



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

“PROCESOS DE TRANSPORTE Y PROPIEDADES CALORIMÉTRICAS EN
LÍQUIDOS FRÁGILES Y POLIMÉRICOS EN LA TRANSICIÓN VÍTREA”

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTORA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

FÍS. ADRIANA ANDRACA GÓMEZ

TUTOR

DRA. PATRICIA GOLDSTEIN MENACHE
FACULTAD DE CIENCIAS

COMITÉ TUTOR

DR. LUIS FELIPE DEL CASTILLO DÁVILA
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES
DR. CARLOS IGNACIO MENDOZA RUIZ
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

MÉXICO, D.F.

JUNIO 2014



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.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se llevó a cabo gracias a la beca de doctorado otorgada por CONACYT y al proyecto DGAPA-IN102512.

Quiero agradecer a la Dra. Patricia Goldstein Menache por su tiempo, apoyo y paciencia que han hecho que realice todos mis proyectos académicos.

Por sus consejos oportunos en los momentos de bloqueo mental agradezco al Dr. Luis Felipe del Castillo Dávila. También al Dr. Carlos Ignacio Mendoza Ruiz miembro de mi comité tutorial además de mi profesor.

Quiero mencionar a los miembros del jurado de esta tesis: Dr. Rosalío Fernando Rodríguez Zepeda, Dra. María de los Ángeles Ortiz Flores, Dr. Jorge Montemayor Aldrete y al Dr. Jorge Balmaseda Era, la lectura de este trabajo y sus comentarios puntuales que mejoraron la presentación de éste.

Agradezco a Lupis y Martha por las risas de toda la vida. A José Pedro mi compañero. A mi tía María Elvira. A Héctor, Edgar, Estrella que saben lo que son para mí.

Finalmente, la siguiente tesis va dedicada a mis padres Guadalupe y Juan que me han dejado ser en toda la extensión de la palabra.

INDICE

OBJETIVOS	3
INTRODUCCIÓN	4
CAPÍTULO I. La transición vítrea. Procesos de relajación: Viscosidad de líquidos sobreenfriados formadores de vidrio	12
CAPÍTULO II. Procesos de relajación: Difusión en un líquido sobreenfriado. Rompimiento de la relación de Stokes-Einstein	26
CAPÍTULO III. El factor de corrimiento logarítmico (<i>LSF</i>). Teoría de Adam y Gibbs	34
CAPÍTULO IV. Descripción fenomenológica de líquidos sobreenfriados frágiles en la región de la transición vítrea	42
CAPÍTULO V. El rompimiento de la relación de Stokes- Einstein para el coeficiente de difusión traslacional	57
CAPÍTULO VI. La Teoría de Adam- Gibbs revisitada. Cálculo de los calores específicos a partir de las Teorías de Gibbs- Di Marzio, Di Marzio- Dowell	70
CAPÍTULO VII. Una aplicación: descripción de la viscosidad en mieles en el régimen sobreenfriado	82
DISCUSIÓN	95

PERSPECTIVAS **99**

APÉNDICE **102**

REFERENCIAS **103**

OBJETIVOS

1. Estudiar los dos regímenes de temperatura en los líquidos sobreenfriados frágiles separados por una temperatura T_c .
 - Encontrar una relación fenomenológica que se ajuste a los valores experimentales de la viscosidad debajo de T_c .
 - Mostrar las condiciones bajo las cuales la bien conocida relación de Stokes- Einstein, entre la viscosidad y el coeficiente de difusión, deja de satisfacerse.
2. Encontrar una ley de estados correspondientes que lleva a una curva maestra para los líquidos formadores de vidrios frágiles y poliméricos.
3. Revisar la relación de Adam- Gibbs entre coeficientes de transporte y propiedades calorimétricas.

INTRODUCCIÓN

Cuando a un sistema permanece en la fase líquida al disminuirle su temperatura por debajo de la temperatura de fusión se le denomina líquido sobreenfriado. Si lo seguimos enfriando, su viscosidad va aumentando hasta llegar a 10^{13} poise a una temperatura T_g y se convierte en un vidrio.

A este proceso le llamamos transición vítrea y depende de varios factores, uno de ellos es que la temperatura de transición no es única, ya que depende de la tasa de enfriamiento. Este proceso debe de ser rápido (algunas veces 10^5 °K/s) para evitar la cristalización.

Otro factor que depende de la formación de un vidrio es la estructura del líquido, ya que líquidos cuyas moléculas están unidas por enlaces covalentes forman vidrios fuertes. Mientras que los líquidos con moléculas unidas débilmente (por ejemplo enlaces Van del Waals) forman líquidos frágiles y cada uno de estos dos formadores de vidrio tienen una respuesta diferente al sobreenfriarse, la cual veremos más adelante.

En las tres últimas décadas se han estudiado ampliamente los procesos de transporte que se llevan a cabo en líquidos sobreenfriados en la vecindad de la transición vítrea. Una de las propiedades más significativas estudiadas de un líquido sobreenfriado como dijimos anteriormente, es la viscosidad, el valor de la cual, al acercarse a la región de la transición vítrea, aumenta extremadamente rápido.

Desde el punto de vista teórico se han realizado una gran cantidad de trabajos para describir la dependencia de la viscosidad con la temperatura bajo estas condiciones.

Una de las ecuaciones empíricas más importantes que describe el comportamiento de la viscosidad de un líquido sobreenfriado frágil con la temperatura cuando ésta se aproxima a la temperatura de transición vítrea, T_g , es la bien conocida ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann [3-5]

$$\log \frac{1}{\eta} = A - \frac{B}{T - T_0}$$

Donde A y B son parámetros independientes y T_0 puede ser interpretada como la temperatura isoentrópica, que es aquella para la cuál la entropía configuracional del sistema se hace cero.

A menudo las ecuaciones empíricas que describen a la viscosidad (o tiempos de relajación) en términos de la temperatura lo hacen vía la expresión denominada factor de corrimiento logarítmico (*LSF* por sus siglas en inglés (Logarithmic Shift Factor)) $\log a_T$ definido como

$$\text{LSF} = \log a_T = \log \frac{\eta(T)}{\eta(T_s)} = \log \frac{\tau(T)}{\tau(T_s)}$$

donde T_s es una temperatura de referencia.

Otra ecuación empírica muy utilizada para describir estos procesos de transporte es la ecuación de Williams-Landel-Ferry [10]

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

con C_1 y C_2 son constantes y T_s una temperatura de referencia.

Los procesos de relajación descritos por la ecuación de VFT corresponden a procesos de relajación muy lentos (10^4 s) identificados como los procesos de relajación α . Por otra parte, existen evidencias que en la vecindad de T_g ocurren procesos de relajación sumamente rápidos (10^{-9} s), los llamados procesos de relajación β .

Así como los procesos de relajación, los de difusión de trazadores en el líquido sobreenfriado sufren cambios drásticos alrededor de una temperatura de entrecruzamiento T_c que se encuentra dentro del intervalo ($1.15 T_g, 1.28 T_g$).

Se presentan entonces dos importantes aspectos que caracterizan la región de entrecruzamiento. Por una parte la ecuación de VFT ya no describe la dependencia de la viscosidad en esta región, y por otra, los procesos de difusión de trazadores se ven magnificados. La relación de Stokes-Einstein (SE) que relaciona la difusión de un trazador con la viscosidad del fluido huésped es la siguiente

$$D_t = \frac{k_B T}{6\pi\eta a}$$

donde k_B es la constante de Boltzmann y a es el radio de la molécula trazadora; que funciona para temperaturas mayores que T_c . Al bajar la temperatura por debajo de la misma, la relación SE ya no se satisface, en el sentido que el proceso difusivo se incrementa y la relación entre el coeficiente de difusión y la viscosidad ahora es de la forma

$$D \propto \eta^{-\xi}$$

donde $0 < \xi < 1$.

En la literatura se maneja a la pérdida de validez de la relación Stokes Einstein como un “rompimiento” de la misma, que en inglés se denomina *the break down of the Stokes-Einstein relationship*. Para ser congruentes con los términos que se utilizan comúnmente en la literatura la no validez de la relación la denominaremos de aquí en adelante como el rompimiento de la relación.

Por otra parte, Adam y Gibbs [16] encontraron una relación teórica que conecta el *LSF* y la entropía configuracional del líquido sobreenfriado,

$$-\log a_T = 2.303 \left(\frac{\Delta\mu S_c^*}{k_B} \right) \left[\frac{1}{T_s S_c(T_s)} - \frac{1}{T S_c(T)} \right]$$

donde $\Delta\mu$ es la energía necesaria para el reacomodo cooperativo y la entropía configuracional $S_c(T)$ puede calcularse a partir de los valores del cambio del calor específico $\Delta C_p = C_{p\ liq} - C_{p\ cris}$, es decir, la diferencia entre el calor específico del líquido y del cristal en el líquido sobreenfriado.

En el año de 2000, C. A. Angell [74] publicó un trabajo donde presenta diez preguntas abiertas acerca de la fenomenología de la transición vítrea, que hasta el día de hoy no han sido completamente contestadas.

La temática esencial de esta tesis se centra en tres de dichas preguntas.

- 1) *Why do structural glasses exhibit such a range of fragilities?* (¿Por qué los vidrios estructurales exhiben un abanico de fragilidades?)

En 1965, Adam y Gibbs [16] presentan un modelo estadístico a partir del cual encuentran una relación entre la entropía configuracional del sistema y los fenómenos de transporte: viscosidad o tiempos de relajación, a través de lo que se conoce como el factor de corrimiento logarítmico.

En esta ecuación encontrada por Adam y Gibbs descrita anteriormente, tiene un factor constante, que se interpreta como la barrera de energía necesaria para realizar un cambio de configuración. Angell cuestiona la independencia con la temperatura de dicho factor y uno de los principales objetivos de este trabajo es ver que en realidad este término depende de ella.

*2) Why do fragile glassformers often (but not always) show the α - β bifurcation at $T_{\alpha-\beta}$ and why does $T_{\alpha-\beta}$ correspond to T_c of the mode coupling theory? (¿Por qué generalmente (pero no siempre) se muestra la bifurcación α - β en $T_{\alpha-\beta}$ y por qué la temperatura $T_{\alpha-\beta}$ corresponde a la temperatura T_c de la teoría *mode coupling*.)*

En este caso Angell nos habla de los dos tipos de regímenes que aparecen en el líquido sobreenfriado alrededor de una temperatura T_c . En este trabajo se estudian las dos regiones que aparecen en el sistema, encontrando que cada una de ellas tiene un comportamiento fenomenológicamente distinto y proponemos cómo puede estudiarse cada una de ellas.

3) *Why does the Stokes- Einstein relation between viscosity and diffusivity in single component systems break down near and below the crossover temperature T_X (T_c, T_B)? (¿Por qué la relación Stokes- Einstein entre la viscosidad y el coeficiente de difusión en sistemas de una componente presenta un rompimiento cerca y por debajo de la temperatura de entrecruzamiento T_X (T_c, T_B)?)*

Este tema se refiere al rompimiento de la relación entre la viscosidad y el coeficiente de difusión encontrada por Stokes y Einstein aplicada a trazadores en un líquido sobreenfriado, exactamente por debajo de la temperatura T_c . Nuestra intención en este trabajo, es entrelazar los aspectos fenomenológicos referentes a las relaciones de la viscosidad o tiempos de relajación con la temperatura en los dos regímenes de la transición vítrea y su relación con el rompimiento de Stokes-Einstein.

El trabajo de esta tesis se presenta bajo la siguiente estructura. Los antecedentes del problema se presentan en los primeros tres capítulos y los resultados obtenidos en los cuatro siguientes.

Para iniciar presentamos las bases fenomenológicas necesarias para la comprensión del problema a resolver en este trabajo. En el capítulo I se hace una presentación de la fenomenología de la transición vítrea y del proceso de relajación correspondiente a la viscosidad de los líquidos sobreenfriados. En una segunda parte, en el capítulo II, se discute la física de la difusión de un trazador en este tipo de sistemas.

En el capítulo III presentamos el modelo propuesto por Adam y Gibbs y la relación entre los fenómenos calorimétricos con los procesos de transporte.

Los objetivos de este trabajo y su solución se presenta en los siguientes tres capítulos.

En el capítulo IV se presenta nuestra descripción del comportamiento de los líquidos sobreenfriados frágiles en la región de la transición vítrea.

En el capítulo V presentamos el rompimiento de la relación de Stokes – Einstein para el coeficiente de difusión para diferentes trazadores en los sistemas estudiados en el capítulo anterior. Cabe destacar que en los capítulos IV y V se presentan cuatro criterios físicos que le dan solidez a la propuesta de la ecuación empírica que usamos para describir el comportamiento del LSF por debajo de la temperatura de entrecruzamiento.

El comportamiento de la viscosidad con la temperatura y las diferentes formas matemáticas necesarias para describir su comportamiento en los dos regímenes de temperatura separados por la temperatura T_c son presentados en el capítulo IV.

Como resultado encontramos una curva maestra para representar las viscosidades de los líquidos frágiles sobreenfriados que se estudian.

En el capítulo V se muestra cómo los valores de los coeficientes de difusión aumentan para una partícula trazadora en un líquido huésped por debajo de la temperatura T_c mostrando esto el rompimiento de la ecuación Stokes- Einstein.

Se retoma la discusión acerca de la dependencia con la temperatura del factor $2.303 \left(\frac{\Delta\mu_{sc}^*}{k} \right)$ que relaciona al LSF con la entropía configuracional presentada en el trabajo original de Adam- Gibbs. *“Physically, $\Delta\mu$ is largely the potential energy*

hindering the cooperative rearrangement per monomer segment. As suggested by the detailed treatment of the molecular model, in a good approximation the dependence of $\Delta\mu$ on T can be neglected (*G. Adam and J.H. Gibbs to be published)*". En este trabajo en principio se supone que la dependencia de dicho factor con la temperatura puede ser despreciada, pero se menciona que posteriormente se haría un estudio acerca de su dependencia con la misma (trabajo que hasta donde sabemos nunca fue publicado). Hemos encontrado que para un intervalo de temperatura este factor no es constante, depende de la temperatura, lo cual estudiaremos en el capítulo VI. Este resultado, hasta donde llega nuestro conocimiento no ha sido reportado.*

En el capítulo VII, presentaremos una aplicación de nuestros resultados en un líquido sobreenfriado comúnmente utilizado en la vida diaria, la miel, donde encontramos una ley de estados correspondientes como la encontrada en el capítulo IV.

Por último presentaremos una discusión y perspectivas de nuestros resultados.

CAPÍTULO I. La transición vítrea. Procesos de relajación: Viscosidad de líquidos sobreenfriados formadores de vidrio

Cuando enfriamos un líquido, dependiendo de la razón de enfriamiento, pueden ocurrir dos eventos. Si la razón de enfriamiento es pequeña, el material se cristaliza a la temperatura de fusión T_m deteniendo los movimientos moleculares. En cambio, si la tasa de enfriamiento es mayor la cristalización se puede evitar. En este caso el líquido se sobreenfría haciendo que el movimiento de sus moléculas sea lento con respecto al tiempo de observación. Cuando llega a la temperatura donde sus tiempos de relajación son de 100 s, el material se “congela” en un estado desordenado formando un vidrio, a este fenómeno se le conoce como transición vítrea. Este comportamiento se puede observar en una gráfica de volumen o entalpía contra temperatura, Figura 1.1.

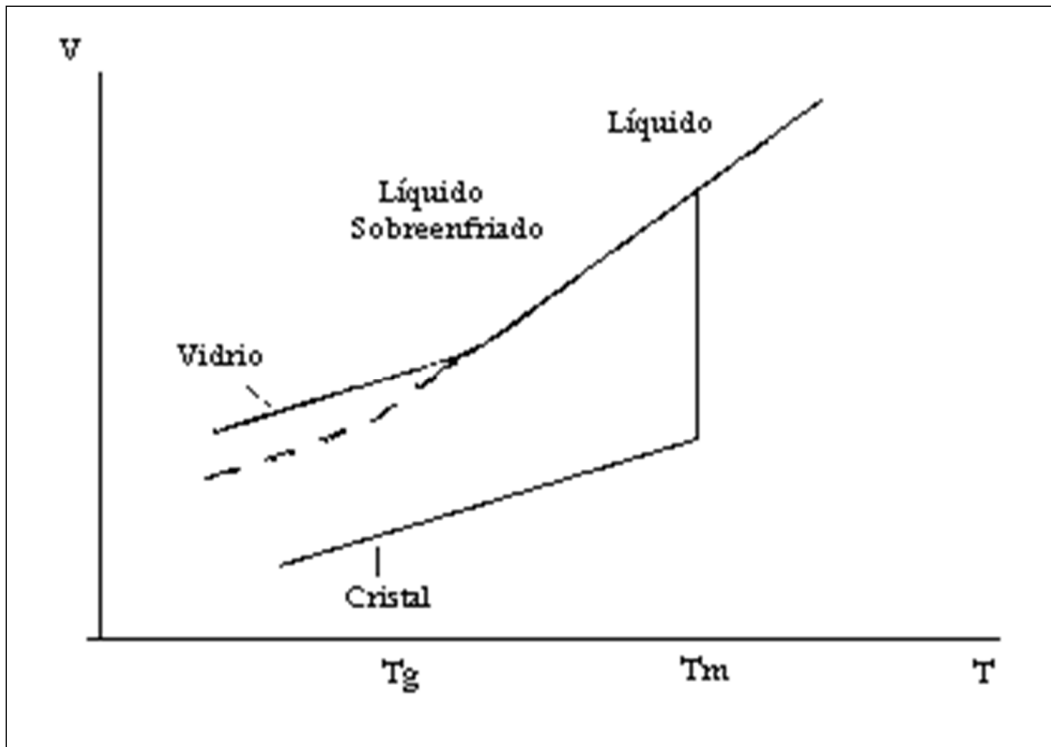


Figura 1.1. Gráfica del volumen contra temperatura durante la transición vítrea [1]. El volumen en T_m cae abruptamente, mientras que en el sobreenfriamiento tiene una caída continua.

La temperatura de transición se le llama temperatura de transición vítrea T_g , este valor no es único ya que depende de la razón de enfriamiento.

Durante la transición vítrea algunas variables extensivas son continuas, y sus derivadas discontinuas, estos hechos sugieren 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 maneras [1]. 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, se obtiene 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 en la mayoría de los casos. En cambio los valores para $\Delta k_T/\Delta \alpha_T$ son mayores que los de dT_g/dp (1.3) por lo que esta ecuación no es válida. Esto entonces sugiere que la transición vítrea no es una transición de fase de segundo orden.

Prigogine y Defay (1954) mostraron que la razón

$$R = \frac{\Delta k_T \Delta C_p}{TV(\Delta \alpha_T)^2}$$

es igual a uno si un solo parámetro de ordenamiento determina la posición de equilibrio en el sistema relajado, pero si existen más parámetros responsables, entonces $R > 1$; este último caso describe a la mayoría de los vidrios. Goldstein (1973) sugirió que el rompimiento de la ecuación (1.3) se puede deber a que el volumen específico V_g no solamente depende de la temperatura, siendo continua durante la transición, sino también de la presión de formación p_f . Jäckle (1989) mostró que si se toma en cuenta esta dependencia extra en la formación tenemos

$$\frac{dT_g}{dp} = \frac{\Delta k_T + \partial(\ln V_g)/\partial p_f}{\Delta \alpha_T}$$

El último término de esta ecuación corrige entonces la ecuación (1.2).

Un aspecto importante de la transición vítrea es lo referente a los procesos de relajación que ocurren a medida que se disminuye la temperatura en el líquido sobreenfriado. Los cambios configuracionales que causan la relajación del líquido se ven disminuidos a medida que nos acercamos a la temperatura de transición vítrea, ya que a esta temperatura el material se comporta como un sólido. Para tiempos de observación t_0 largos comparados con los tiempos de relajación estructural τ_r , el material se comporta como líquido. Mientras que para tiempos de observación menores que los tiempos de relajamiento, el material se comporta como un sólido. La temperatura de transición vítrea ocurre entonces cuando $t_0 \approx \tau_r$.

El líquido viscoso al acercarse a T_g muestra una relajación no exponencial. El comportamiento temporal de esa función de respuesta $F(t)$ (por ejemplo, la polarización como respuesta a un campo eléctrico aplicado, la tensión como resultado de un esfuerzo, o el esfuerzo como resultado de una deformación dada) pueden ser descritas por la relación Kohlrausch- Williams- Watts [1] (KWW)

$$F(t) = \exp[-(\tau/t)^\beta] \quad (\beta < 1) \quad (1.4)$$

donde $F(t) = [\sigma(t) - \sigma(\infty)]/[\sigma(0) - \sigma(\infty)]$ y σ es la cantidad medida (por ejemplo una tensión seguida de una deformación). τ es un tiempo de relajación característico

directamente proporcional a la viscosidad η del líquido, cuya relación con la temperatura normalmente no satisface la relación de Arrhenius

$$\log[\eta(T)/\eta_\infty] = -\frac{E_A}{T} \quad (1.5)$$

donde E_A es la energía de activación.

La desaceleración de los tiempos de relajación de la ecuación KWW contrasta con el comportamiento de los líquidos arriba de la temperatura de fusión, donde los tiempos están dados por una ecuación exponencial.

La temperatura de transición vítrea puede identificarse también como el valor a la cual la viscosidad del líquido sobreenfriado alcanza un valor de 10^{13} Poise. Una gráfica del comportamiento de la viscosidad con la temperatura es la Figura 1.2 donde se pueden observar diferentes formadores de vidrio y el comportamiento de la viscosidad para cada uno de ellos.

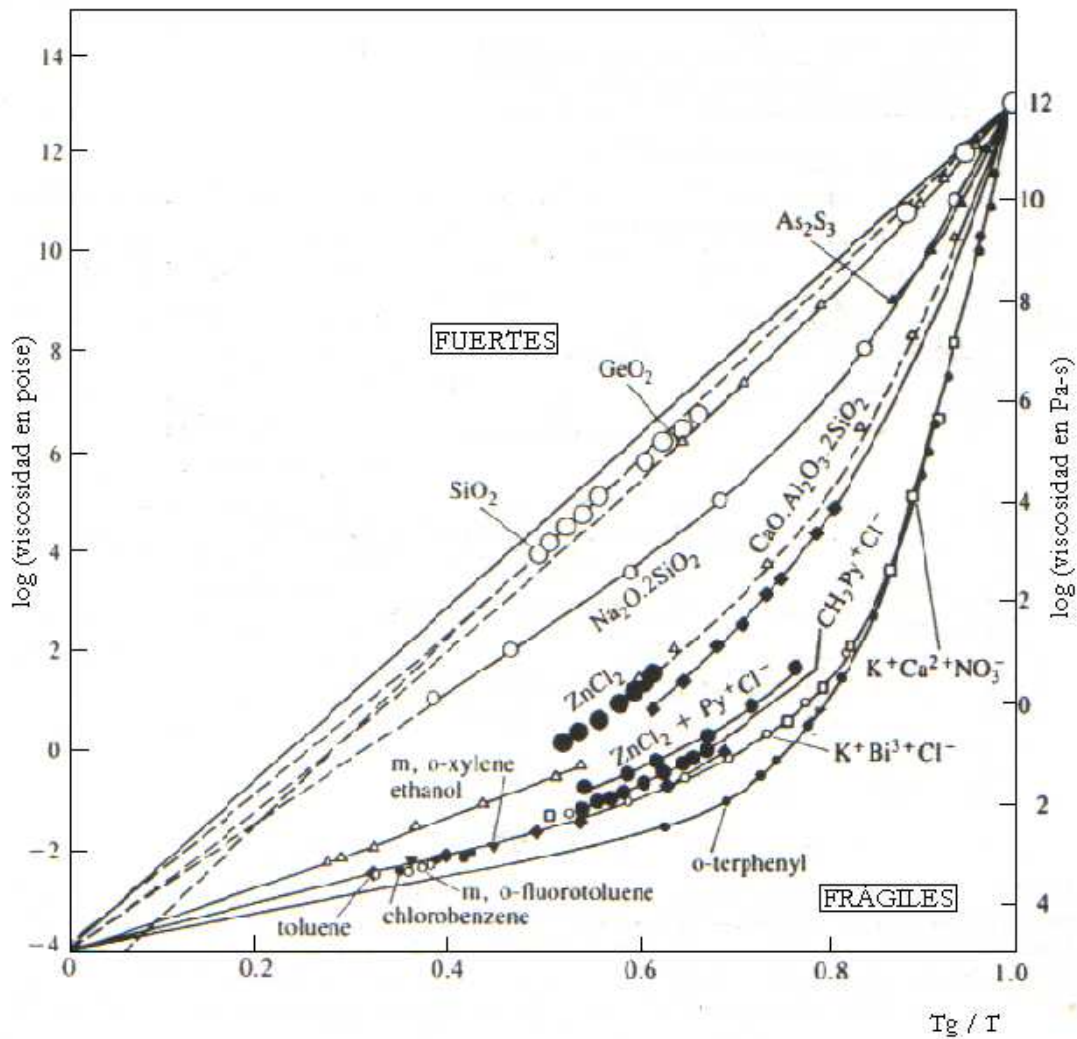


Figura 1.2. Gráfica de la viscosidad contra la temperatura para diferentes líquidos formadores de vidrio [1].

La gráfica 1.2 fue propuesta por Angell [2], en ella se presenta el logaritmo de la viscosidad contra el inverso de la temperatura. Aquí se pueden observar dos tipos de comportamiento para los líquidos formadores de vidrio, en términos de lo que se denomina como la fragilidad dinámica. Los líquidos fuertes, cuya estructura es de redes tridimensionales con enlaces covalentes por ejemplo SiO_2 siguen la relación Arrhenius ecuación (1.5) cerca de T_g .

Por otro lado, los líquidos formadores de vidrios frágiles, cuyas moléculas generalmente están unidas por fuerzas Van der Waals por ejemplo o-terphenil, siguen un comportamiento Arrhenius por arriba de la temperatura de fusión (T_m) y por debajo de esta temperatura, en la región de sobreenfriamiento, exhiben una caída mayor de la viscosidad con respecto a la temperatura.

Se podría hacer un análisis usando la expresión Arrhenius (1.5) para las viscosidades a temperaturas por debajo de la temperatura de fusión, sin embargo, este ajuste no describe los datos experimentales sobre todo el intervalo sobreenfriado.

Definimos el factor de corrimiento logarítmico (LSF) como

$$\log a_T = \log \frac{\eta(T)}{\eta(T_s)} = \log \frac{\tau(T)}{\tau(T_s)} \quad (1.6)$$

donde T_s es una temperatura de referencia.

La relación empírica más usada que relaciona la viscosidad (o tiempos de relajación) con la temperatura capaz de reproducir los resultados experimentales por debajo de T_m fue encontrada por Vogel- Fulcher- Tammann [3-5] (VFT)

$$-\log a_T = A - \frac{B}{T - T_0} \quad (1.7)$$

Esta ecuación implica que T_0 es la temperatura a la cual la viscosidad tiende a infinito. A esta temperatura se le denomina la temperatura isentrópica o

isoentrópica, donde la entropía configuracional se hace cero. Regresaremos a este punto en el capítulo III.

La expresión VFT está basada en el modelo de volumen libre [1][6-8] para la descripción del comportamiento de los procesos de transporte y relajación para varios sistemas moleculares. En este modelo, el líquido se supone compuesto por esferas duras, las cuales oscilan libremente dentro de su celda Voronoi (el poliedro formado al bisecar los enlaces con los primeros vecinos). El volumen total del líquido se supone formado por las esferas o moléculas que ocupan un volumen v_0 y un volumen libre v_f que es comunitario y donde las moléculas se pueden mover libremente. Al bajar la temperatura tanto el volumen ocupado como el libre se contraen y la transición vítrea sucede cuando el volumen libre disminuye por debajo de un valor crítico. El volumen libre v_f se define como parte de la expansión térmica o volumen de exceso $\Delta\bar{v}$ el cual puede redistribuirse sin cambio en la energía del sistema. Para aplicar el volumen libre a la viscosidad, se utiliza la ecuación empírica de Doolittle [75]

$$\varphi = \varphi_0 \exp(-qv_0/v_f)$$

donde $\varphi = \eta^{-1}$, q y φ_0 son constantes, v_0 es el volumen de la molécula. Suponiendo que existe una relación lineal entre la diferencia de expansión térmica entre el líquido y el vidrio con el volumen libre de la forma

$$v_f = v_{fg} + v_g \Delta\alpha_T (T - T_g)$$

donde v_g es el volumen total del vidrio en T_g , $v_{fg} = v - v_0$ el volumen libre del vidrio en $T = 0$, en $T > T_g$, e insertándola en la expresión de Doolittle, se obtiene la expresión VFT. Cohen y Grest [8] más adelante incluyeron a la teoría de volumen libre aspectos percolativos, suponiendo que se puede definir regiones líquidas y regiones sólidas en el estado amorfo.

Existen otras relaciones que también intentan describir el comportamiento de la viscosidad o los tiempos de relajación para los líquidos debajo de la temperatura de fusión, entre ellas la propuesta por Bässler [9], que se dio cuenta que la relación VFT no representaba el comportamiento de la viscosidad en todo el intervalo sobreenfriado. En este modelo se supone que los parámetros que especifican el estado físico de cualquier elemento estructural del líquido, ya sea una molécula o un átomo, no son cantidades discretas, entonces estas cantidades se modelan utilizando una densidad de estados gaussianas, la cual está caracterizada por su amplitud σ . Se encuentra que

$$\eta(T) = \eta_\infty \exp(T_0/T)^2, \quad T > T_g \quad (1.8)$$

Donde el parámetro σ de la distribución Gaussiana de estados que determina tanto la temperatura de transición vítrea como la dependencia de la viscosidad con la temperatura característica $T_0 \sim \sigma$.

Dentro de los líquidos formadores de vidrio, los polímeros son materiales que no siguen la relación Arrhenius cuando se sobreenfrían, por lo que los consideramos dentro de la familia de los líquidos frágiles.

Williams-Landel-Ferry (WLF) [10] ajustan datos experimentales de los tiempos de relajación a una relación, que es matemáticamente equivalente a VFT, y que también está basada en el concepto de volumen libre

$$\log a_T = \frac{-C_1(T - T_s)}{C_2 + T - T_s} \quad (1.9)$$

En el trabajo original de WLF C_1 y C_2 son constantes universales válidas para una gran cantidad de polímeros para ciertas temperaturas de referencia. En la actualidad se sigue considerando válida la forma empírica de WLF donde no necesariamente dichas constantes son universales. Esta expresión también puede ser aplicada a líquidos formadores de vidrios frágiles no poliméricos.

A partir de la década de los 80's, experimentos dieléctricos para los tiempos de relajación o frecuencia en los líquidos sobreenfriados [11-13] muestran que no sólo existe una relajación presente (relajación α) debida a los re arreglos cooperativos de las moléculas y que se puede describir usando la expresión VFT. Aparece otra relajación, β , de frecuencias más altas y con distinta energía de activación que las α debida a re arreglos de las partículas encajonadas dentro de las regiones cooperativas, esta relajación es aún presente en el vidrio. La relajación β surge por debajo de una temperatura T_c que se encuentra dentro del intervalo $[1.15 T_g, 1.28$

T_g] lo que muestra que existen dos regímenes dinámicos en el intervalo de transición, $T > T_c$ y $T < T_c$.

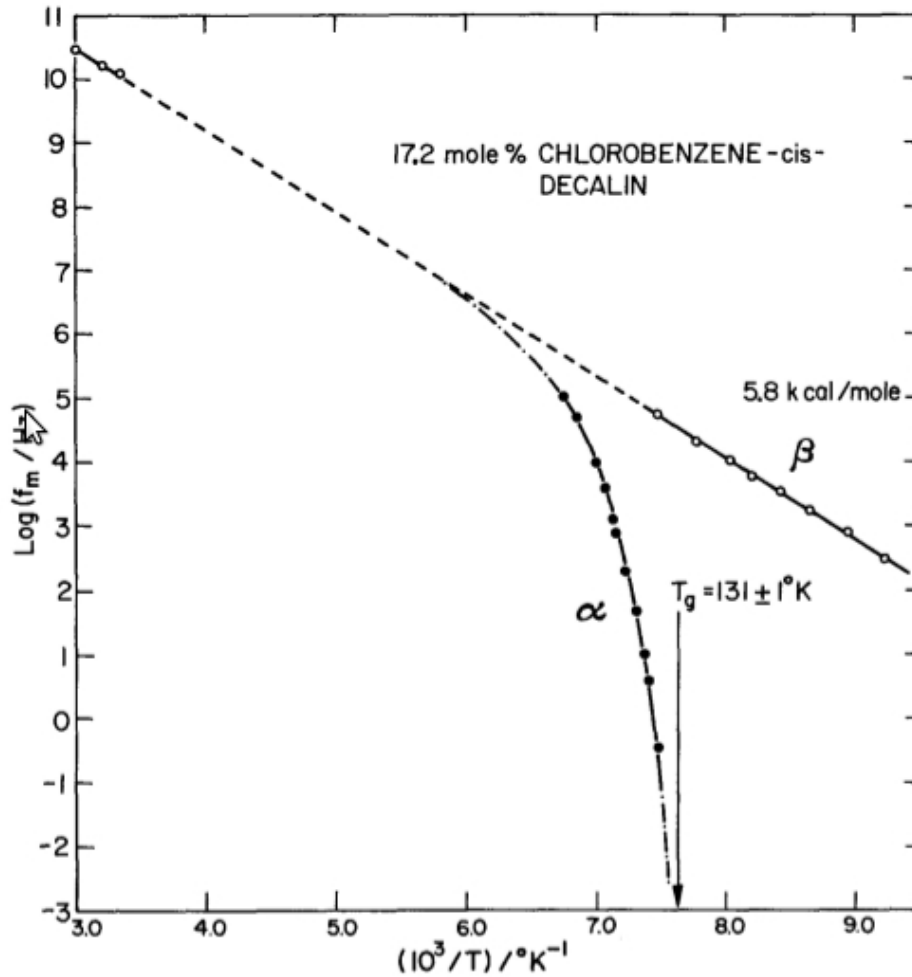


Figura 1.3. Gráfica para chlorobenzene-cis-decalin mostrando las relajaciones α y β en el líquido. [13]

Debido a la existencia de estos dos regímenes surge entonces el problema de encontrar relaciones empíricas que describan el comportamiento de la viscosidad o los tiempos de relajación por debajo de la temperatura de desacoplamiento.

Stickel et al. [14,15] propusieron un método que exige condiciones que deben cumplir las expresiones que describan el comportamiento de los líquidos sobreenfriados.

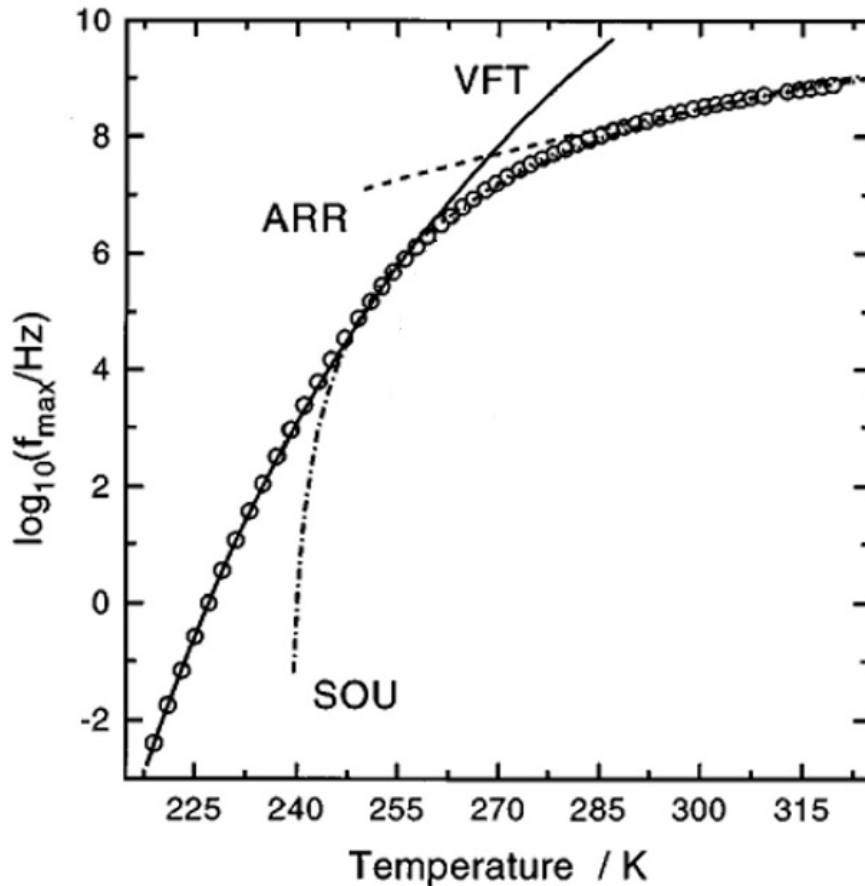


Figura 1.4. Gráfica tomada del artículo de Stickel et al. [14] de $\log f_{max}$ en nuestro caso $\log x$ contra la temperatura. Se muestra claramente que los datos experimentales de salol no se pueden ajustar a una sola expresión que los describa.

Este método consiste en evaluar ciertas derivadas de una función $\log(x)$, para linealizar las expresiones y destacar cambios en su dependencia con la temperatura o inverso de la temperatura que no se observaban en la función. x 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 el inverso de la viscosidad o cualquiera otra propiedad que dependa de T .

Con estas derivadas se ha encontrado que la relación VFT sólo se ajusta para datos experimentales para temperaturas mayores a T_c .

Más adelante, en el capítulo IV, mostraremos que, una relación encontrada por nosotros [53], puede ajustar la viscosidad y tiempos de relajación para líquidos frágiles como para poliméricos a temperaturas en el intervalo $T_g < T < T_c$ y que cumple con el método de las derivadas de Stickel.

Con este capítulo sentamos las bases para la comprensión de la descripción de la viscosidad y su dependencia con la temperatura en diferentes intervalos.

CAPÍTULO II. Procesos de relajación: Difusión en un líquido sobreenfriado. Rompimiento de la relación de Stokes-Einstein

La difusión de partículas trazadoras en el líquido es otro fenómeno de transporte que se ha estudiado en la región de la transición vítrea.

Dentro de este fenómeno, se encuentra la difusión de partículas del líquido dentro del mismo, la auto difusión, la cual se puede modelar, al igual que la viscosidad y los tiempos de relajación, con una ecuación de tipo Williams – Landel – Ferry para los líquidos frágiles y poliméricos

$$-\log a_T = \log[D(T)/D(T_g)] = \frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + T - T_g}$$

donde D es el coeficiente de difusión.

O con la expresión Vogel Fulcher Tammann

$$D(T) = D'_0 \exp\left(-\frac{B_0}{T - T_0}\right)$$

Otra opción, es utilizando la ecuación cuadrática propuesta por Bässler [9] que supone que los procesos de transporte se dan en un esquema de estados de energía distribuidos de forma gaussiana, como lo vimos en el capítulo de la viscosidad.

$$D = D_\infty \exp\left(-\frac{T_0^2}{T^2}\right)$$

En nuestro caso nos interesa la difusión de un trazador en un líquido sobreenfriado. Es conocido que este coeficiente de difusión sigue las relaciones de Stokes-Einstein (SE) y de Stokes-Einstein-Debye (SED) para la difusión traslacional y la rotacional respectivamente.

$$D_t = \frac{kT}{6\pi\eta a} \quad (2.1)$$

$$D_r = \frac{kT}{8\pi\eta a^3} \quad (2.2)$$

Donde k es la constante de Boltzmann, a es el radio del trazador y η es la viscosidad del líquido. Para la difusión rotacional a lo largo de la transición vítrea sigue siendo válida la relación de SED, es decir, la rotación del trazador se acopla perfectamente con la relajación estructural del líquido sobreenfriado.

En el caso de la difusión traslacional se nota un aumento en los valores de los coeficientes de difusión con respecto a la viscosidad en un intervalo de temperaturas entre T_g y T_c . A raíz de este fenómeno se dice que existe un rompimiento de la relación de SE. Esto se puede escribir matemáticamente con una relación del tipo

$$D \propto \eta^{-\xi} \quad (2.3)$$

donde $0 < \xi < 1$

Si se analiza la gráfica de los logaritmos de los coeficientes de difusión traslacional y rotacional contra los datos de la viscosidad [19], notamos que para temperaturas mayores que T_c , que en el caso del OTP es de 290 K, ambos coeficientes de difusión caen en la misma línea recta de pendiente uno. Por debajo de T_c los valores del coeficiente de difusión rotacional siguen cayendo sobre la misma, mientras que los valores de los coeficientes de difusión traslacional, para diferentes trazadores, se salen de dicho comportamiento, figura 2.1. En este caso, los datos pueden ser ajustados mediante una recta con pendiente menor que uno que corresponde al exponente ξ .

Algunas de los modelos que intentan explicar el rompimiento de SE son, entre otros, la teoría de los modos acoplados [20, 21]. Esta teoría predice un cambio dinámico en la temperatura T_c , la misma que se observa en la Figura 2.1. La teoría de los modos acoplados predijo este comportamiento en la relajación, ya que a la temperatura de cambio de régimen aparece la relajación rápida (relajación β) para $T < T_c$ [22], así que también este cambio estructural se ve reflejado en los coeficientes de difusión.

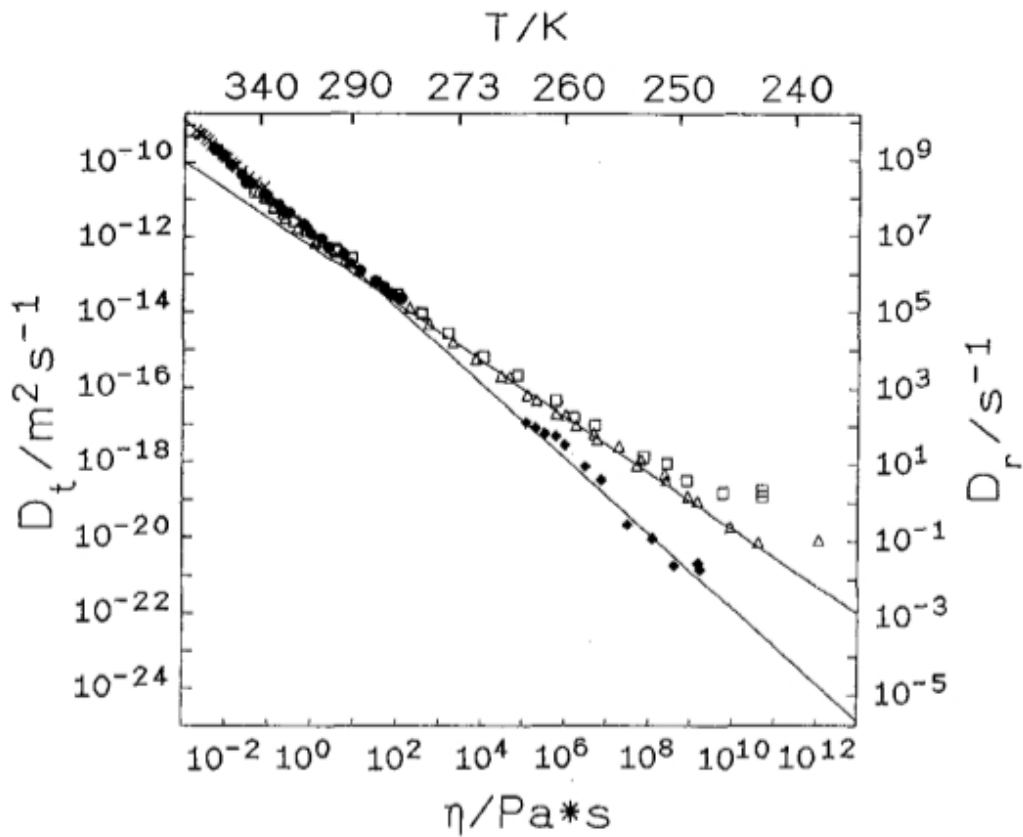


Figura 2.1. Gráfica de los coeficientes de difusión traslacional de los trazadores ACR (\square) y TTI (\triangle) y rotacional TTI (\blacklozenge) contra la viscosidad del OTP. [19]

Otro modelo es el de volumen libre, donde Cohen y Turnbull [6-8] derivaron por su parte la ecuación VFT suponiendo que no era necesaria una energía de activación para la redistribución del volumen libre. Pero una molécula sólo se puede mover a un hueco de volumen v^* que tenga el mismo volumen que ella. Esto se deriva de la ecuación de Doolittle que vimos en el capítulo I

$$\tau^{-1} \sim \exp(-v^*/v_f)$$

O la relación VFT con la suposición $v_f \sim (T - T_0)$.

Para líquidos puros, obtenemos, $\tau^{-1} \sim D_t \sim \eta^{-1}$ ya cualquier fenómeno de transporte se origina con el mismo proceso. Para la difusión traslacional de trazadores, asumimos que el tiempo de relajación del trazador es $\tau_t^{-1} \sim \exp(-v_t^*/v_f)$ donde v_t^* es el volumen del trazador. Esto da como resultado que el coeficiente de difusión tenga la relación

$$D_t \sim \exp[-\xi B/(T - T_0)] \sim \eta^{-\xi}$$

con $\xi = v_t^*/v^*$.

Esto parece funcionar correctamente en el comportamiento de la difusión de trazadores en polímeros para $T > T_g$. Pero para el caso de OTP [19] la teoría del volumen libre no parece ser congruente con el experimento, ya que en este caso, para la auto difusión $\xi < 1$ cuando tendría que ser igual a uno ya que el trazador y las moléculas huésped son la misma. Parece ser que la difusión y la viscosidad son afectadas de manera diferente con la redistribución del volumen libre.

En el caso de la teoría de saltos sobre barreras (hopping), en los vidrios a diferencia de los cristales, los saltos sobre barreras de potencial se llevan a cabo a diferentes energías de activación [23,24] y esto se manifiesta también por arriba de T_g . Al aumentar la temperatura la energía de activación vuelve a ser la misma para cada salto. Es por eso que a una temperatura T_c se pone de manifiesto el cambio en el movimiento molecular en el fluido.

En el caso del movimiento cooperativo y heterogeneidad el salto sobre barreras y la distribución del volumen libre implican alguna cooperación de las moléculas en el líquido para moverse a los huecos vacíos. Hay muchas formas de observar el movimiento cooperativo cerca de T_g . Adam y Gibbs [16], en una teoría que veremos en el capítulo III, suponen que existen regiones cooperativas las cuales aumentan al disminuir la temperatura y divergen en tamaño al alcanzar la temperatura T_0 .

Por último, la teoría de Stillinger [25] para relajaciones estructurales en líquidos formadores de vidrios, da la imagen de que el líquido sobreenfriado está formado por regiones amorfas fuertemente unidas y separadas por paredes, a lo largo de las cuales la unión no es óptima. Stillinger describe la relajación estructural como un mecanismo que se vuelve lento debido a las obstrucciones del medio donde la auto-difusión se ve poco afectada.

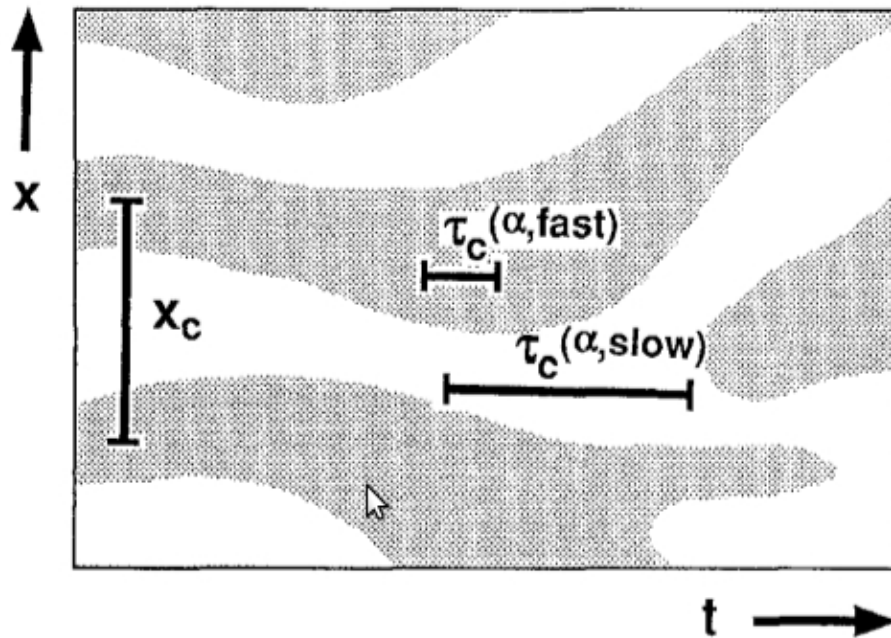


Figura 2.2. Esquema de la heterogeneidad de Stillinger. Se muestran los diferentes tipos de relajación (lentos y rápidos) en un líquido formador de vidrio al disminuir la temperatura. [19]

Esta imagen del medio como lo dice Stillinger, es también compatible con la heterogeneidad espacial implícita en varios experimentos de relajación. En la Figura 2.2, x denota cualquier coordenada espacial en el líquido formador de vidrio. La distribución de los tiempos de correlación para la relajación α se representan por $\tau_c^{\alpha,fast}$ y $\tau_c^{\alpha,slow}$, las áreas sombreadas representan la relajación rápida. Mientras que la relajación estructural lenta tienen tiempos de relajación $\tau_c^{\alpha,slow}$, las uniones entre las paredes en el esquema de Stillinger.

Como veremos posteriormente en el capítulo V, hemos encontrado que el valor del exponente ξ depende del radio de los trazadores [53].

Con todo lo anteriormente expuesto se ha discutido la problemática que presenta la bien conocida expresión de SE y lo que se conoce como el “rompimiento” de la misma, es decir, cuando dicha expresión deja de satisfacerse.

CAPÍTULO III. El factor de corrimiento logarítmico (*LSF*). Teoría de Adam y Gibbs.

En 1965, Adam y Gibbs [16] relacionaron mediante un argumento mecánico estadístico las propiedades de relajación de los líquidos formadores de vidrios con sus propiedades cuasi estáticas, caracterizadas por ejemplo, con la temperatura de transición vítrea y los calores específicos del vidrio y del líquido en equilibrio.

Al acercarnos a la temperatura de transición vítrea T_g , los tiempos de relajación molecular se vuelven demasiado largos para poder permitir establecer el equilibrio aún en los experimentos más lentos.

Este gran incremento en los tiempos de relajación se asocia con valores pequeños del número de configuraciones posibles para el sistema en esta región de temperaturas. Este número de configuraciones se manifiesta a través de la entropía de equilibrio cerca de la temperatura de transición. Anteriormente, en 1948, Kauzmann notó que las extrapolaciones de las gráficas de datos de equilibrio de la entropía, obtenidas por encima de la temperatura de transición vítrea, a temperaturas por debajo de esta misma daban varias catástrofes termodinámicas ya que aparecían entropías configuracionales negativas. La temperatura a la cual parece ocurrir esto es 50°C debajo de la temperatura de transición. Esta conexión es de gran interés para la relación de WLF, porque los tiempos de relajación se vuelven infinitos alrededor de estas temperaturas.

En un trabajo anterior de 1958, Gibbs y Di Marzio [17] proponen una forma para la entropía configuracional del sistema, se dan valores pequeños para la misma y así

resolver la paradoja de Kauzmann. Introducen una temperatura T_2 donde proponen que ocurre una transición de segundo orden (en el capítulo I mostramos que hoy en día sabemos que esta no es una transición de fase de segundo orden) y donde la entropía configuracional desaparece. De hecho en su artículo sí reconocen la existencia de la temperatura de la transición vítrea por lo que es probable que modelen la transición vítrea como una transición de segundo orden. Como mostramos en el capítulo I, después de algunas décadas, se probó que esta no es una suposición válida. En la actualidad, esta temperatura es conocida como la temperatura de Kauzmann o temperatura isentrópica, presentada en el capítulo I.

Las probabilidades de transición del líquido sobreenfriado al vidrio se formulan en términos de la función de distribución del ensamble isotérmico isobárico. Tomando en cuenta que el sistema puede partirse en pequeños subsistemas del tamaño de la región de un re arreglo cooperativo, definido como la región más pequeña donde es probable que exista una transición hacia una nueva configuración, sin ningún cambio configuracional de su entorno. En T_2 , la región cooperativa es todo el sistema, ya que sólo hay una configuración accesible al mismo: la entropía configuracional es cero. A temperaturas más altas, existe un mayor número de configuraciones posibles al sistema, lo que permite re arreglos individuales a diferentes configuraciones para regiones cooperativas microscópicas.

Para evaluar estas probabilidades de transición, definimos la región cooperativa como un subsistema de la muestra que con una fluctuación de energía (o entalpía) se re arregla en otra configuración independientemente de su entorno.

El número de moléculas (o segmentos monoméricos si hablamos de polímeros) en esta región cooperativa la denotamos por z . El tratamiento considera la transición en un sistema fijo como función de su tamaño z . Se supone que la interacción del sistema de z moléculas con el sistema macroscópico es despreciable.

La función de partición isotérmica- isobárica del ensamble está dado por

$$\Delta(z, P, T) = \sum_{E, V} w(z, E, V) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left(-\frac{PV}{kT}\right)$$

Donde w es el número de estados con energía E y V es el volumen del sistema. La energía libre de Gibbs está dada por $G = z\mu = -kT \ln \Delta$, y μ es el potencial químico.

Si sumamos sobre todos los estados de E y V que permiten la transición tenemos la función de partición $\Delta'(z, E, T)$ y su correspondiente energía libre de Gibbs $G' = z\mu' = -kT \ln \Delta'$ para los subsistemas re arreglables.

Ahora, la fracción de todos los sistemas que permiten re arreglos (transiciones), está dado por

$$\frac{n}{N} = \frac{\Delta'}{\Delta} = \exp[-(G' - G)/kT]$$

donde N son los subsistemas distinguibles con z segmentos moleculares, y n es el número de subsistemas que permiten re arreglos cooperativos.

La probabilidad de transiciones cooperativas es proporcional a n/N . Entonces, usando $z\Delta\mu = z(\mu' - \mu) = G' - G$, tenemos

$$W(T) = A \exp(-z\Delta\mu/kT)$$

Esta ecuación representa la probabilidad de transición de una región cooperativa como función de z . Físicamente $\Delta\mu$ es la energía potencial asociada con un arreglo cooperativo por segmento molecular.

Para obtener el promedio de la probabilidad de transición $\bar{W}(T)$, tenemos que sumar sobre todos los estados posibles, es decir, aquellos valores de $W(T)$ que no desaparecen, correspondientes a diferentes z .

$$\bar{W}(T) = \sum_{z=z^*}^{\infty} A[\exp(-\Delta\mu/kT)]^z$$

Donde z^* es el tamaño mínimo de regiones que permiten la transición.

Finalmente se llega a la expresión del promedio de transición

$$\bar{W}(T) = \bar{A} \exp(-z^* \Delta\mu/kT)$$

Este resultado muestra que la mayoría de las transiciones suceden en regiones cuyo tamaño difiere poco del tamaño crítico z^* .

Suponemos que es posible factorizar el término configuracional Δ_c de la función de partición completa. Este término es el correspondiente a la energía potencial del Hamiltoniano E_{pot} del subsistema. Esta función de partición configuracional se escribe

$$\Delta_c(z, P, T) = \sum_{E_{pot}, V} w_c(z, E_{pot}, V) \exp\left(-\frac{E_{pot}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{PV}{kT}\right)$$

La entropía configuracional de un subsistema, está definida como

$$s_c = -(\partial G_c / \partial T)_{P, z}$$

donde $G_c = -kT \ln \Delta_c$

La entropía configuracional S_c del sistema macroscópico se puede definir de la misma forma. En el límite macroscópico, sin embargo, la entropía configuracional se puede expresar directamente como el logaritmo del número de configuraciones W_c del término que maximiza la función de partición, es decir, el término correspondiente a la energía potencial promedio U y al volumen promedio \bar{V} del sistema

$$S_c = k \ln W_c(U, \bar{V})$$

La entropía configuracional de N subsistemas es

$$S_c = N s_c,$$

Entonces podemos expresar la entropía de un sistema cooperativo como $s_c = k \ln(W_c^{1/N})$, si consideramos al sistema macroscópico formado por sólo un mol de segmentos

$$s_c = k \ln(W_c^{z^*/N_A})$$

donde N_A es el número de Avogadro

Como ya habíamos dicho, hay un límite mínimo z^* en el tamaño de la región que permite re-acomodos, y esta está asociada al número de crítico de configuraciones $W_c^{z^*/N_A}$ accesibles al subsistema. La entropía configuracional crítica se obtiene

$$s_c^* = k \ln(W_c^{z^*/N_A})$$

Finalmente podemos expresar el tamaño crítico de la región cooperativa como

$$z^* = N_A s_c^*/S_c$$

Por lo tanto

$$\bar{W}(T) = \bar{A} \exp(-\Delta\mu s_c^*/k_B T S_c) = \bar{A} \exp(-K/T S_c)$$

$$K = 2.303 \Delta\mu s_c^*/k_B$$

donde la dependencia de K con la temperatura puede considerarse despreciable.

Ya que los tiempos de relajación están recíprocamente relacionados con la probabilidad de transición

$$\tau(T) \propto 1/\bar{W}(T),$$

el factor de corrimiento logarítmico se puede entonces escribir como

$$\log a_T = \log[W(T_s)/W(T)].$$

Entonces

$$-\log a_T = K \left[\frac{1}{T_s S_c(T_s)} - \frac{1}{T S_c(T)} \right] \quad (3.1)$$

Para evaluar la dependencia de S_c con la temperatura, necesitamos la diferencia de calores específicos del líquido y el vidrio Δc_p , ya que

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

Adam y Gibbs en su trabajo suponen que los calores específicos son independientes de la temperatura y obtienen

$$S_c(T) - S_c(T_s) = \Delta c_p \ln\left(\frac{T}{T_s}\right)$$

Y usando que $S_c(T_2) = 0$

$$S_c(T_s) = \Delta c_p \ln\left(\frac{T_s}{T_2}\right)$$

Donde Δc_p es la diferencia entre los calores específicos del líquido y el vidrio en T_g .

Utilizando esta aproximación y la ecuación (3.1) encuentran la expresión WLF para el *LSF*.

Con ayuda de estas dos últimas ecuaciones se obtiene para el factor de corrimiento logarítmico

$$-\log a_T = a_1(T - T_s)/[a_2 + (T - T_s)]$$

donde

$$a_1 = \frac{K}{\Delta c_p T_s \ln(T_s/T_2)}$$

y

$$a_2 = \frac{T_s \ln(T_s/T_2)}{\ln(T_s/T_2) + [1 + T_s/(T - T_s)] \ln T/T_s}$$

El resultado para la teoría es una relación que prácticamente coincide con la ecuación empírica de WLF. Los parámetros de esta ecuación dependen de la elección de la temperatura de referencia T_s , su razón T_s/T_2 , con la temperatura de equilibrio de la transición de fase de segundo orden (tal como se supone en la teoría de Gibbs Di Marzio), y el producto $\Delta\mu_s^*/(\Delta c_p)$, de la barrera de la energía libre de Gibbs por segmento molécula, la entropía configuracional crítica necesaria para que la región cooperativa se mueva, y el recíproco de la diferencia entre el calor específico de fusión y del vidrio en T_g .

La teoría de Adam- Gibbs establece un puente entre los procesos de transporte, en este caso la viscosidad, y la calorimetría vía la entropía configuracional mediante una energía

CAPÍTULO IV. Descripción fenomenológica de líquidos sobreenfriados frágiles en la región de la transición vítrea

Como ya vimos, una de las más fuertes evidencias del entrecruzamiento de los regímenes de temperatura, es que una simple ecuación VFT no se ajusta a los datos experimentales de la viscosidad dentro de todo el intervalo de temperaturas desde T_g , la temperatura de transición, hasta T_m , la temperatura de fusión [1],[26]-[29] [14],[15][30]-[36]. Como ya hemos discutido anteriormente estos dos regímenes están separados por la temperatura T_c . Ha sido ampliamente probado que los datos experimentales de la viscosidad para temperaturas encima de T_c se puede ajustar por la ecuación VFT. En el caso del estudio de los datos de viscosidad debajo de T_c , en la literatura podemos encontrar varias formas para realizar los ajustes necesarios. Varios autores proponen la existencia de dos formas VFT, con diferentes parámetros que ajustan los datos respectivamente por encima y por debajo de T_c [1] [28] [14] [15] [30]-[32] [36]. Hay fuertes evidencias de que los datos debajo de T_c se pueden ajustar usando diferentes ecuaciones, por ejemplo las dadas en las referencias [28] [14] [15] [37] [33]-[35].

En este capítulo expondremos nuestras dos primeras contribuciones al estudio de la fenomenología de los líquidos sobreenfriados. Daremos tres de cuatro criterios físicos que dan soporte teórico a nuestra propuesta que se basan en el método de las derivadas de Stickel. La segunda contribución más importante es que encontramos una ley de estados correspondientes que nos lleva a una ecuación maestra para la descripción de la viscosidad de los sistemas bajo estudio.

Método de las derivadas de Stickel

Stickel y su análisis de las derivadas [14] [15] da un excelente método para mostrar cuál es la respuesta correcta a esta pregunta. Este método consiste en estudiar una ecuación propuesta que ajuste los datos debajo de T_c en términos de las derivadas con respecto a la temperatura de las cantidades

$$x = \{f/Hz, \sigma_{dc}\epsilon_0/s^{-1}, \eta^{-1}/poise^{-1}\} \quad (4.1)$$

donde x , es la frecuencia máxima en los datos de relajación dieléctrica, σ_{dc} es la conductividad obtenida por el mismo método a través de la parte imaginaria de la constante dieléctrica, y η la viscosidad. El método de Stickel consiste en la evaluación de las siguientes tres derivadas, a fin de linealizar la expresión, reducir parámetros y encontrar cambios sutiles de la ecuación empírica para $\log x$

$$\left[\frac{d \log x}{dT} \right]^{-1/2} \quad (4.2)$$

$$\frac{d}{dT} \left[\left(\frac{d \log x}{dT} \right)^{-1/2} \right] \quad (4.3)$$

$$\Theta = \frac{\frac{d \log x}{dT}}{\frac{d^2 \log x}{dT^2}} \quad (4.4)$$

y su comparación con los valores de las derivadas para una forma de la ecuación VFT, encontrando si los datos experimentales ajustan con VFT o no. En el caso de la ecuación VFT

$$\log x = A - B/(T - T_0)$$

Las derivadas son

i)

$$[d \log x/dT]^{-1/2} = B^{-1/2}(T - T_0)$$

La ecuación anterior muestra que usando esta derivada, la ecuación VFT ya está en forma lineal con respecto a T , con pendiente $B^{-1/2}$ y ordenada al origen T_0 .

Las otras dos derivadas son

ii)

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

iii) La razón entre las dos derivadas anteriores

$$\Theta = -(T - T_0)/2$$

En este trabajo se propone una forma empírica para la viscosidad en la región $T < T_c$ la cual ha sido discutida en un trabajo anterior [37],

$$\log \frac{\eta(T^*)}{\eta(T)} = C(T_A - T)^2 + E \quad (4.5)$$

Esta ecuación ajusta los datos para diferentes formadores de vidrios frágiles [14][15][38][39], T^* es una temperatura de referencia, tomada aquí como la temperatura más cercana a T_g , dados los datos experimentales.

Hemos estudiado en particular, cuatro líquidos frágiles sobreenfriados: phenyl salicylate (salol), phenolphthaleine-dimethyl-ether (PDE), orthoterphenyl (OTP) y tri-naphthylbenzene (TNB) y tres polímeros Poly isobutilene (PIB), Poly vinyl acetate (PVAc) y Polystyrene (PS). Ajustando los datos de la viscosidad en la región debajo de T_c , y utilizando la ecuación (4.5), observamos que los datos experimentales para estos siete sistemas se ajustan perfectamente a dicha ecuación.

Por ejemplo, en las Figuras 4.1 y 4.2 graficamos los datos experimentales del OTP y PDE, ajustando por arriba de T_c una ecuación del tipo VFT,

$$\log \frac{\eta(T^*)}{\eta(T)} = A - \frac{B}{T - T_0} \quad (4.6)$$

y por debajo de la misma la ecuación (4.5).

En las tablas 4.1 y 4.2 se presentan los valores de los parámetros de la ecuación (4.5) y de la VFT para estos líquidos.

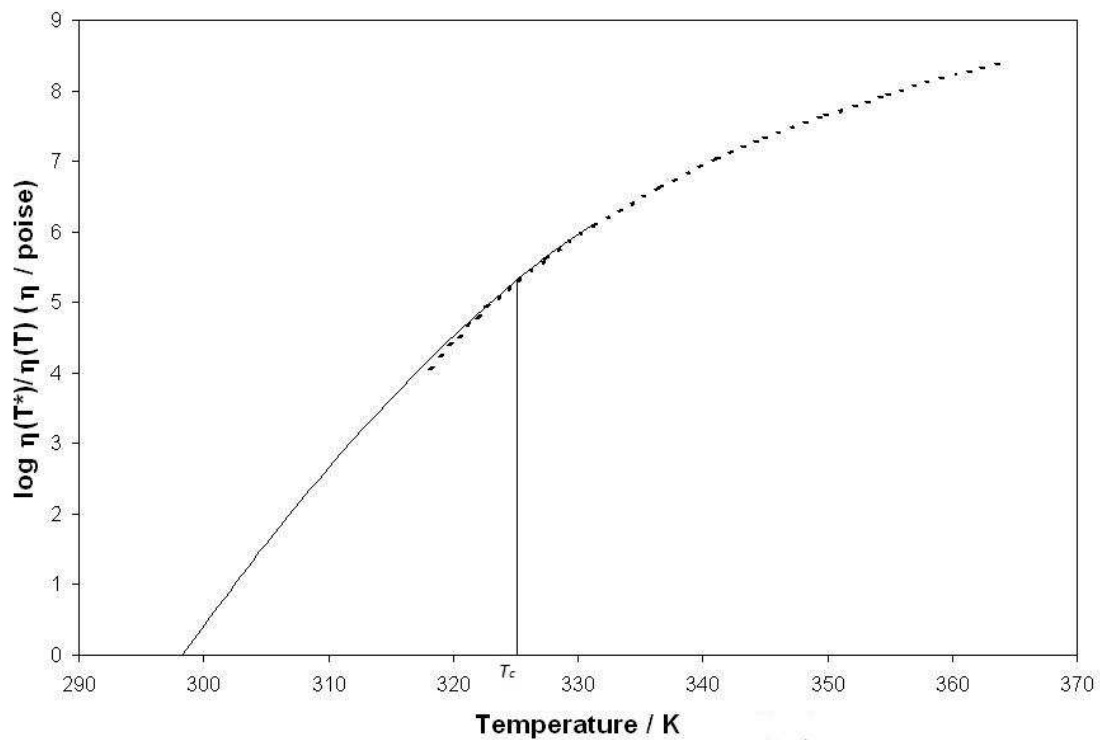


Figura 4.1. Gráfica de la viscosidad contra la temperatura para PDE. Se observa el cambio de comportamiento al pasar por $T_c = 325 \text{ K}$.

Formador de Vidrio	C	E	$T_A(K)$	χ^2	R^2
Salol	-0.0025	9.686	282	0.00058	0.99993
PDE	-0.0019	9.063	362	0.00695	0.99791
OTP	-0.0024	11.956	310	0.00417	0.99569
TNB	-0.0008	10.740	453	0.00049	0.99993
PIB	-0.00071	8.360	290	0.00019	0.99997

Tabla 4.1. Parámetros de ajuste de la ecuación (4.5). Los valores de χ^2 y R^2 están explicados en el apéndice.

En ambas tablas se presentan los valores de la prueba χ^2 y el coeficiente de correlación R^2 para cada ajuste. Como un ejemplo, en las Figuras 4.1 y 4.2 se presentan gráficas para las ecuaciones (4.5) y (4.6) para la viscosidad de OTP y PDE en las regiones debajo y encima de T_c respectivamente. El análisis de las derivadas de Stickel et al [14] [15] permite darle argumentos físicos a la ecuación (4.5), la cual ajusta datos de la viscosidad debajo de T_c .

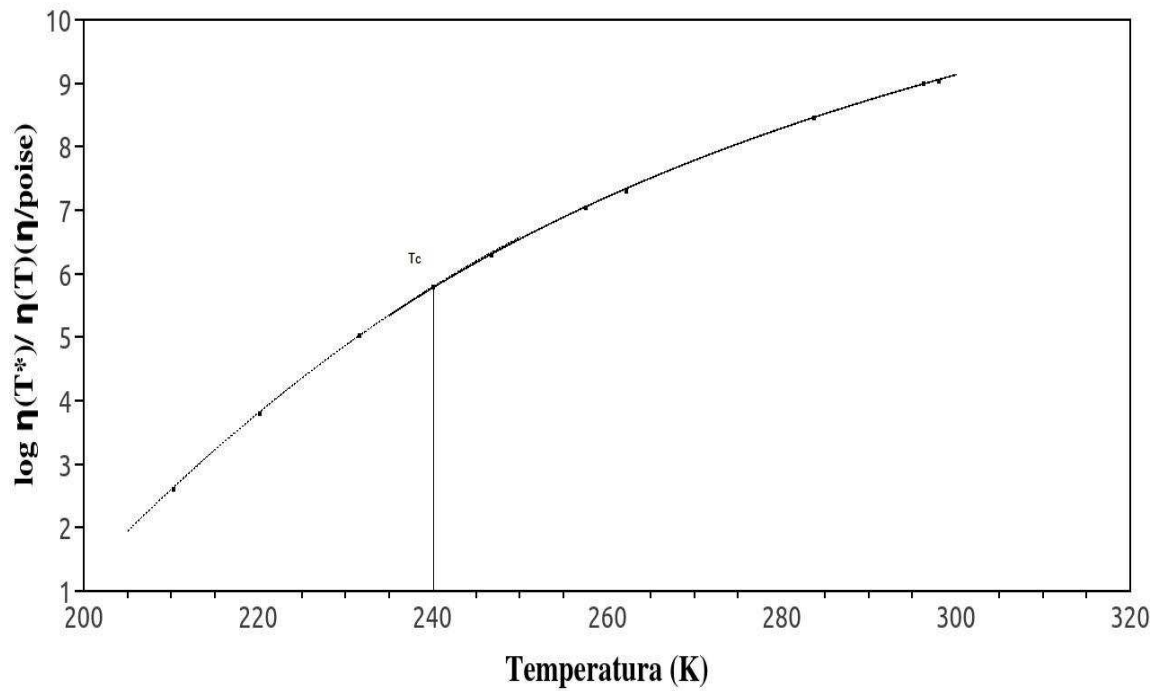


Figura 4.2. Gráfica de la viscosidad contra la temperatura para PIB. Se observa el cambio de comportamiento al pasar por $T_c = 240$ K.

Formador de Vidrio	A	B	T_0(K)	χ^2	R^2
Salol	10.733	483	175	0.0036	0.9931
PDE	12.161	324	278	7.25×10^{-8}	0.9999
OTP	17.763	675	202	0.0050	0.9931
TNB	14.700	433	330	0.0031	0.9956
PIB	16	1252	117.4	0.00027	0.9998

Tabla 4.2. Parámetros del ajuste a la ecuación (4.6). Los valores de χ^2 y R^2 están explicados en el apéndice.

Presentaremos a continuación tres de los cuatro criterios físicos que le dan solidez a la propuesta de la ecuación empírica (4.5), tal como lo mencionamos en la introducción.

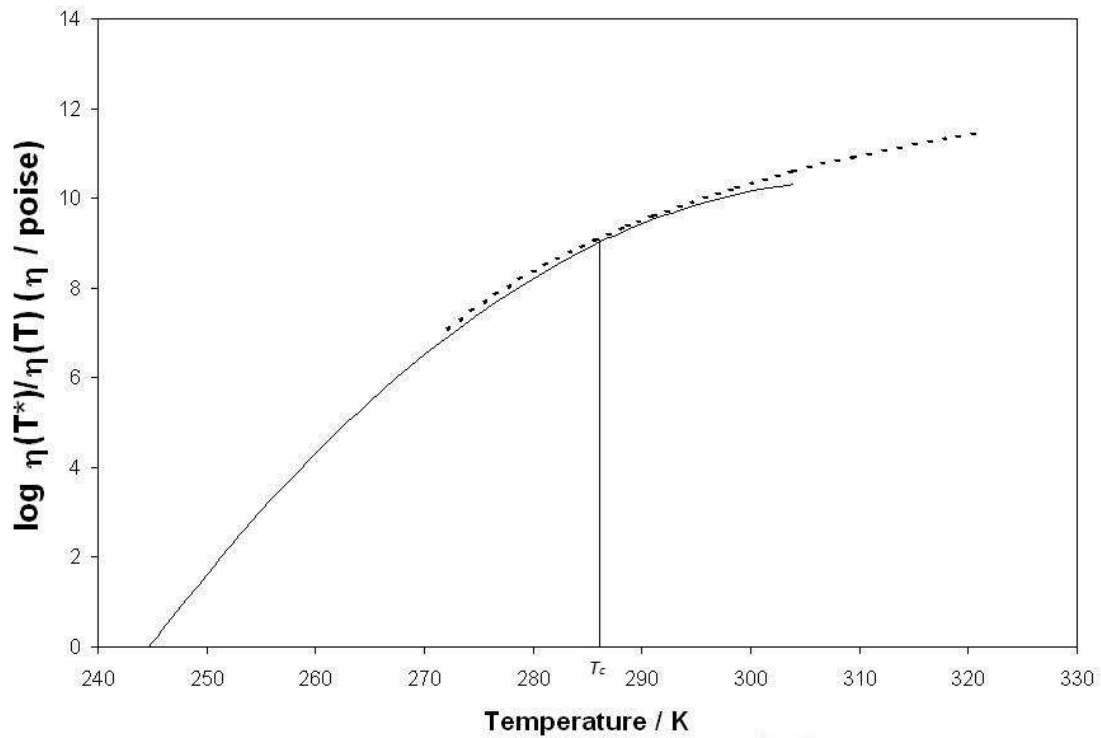


Figura 4.3. Gráfica de la viscosidad contra la temperatura para OTP.

Primer Criterio.

En las figuras 4.1, 4.2 y 4.3 se puede observar fácilmente que en la vecindad de T_c las ecuaciones (4.5) y (4.6) ajustan los datos para los formadores de vidrio que hemos estudiado. Utilizando el análisis de las derivadas de Stickel para distinguir diferencias entre los dos regímenes dinámicos en un líquido sobreenfriado, se encuentra la temperatura T'_c donde ambas descripciones se intersecan, usando el hecho de que

$$\Theta_{T < T_c}(T_c') = \Theta_{T > T_c}(T_c') \quad (4.7)$$

donde Θ está dada en la ecuación (4.4). En la tabla 4.3 se presentan los valores para T_c' y los valores reportados para T_c , y se encuentra que los valores son muy parecidos.

Formador de vidrio	T_g (K)	T_c (K)	T_c' (K)
Salol	220	265	260
PDE	294	325	327
OTP	240	290	283
TNB	342	410	412
PIB	200	240	257

Tabla 4.3. Valores de las temperaturas características para los formadores de vidrio.

Segundo criterio.

La ecuación (4.7) nos permite dar el segundo argumento físico para la validez de la ecuación (4.5). Si se evalúa Θ para la ecuación (4.5), encontramos que

$$\Theta = T - T_A \quad (4.8)$$

Y para VFT de la ecuación (4.6),

$$\Theta_{VFT} = -\frac{T - T_0}{2} \quad (4.9)$$

Ya que ambas expresiones (4.8) y (4.9) se intersecan en T_c , con la ecuación (4.7) podemos encontrar una expresión para la temperatura empírica T_A de la ecuación (4.5) en términos de las temperaturas T_c y T_0 que tienen un significado físico conocido,

$$T_A = \frac{3T_c - T_0}{2} \quad (4.10)$$

La expresión (4.10) nos permite ver que la temperatura T_A no es un mero parámetro de ajuste ya que depende de temperaturas con significado físico.

En la figura 4.4, se puede observar un buen ajuste lineal entre los valores de T_A' , y el valor de T_A de la ecuación (4.10).

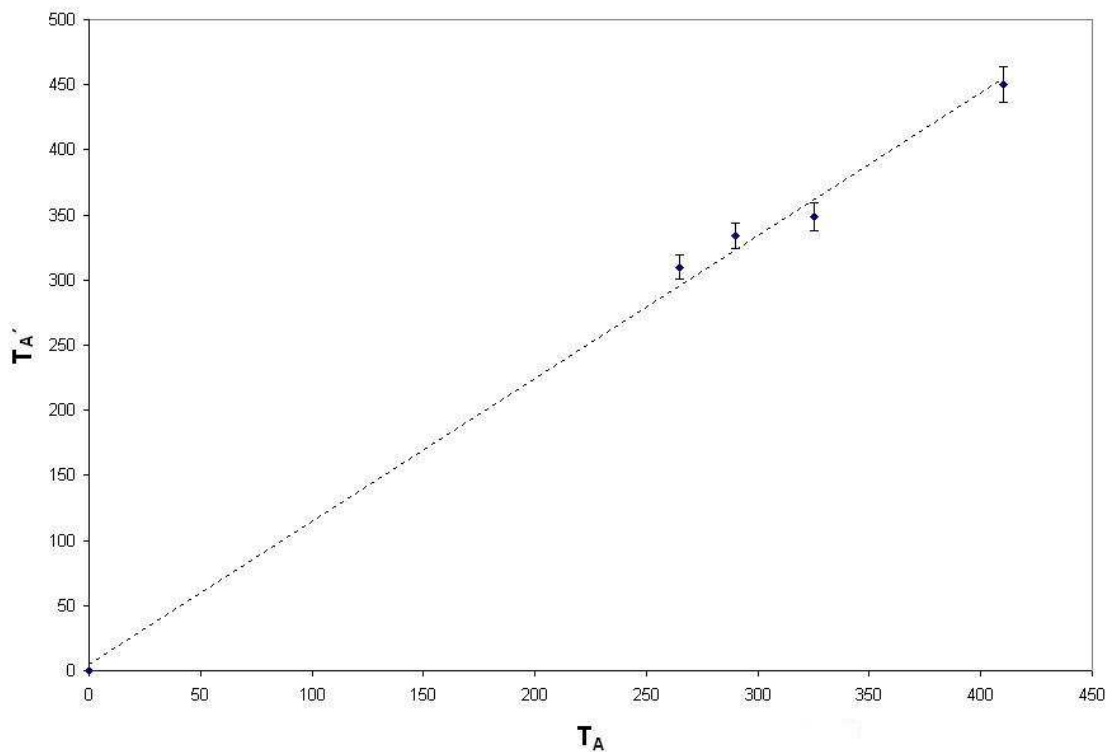


Figura 4.4. Comparación de los valores de las temperaturas T_A y T_A' .

Tercer criterio.

La tercera prueba consiste en utilizar el método de las derivadas de Stickel para analizar la aseveración que varios autores mencionan acerca de que dos ecuaciones diferentes de VFT pueden ajustar los datos en las dos regiones de temperatura. Si ahora proponemos una ecuación VFT para $T > T_c$,

$$\left[\log \frac{\eta(T^*)}{\eta(T)} \right]_{T > T_c} = A_1 - \frac{B_1}{T - T_{01}} \quad (4.11)$$

Y una segunda VFT para $T < T_c$,

$$\left[\log \frac{\eta(T^*)}{\eta(T)} \right]_{T < T_c} = A_2 - \frac{B_2}{T - T_{02}} \quad (4.12)$$

Usando el hecho de que θ debe de intersecarse en T_c , con la ecuación (4.7), se obtiene

$$T_{01} = T_{02} \quad (4.13)$$

Esto contradice que se pueden usar dos ecuaciones VFT diferentes para analizar las dos regiones, por arriba y por debajo de T_c .

Por lo tanto, usando estos tres criterios basados en el método de Stickel, la ecuación (4.5) es una buena propuesta para ajustar los datos de la viscosidad debajo de T_c .

Estados correspondientes. Curva Maestra

Una parte medular del resultado de esta tesis es la obtención de una curva maestra a través de la cual encontramos un comportamiento de estados correspondientes [34] para las viscosidades de los sistemas que hemos estudiado, en términos de la ecuación de WLF, para $T > T_c$, cambiando la temperatura de referencia a una nueva temperatura que llamaremos T_b .

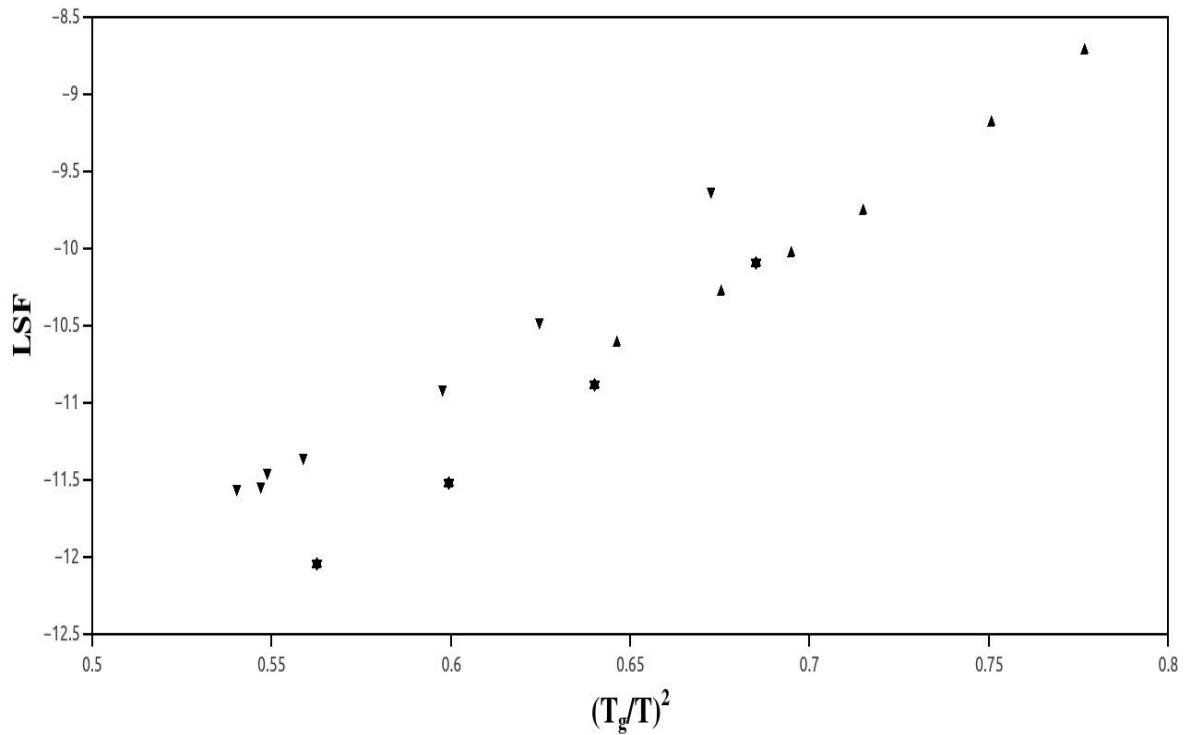


Figura 4.5. Gráfica de LSF para PDE (▲) y TNB (▼) y OTP (♣) contra $(T_g/T)^2$. Observamos que tienen la misma pendiente.

Para realizar esta curva maestra tomamos el hecho [40] de que la ecuación de WLF puede expresarse como la forma lineal siguiente en la variable $\left(\frac{T_g}{T}\right)^2$

$$LSF = \log \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} = m \left(\frac{T_g}{T}\right)^2 + b(T_g) \quad (4.14)$$

Se grafican datos del LSF contra T_g/T , para los polímeros Polyisobutileno (PIB) [72] Poly vinil acetato (PVAc) y Poliestireno (PS)[73] figura 4.6; y para los líquidos frágiles TNB PDE y OTP figura 4.5. Se obtienen líneas rectas con la misma pendiente y distinta ordenada al origen.

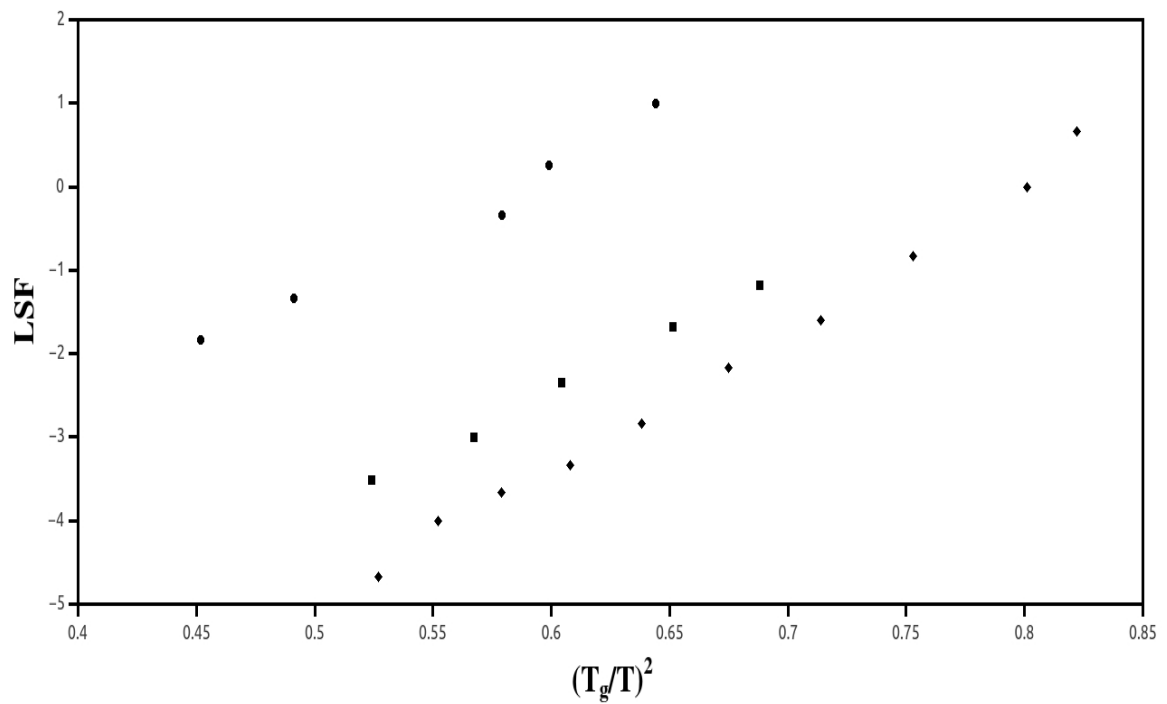


Figura 4.6. Gráfica de $\log a_T$ para PIB (●), PVAc (■) y PS (◆) contra $(T_g/T)^2$. Observamos que tienen la misma pendiente.

Líquido	<i>m</i>	<i>b</i>
PDE	14.626	-20.13
TNB	14.35	-19.379
OTP	15.93	-21.04
PIB	14.374	-8.398
PVAc	14.49	-11.129
PS	15.116	-12.426

Tabla 4.4. Parámetros del ajuste de las figuras 4.5 y 4.6.

Para llevar los datos a la misma recta, tomamos como referencia al PIB y sumamos un número c a la ordenada al origen, esto es

$$\log \frac{\eta(T)}{\eta(T_b)} = LSF + c = \log \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} + c = m \left(\frac{T_g}{T} \right)^2 + b(T_g) + c$$

donde

$$c = \log \frac{\eta(T_g)}{\eta(T_b)}$$

Por lo que

$$\log \frac{\eta(T_b)}{\eta(T_g)} = m \left(\frac{T_g}{T_b} \right)^2 + b(T_g) = -c$$

Usando esta última ecuación y (4.14). Podemos calcular la nueva temperatura en términos de T_g

$$T_b = T_g \left(\sqrt{\frac{-c - b(T_g)}{m}} \right)^{-1}$$

i.e.

$$T_b = fT_g$$

donde

$$f = \left(\sqrt{\frac{-c - b(T_g)}{m}} \right)^{-1}$$

Los resultados de este análisis, están en la tabla 4.5.

Líquido	<i>c</i>	<i>T_g</i>	<i>T_b</i>	<i>f</i>
PIB	0	197	257.73	1.31
PVAc	2.73	304	399.31	1.31
PS	4.02	362	485.66	1.34
PDE	11.32	294	387.99	1.32
TNB	10.98	342	447.06	1.31
OTP	12.64	240	330.2	1.37

Tabla 4.5. Parámetros para la curva universal.

Para finalizar realizamos la gráfica de la curva maestra de los *LSF* contra T_b/T . El resultado es una curva universal de estados correspondientes para los líquidos estudiados, Figura 4.7.

De la tabla podemos ver que el valor de T_b es muy cercano al valor de T_c , dado el valor del factor f .

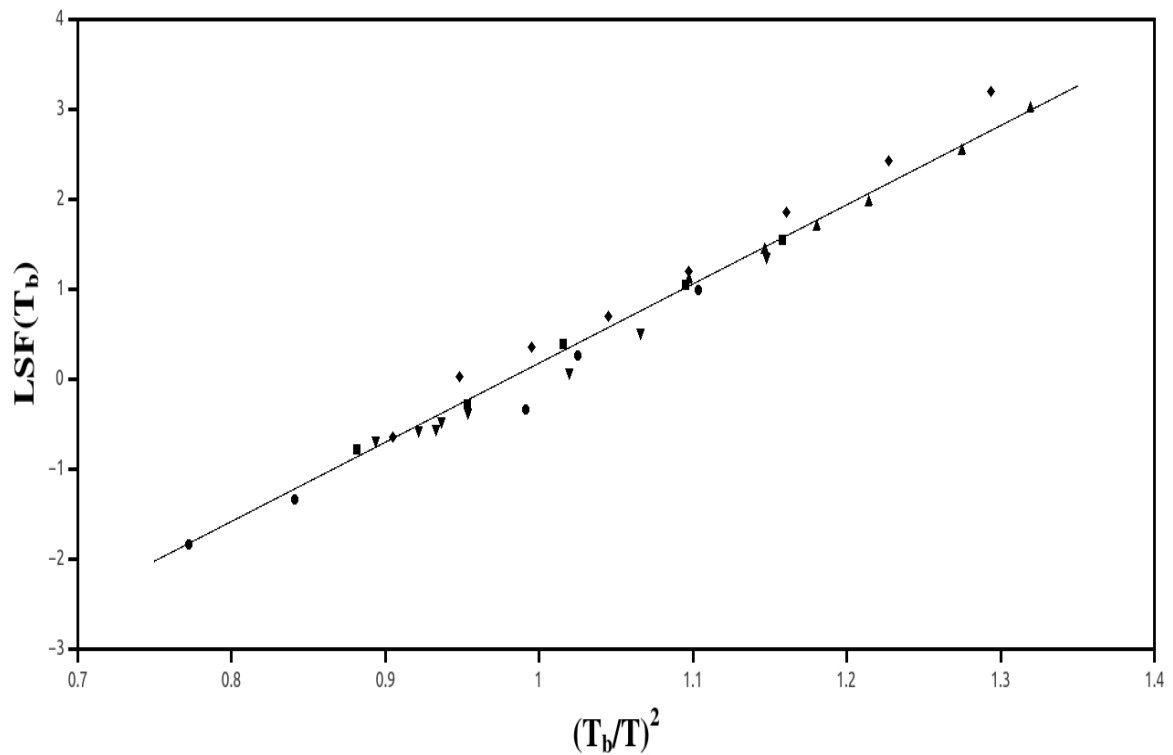


Figura 4.7. Gráfica del comportamiento universal para los polímeros y los líquidos frágiles.

Como hemos mostrado a lo largo de este capítulo la viscosidad se comporta de diferentes maneras con la temperatura dependiendo del valor de la misma y nuestra propuesta para temperaturas por debajo de T_c ecuación (4.5) satisface tres criterios físicos que le dan autenticidad. Por otro lado encontramos una ley de estados correspondientes para las viscosidades tanto de líquidos frágiles como de polímeros en una misma curva maestra por arriba de T_c .

CAPÍTULO V. El rompimiento de la relación de Stokes- Einstein para el coeficiente de difusión traslacional

Como vimos anteriormente, la ecuación Stokes-Einstein (SE) establece que el coeficiente de difusión de una esfera de radio a en un fluido cuya viscosidad es η , está dado por

$$D = \frac{k_B T}{6\pi a \eta} \quad (5.1)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann. En el caso de un formador de vidrio a temperaturas por encima de T_c , la ecuación SE funciona. Sin embargo, para temperaturas por debajo de T_c , la ecuación SE se rompe, y el proceso de difusión se intensifica. En esta región, la influencia de la relajación viscosa sobre el coeficiente de difusión se puede expresar con la relación

$$D \propto \eta^{-\xi} \quad (5.2)$$

donde $0 < \xi < 1$

Tanto los resultados experimentales [41]-[52] como teóricos [37], [53]-[61] indican que, a medida que el líquido formador de vidrio se aproxima T_g , su dinámica se vuelve heterogénea presentando mecanismos de difusión de mayor magnitud. Para temperaturas debajo de T_c , se puede suponer que existe una heterogeneidad dinámica, consistente en dos diferentes dominios, unos rápidos que gobiernan la

traslación molecular y otros lentos que determinan la relajación estructural [41]. En este caso, la difusión se desacopla de la viscosidad ($\xi < 1$) debido al efecto de micro viscosidad [54] que considera que la viscosidad alrededor de un trazador pequeño es muy diferente del resto debido a efectos del tamaño. La dinámica del trazador y la dinámica del líquido sobreenfriado a estas temperaturas suceden a diferentes escalas de longitud y tiempo y ξ se acerca a uno cuando aumentamos el tamaño del trazador.

Es por esto que para el proceso de difusión, el entre cruzamiento que ocurre en T_c entre el régimen SE y su rompimiento de $\xi = 1$ a $\xi < 1$ se debe a la falta de homogeneidad del sistema al acercarse a T_g . A medida que se sobreenfría, la viscosidad del líquido aumenta más rápido que el decremento de los coeficientes de difusión.

En este capítulo se presentará por una parte el rompimiento de la relación de SE y los exponentes ξ para diferentes trazadores en líquidos sobreenfriados huéspedes dados. En segundo lugar mostraremos que este desacoplamiento depende de manera importante con el tamaño relativo del trazador con respecto al tamaño de las moléculas del líquido y sobre la región de temperatura que se está estudiando. Por último presentaremos el cuarto criterio que da solidez a nuestra propuesta.

Rompimiento de la relación Stokes- Einstein

Para cuantificar el rompimiento de la relación de SE debajo de T_c se ha analizado la dependencia de los coeficientes de difusión con la viscosidad para tres líquidos, usando en cada caso tres trazadores de diferentes tamaños. En este trabajo los

trazadores se consideran esféricos así como las moléculas de los líquidos huéspedes [53]. En las tablas 5.1 y 5.2, se presentan los radios de van der Waals para los diferentes trazadores y huéspedes.

<i>Huésped</i>	r_H (nm)	T_g (K)
PDBE	0.47	346
FDE	0.45	318
ODE	0.43	285
Salol	0.35	218
CDE	0.43	310
mTCP	0.42	205
TNB	0.46	342
OTP	0.38	243
PDE	0.41	294

Tabla 5.1. Valores de los radios y temperaturas de los huéspedes [41][50]

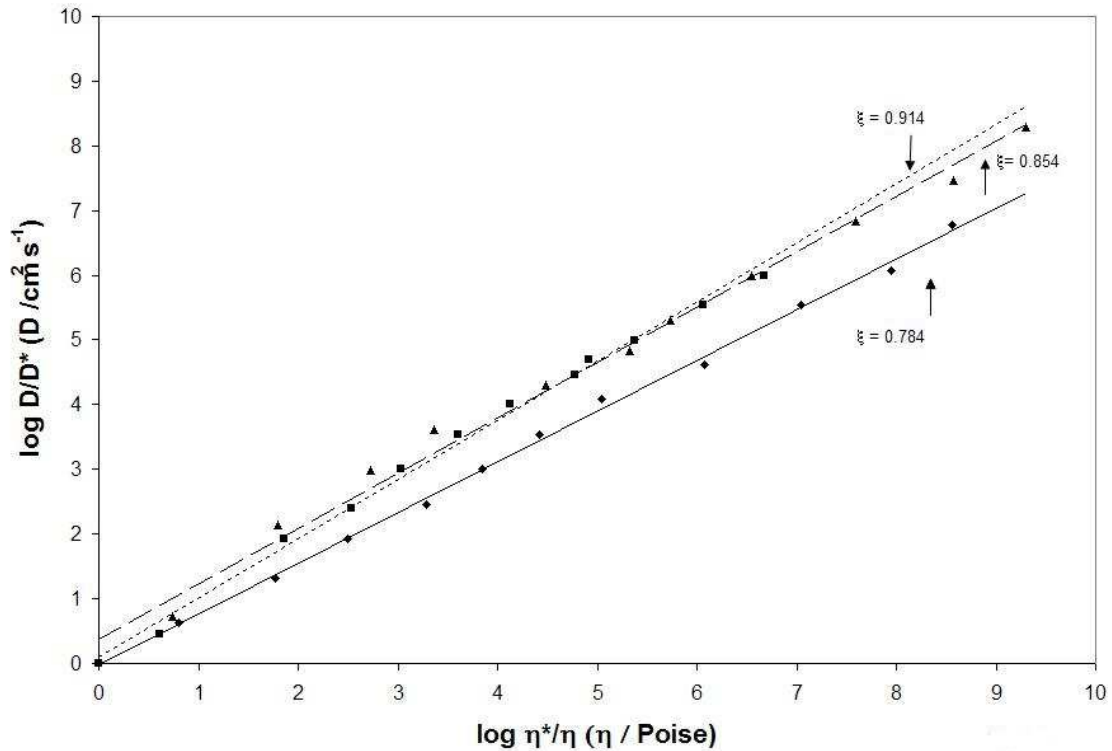


Figura 5.1. Coeficientes de difusión para trazadores en TNB en términos de la viscosidad. Valores experimentales para TTI (♦), rubrene (■) y tetracene (▲) [52]. ξ es la pendiente del ajuste lineal para cada trazador.

En las Figuras 5.1-5.3, se han graficado $\log \eta(T^*)/\eta(T)$ vs. $\log D(T)/D(T^*)$ para TNB, OTP y PDE respectivamente, usando para la viscosidad la forma dada en la ecuación 4.5 para $T < T_c$, y los datos experimentales para los coeficientes de difusión [45][47][52]. Claramente el exponente ξ es la pendiente de la línea recta de cada gráfica. En el caso de TNB, Figura 5.1, se puede observar que el valor más pequeño de ξ corresponde al del trazador más pequeño, TTI, mientras que los valores más grandes corresponden a rubrene, el trazador de mayor tamaño. Este mismo comportamiento se observa en el caso de OTP, Figura 5.2, y PDE, Figura 5.3. Los diferentes valores de ξ obtenidos, están dados en la Tabla 5.3.

<i>Trazador</i>	r_T (nm)
TTI	0.38
Rubrene	0.8
Tetracene	0.5
ONS-A	0.72
ACR	0.38

Tabla 5.2. Valores para los radios de los trazadores [41] [52]

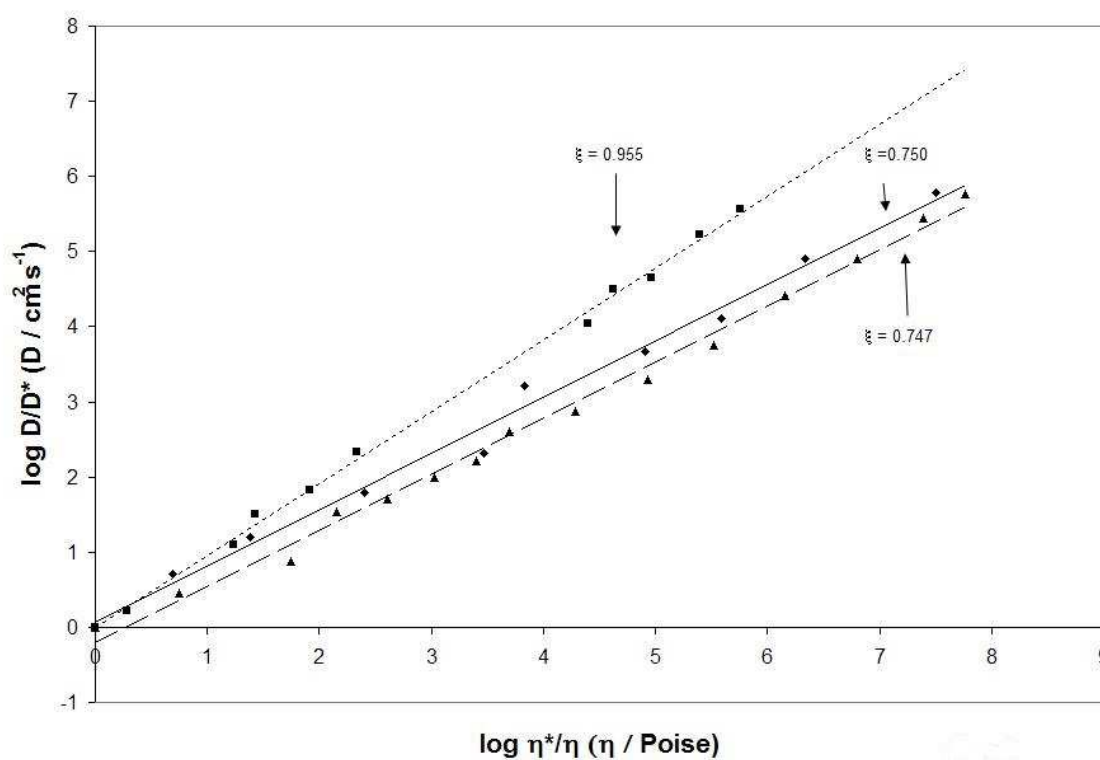


Figura 5.2. Coeficientes de difusión para trazadores en OTP en términos de la viscosidad. Valores experimentales para TTI (◆), rubrene (■) y tetracene (▲) [45]. ξ es la pendiente del ajuste lineal para cada trazador.

Se pueden comparar los valores experimentales del coeficiente de difusión con aquellos obtenidos de la ecuación de Stokes-Einstein. (5.1) y la expresión fraccional (5.2). Por ejemplo, en la Figura 5.4, se presentan valores experimentales del coeficiente de difusión de TTI en TNB, y se comparan con aquellos obtenidos de la relación SE, ecuación (5.1), y los de la expresión modificada (5.2). Se observa fácilmente que los datos experimentales ajustan muy bien con la relación que resulta del rompimiento de SE para temperaturas debajo de T_c . Este mismo resultado se puede obtener con los otros trazadores en TNB, igualmente para PDE y OTP con sus respectivos trazadores.

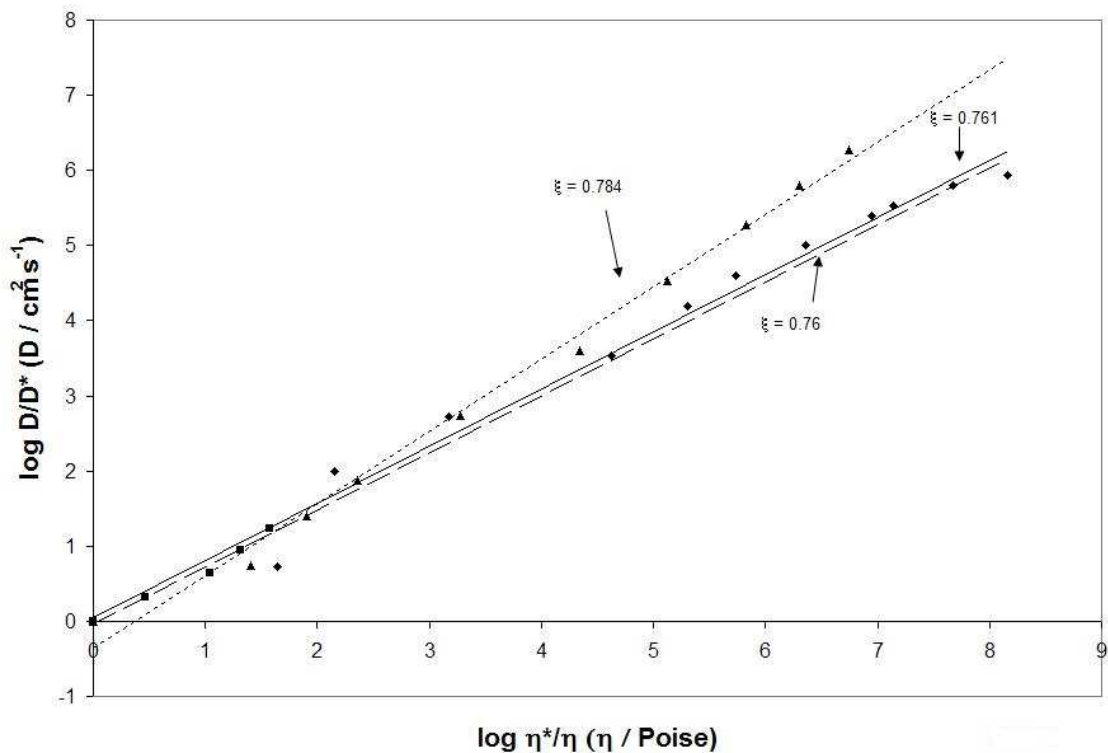


Figura 5.3. Coeficientes de difusión para trazadores en PDE en términos de la viscosidad. Valores experimentales para TTI (♦), ONS-A (▲) y ACR (■) [47]. ξ es la pendiente del ajuste lineal para cada trazador.

ξ	TTI	R^2	Tetracene	R^2	Rubrene	R^2	ONS-A	R^2	ACR	R^2
TNB	0.784	0.998	0.854	0.992	0.914	0.995				
OTP	0.75	0.991	0.747	0.994	0.955	0.997				
PDE	0.761	0.984					0.962	0.998	0.76	0.977

Tabla 5.3. Valores para el exponente ξ para diferentes trazadores en TNB, OTP y PDE y su correspondiente coeficiente de correlación R^2 para el ajuste lineal.

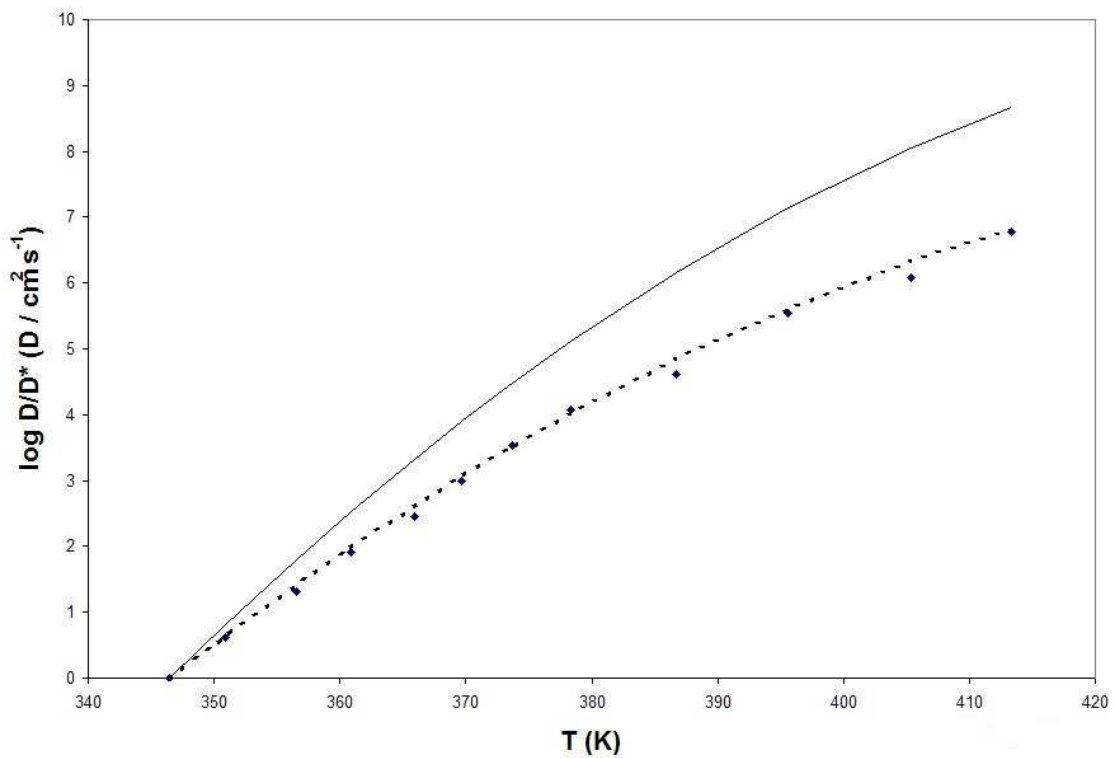


Figura 5.4. TTI en TNB. Comparación entre los datos experimentales del coeficiente de difusión (\blacklozenge) [52], los valores obtenidos con la ecuación SE (5.1) (línea continua) y los valores obtenidos con la expresión modificada en términos de ξ , ecuación (5.2) (línea punteada).

Dependencia de ξ con los radios de los trazadores y de los huéspedes

Hemos también estudiado la dependencia de ξ con la razón ρ entre el radio del huésped y del trazador, esto es,

$$\rho = \frac{r_T}{r_H}$$

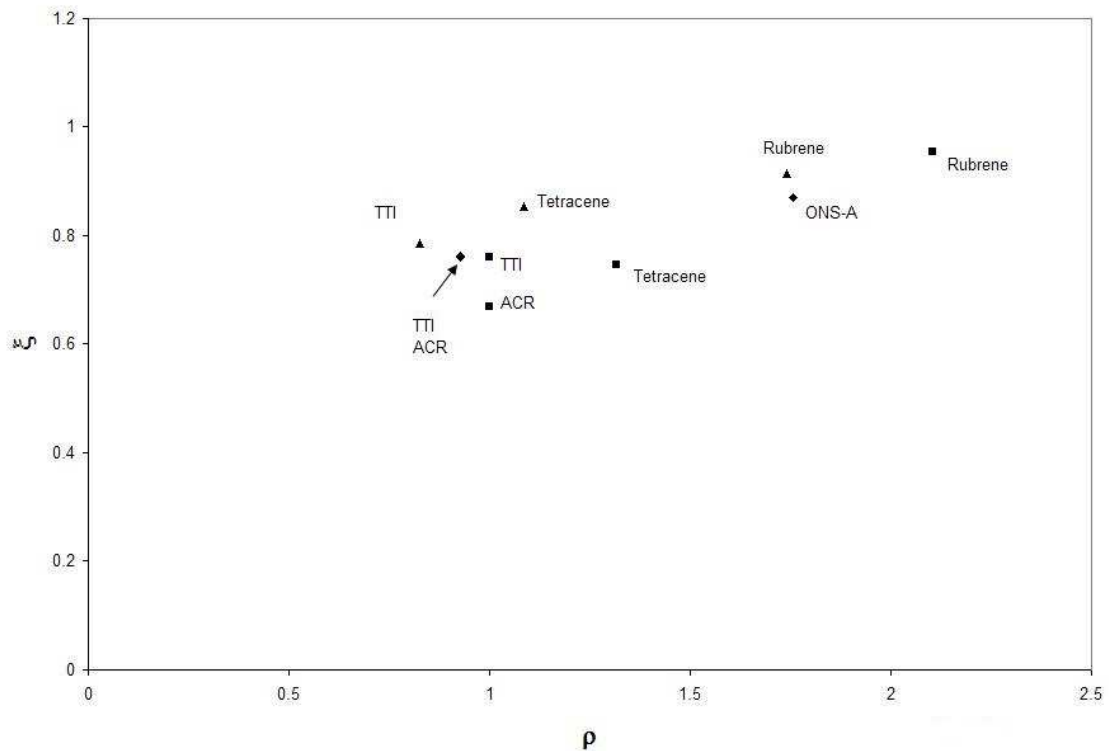


Figura 5.5. Exponente ξ , en términos de la razón $\rho = \frac{r_T}{r_H}$ [41] para diferentes huéspedes, PDE (◆), OTP (■) y TNB (▲).

donde r_T y r_H son los radios del trazador y del huésped respectivamente, y están dados en las Tablas 5.1 y 5.2. En la Figura 5.5, se han graficado valores de ξ para para diferentes trazadores en términos de ρ en diferentes huéspedes. Se puede observar que la dependencia de ξ con la razón de los radios es claramente una función creciente.

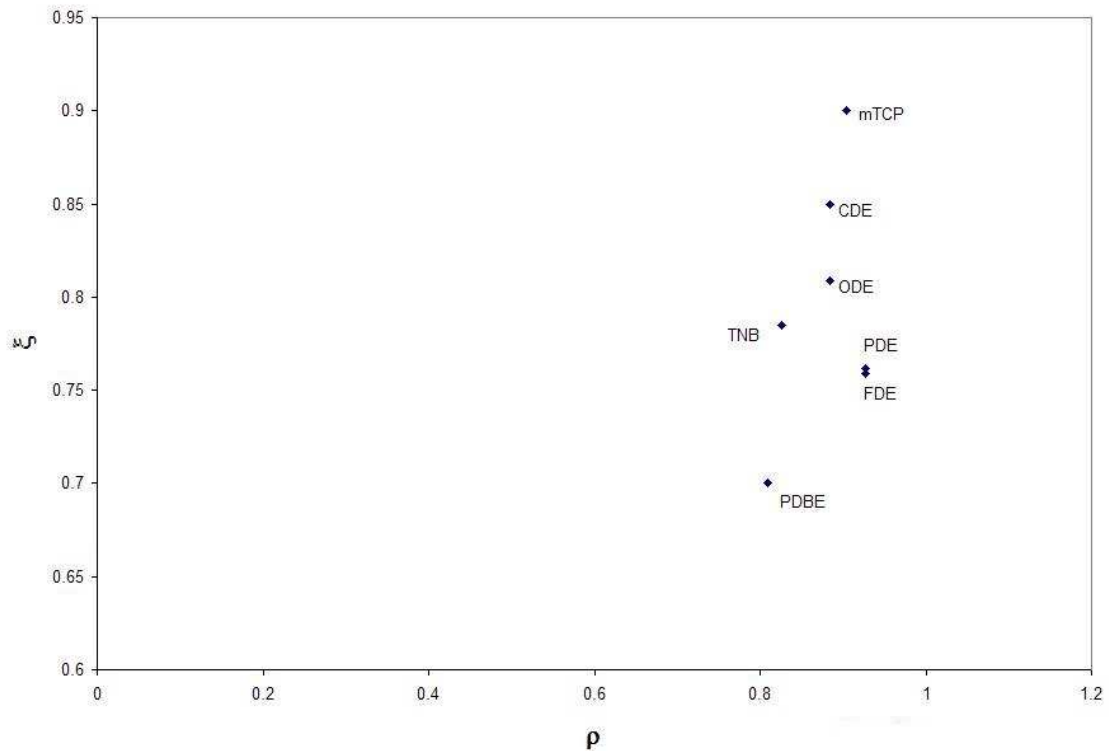


Figura 5.6. Exponente ξ , evaluado en este trabajo y algunos dados en la referencia [41] en términos de la razón $\rho = \frac{r_T}{r_H}$ para TTI en diferentes huéspedes.

En la Figura 5.6, se presentan valores de ξ para el trazador TTI en nueve formadores de vidrio diferentes. La Figura 5.6 puede indicar que el exponente ξ puede depender de otros parámetros. Por ejemplo, en la Figura 5.7, se presenta la dependencia de ξ con la temperatura de transición vítrea T_g , del huésped.

Analizando estos resultados, se encuentran importantes evidencias de que los de los procesos de difusión en trazadores pequeños se magnifica. Este comportamiento disminuye si aumenta el tamaño del trazador. Esto sugiere que la ecuación de Stokes-Einstein funciona bien para trazadores grandes comparados con el tamaño de la molécula huésped.

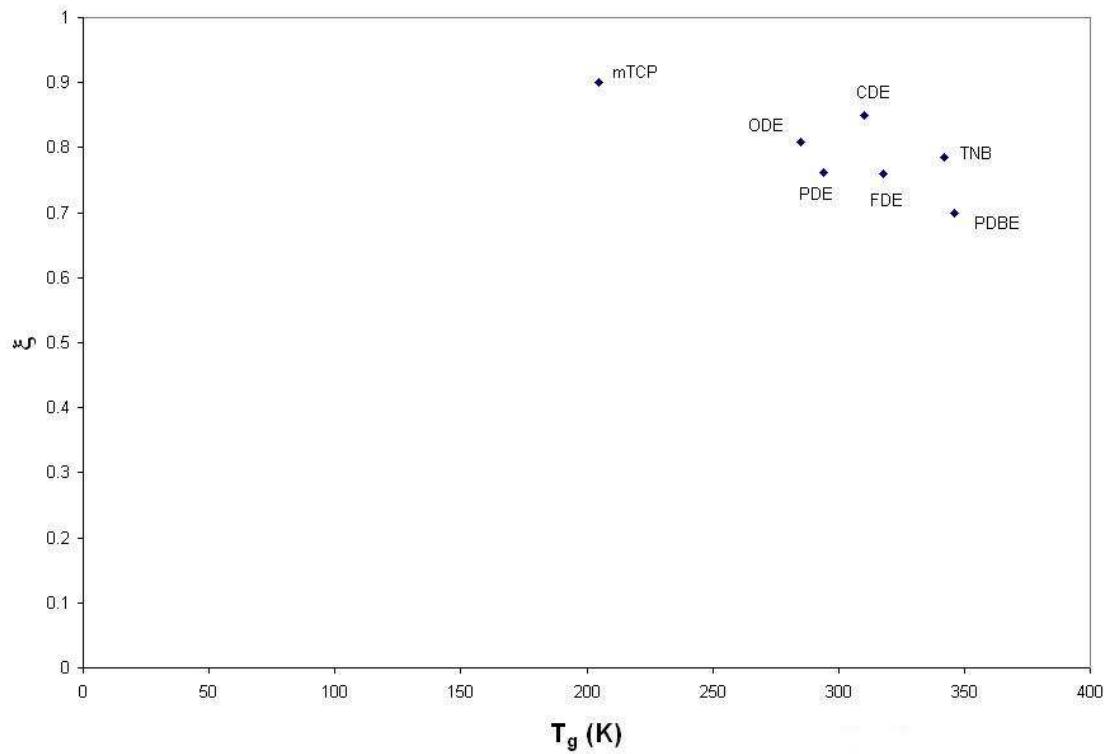


Figura 5.7. Exponente ξ , encontrado en este trabajo y algunos de la referencia [41], en términos de la temperatura de transición vítrea para TTI en diferentes huéspedes.

Cuarto criterio

El cuarto argumento físico que da validez a la ecuación (4.5) de este trabajo, mencionado en la introducción tiene que ver con el rompimiento de la relación SE y resultados similares a los obtenidos por Heuberger y Sillescu [41]. Ellos proponen que un cambio ΔT en la dependencia con la temperatura en el coeficiente de difusión, evaluado usando la ecuación de SE (5.1), tiene el mismo efecto que evaluarlo a través del rompimiento usando la ecuación (5.2). Estos autores comparan estas dos expresiones, utilizando la ecuación VFT y calculando ambos

resultados encuentran el valor de ΔT en términos del exponente ξ . En este trabajo nosotros repetimos este cálculo ahora en términos de la expresión para la viscosidad debajo de T_c , ecuación (4.5), en lugar de la ecuación VFT y se obtiene la ΔT que hace que ambos cálculos coincidan.

Usando la ecuación SE, (5.1), se puede escribir para el coeficiente de difusión

$$\log \frac{T_g D_\eta(T)}{T D_0} = C(T_A - T)^2 + E \quad (5.3)$$

Ahora introduciendo el cambio ΔT ,

$$\log \frac{T_g D_\eta(T + \Delta T)}{(T + \Delta T) D_0} = C(T_A - T - \Delta T)^2 + E \quad (5.4)$$

Mediante la ley de potencias se cambia a C en ξC ,

$$\log \frac{T_g D_\xi(T)}{T D_0} = \xi C(T_A - T)^2 + E \quad (5.5)$$

A partir de las ecuaciones (5.4) y (5.5) se encuentra

$$\xi - 1 = -2 \frac{\Delta T}{T_A - T}$$

de donde,

$$\Delta T = \frac{1}{2} (1 - \xi) (T_A - T) \quad (5.6)$$

Como un ejemplo, en la Figura 5.8, se presenta el comportamiento del coeficiente de difusión de TTI en TNB. Se observa fácilmente que el coeficiente de difusión, dado por la ecuación SE trasladado en la temperatura por el cambio dado en la ecuación (5.6) ajusta muy bien con los datos experimentales para el mismo coeficiente. Encontramos el mismo comportamiento para otros trazadores en TNB, y para el caso de PDE y OTP y sus correspondientes trazadores. En cada caso, el cambio ΔT depende del trazador en el huésped y del valor de T_A que aparece en la ecuación (4.5). Por lo tanto, un cambio horizontal en el coeficiente de difusión, tiene la misma influencia que el rompimiento de SE a través del exponente ξ .

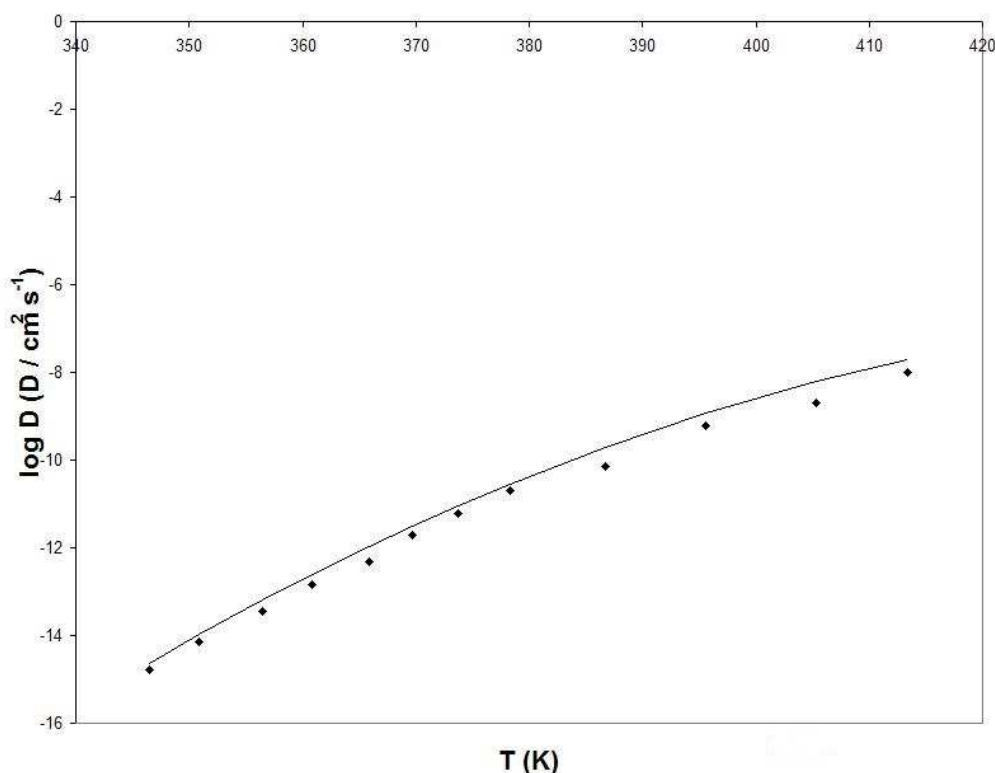


Figura 5.8. TTI en TNB. Comparación entre los datos experimentales para el coeficiente de difusión (\blacklozenge) [52] y los valores obtenidos con el cambio dado en las ecuaciones (5.4) y (5.6) (línea continua).

Con los resultados obtenidos en este capítulo mostramos claramente que el rompimiento de la relación de Stokes-Einstein es más evidente para trazadores pequeños ya que para trazadores grandes el exponente ξ es cercano a uno. Por otra parte pudimos presentar el cuarto criterio físico que le da validez a la ecuación (4.5) a través de la metodología propuesta por Heuberger y Sillescu [41] que muestra que un corrimiento en ΔT tiene el mismo efecto que el rompimiento a través del exponente ξ .

CAPÍTULO VI. La Teoría de Adam- Gibbs revisitada. Cálculo de los calores específicos a partir de las Teorías de Gibbs- Di Marzio, Di Marzio- Dowell.

En este capítulo a partir de los datos experimentales de los calores específicos de los líquidos sobreenfriados encontraremos formas analíticas para los mismos que describen su comportamiento con la temperatura. En el caso de los polímeros presentamos la teoría de Di Marzio- Dowell [1] basada en el trabajo de Gibbs- Di Marzio [2] que nos permite realizar este cálculo. En el caso de los líquidos frágiles los calcularemos utilizando un ajuste ampliamente discutido en la literatura. Una vez obtenidos los calores específicos calculamos la entropía configuracional de los sistemas e invertimos la ecuación de Adam- Gibbs encontrando que el factor K que contiene la información de la energía necesaria para realizar un cambio configuracional depende de la temperatura por debajo de T_c . Cabe recordar que en el capítulo III Adam y Gibbs proponen que este factor es casi independiente de la temperatura y mencionan un capítulo que jamás se publicó a cerca de este comportamiento.

Modelo de Gibbs-Di Marzio

Como mencionamos en el capítulo III la teoría de Gibbs y Di Marzio [17], desde el punto de vista termodinámico, propone que la transición vítrea es una transición de fase de segundo orden, la cual ocurre a una temperatura T_2 .

En particular en el caso de polímeros esta teoría considera al sistema formado por n_x cadenas lineales de polímeros cada uno con x monómeros. Éstos se acomodan

en una red, donde cada sitio es ocupado por un segmento de polímero. Se llama a los sitios vacantes en la red n_0 .

Así, la energía total de flexión intermolecular está dada por

$$E = \varepsilon_2(x - 3)n_x + (1 - f)\varepsilon_1(x - 3)n_x$$

donde f es la fracción de enlaces flexionados, i.e., enlaces en la orientación de la energía ε_2 .

Después de realizar todos los cálculos analíticos se llega a los siguientes resultados.

Se observa que T_2 es una función de la energía de flexión $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$, la energía de los huecos, el peso molecular y x (grado de polimerización).

Se nota también que el volumen por encima de T_2 es independiente de la energía de flexión. Por debajo de T_2 , sin embargo, el volumen se ve afectado por el valor de T_2 que a su vez es función de la energía de flexión, la energía de huecos y el peso molecular. Por supuesto, el volumen es una función continua en T_2 .

Por otro lado, ya que las funciones termodinámicas de "primer orden", F , S , U , y V , están descritas por formas analíticas diferentes en las dos regiones de temperatura antes y después de la transición, sus primeras derivadas, las funciones termodinámicas de "segundo orden", son discontinuas en T_2 .

Las expresiones para el calor específico c_p , también son diferentes en T_2 . Por lo tanto a esta temperatura se tiene una transición de fase de segundo orden en el esquema de Ehrenfest.

Finalmente, identifican a la temperatura T_2 con la temperatura de transición vítrea, la cual se observa experimentalmente y encuentran que estos dos valores podrían

estar relacionados matemáticamente, aunque no fueran los mismos, y exhibir propiedades parecidas con la alteración de valores de las variables independientes del sistema.

Modelo de Di Marzio- Dowell para los calores específicos

A partir del modelo de Gibbs-Di Marzio, años más tarde, Di Marzio y Dowell [18] reconocen que la transición vítrea se lleva a cabo a la temperatura T_g introducida en el capítulo I. Encuentran la forma del calor específico justo a la temperatura de transición vítrea. Introdujeron a la función de partición la parte configuracional y términos relacionados con vibraciones en el sistema.

La expresión para la función de partición a presión y temperatura constante

$$\Gamma(T, P, N_r) = \sum_{f, n_0} \exp\left(-\frac{PV}{kT}\right) Z_c(T, f, n_0) Z_v(T, f, n_0)$$

donde

f es la fracción de enlaces flexionados en las cadenas.

n_0 es el número de huecos (sitios vacíos en la red)

Z_c es la función de partición en el ensamble canónico.

Z_v es la función de partición vibracional.

N_r es el número de moléculas poliméricas de longitud r .

La suma es sobre todos los estados del sistema. También se requiere una suma sobre todos los niveles de energía, el número de huecos y flexiones del sistema, al igual que del volumen V

$$V = C(rN_r + n_0)$$

$C(T, P)$ es el volumen de un sitio en la red al cual se le permite ser una función de la temperatura y presión ya que de hecho la red es compresible y tiene coeficiente de expansión térmica diferente de cero por debajo de la temperatura de transición vítrea T_g .

Se toma el modelo más sencillo para vibraciones de un sólido, i.e., el modelo de Einstein, entonces

$$Z_v = \left(\frac{\exp(-\hbar\omega/2k_B T)}{1 - \exp(-\hbar\omega/k_B T)} \right)^{3rN_r}$$

$$\omega = \left(\frac{K}{m} \right)^{1/2}$$

Se supone que la constante de fuerza K sólo depende de n_0 y es independiente de f .

Así se encuentra que la discontinuidad en el calor específico durante la transición vítrea es

$$\Delta c_p = R \left(\frac{\Delta\varepsilon}{k_B T} \right)^2 f(1-f) + 4RT\Delta\alpha(1 - 4.17T\Delta\alpha) + 0.5T\Delta\alpha c_p(T_g^-) \quad (6.0)$$

donde $c_p(T_g^-)$ es el valor de c_p justo debajo de la temperatura de transición vítrea, R la constante de los gases, $\Delta\alpha$ el coeficiente de expansión térmica.

Los primeros dos términos son configuracionales y surgen de cambios en la flexión y número de huecos con respecto a la temperatura.

El tercer término es la contribución vibracional y ocurre debido a que la constante de fuerza $K(T)$ o la frecuencia característica muestran un cambio en la pendiente a

la temperatura de transición vítrea en virtud del hecho que $n_0(T)$ muestra también el cambio.

El número de flexiones por monómero se estima examinando la estructura química. Si un enlace permite rotación, éste induce un cambio en la forma de la cadena. Entonces se toma al enlace como un enlace flexible. A los grupos laterales también se les permite enlaces flexibles.

Cálculo de la forma funcional de los calores específicos y de la entropía configuracional

En la actualidad el modelo de Di Marzio-Dowell sigue siendo utilizado. Para los fines de este trabajo no tomaremos en cuenta el término vibracional en la forma analítica de la diferencia de los calores específicos.

Para verificar la relación de Adam-Gibbs, utilizamos datos experimentales de los calores específicos de los líquidos formadores de vidrio de los polímeros PIB, PS y PVAc [62], y los líquidos frágiles Salol, OTP [63] [65].

Primero sacamos la diferencia de calores específicos del líquido menos la del cristal

$$\Delta C_p = C_{p \text{ liq}} - C_{p \text{ cri}}$$

Y se grafica esta diferencia contra la temperatura. Ajustando para el caso de los polímeros la relación de Di Marzio Dowell, que podemos poner de la siguiente forma

$$\Delta C_p(T) = \frac{a}{T^2} + bT + cT^2 \quad (6.1)$$

donde

$$a = R \left(\frac{\Delta\varepsilon}{k_B T} \right)^2 f(1-f) \quad (6.2)$$

$$b = 4R\Delta\alpha \quad (6.3)$$

$$c = 4.17\Delta\alpha \quad (6.4)$$

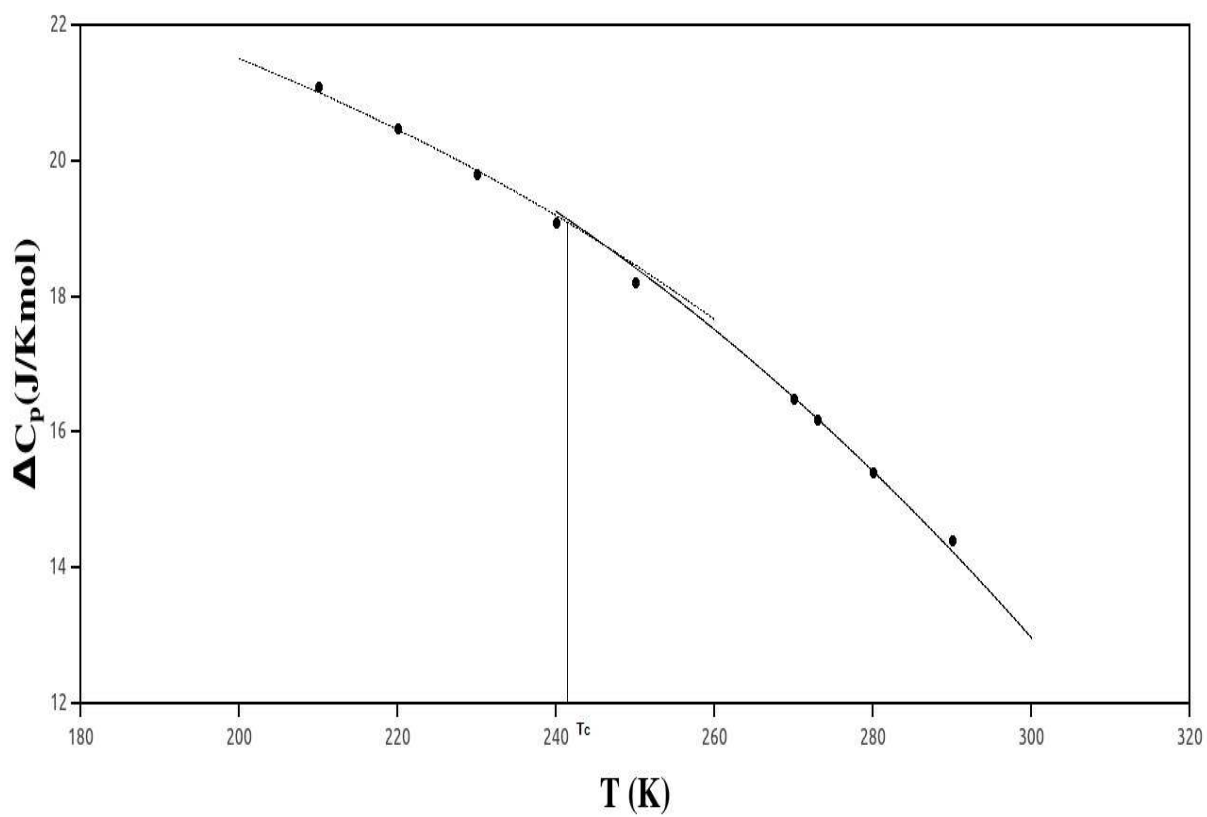


Figura 6.1. Gráfica para ΔC_p [62] de PIB ajustados a la ecuación (6.1).

Los datos de los valores de ajuste a la ecuación (6.1) se dan en la Tabla 6.1.

Polímero	$a(\text{JK/mol})$	$b(\text{J/K}^2\text{mol})$	$c(\text{J/K}^3\text{mol})$	$T_g(\text{K})$	$T_c(\text{K})$
PIB $T < T_c$	147038.82	0.1968	0.00053	200	240
PIB $T > T_c$	158898.56	0.1837	0.00048		
PS $T < T_c$	3802807.5	0.0779	0.00016	373	447.6
PS $T > T_c$	1139890	0.1662	0.00029		
PVAc $T < T_c$	521107.78	0.3704	0.00084	304	364.8
PVAc $T > T_c$	3164743.23	0.1108	0.00028		

Tabla 6.1. Valores de los coeficientes de los ajustes para la ecuación (6.1)

Se hace lo mismo para los líquidos formadores de vidrio frágiles, pero se les ajusta un polinomio [64].

$$\Delta C_p(T) = \alpha + \beta T + \gamma T^2 \quad (6.5)$$

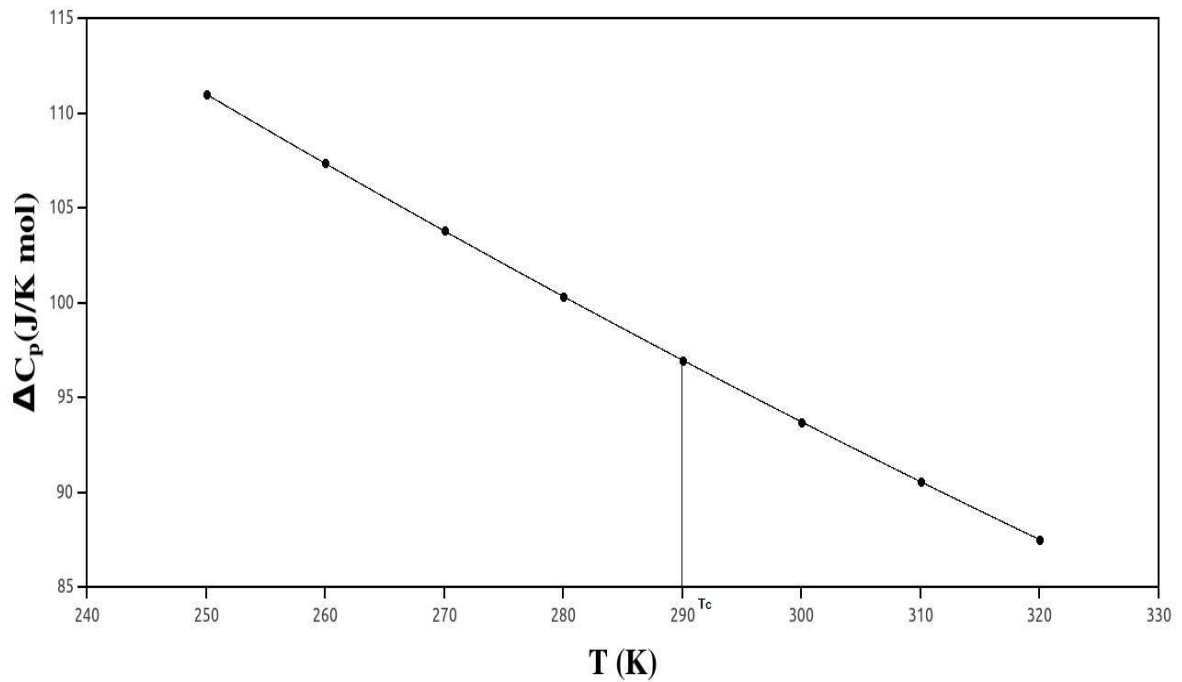


Figura 6.2. Datos experimentales de ΔC_p [65] para OTP ajustada a la ecuación (6.5).

Los datos se muestran en la Tabla 6.2.

Líquido	α (J/Kmol)	β (J/K ² mol)	γ (J/K ³ mol)	T_g (K)	T_c (K)
Salol $T < T_c$	35.06	-0.1313	0.00015	220	265
Salol $T > T_c$	26	-0.680	0.0000434		
OTP $T < T_c$	229	-0.582	0.00043	240	290
OTP $T > T_c$	244	-0.681	0.000599		

Tabla 2. Parámetros de ajuste a la ecuación (6.5) para los líquidos formadores de vidrio frágiles.

El siguiente paso es obtener la entropía configuracional, la cual se obtiene de la sencilla forma [40]

$$\Delta S_c = \int_T^{T^*} \frac{\Delta C_p}{T'} dT'$$

donde $\Delta S_c = S_c(T^*) - S_c(T)$, T^* es una temperatura de referencia.

Teoría de Adam- Gibbs revisitada

Con la ecuación anterior se obtiene entropía configuracional $S_c(T)$ que aparece como ya vimos en el capítulo III en el factor de corrimiento logarítmico

$$-\log a_T = 2.303 \left(\frac{\Delta \mu S_c^*}{k_B} \right) \left[\frac{1}{T_m S_c(T_m)} - \frac{1}{T S_c(T)} \right] \quad (6.6)$$

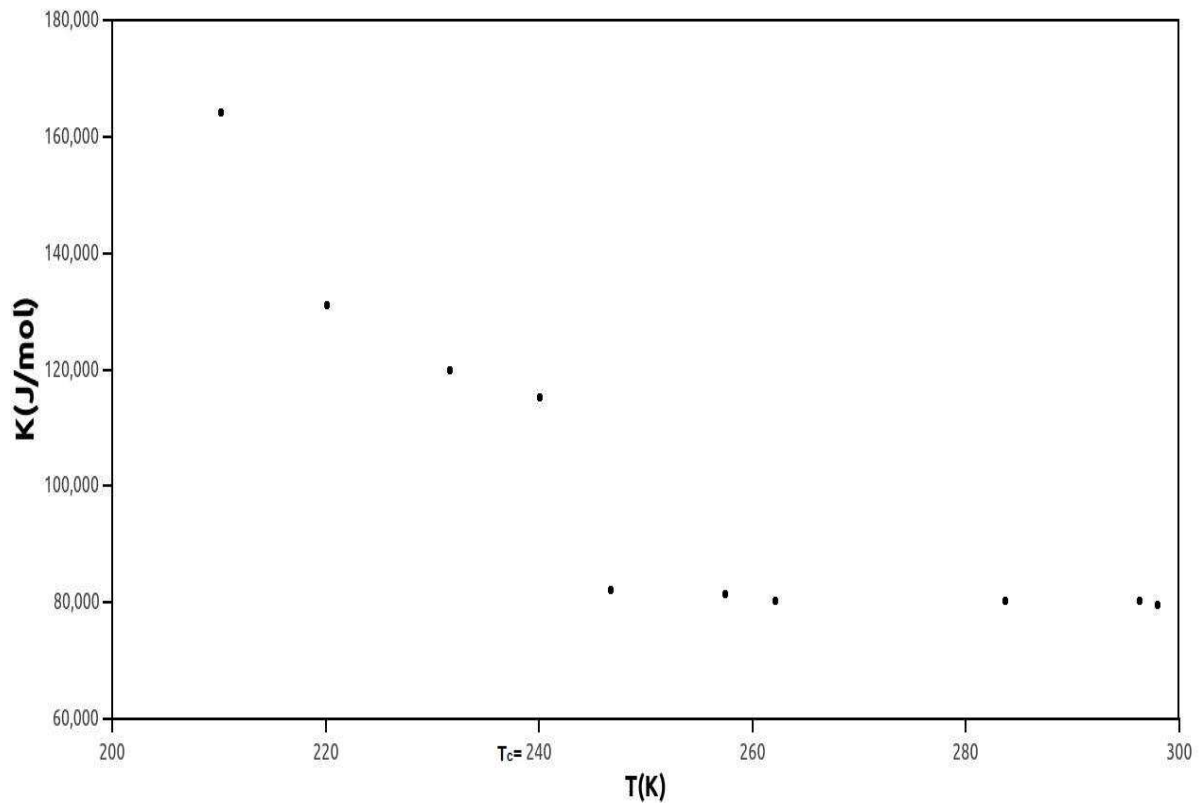


Figura 6.3. Comportamiento de K ecuación (6.7) con respecto a la temperatura para PIB.

Estos datos se comparan con valores experimentales de $\log a_T$ obtenidos mediante datos de viscosidad o tiempos de relajación. Así tenemos sólo una constante por determinar

$$K = 2.303 \left(\frac{\Delta \mu_{sc}^*}{k_B} \right) \quad (6.7)$$

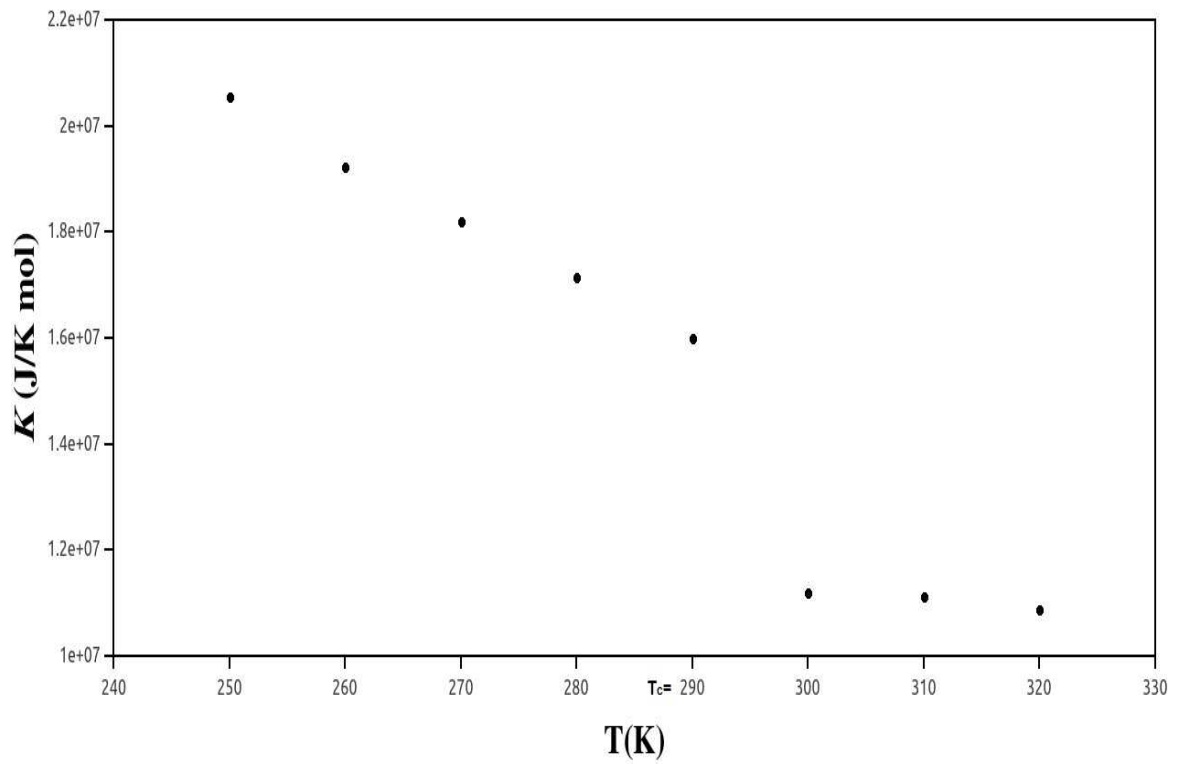


Figura 6.4. Comportamiento de K ecuación (6.7) con respecto a la temperatura para OTP.

que en el artículo de Adam y Gibbs se tomaba como débilmente dependiente de la temperatura.

Si hacemos la gráfica para K contra T , obtenemos las Figuras 6.3, 6.4 y 6.5.

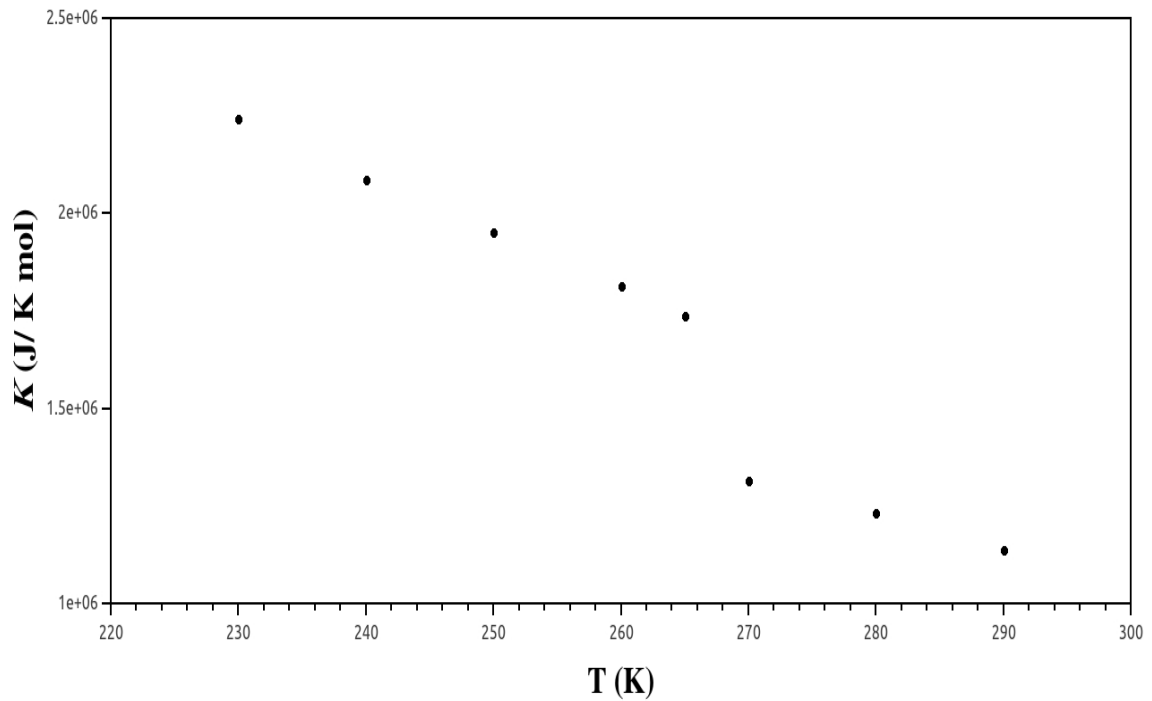


Figura 6.5. Comportamiento de K ecuación (6.7) con respecto a la temperatura para salol.

Como podemos observar para el intervalo $T > T_c$, es casi constante con respecto a la temperatura. Pero no sucede lo mismo para el intervalo $T_g < T < T_c$ donde claramente hay una dependencia fuerte con T .

A partir de los resultados mostrados en las Figuras 6.3, 6.4 y 6.5 es fácil ver que la barrera de energía para realizar rearrreglos dentro del intervalo $T_g < T < T_c$ depende de la temperatura. Este resultado hasta donde tenemos conocimiento no ha sido reportado aunque como se mencionó en la introducción ha representado una inquietud para los investigadores del campo, especialmente para Angell [74].

Hemos logrado presentar una versión revisitada de la teoría de Adam- Gibbs. En esta última los autores no logran mostrar la independencia del término $2.303 \left(\frac{\Delta\mu_{sc}^*}{k_B} \right)$

con la temperatura. Este hecho como se planteó en el capítulo I ha sido cuestionado por varios autores. Con nuestra propuesta se puede ver fenológicamente que por debajo de T_c dicho término depende fuertemente de la temperatura.

CAPÍTULO VII. Una aplicación: descripción de la viscosidad en mieles en el régimen sobreenfriado

En el capítulo IV encontramos una ley de estados correspondientes para líquidos frágiles y polímeros. Es interesante encontrar que este comportamiento va más allá que los sistemas físicos usuales en este tipo de estudios. Hemos encontrado una aplicación para un líquido de uso común y diario: la miel de abeja. El estudio de las propiedades de la miel es muy importante dentro de la industria ya que su conservación y envasado pueden representar un problema en el momento comercialización.

La miel de abeja es esencialmente un líquido viscoso sobreenfriado, que consiste esencialmente de néctar de flores, que exhibe un comportamiento newtoniano. La miel puede ser considerada como una emulsión acuosa de sustancias, principalmente macromoléculas, de diferentes clases de azúcares. El estudio del comportamiento de la viscosidad de la miel con respecto a la temperatura, es muy importante, ya que, debe reducirse la cristalización de la misma, para obtener mayor calidad, estabilidad y manipulación durante el proceso de empaquetamiento lo cual se refleja en mejores condiciones de almacenaje [66]-[68].

MIEL	T_g (K)	T_c (K)	Intervalo de temperatura para los datos de las viscosidades (K)
Polacas			
Acacia	224.65	269.58	(283, 313)
Buckwheat	220.34	264.4	
Linden	227.43	272.91	
Multifloral	222.43	266.91	
Rape	224.28	269.13	
Nectar-honeydew	228.39	274.06	
Honeydew	222.67	267.20	
Australianas			
BTIB	232	278.4	(275, 313)
B´wood	231	277.2	
GumTop	231	277.2	
Heath	230	276	
NLIB	231	277.2	
STBark	227	272.4	
TeaTree	228	273.6	
Yap	233	279.6	
YellowBox	232	278.4	

Jordanas

Common Black	228.44	274.12	(293, 323)
Horehound			
Globe Thistle	225	270	
Squill	223.83	268.59	

Tabla 7.1. Valores de las temperaturas de los datos reportados para las viscosidades [66][67][69].

Como vimos en el capítulo 4 la ecuación WLF para el LSF , dado en la ecuación

(4.14) se puede expresar en forma lineal de la razón $\left(\frac{T_s}{T}\right)^2$

$$LSF = \log \frac{\eta(T)}{\eta(T_s)} = m \left(\frac{T_s}{T}\right)^2 + b(T_s) \quad (7.1)$$

donde $\eta(T)$ y $\eta(T_s)$ son las viscosidades evaluadas a T y a una temperatura de referencia T_s , m es la pendiente de la recta, la cual es independiente de la temperatura de referencia, y finalmente $b(T_s)$, la ordenada al origen que sí es dependiente de la temperatura de referencia. En este caso consideraremos la temperatura de referencia como la temperatura de transición vítrea $T_s = T_g$.

La forma de la ecuación (7.1) ya ha sido considerada por varios autores, incluyendo Bässler como una forma universal que describe la a los líquidos sobreenfriados en la región de alta viscosidad [9], y Y. S. Elmatad et al. [70] para un grupo grande de formadores de vidrios.

La forma de LSF , dada en la ecuación (7.1), nos permite tener una línea recta en la dependencia de $\left(\frac{T_g}{T}\right)^2$ cuando describamos el factor de corrimiento logarítmico de formadores de vidrio frágiles

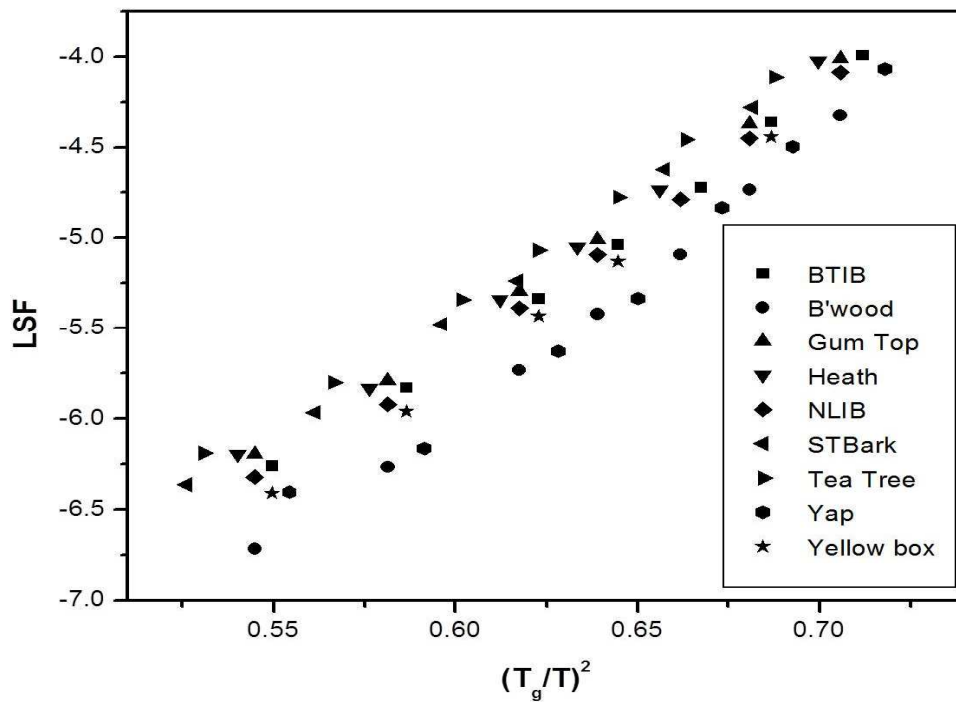


Figura 7.1. Factor de corrimiento logarítmico (LSF) para las mieles australianas expresadas en términos de $\left(\frac{T}{T_g}\right)^2$

La temperatura de transición vítrea T_g , se ha medido para varias mieles usando métodos calorimétricos. Algunos estudios de mieles de tres países, Polonia [69],

Australia [66] y Jordania [57], han reportado que la viscosidad en función de la temperatura se ajusta a una ecuación WLF, tomando como referencia la temperatura de transición vítrea T_g , donde C_1 y C_2 tienen diferentes valores para cada miel. Todos los datos de las viscosidades de las mieles que estudiamos son

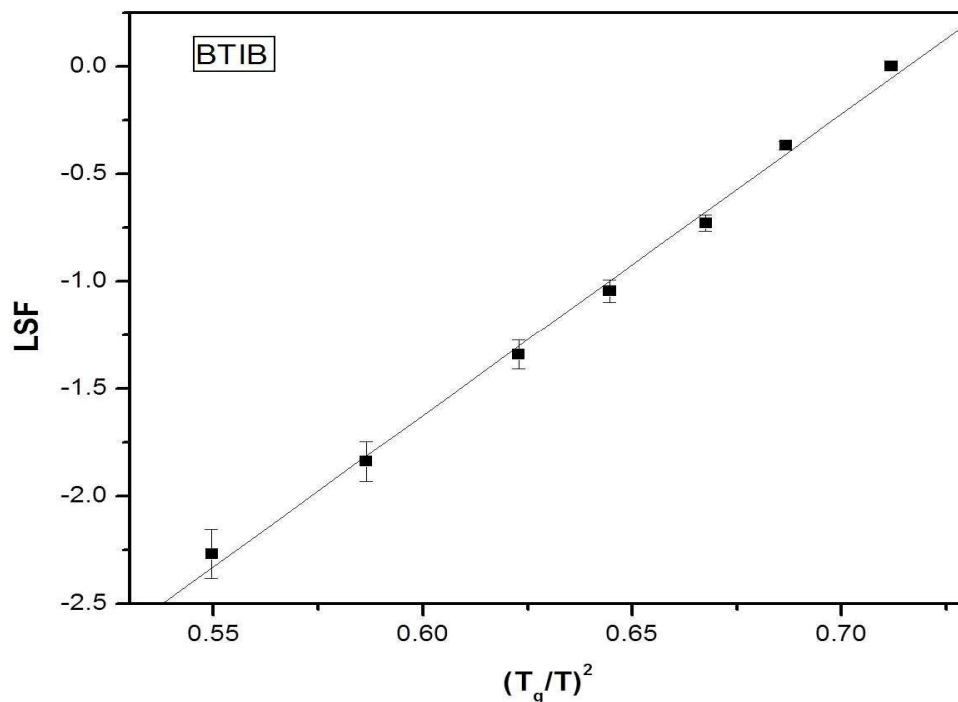


Figura 7.2. Miel australiana BTIB. La gráfica muestra el comportamiento lineal con el LSF con barras de error del 5%

para datos de temperatura mayores a T_c , la cual se puede ver en la tabla 7.1, así que la expresión WLF ajusta a los datos.

En este trabajo, usamos los datos de la viscosidad reportados para las mieles Polacas, Australianas y Jordanas y les ajustamos nuestra ecuación lineal,[71]

$$LSF = \log \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} = m \left(\frac{T_g}{T} \right)^2 + b(T_g) \quad (7.2)$$

Los valores de m y $b(T_g)$ están reportados en la tabla 7.2. Como se puede ver en la Figura 7.1, graficamos los datos experimentales de LSF para las mieles australianas:

MIEL	m	$b(T_g)$
Polacas		
Acacia	15.29	-9.64
Buckwheat	14.76	-8.95
Linden	15.6	-10.09
Multifloral	15.03	-10.09
Rape	15.17	-9.52
Nectar-honeydew	15.67	-10.23
Honeydew	15.01	-9.31
Australianas		
BTIB	14.04	-10.05
B´wood	14.9	-10.57
GumTop	13.75	-9.74

Heath	13.66	-9.63
NLIB	14.03	-9.94
STBark	13.53	-9.25
TeaTree	13.32	-9.2
Yap	14.81	-10.74
YellowBox	14.33	-9.89
Jordanas		
Common Black Horehound	14.37	-8.76
Globe Thistle	14.16	-8.36
Squill	13.49	-7.9

Tabla 7.2. Parámetros del ajuste lineal (7.2)

Blue top iron bark (BTIB), Bloodwood (Bwood), Gum top, Heath, Narrow leaf iron bark (NLIB) Tea Tree, Yapunyah (Yap) and Yellow Box [66]. Las pendientes m de la forma lineal (7.2) de estas mieles son casi iguales. Esto nos da una idea de “universalidad” en el sentido de la ecuación WLF, aunque las constantes C_1 y C_2 no tengan los mismos valores. En la Figura 7.2, graficamos el ajuste del LSF dado en la ecuación (7.2) para BTIB y mostramos las barras de error, que muestran un valor menor al 5%. Este error es similar en el resto de las mieles australianas. Obtenemos el mismo comportamiento para las mieles polacas: Acacia, Buckwheat, Linden, Multifloral, Rape Nectar-honeydew y Honeydew [69] como se observa en la Figura

7.3. Finalmente, en la Figura 7.4, presentamos el LSF para las mieles jordanas: Common black horehound, Globe whistle y Squill [67].

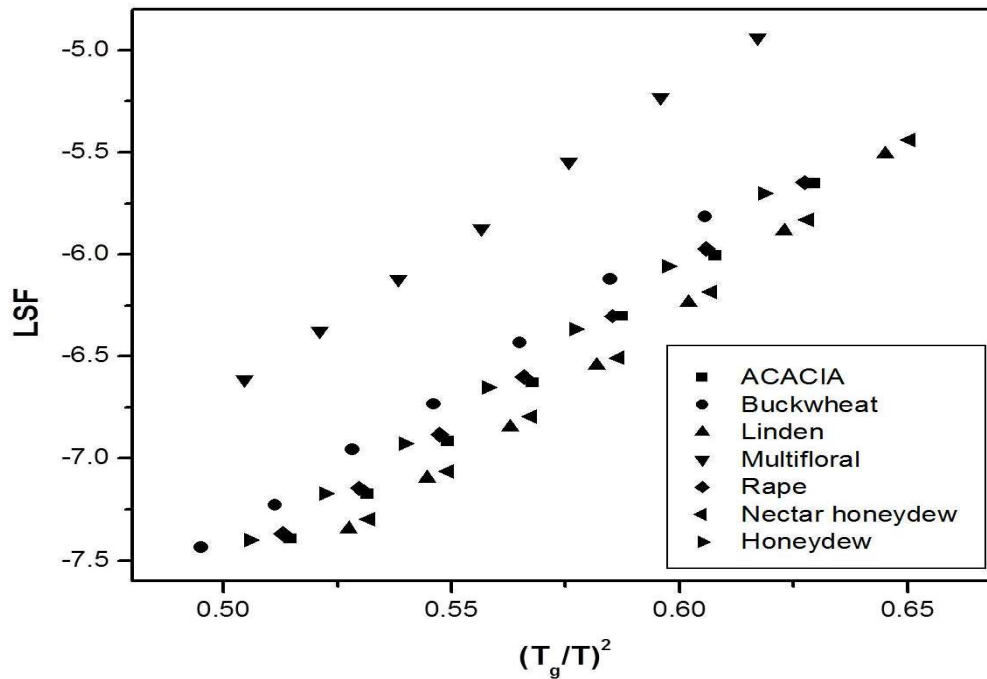


Figura 7.3. LSF para las mieles polacas expresadas en términos de $\left(\frac{T}{T_g}\right)^2$

Por lo tanto, el comportamiento de estas mieles está muy bien descrito por la forma lineal en la ecuación (7.2).

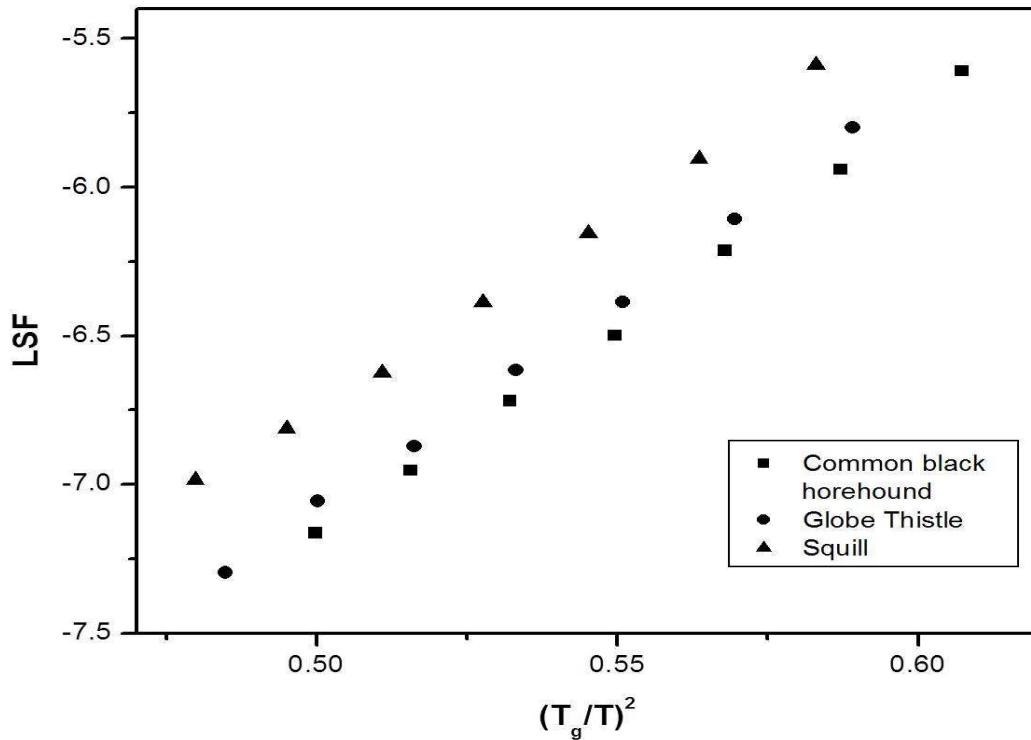


Figura 7.4. LSF para las mieles jordanas en términos de $\left(\frac{T}{T_g}\right)^2$

Como se mostró en el capítulo IV la dependencia del LSF de las mieles estudiadas se puede representar muy bien usando la forma lineal en la ecuación (7.2), obteniendo a través de una curva maestra, un comportamiento de estados correspondientes para las mieles, cambiando a la temperatura de referencia T_g , por otra que llamamos T_b , para los cuales los valores de la viscosidad, para las distintas mieles caen sobre la misma línea. El comportamiento de estados correspondientes ya había sido reportado en la literatura para formadores de vidrio orgánicos usando

una temperatura adimensional con respecto a una temperatura de referencia [34][70].

Para encontrar T_b , repetiremos el método propuesto en el capítulo IV. Primero sumamos un número constante c , a la expresión para el LSF de la ecuación (7.2).

Entonces escribimos,

$$\log \frac{\eta(T)}{\eta(T_b)} = LSF + c = \log \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} + c = m \left(\frac{T_g}{T} \right)^2 + b(T_g) + c \quad (7.3)$$

Por lo tanto obtenemos el valor de c en términos del factor de corrimiento logarítmico evaluado en T_b .

$$c = \log \frac{\eta(T_g)}{\eta(T_b)} \quad (7.4)$$

y

$$\log \frac{\eta(T_b)}{\eta(T_g)} = m \left(\frac{T_g}{T_b} \right)^2 + b(T_g) = -c \quad (7.5)$$

En la ecuación (7.2), reemplazamos T por T_b y calculamos con la ecuación (7.5) la nueva temperatura T_b .

$$T_b = T_g \left(\sqrt{\frac{-c - b(T_g)}{m}} \right)^{-1} \quad (7.6)$$

Se puede reescribir la ecuación (7.6) de la forma,

$$T_b = fT_g$$

Como se ve en la tabla 7.3, en el caso de las mieles T_b , es muy parecida a la temperatura de entrecruzamiento T_c .

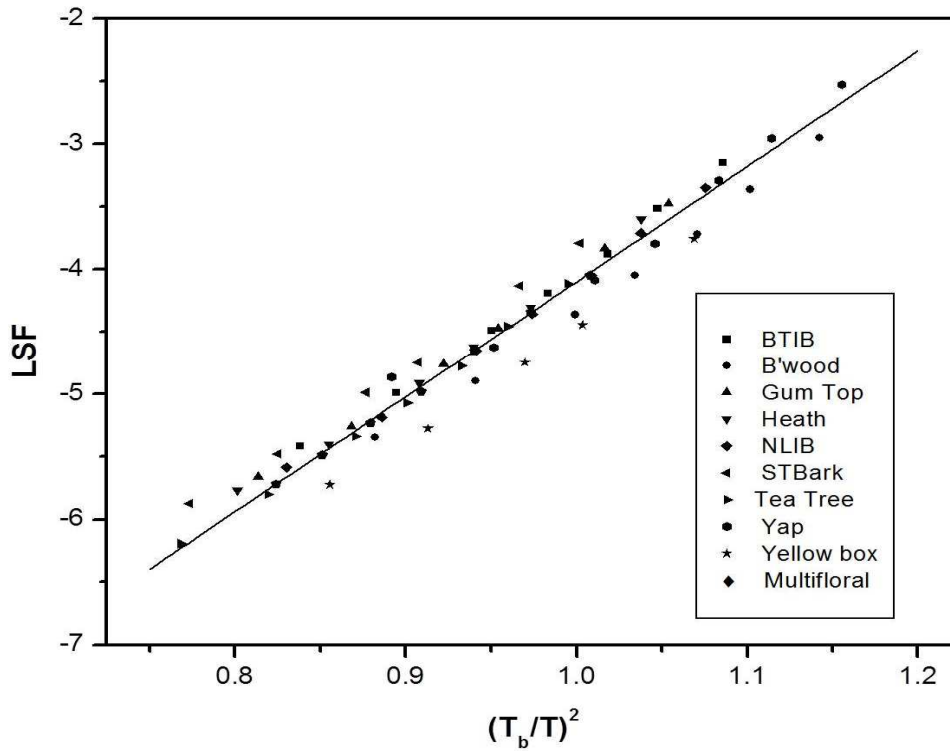


Figura 7.5. Estados correspondientes para los valores del LSF en términos de $\left(\frac{T}{T_b}\right)^2$

En la tabla 7.3 se dan los valores para c y f . Para el caso de las mieles australianas presentadas en la Figura 7.5. Esta última figura es una curva maestra7 donde claramente podemos observar un comportamiento de estados correspondientes para este grupo de mieles.

MIEL	$T_g(K)$	$T_b(K)$	c	f
BTIB	232.15	286.72	0.844	1.24
B'wood	231.15	294.06	1.371	1.27
Gum Top	231.15	282.48	0.534	1.22
Heath	230.15	280.33	0.429	1.22
NLIB	231.15	285.36	0.738	1.23
STBark	227.15	275.42	0.049	1.21
Tea Tree	228.15	274.41	0	1.20
Yap	233.15	295.74	1.54	1.26
Yellow box	232.15	289.67	0.684	1.25

Tabla 7.3. Valores de c, f para todas las mieles.

Con los resultados de los líquidos sobreenfriados estudiados en el capítulo IV y las mieles de este capítulo podemos aventurarnos a proponer que el comportamiento de estados correspondientes es válido para todo tipo de líquidos frágiles.

DISCUSIÓN

Como se ha visto durante los últimos años, la dependencia de la viscosidad en términos de la temperatura no sigue un comportamiento único en todo el intervalo del líquido sobreenfriado es decir, debajo de T_m hasta la temperatura de transición vítrea T_g .

Ecuaciones del tipo Vogel- Fulcher- Tammann o Williams- Landel- Ferry describen muy bien el comportamiento de la viscosidad o los tiempos de relajación en términos del factor de corrimiento logarítmico LSF arriba de una temperatura T_c . Sin embargo, por debajo de esta temperatura se han realizado varios esfuerzos por encontrar una relación que describa este fenómeno.

Varios escenarios pueden ser tomados en consideración para hallar la explicación del desacoplamiento de la viscosidad con el coeficiente de la difusión traslacional, en líquidos sobreenfriados formadores de vidrios.

El aumento del coeficiente de difusión de trazadores sobre otras clases de procesos de relajación, como las descritas por las variables tales como la viscosidad, puede ser explicado suponiendo que a través del sobreenfriamiento, a bajas temperaturas en la vecindad de T_g , la dinámica del líquido se vuelve heterogénea. Podemos imaginar, regiones móviles “regiones fluidas” que son responsables de los desplazamientos traslacionales, y regiones menos móviles “regiones congeladas” que determinan la relajación estructural. La dinámica heterogénea provoca que procesos fluctuantes ocurran a diferentes escalas de longitud y tiempo. En los líquidos sobreenfriados, por debajo de T_c , además de los modos hidrodinámicos

convencionales existe una contribución importante debida al modelo de saltos [54][55][57]. Con estas ideas en mente se pueden encontrar varios modelos en la literatura, que reproducen el aumento del proceso difusivo para trazadores pequeños en esta región como son los casos del modelo de obstrucción [55], donde la difusión de un trazador puede modelarse en términos de un proceso difusivo a través de obstrucciones y aquel de simulaciones del coeficiente de difusión en latices cúbicas tridimensionales [56][57].

En este trabajo hemos encontrado una relación empírica (ecuación (4.5)) para la viscosidad a temperaturas por debajo de T_c . Utilizando nuestra relación empírica, al estudiar la difusión de trazadores en varios líquidos sobreenfriados, observamos que a medida que nos acercamos a la temperatura de transición vítrea, la relación SE se rompe, es decir, el coeficiente de difusión se intensifica a través de los exponentes ξ que son menores a uno. El rompimiento, depende del tamaño del trazador con respecto a la molécula del líquido huésped y de su temperatura de transición vítrea.

Estos dos resultados son sustentados por cuatro criterios físicos.

- La temperatura T_A que está dada en términos de dos temperaturas con significado físico, la temperatura isoentrópica T_0 y la temperatura T_c .
- La temperatura reportada T_c y la T_c' encontrada en este trabajo coinciden.
- Dos relaciones VFT una por arriba de T_c , y por debajo no son válidas para describir el comportamiento de los líquidos sobreenfriados, como señalan algunos autores.

- Mostramos que un corrimiento ΔT en la dependencia con la temperatura en el coeficiente de difusión, evaluado usando la ecuación de SE tiene el mismo efecto que evaluarlo a través del rompimiento usando el rompimiento de la misma.

Otro resultado de suma relevancia es haber encontrado una ley de estados correspondientes para todos los líquidos estudiados, tanto frágiles como poliméricos, a temperaturas mayores a T_c y a partir de ella encontrar una curva maestra del comportamiento de la viscosidad con la temperatura. En esta curva se relaciona el factor de corrimiento logarítmico (LSF) con la variable adimensional $\left(\frac{T_b}{T}\right)^2$, donde T_b es cercana a T_c . Adicionalmente, para fluidos comúnmente utilizados como la miel, se encuentra a su vez una curva maestra bajo las mismas condiciones.

Por último proponemos ver de nueva cuenta la teoría propuesta en su trabajo seminal de 1965 por Adam y Gibbs. Ellos introducen una relación muy importante entre el logaritmo de las viscosidades o tiempos de relajación (LSF) y la entropía configuracional del líquido sobreenfriado a través de su ecuación que incluye una barrera de energía necesaria para que las regiones cooperativas se reacomoden. En su trabajo original proponen que dicha barrera depende débilmente de la temperatura y la consideran constante. A partir de aquí queda ligada la información de la relajación del sistema con su calorimetría. Aquí nosotros hemos realizado un estudio calorimétrico de los sistemas sobreenfriados y hemos conseguido relacionar la calorimetría con la viscosidad encontrando que, para temperaturas mayores que

T_c , la barrera es casi constante. En cambio, para temperaturas menores que T_c , esta energía depende fuertemente de la temperatura. Hasta donde tenemos conocimiento este resultado no ha sido reportado.

PERSPECTIVAS

Quedan pendientes aún muchas tareas para lograr el entendimiento cabal de los líquidos sobreenfriados en la región de la transición vítrea en particular para los formadores de vidrios frágiles.

Uno de los trabajos propuestos es estudiar la existencia de una curva maestra para las viscosidades por debajo de T_c . Esto nos llevaría a tener un entendimiento general de este tipo de vidrios.

Sería importante generar un modelo a partir del cual se pudiera confirmar teóricamente tanto el rompimiento de SE como la dependencia del exponente ξ con los radios trazador-huésped.

En cuanto a la relación relajación-calorimetría queda por estudiar de manera sistemática la dependencia de la barrera de potencial con la temperatura.

...y las preguntas de Angell

A partir de los resultados de este trabajo intentaremos entonces dar una respuesta a las tres preguntas de Angell presentadas en la introducción.

La respuesta a las tres preguntas está fuertemente ligada a nuestra propuesta para LSF por debajo de T_c .

Why do structural glasses exhibit such a range of fragilities? (¿Por qué los vidrios estructurales exhiben un abanico de fragilidades?)

Coincidimos con Angell, que es difícil pensar que la barrera de energía que aparece en la teoría de AG no depende de la temperatura. En el capítulo VI

hemos presentado nuestro tratamiento con base a la ecuación (4.5) y resultados.

Why do fragile glassformers often (but not always) show the α - β bifurcation at $T_{\alpha-\beta}$ and why does $T_{\alpha-\beta}$ correspond to T_c of the mode coupling theory? (¿Por qué generalmente (pero no siempre) se muestra la bifurcación α - β en $T_{\alpha-\beta}$ y por qué la temperatura $T_{\alpha-\beta}$ corresponde a la temperatura T_c de la teoría mode coupling.)

En este caso mostramos que sí existe esta temperatura de entrecruzamiento T_c , donde el líquido sobreenfriado cambia su comportamiento con la temperatura a través de la viscosidad o tiempo de relajación pues las ecuaciones VFT y WLF ya no son válidas por debajo de T_c . Hemos propuesto una nueva forma (4.5) para el comportamiento en esta región la cual cumple tres criterios de validez y que permite la respuesta a la primera y a la tercera preguntas de Angell que estamos presentando.

Why does the Stokes- Einstein relation between viscosity and diffusivity in single component systems break down near and below the crossover temperature T_X (T_c, T_B)? (¿Por qué la relación Stokes- Einstein entre la viscosidad y el coeficiente de difusión en sistemas de una componente presenta un rompimiento cerca y por debajo de la temperatura de entrecruzamiento T_X (T_c, T_B)?)

Proponemos una respuesta a esta pregunta en el capítulo V, el rompimiento de Stokes- Einstein. Encontramos que el coeficiente de difusión se intensifica

por debajo de T_c y existe una relación entre el exponente ξ con los radios del trazador y de la molécula huésped.

APÉNDICE

Metodología de Ajuste

Un modelo no lineal se puede expresar de la siguiente forma

$$Y = f(X, \theta) + \varepsilon$$

donde $X = (x_1, x_2, \dots)$ son las variables independientes y $\theta = (\theta_1, \theta_2, \dots)$ son los parámetros.

El objetivo del ajuste no lineal es encontrar los parámetros que mejor describen los datos.

La forma estándar de encontrar este ajuste, es escoger los parámetros que minimicen las desviaciones de la curva teórica con los datos experimentales. Este método también se llama minimización chi-cuadrada, y se define como sigue

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \left[\frac{Y_i - f(x_i - \hat{\theta})}{\sigma_i} \right]^2$$

Donde x_i es el vector de la i -ésima observación.

Para estimar el valor $\hat{\theta}$, con el método de mínimos cuadrados se necesitan resolver las ecuaciones de las derivadas parciales de χ^2 con respecto a $\hat{\theta}_i$ igualadas a cero.

Ya que no hay soluciones explícitas a estas ecuaciones, se sigue un proceso de iteración para estimar los valores de los parámetros. Este proceso inicia con algún valor inicial de $\hat{\theta}$. Con cada iteración se calcula un valor de χ^2 y entonces el valor del parámetro se ajusta hasta que se reduzca la χ^2 . Cuando los valores de la χ^2

calculados en dos iteraciones consecutivas son muy parecidos se puede decir que el proceso ha convergido.

Finalmente se despliegan mensajes del proceso indicando la χ^2 reducida, la cual es la desviación media de cada dato.

Cuando los errores de los datos experimentales no se conocen en la ecuación de χ^2 la $\sigma_i = 1$.

Las definiciones de R^2 es igual que en su contraparte lineal.

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}$$

Sus valores varían entre 0 y 1 y si es cercano a 1 se tiene un buen grado de confianza en el ajuste.

REFERENCIAS

- [1] S. R. Elliot. Physics of amorphous materials, Second Edition, Longman Scientific & Technical New York (1990).
- [2] C. A. Angell; J. Phys. and Chem. Sol. 49 (8); (1988) 863.
- [3] H. Vogel, Z. Phys. 22 645; 1921.
- [4] G.S. Fulcher, J. Am. Ceram. Soc. 8 339; 1925.
- [5] G. Tamann, G. Hesse, Z. Anorg. Allg. Chem. 156 245; 1926.
- [6] Turnbull, D; Cohen, M. H.; J. Chem. Phys.; 34(1);120-125; 1961.
- [7] Goldstein, M.; J. Chem. Phys.; 39(12); 3369-3374; 1963.
- [8] Cohen, M. H.; Grest, G.S.; Phys. Rev. B.; 20(3); 1077-1098; 1979.
- [9] Bässler, H.; Phys. Rev. Let.; 58(8); 767-770; 1987.
- [10] M.L.Williams, R.F. Landel, J.D. Ferrry, J. Am. Chem. Soc. 77, 3701, 1955.
- [11] M. Goldstein, J. Chem. Phys., 51(9); (1969), 3728.
- [12] G. P. Johary, M.Goldstein; J. Chem. Phys.; 53 (6); (1970); 2372.
- [13] G. P. Johary; J. Chem. Phys.; 58 (4), (1973), 1766.
- [14] F. Stickel, E.W. Fischer, R. Richert, J. Chem. Phys. 102; 6251; 1995.
- [15] F. Stickel, E.W. Fischer, R. Richert, J. Chem. Phys. 104; 2043; 1996.
- [16] Adam, G; Gibbs,J.H.; J. Chem. Phys.; 43(1); 139-146; 1965.

- [17] Gibbs, J. H.; Di Marzio, E. A.; J. Chem. Phys.; 28 (3), 373-383; 1958.
- [18] Di Marzio, E. A., Dowell, F.; J. Appl. Phys. 50 (10); 6061-6066; 1979.
- [19] Fujara, F., Geil, B., Sillescu, H., Fleischer, G.; Z. Phys. B-Condensed Matter, 88, 195-204, 1992.
- [20] Götze, W., Sjögren, L.; J. Phys. C 21, 3407, 1988.
- [21] Sjögren, L.; Z. Phys. B-Condensed Matter; 79; 5; 1990.
- [22] Petry, W., Bartsch, E., Fujara, F., Kiebel, M., Sillescu, H., Farago, B., Z. Phys. B-Condensed Matter; 83, 175, 1991.
- [23] Flynn, C. P.; Point defects and diffusion, Oxford, Clarendon, 1972.
- [24] Frauenfelder, H.; Helv. Phys. Acta; 57, 165, 1984.
- [25] Stillinger, F. H.; J. Chem. Phys. 89, 6461, 1988.
- [26] M. Beiner, J. Korus, E. Donth, Macromolecules 30 (1997) 8420.
- [27] M. Beiner, S. Kahle, E. Hempel, K. Schöter, E. Donth, Macromolecules 31 (1998) 8973.
- [28] C. León, K. Ngai, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 4045.
- [29] C.A. Angell, P.H. Poole, J. Shao, Il Nuovo Cimento 16D (1994) 993.
- [30] C. Hansen, F. Stickel, T. Berger, R. Richert, E.W. Fischer, J. Chem. Phys. 107 (1997) 1086.

- [31] C. Hansen, F. Stickel, R. Richert, E.W. Fischer, *J. Chem. Phys.* 108 (1998) 6408.
- [32] R. Richert, C.A. Angell, *J. Chem. Phys.* 108 (1998) 9016.
- [33] D. Kivelson, G. Tarjus, X. Zhao, S.A. Kivelson, *Phys. Rev. E* 53 (1996) 751.
- [34] E. Rössler, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 3725.
- [35] K. Schröter, E. Donth, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 9101.
- [36] S. Kahle, K. Schröter, E. Hempel, E. Donth, *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 6462.
- [37] P. Goldstein, L.S. García-Colín, L.F. del Castillo, *Physica A* 275 (2000) 325.
- [38] D.J. Plazek, C.A. Bero, I.C. Chay, *J. Non-Cryst. Solids* 172–174 (1994) 181.
- [39] D.J. Plazek, J.H. Magill, *J. Chem. Phys.* 45 (1966) 3038.
- [40] P. Goldstein, L. F. del Castillo, L.S. García- Colín, *Macromolecules* 26 (1993) 655.
- [41] G. Heuberger, H. Sillescu, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 15255.
- [42] C.H.Wang, S.S. Gong, *J. Chem. Phys.* 117 (2002) 4896.
- [43] M.T. Cicerone, F.R. Blackburn, M.D. Ediger, *Macromolecules* 28 (1995) 8224.
- [44] M.T. Cicerone, F.R. Blackburn, M.D. Ediger, *J. Chem. Phys.* 102 (1995) 471.
- [45] M.T. Cicerone, M.D. Ediger, *J. Chem. Phys.* 104 (1996) 7210.

- [46] D.B. Hall, D.D. Deppe, K.H. Hamilton, A. Dhinojwala, J.M. Torkelson, *J. Non-Cryst. Solids* 235-237 (1998) 48.
- [47] I. Chang, F. Fujara, B. Geil, G. Heuberger, T. Mangel, H. Sillescu, *J. Non-Cryst. Solids* 172–174 (1994) 248.
- [48] D. Ehlich, H. Sillescu, *Macromolecules* 23 (1990) 1600.
- [49] M.T. Cicerone, M.D. Ediger, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 10489.
- [50] I. Chang, H. Sillescu, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 8794.
- [51] A. Veniamov, H. Sillescu, *Macromolecules* 32 (1999) 1828.
- [52] F.R. Blackburn, C.Y. Wang, M.D. Ediger, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 18249.
- [53] A. Andraca, P. Goldstein, L.F. del Castillo, *Phys. A*, 387 (2008) 4531.
- [54] S. Battacharyya, B. Bagchi, *J. Chem. Phys.* 107 (1997) 5852.
- [55] J.F. Douglas, D. Leporini, *J. Non-Cryst. Solids* 235–237 (1998) 137.
- [56] M.T. Cicerone, P.A. Wagner, M.D. Ediger, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 8727.
- [57] C.Y. Wang, M.D. Ediger, *J. Chem. Phys. B* 104 (2000) 1724.
- [58] X. Xia, P.G. Wolynes, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 6570.
- [59] F.H. Stillinger, P.G. Debenedetti, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 6604.
- [60] K.L. Ngai, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 10684.
- [61] K.L. Ngai, J.H. Magill, D.J. Plazek, *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 1887.

- [62] ATHAS. The Advanced Thermal Analysis Sistem. (en línea)
- [63] M. Hanaya, T. Hikima, M. Hatase, M.Oguni; J. Chem. Thermodynamics; 34, (2002), 1173.
- [64] S. Takahara, O. Yamamuro, H. Suga; J. of Non-Crys. Solids; 171, (1994) 259.
- [65] S. S. Chang, A. B. Bestul; J. Chem. Phys.; 56(1), (1972) 503.
- [66] P. A. Sopade, P. Halley, B. Bhandari, B. D'Arcy, C. Doebler, N. Caffin, Journal of Food Engineering 56 (2002).
- [67] Al-Malah, Abu-Jdayil, Zaitoun Al Majeed Ghzawi, Journal of Food Process Engineering 24 (2001) 341.
- [68] A. Lazaridou, C. G. Biliaderis, N. Bacandritsos, A. G. Sabatini, Journal of Food Engineering 64 (2004).
- [69] L. Juszczak, T. Fortuna, Journal of Food Engineering 75 (2006) 43.
- [70] Y, S, Elmatad, D. Chandler, J. P. Garrahan, J. Phys. Chem. B 113 (2009) 5563.
- [71] A. Andraca, P. Goldstein, L. F. del Castillo; Phys. A; 392(24), (2013) 6206.
- [72] D. J. Plazek, X. D. Zheng, K. L. Ngai; Macromolecules; 25(19); (1992) 4920.
- [73] K. L. Ngai, D. J. Plazek, C. M. Roland; Macromolecules; 41 (11); (2008) 3925.
- [74] C. A. Angell, J. Phys.: Condens. Matter **12** (2000) 6463.
- [75]A. K. Doolittle, J. Appl. Phys. 22, (1951) 1471.