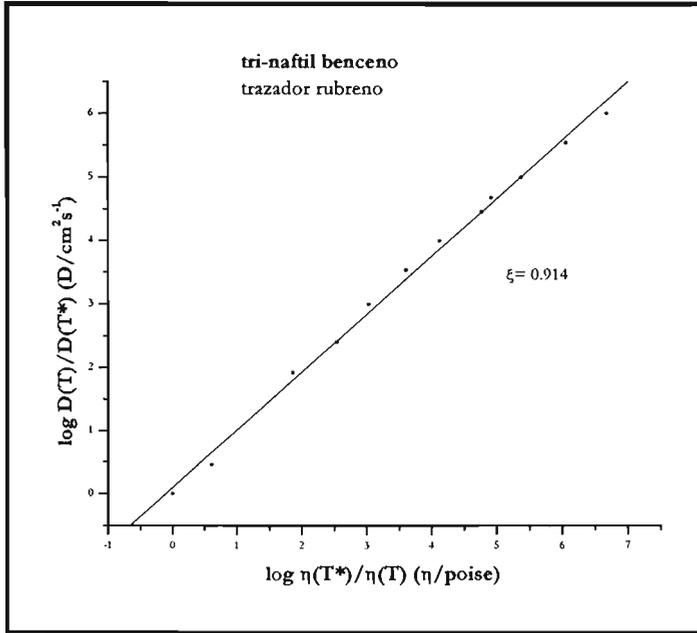
Tomando en cuenta lo anterior, en este trabajo, se analiza el comportamiento del PS y TNB, para mostrar el rompimiento de la relación de Stokes- Einstein (SE) a temperaturas $T_g < T < T_c$.

Se realizaron las graficas de $\log D/D^*$ contra $\log \eta^*/\eta$ donde D^* y η^* son el coeficiente de difusión traslacional y la viscosidad a la temperatura T^* (ver tabla 3.2). Los coeficientes de viscosidad se obtuvieron por los análisis del capítulo anterior (ec. (3.1)), y para los coeficientes de difusión, datos experimentales encontrados en la literatura.

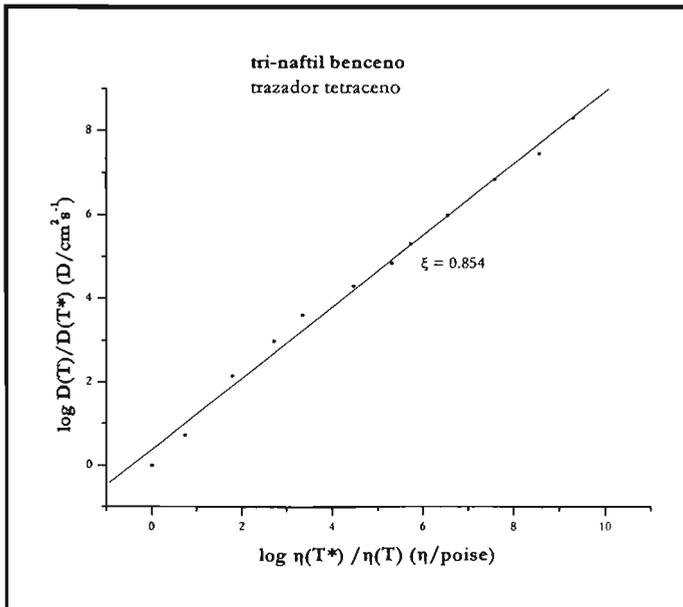
Al realizar el análisis lineal de las graficas la pendiente que obtenemos es justamente ξ . Los resultados para TNB y PS se muestran en las siguientes tablas, para diferentes trazadores en el mismo líquido sobreenfriado.



Gráfica 4.1. Ajuste lineal de $\log D(T)/D(T^*)$ vs $\log \eta(T^*)/\eta(T)$ para Tri- α -naftil-benceno. Trazador TTI.



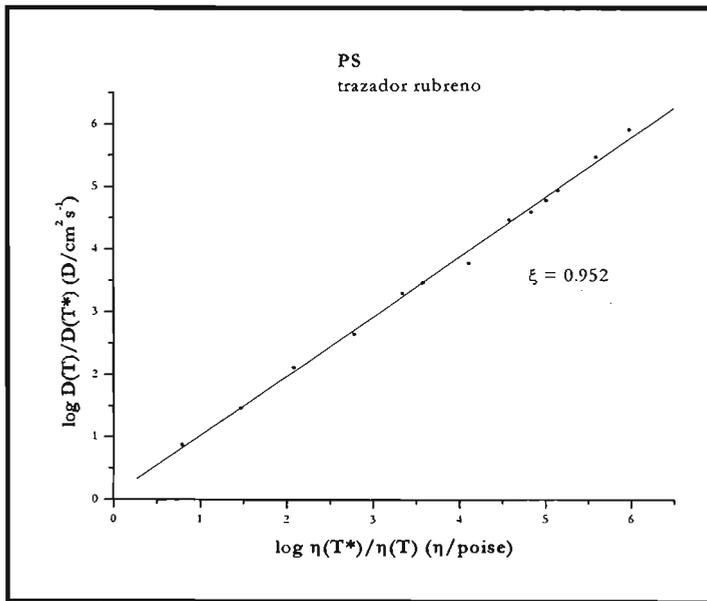
Gráfica 4.2. Ajuste lineal de $\log D(T)/D(T^*)$ vs $\log \eta(T^*)/\eta(T)$ para Tri- α -naftil benceno. Trazador rubreno



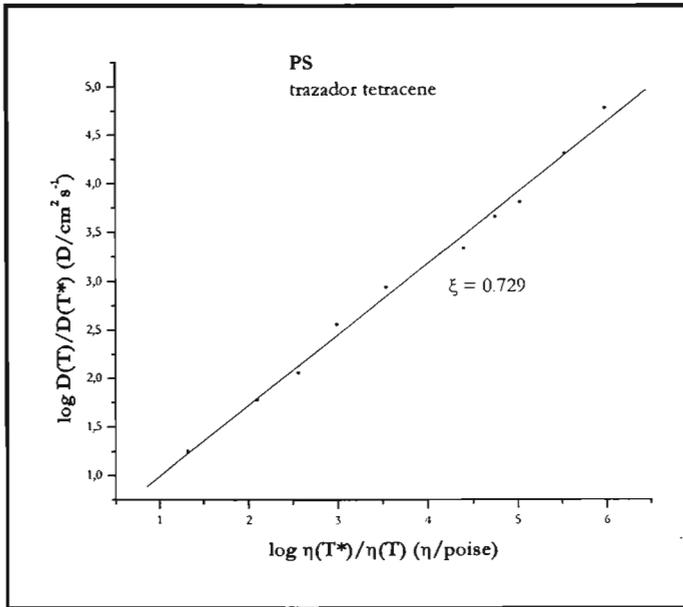
Gráfica 4.3. Ajuste lineal de $\log D(T)/D(T^*)$ vs $\log \eta(T^*)/\eta(T)$ para Tri- α -naftil benceno. Trazador tetraceno.

	$R_{vdw}(nm)$	ξ
TNB	0.46^{15}	
Rubreno ¹³	0.8	0.914
Tetraceno ¹³	0.5^{12}	0.854
TTI ¹³	0.38^{13}	0.785

Tabla 4.1 Resultados del análisis lineal de la graficas $\log D/D^*$ contra $\log \eta^*/\eta$ para TNB, R_{vdw} es el radio de Van der Waals, correspondiente al líquido y los trazadores.



Gráfica 4.4. Ajuste lineal de $\log D(T)/D(T^*)$ vs $\log \eta(T^*)/\eta(T)$ para Poliestireno. Trazador rubreno



Gráfica 4.5. Ajuste lineal de $\log D(T)/D(T^*)$ vs $\log \eta(T^*)/\eta(T)$ para Poliestireno. Trazador tetraceno.

	R_{vdw} (nm)	ξ
PS	0.232^{16}	
Rubreno ¹²	0.8^{17}	0.952
Tetraceno ¹²	0.5	0.729

Tabla 4.2 Resultados del análisis lineal de la graficas $\log D/D^*$ contra $\log \eta^*/\eta$ para PS, R_{vdw} es el radio de Van der Waals, correspondiente al líquido y los trazadores.

Como podemos observar en las tablas, tanto para TNB y PS cuando estamos en temperaturas $T < T_c$ se observa el rompimiento de la ecuación de SE, i.e. el valor de $\xi < 1$. Pero también se puede observar que este rompimiento sucede de manera diferente dependiendo de la partícula trazadora que se utiliza en el experimento, esto se ha observado recientemente, y se ha intentado dar explicación al fenómeno de diferentes maneras y es lo que se analizará a continuación.

4.2. Rompimiento Stokes-Einstein dependiendo del tamaño y forma del trazador

Se han hecho muchos experimentos en los que se intenta mostrar y dar explicación al comportamiento singular de la difusión al acercarse a la temperatura de transición vítrea. Para ello diferentes autores han medido la difusión de diferentes trazadores y con diferentes técnicas en un mismo líquido; observando claramente que existe el rompimiento de la relación SE, además que el comportamiento se muestra diferente dependiendo de la partícula trazadora utilizada, especialmente de su tamaño.

Para OTP Cicerone et al.¹⁷ encuentran que cuando el tamaño del trazador es pequeño los valores para la difusión se desvían más de un comportamiento SE, que cuando el trazador es grande. Su interpretación a estos resultados la basan en que el ambiente en el que se mueve el trazador no es homogéneo. Es decir, que el líquido está formado por regiones donde los procesos de relajación suceden rápidamente y otras donde los procesos son lentos. Comparan los movimientos de traslación de la molécula trazadora con respecto al de rotación, notando que las regiones donde sucede la rotación son regiones donde los tiempos de relajación son “lentos” al contrario de lo que sucede con la traslación en regiones de relajación “rápidas”. De esta manera, una molécula de prueba suficientemente grande será influenciada simultáneamente por diferentes regiones y estas frenan su movimiento, o bien, el movimiento es tan lento que ésta logra promediar su traslación sobre las diferentes regiones.

En cambio para una molécula pequeña, la función de auto correlación será no exponencial (recordando de KWW) y se observa el aumento en el movimiento de traslación de alrededor de 2 ordenes de magnitud.

Este mismo análisis lo hacen para mas líquidos formadores de vidrios como el Poliestireno (PS)¹² y Polisulfona (PSF)²⁰, observando el mismo tipo de comportamiento.

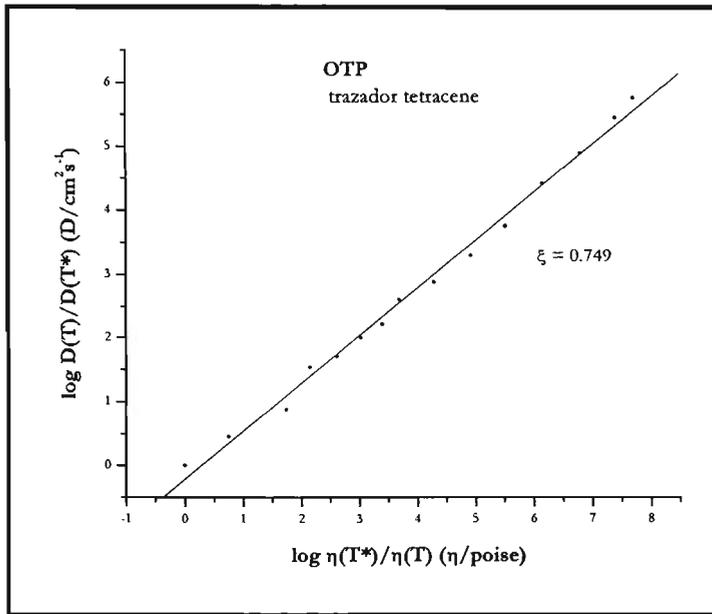
Otras mediciones del coeficiente de difusión para líquidos sobreenfriados ha sido realizado por Wang y Gong²², y obtienen el mismo resultado usando Camforquinona en salol, pero ellos culpan al acoplamiento entre el movimiento de rotación con el de traslación del aumento en el coeficiente de éste último. Ya que sugieren que este acoplamiento reduce la fricción en el fluido y facilita el movimiento.

Hasta entonces, el aumento en los coeficientes de difusión de trazadores al acercarse a T_g , sólo se había estudiado tomando en cuenta el tamaño de la molécula de prueba, pero no su forma. Hall et al.¹⁹ analizaron esta nueva influencia en el comportamiento. Para ellos, los coeficientes de difusión traslacional son tan sensibles al tamaño de la molécula trazadora como a su forma. En el caso de tener pruebas con la misma forma pero distinto tamaño, los coeficientes de difusión se reducen por tres órdenes de magnitud, al doblar el volumen del trazador. Para tamaños similares pero forma diferente, los trazadores con formas poco simétricas, tienen valores de difusión menores de uno a dos órdenes de magnitud que aquellos más simétricos. También trazadores grandes y con formas poco simétricas tienen valores para la difusión comparables o menores que para los trazadores pequeños y simétricos.

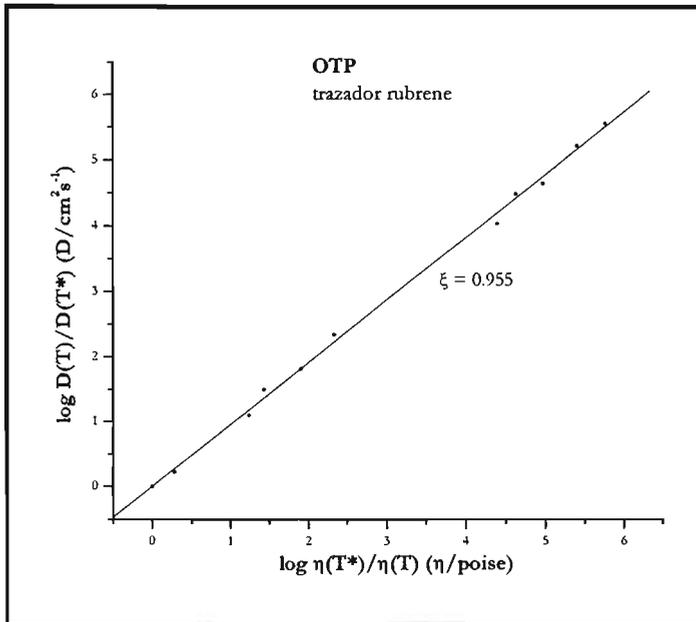
Otro modelo que incluye la forma fue presentado por J.F. Douglas²¹, el cual es un modelo que da predicciones cuantitativas del exponente fraccional $\xi = 3/5$ para el modelo de un fluido que supone consistente de esferas “inmóviles” que obstruyen el paso de partículas “móviles” a través de ellas. Y que para partículas de diferentes formas se puede ajustar el exponente ξ . Para partículas no esféricas se espera, que éste sea casi cercano a la unidad.

4.3. Resultados

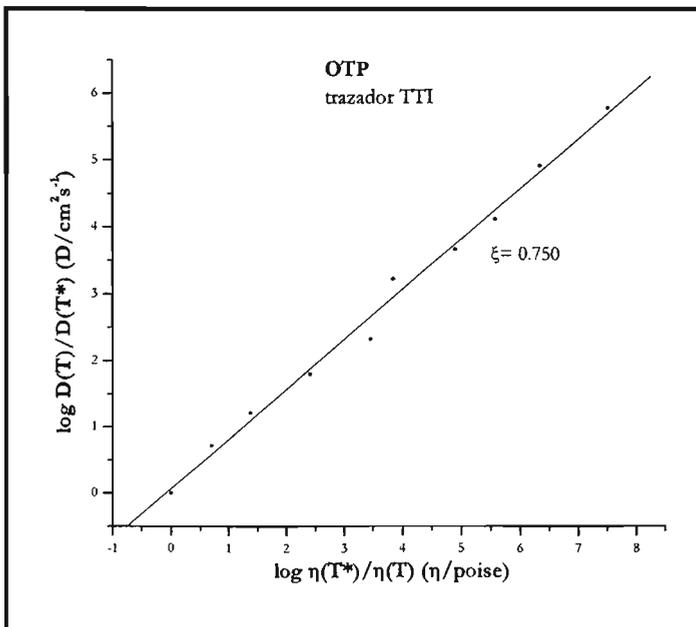
Completando a las tablas 4.1 y 4.2, se hicieron las gráficas de $\log D/D^*$ contra $\log \eta^*/\eta$, para OTP y PDE, con los resultados previos de la viscosidad⁶ y datos experimentales de difusión de las referencias.



Gráfica 4.9. Ajuste lineal de $\log D(T)/D(T^*)$ vs $\log \eta(T^*)/\eta(T)$ para OTP. Trazador tetraceno.



Gráfica 4.10. Ajuste lineal de $\log D(T)/D(T^*)$ vs $\log \eta(T^*)/\eta(T)$ para OTP. Trazador rubreno.

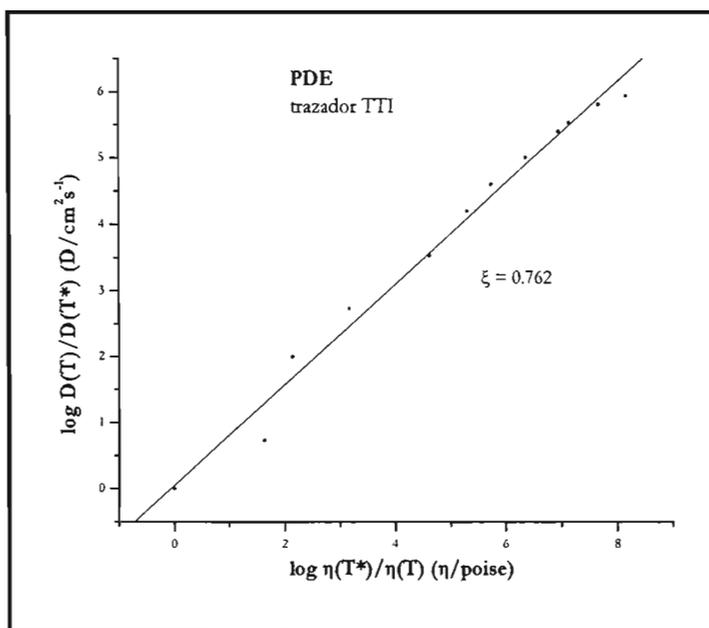


Gráfica 4.11. Ajuste lineal de $\log D(T)/D(T^*)$ vs $\log \eta(T^*)/\eta(T)$ para OTP. Trazador TTI.

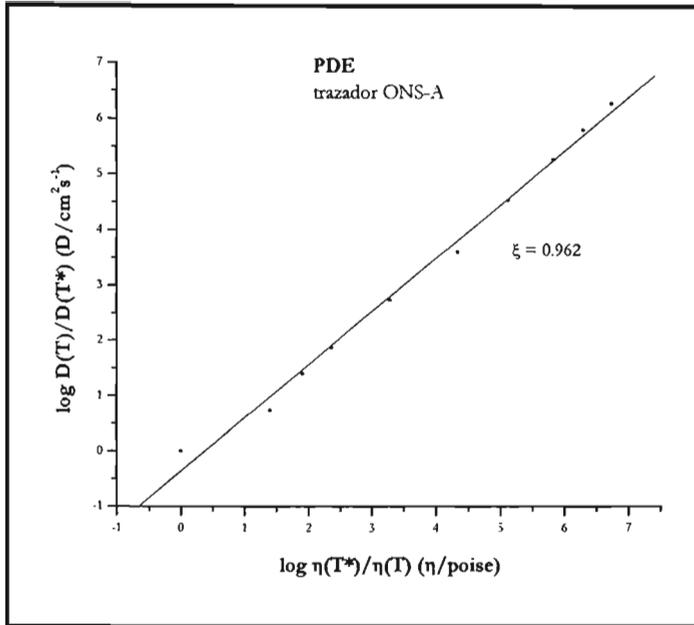
Se llenaron entonces las siguientes tablas.

	$R_{vdw}(nm)$	ξ
OTP	0.38 ¹³	
Rubreno ¹⁷	0.8	0.955
Tetraceno ¹⁷	0.5	0.749
TII	0.38	0.750

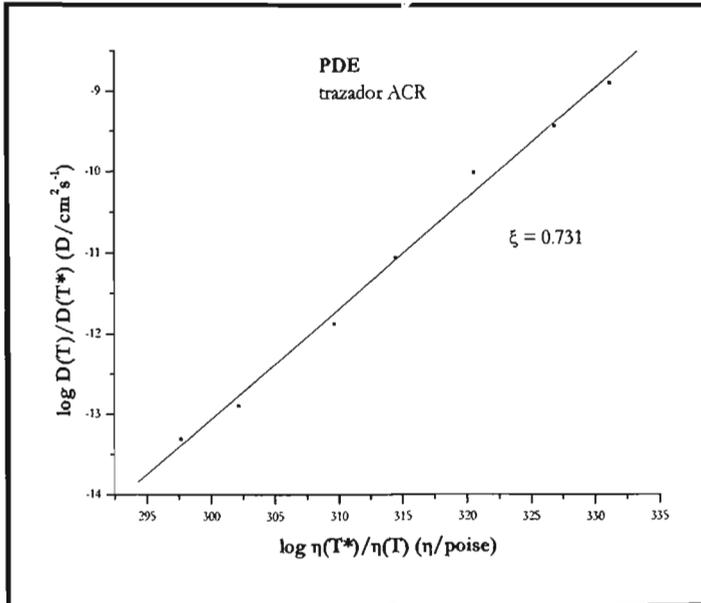
Tabla 4.3 Resultados del análisis lineal de la graficas $\log D/D^*$ contra $\log \eta^*/\eta$ para OTP, R_{vdw} es el radio de Van der Waals, correspondiente al líquido y los trazadores



Gráfica 4.6. Ajuste lineal de $\log D(T)/D(T^*)$ vs $\log \eta(T^*)/\eta(T)$ para PDE. Trazador TII.



Gráfica 4.7. Ajuste lineal de $\log D(T)/D(T^*)$ vs $\log \eta(T^*)/\eta(T)$ para PDE. Trazador ONS-A.



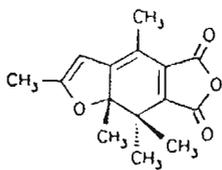
Gráfica 4.7. Ajuste lineal de $\log D(T)/D(T^*)$ vs $\log \eta(T^*)/\eta(T)$ para PDE. Trazador ACR.

	R_{vdw} (nm)	ξ
PDE	0.41 ¹³	
TTI ¹⁴	0.38	0.762
ONS-A ¹⁴	0.72	0.962
ACR ¹⁴	0.38 ¹³	0.731

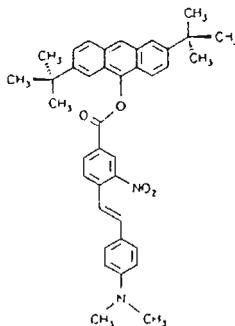
Tabla 4.4 Resultados del análisis lineal de las gráficas $\log D/D^*$ contra $\log \eta^*/\eta$ para PDE, R_{vdw} es el radio de Van der Waals, correspondiente al líquido y los trazadores.

Con estos resultados se graficaron para cada líquido, el exponente ξ contra el radio de Van der Waals, para ver si se puede obtener una relación explícita entre el tamaño del trazador y su desacoplamiento de SE. De estas últimas gráficas, no se puede obtener información o relación matemática que una los puntos en ellas. Pero aun así se puede discutir alrededor del tamaño y la forma.

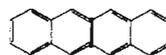
Trazadores



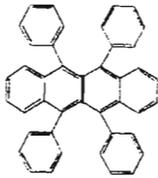
ACR $R_{vdw} = 0.38 \text{ nm}$
nm



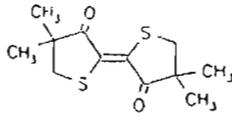
ONS-A $R_{vdw} = 0.72 \text{ nm}$



Tetraceno $R_{vdw} = 0.5$

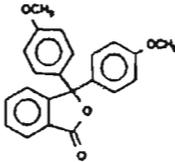


Rubreno $R_{vdw} = 0.8$ nm

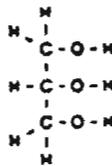


TTI $R_{vdw} = 0.38$ nm

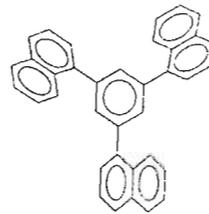
Líquidos



PDE



Glicerol



TNB

Como primera observación, para todos los líquidos cuando el radio del trazador es menor al del volumen del anfitrión hay un mayor rompimiento de SE, y los ξ son menores. Lo cual es congruente a lo discutido previamente.

Para el PDE observamos que cuando el tamaño del trazador es mayor (alrededor de un 25%) el rompimiento es muy pequeño ($\xi = 0.962$).

Para el OTP, no tenemos trazadores de un menor tamaño al de él ($=0.38$ nm), y cuando su radio es igual o un poco mayor si hay rompimiento y los ξ son por mucho menores a 1. Pero cuando el radio del trazador es el doble del OTP, el rompimiento es casi nulo ($\xi=0.955$). Y se sigue cumpliendo que para trazadores pequeños el aumento de los coeficientes de difusión es mayor.

En el TNB se nota un comportamiento similar cuando el radio del trazador es el doble que el del líquido anfitrión. Y cuando el trazador es pequeño, el rompimiento es evidente.

Para PS tenemos un comportamiento similar al de los anteriores, pero en este caso los radios de los trazadores son muchísimo mayores al de PS, y aun así, el rompimiento de SE es mas evidente para el tetraceno con un radio menor.

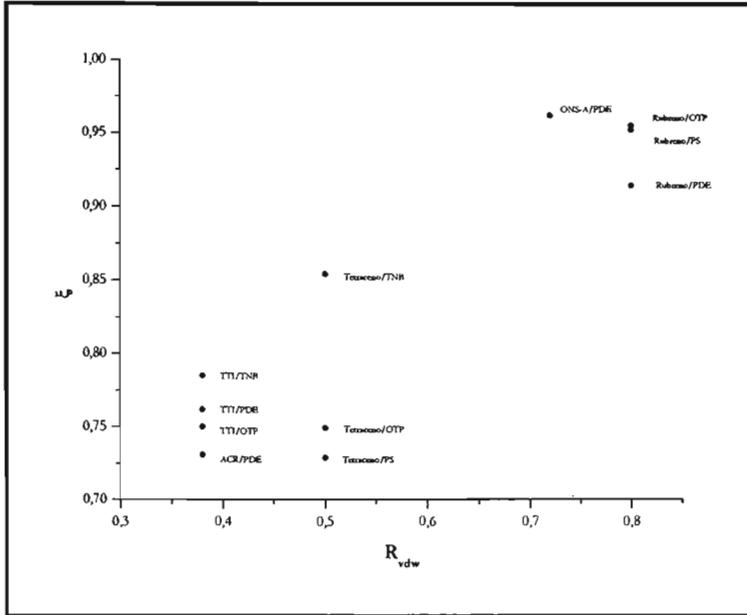
4.4. Discusión

Tomando en cuenta lo dicho anteriormente por otros autores se puede analizar cual es el comportamiento de los trazadores mostrados en este trabajo.

Si se observa la página donde se muestra el esquema de las moléculas trazadoras podemos ajustarle a cada una una geometría. En el caso del rubreno lo podemos tomar como una molécula bastante simétrica y su tamaño el mayor de todas, en esta molécula el rompimiento de SE casi es nulo, teniendo valores para ξ cercanos a la unidad.

Para moléculas pequeñas tenemos el TTI, aunque en este caso su forma es alargada y el aumento en sus coeficientes de difusión es mayor, en los líquidos estudiados.

Para los cuatro líquidos se observa un mayor rompimiento de la relación Stokes-Einstein al disminuir el tamaño del trazador como lo mencionan todos los autores de trabajos anteriores, es decir, que entre mas pequeña la molécula le cuesta menos trabajo moverse dentro del fluido. Esto se puede observar en la gráfica 4.12, donde se muestra como al aumentar el radio de la molécula aumenta ξ , i.e. hay un menor rompimiento de la relación de Stokes- Einstein O bien, como explican Cicerone et al.¹⁷ para moléculas grandes el ambiente heterogéneo, produce en ellas un frenado en su traslación.



Gráfica 4.12. Relación entre tamaño de la molécula y el aumento del exponente ξ .

Este desacoplamiento se observa aunque la molécula trazadora sea de tamaño comparable o mayor a la molécula del líquido huésped. Este es el caso de tres de los líquidos analizados ya que para el OTP y TNB solo hay una molécula de tamaño menor y para el PS ambos trazadores son mayores.

Ahora, como explican Hall et al.¹⁹, la forma del trazador es también importante e influye en el rompimiento de SE. En nuestro caso solo tenemos al rubreno como partícula de forma “esférica”. Pero contrario a lo que menciona Douglas, ξ es la mayor para todos los líquidos donde está difundándose. Así que el rubreno solo lo podemos considerar como partícula grande y rompe en menor grado SE, para tomar en cuenta la forma en el caso de rubreno, se necesitarían medir coeficientes de difusión de alguna otra molécula de igual tamaño pero simetría diferente.

Solo ONS-A que es una partícula poco simétrica y con un exponente $\xi = 0.962$ en PDE cumpliría con lo mencionado por Douglas y que a menor simetría, menor es el rompimiento de SE.

A todo esto se puede discutir que si consideramos al fluido formado por esferas que permanecen inmóviles²¹, es mucho más fácil mover dentro de él partículas que también son casi esféricas. Ya que en el caso de los trazadores con formas caprichosas, éstos intentarían rotar y reacomodarse como lo mencionan Wang y Gong, de tal forma que pudieran seguir su camino. Es decir que este acoplamiento a temperaturas cercanas a T_g también se podría tomar como factor que permite el rompimiento, ya que aunque éste se da aunque de manera pobre para trazadores grandes y poco simétricos.

Se podría decir que estas últimas explicaciones la de Hall y la de Wang-Gong están relacionadas, ya que la forma del trazador está relacionada, como ya sabemos, con su momento de inercia, así que moléculas con un momento de inercia menor pues les “costará” menos rotar y vencer la fricción dentro del líquido.

Para TTI y ACR en PDE, cuyas formas y tamaños son muy parecidas, se observa que el rompimiento de SE es similar con $\xi=0.762$ y 0.731 respectivamente.

Así que para hacer un análisis del rompimiento SE, si se toma en cuenta el tamaño de la molécula las cosas funcionan bien como ya lo habían mostrado otros autores, pero existen diferencias entre moléculas del mismo tamaño en el mismo líquido, así que incluyendo tanto la forma, mencionada por Hall y el acoplamiento de la difusión-rotación de Wang y Gong, se pudo explicar con mejor claridad el movimiento de los trazadores en los líquidos sobreenfriados.

Finalmente se muestra una tabla donde se enlistan los ξ para diferentes trazadores encontrados hasta ahora en líquidos formadores de vidrios frágiles. Los resultados con * son los de este trabajo, podemos compararlos con algunos anteriores usando otros modelos, y los resultados son similares.

Líquido	T_g/K	trazador	ξ
Poli metil metacrilato (PMMA)	394	TII	0.69 ^{18,21}
Poli etil estireno (PES)	355	TII	0.72 ^{18,21}
Poli etil metacrilato (PEMA)	342	TII	0.81 ^{18,21}
Poly bisfenol A carbonate (PC)	423	TII	0.50 ^{18,21}
		ONS-N	0.60 ^{18,21}
		ONS-B	0.59 ^{18,21}
		ONS-A	0.77 ^{18,21}
Oligoestireno (PS-20)	339	TII	0.80 ¹⁸
PS/TCP	342	TII	0.74 ¹⁸
Fenolfaleina dibenzoil éter		TII	0.70 ²⁰
Cresolfaleina dimetil éter (CDE)	310 ¹⁵	TII	0.85 ²⁰
Salol		TII	0.83 ²⁰
Tri- α -naftilbenceno (TNB)	342	TII	0.81 ^{18,20}
		TII	0.785*
		Tetraceno	0.854*
		Rubreno	0.914*
o-terfenil (OTP)	243	TII	0.75 ²⁰
		TII	0.750*
		Tetraceno	0.749*
		Rubreno	0.955*
Fenolfaleina dimetil éter (PDE)	294	ACR	0.71 ²⁰
		ACR	0.731*
		ONS-A	0.95 ²⁰
		ONS-A	0.962*
		TII	0.762*
Poliestireno (PS)	373	TII	0.84 ^{18,20}
		Tetraceno	0.729*
		Rubreno	0.952*

Tabla 4.5. Diferentes trazadores en líquidos frágiles con sus correspondientes exponentes de rompimiento, están marcados con * los obtenidos en este trabajo.

Conclusiones

Como ya analizamos en las discusiones de los capítulos 3 y 4, los resultados fueron satisfactorios, ya que se obtuvieron resultados que concuerdan con aquellos realizados por otros autores en trabajos anteriores.

Se observó que existe un marcado cambio en el comportamiento en los coeficientes de difusión y en la viscosidad al pasar por la temperatura T_c y que esta corresponde a un valor de alrededor de $1.2T_g$, pero que además de todo esta misma temperatura no es precisa y que puede variar en un intervalo, como se discutió para el TNB en el capítulo 3.

Con respecto a la relación entre la viscosidad y la temperatura presentada en la ecuación (3.1) se puede decir que es una buena aproximación para representar cual es el comportamiento de esta característica por encima de la temperatura de transición vítrea, donde se ha mostrado que valores de la viscosidad se separan de una VFT. Y por supuesto, también mostramos que por encima de la temperatura T_c , la relación VFT es válida.

En cuanto al aspecto de la difusión, presentado en el capítulo 4 se mostró el rompimiento de la relación de Stokes-Einstein, nuevamente para el intervalo $T_c > T > T_g$, pero no solo eso, sino que también se discutió cual es el papel que juega el tipo de trazador en este rompimiento.

Observando que cuanto menor sea el tamaño de la molécula trazadora, el rompimiento se presenta con mayor fuerza y que esta relación no tiene que ver con el tamaño de la molécula que forma el líquido huésped, como sucedía claramente para el PS donde el tamaño de sus moléculas era mucho menor (incluso la mitad) del de las trazadoras.

Como se observó variación en los exponente ξ , aun para moléculas del mismo tamaño, se intentó discutir ésta tomando en cuenta la forma del trazador basándonos en el modelo de Douglas, aunque para el caso de rubreno que es el trazador mas simétrico que tenemos, no se cumple que SE se rompe de manera

mas evidente, aunque para el TTI y ACR en PDE los resultados concuerdan nuevamente con la relación del tamaño del trazador y su rompimiento de SE. Y también se pudo discutir sobre el posible acoplamiento entre el movimiento de rotación y traslación para temperaturas cercanas a T_g , ya que el momento de inercia cambia dependiendo de la forma. Así se pudo analizar de varias maneras el rompimiento SE para líquidos sobreenfriados.

Finalmente se puede decir que en este trabajo se revisaron varios de los aspectos importantes de la transición vítrea y aun el problema está abierto para futuras investigaciones en el campo de la Física.

Referencias

- ¹S.R. Elliot, *Physics of Amorphous Materials*, 2^a ed., (Longman Scientific & Technical, Hong Kong, 1990).
- ²M.D. Ediger, C.A. Angell, S.R. Nagel, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 13200.
- ³F. Stickel, E.W. Fischer, R. Richert, *J. Chem. Phys.*, 102 (1995) 6251.
- ⁴F. Stickel, E.W. Fischer, R. Richert, *J. Chem. Phys.*, 104 (1996) 2043.
- ⁵E. Rössler, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 3725.
- ⁶P. Goldstein, L.S. García-Colín, L.F. del Castillo; *Physica A*, 275 (2000) 325.
- ⁷W. T. Laughlin, D. R. Uhlmann; *J. Phys. Chem.*, 76(16) (1972) 2317.
- ⁸D. Plazek, J. H. Magill; *J. Chem. Phys.* 45, 8 (1966) 3038.
- ⁹K. Schröter, E. Donth; *J. Chem. Phys.*, 113(20) (2000) 9101.
- ¹⁰H. Kobayashi, H. Takahashi, Y. Hiki; *J. Non Cryst. Sol.*, 290 (2001) 32-40
- ¹¹K.L. Ngai, *J. Phys.:Condens. Matter* 12 (2000) 6437.
- ¹²M. T. Cicerone, F. R. Blackburn, M. D. Ediger; *Macromolecules* 28; 8224-8232 (1995)
- ¹³F. R. Blackburn, C. Y. Wang, M. D. Ediger; *J. Phys. Chem.*, 100(46), 18249 (1996)
- ¹⁴I. Chang, F. Fujara, B. Geil, G. Heuberger, T. Mangel, H. Sillescu; *J. Non Cryst. Sol.* 172-174; 248-255 (1994)
- ¹⁵I.Chang, H. Sillescu; *J. Phys. Chem. B*, 101, 8794-8801 (1997).
- ¹⁶D. D. Deppe, A. Dhinojwala, J. M. Torkelson; *Macromolecules*, 29, 3898-3908 (1996)
- ¹⁷M. T. Cicerone, M.D. Ediger; *J. Chem. Phys.* 104 (18) (1996) 7210.
- ¹⁸D. Ehlich, H. Sillescu; *Macromolecules*, 23, 1600-1610 (1990).
- ¹⁹D. B. Hall, D.D. Deppe; K.E. Hamilton, A. Dhinojwala, J.M. Torkelson; *J. Non Cryst. Sol.* 235-237, 48-56 (1998).

²⁰Y. Hwang, M.D. Ediger; Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol 34, 2853-2861 (1996).

²¹J.F. Douglas, D.Leporini; Journal of Non-Crystalline Solids 235-237, 137-141 (1998).

²²C.H. Wang, S.S. Gong; Journal of Chemical Physics; 117 (10); 4896-4900; (2002).