



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIA E
INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

ASPECTOS TERMODINÁMICOS Y CINÉTICOS EN LA TRANSICIÓN VÍTREA DE LÍQUIDOS FRÁGILES.

TESIS QUE PARA OPTAR EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS
PRESENTA:

MARIA MICHEL DUQUE VEGA

TUTOR:

DRA. PATRICIA GOLDSTEIN MENACHE
FACULTAD DE CIENCIAS

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:
DR. LUIS FELIPE DEL CASTILLO DÁVILA
IIM, UNAM
DR. JORGE BALMAEDA ERA
IIM, UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA. CDMX, JUNIO 2018



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.



COORDINACION DEL POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES
UNIDAD DE POSGRADO, EDIFICIO "C", UNAM
CIRCUITO DE POSGRADOS, CIUDAD UNIVERSITARIA
04510 MEXICO, D.F.
TEL: 56224730 Y 56237017
pceim_asist@iim.unam.mx

Ci. PCeIM/220/18

M. en C. MARÍA MICHEL DUQUE VEGA.
PRESENTE

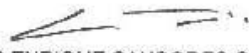
De acuerdo a su solicitud, para presentar su examen de grado de Doctora correspondiente al Programa de Doctorado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, en el que defenderá su tesis titulada "**Aspectos termodinámicos y cinéticos en la transición vítrea de vidrios frágiles**", le informo que el Comité Académico en su sesión del 21 de febrero de 2018, acordó nombrar al siguiente jurado:

CARGO	NOMBRE	ADSCRIPCION
Presidente	Dr. Rosalío Rodríguez Zepeda	Instituto de Física.
Primer Vocal	Dra. Patricia Goldstein Menache	Facultad de Ciencias.
Segundo Vocal	Dra. Jacqueline Quintana Hinojosa	Instituto de Química.
Tercer Vocal	Dra. Monserrat Bizarro Sordo	Instituto de Investigaciones en Materiales.
Secretario	Dr. Carlos Ignacio Mendoza Ruiz	Instituto de Investigaciones en Materiales.

Se le informa al jurado que cuenta con un plazo de 20 días hábiles para evaluar la tesis y emitir su dictamen. Y por acuerdo del Comité Académico del 27 de agosto de 2014, la validez de este Jurado será por seis meses

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un saludo cordal.

Atentamente
Cd. Universitaria, Cd.Mx., a 5 de marzo de 2018.
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"


DR. LUIS ENRIQUE SANORES CUEVAS.
COORDINADOR

c.c.p.-Integrantes del Jurado

Agradecimientos

Agradezco profundamente a la Dra. Patrica Goldstein Menache más de 10 años de trabajo y formación. Porque sin sus consejos, sin su escuela y sobretodo sin su amistad este trabajo no existiría. Gracias por tener siempre algo lindo para mí.

A los miembros de mi comité tutor, al Dr. Luis Felipe Del Castillo y al Dr. Jorge Balmaseda Era por mostrar a lo largo de este tiempo tanto interés y tanta dedicación en que yo entendiera tanto la forma como el fondo de saber investigar.

A todos los sinodales que tan pacientemente revisaron este trabajo. Gracias por siempre tener tan buena disposición para trabajar conmigo. Por ampliar mis horizontes con sus discusiones para hacerme pensar más allá. Y por estar presentes en cerrar un ciclo junto conmigo.

A CONACYT por becarme durante este periodo. A los proyectos: PAPIIT UNAM IG-100315 y PAPIIT UNAM IN-114818.

Dedicatorias

Para los años de la casa, donde tenía yo tantas preguntas sobre la vida que no cabían debajo de la almohada antes de irme a dormir por las noches. Para mis abuelos Pepe y Oli† porque de alguna forma trataron de darme esas respuestas que tanto buscaba. Y sin saberlo fueron formando lo que actualmente soy. Porque parecería en ocasiones que han quedado ya tan atrás, y sin embargo al voltear sería imposible enunciar en todo lo que aún están presentes en mi diario acontecer. Porque aún caminan junto a mí y me siguen impulsando con tantos buenos recuerdos que si los olvidara dejaría de ser yo.

Para LuisGe por aparecer tan de repente, para llevarme a ampliar los límites de mi propio yo como nadie más ha sabido hacerlo. Por darme más de un pensamiento, una sonrisa o un beso cuando más lo he necesitado. Por simplemente dejarme compartir a tu lado este viaje llamado vida que últimamente se me torna infinitamente hermoso.

Índice

Contenido

Glosario de Términos	1
Resumen	4
Introducción	5
Justificación	8
Hipótesis.....	10
Objetivos	11
Objetivo General	11
Objetivos Particulares	11
Capítulo I: Antecedentes	13
I.1. Introducción.....	13
I.2. Fenomenología de la transición vítrea.....	14
I.3. Aspectos Cinéticos: Dependencia de la viscosidad con la temperatura.....	15
I.3.1. Teoría del Volumen Libre	16
I.3.2. Ecuaciones de Vogel-Fulcher-Tamann y de Williams-Landel-Ferry	17
I.3.3. La región de Entrecruzamiento	19
I.4. Aspectos Termodinámicos	22
I.4.1. La Paradoja de Kauzmann	22
Capítulo II: La Ecuación de Adam y Gibbs	24
II.1. Introducción.....	24
II.2. La teoría de Gibbs-DiMarzio	25
II.3. La Teoría de Adam y Gibbs	27
II.4. El Potencial Químico	28
Capítulo III: Fragilidad Dinámica y Fragilidad Termodinámica.....	30
III.1. Introducción	30
III.2. Fragilidad Dinámica	31

III.3. Fragilidad Termodinámica.....	34
Capítulo IV: La ecuación de Adam y Gibbs Revisitada.....	40
IV.1. Introducción.....	40
IV.2 Teorías Contemporáneas.....	41
IV.2.1. Teoría Aleatoria de Transición de Primer Orden RFOT	41
IV.2.2. Teoría del Empuje Molecular (Shoving Model).....	42
IV.3. Cálculo de la barrera de energía libre de Adam-Gibbs.....	43
IV.3.1. La entropía configuracional.....	43
IV.4. La Viscosidad.....	48
IV.5. La barrera de energía potencial.....	50
Capítulo V: Relación entre la Fragilidad Dinámica y la Fragilidad Termodinámica	54
V.1. Introducción.....	54
V.2. Resultados previos.....	54
V.2.1. Relaciones Experimentales.....	55
V.3. Cálculo de la relación entre la fragilidad dinámica y la fragilidad termodinámica utilizando los resultados propuestos en este trabajo.....	58
Capítulo VI: Conclusiones.....	70
Apéndice 1: Desarrollo a la ecuación de Adam y Gibbs.....	72
Bibliografía.....	78

Glosario de Términos

AG	Teoría o Ecuación de Adam y Gibbs
B_2O_3	Trióxido de Boro
$C = 2.303s_c^* \frac{\Delta\mu}{k_B}$	Parámetro de Adam-Gibbs
$C_3H_6O_3$	Ácido láctico
$C_p^{líquido}$	Capacidad calorífica a presión constante para el líquido
$C_p^{cristal}$	Capacidad calorífica a presión constante para el cristal
$\Delta C_p = C_p^{líquido} - C_p^{cristal}$	Cambio en la capacidad calorífica a presión constante
CRR	Número de regiones cooperativas
DSE	Modelo de Debye-Stokes-Einstein
F_c	Energía libre configuracional
$F_{1/2}$	Índice de fragilidad dinámica
f_T	Fragilidad termodinámica
$G_{1/2}$	Índice para la fragilidad termodinámica
$H_{1/2} = \frac{T_g}{T_{1/2}}$	Índice para la fragilidad termodinámica

k_B	Constante de Boltzmann
$\log \alpha_T = \log \left(\frac{\eta(T_g)}{\eta(T)} \right) = LSF$	Factor de corrimiento logarítmico
m	Fragilidad dinámica
m_s	Fragilidad dinámica propuesta por Speedy
$\Delta\mu$	Barrera de energía potencial
N_A	Número de Avogadro
N	Número de partículas
n_0	Número de vacancias
n_x	Número de cadenas lineales poliméricas
<i>OTP</i>	O-terphenyl
<i>PIB</i>	Poly (isobutileno)
<i>PP</i>	Polipropileno
<i>PS</i>	Poliestireno
<i>PVA_c</i>	Poly (vinylacrilato)
$P(E, V, z)$	Función de probabilidad
<i>RFOT</i>	Teoría Aleatoria de Transición de Primer Orden
S_c^*	Entropía configuracional crítica
S_{ex}	Entropía en exceso
$\Delta S_c = \Delta S^{líquido} - \Delta S^{cristal}$	Cambio en la entropía configuracional
ΔS_m	Cambio en la Entropía de fusión

T_c	Temperatura crítica
T_g	Temperatura de transición vítrea
T_k	Temperatura de Kauzmann
T_m	Temperatura de fusión
$T_{1/2}$	Temperatura para la cual el tiempo de relajación se encuentra a mitad del camino en escala logarítmica
T^*	Temperatura de referencia
τ	Tiempo de relajación estructural
<i>VFT</i>	Ecuación de Vogel-Fulcher-Tamann
<i>WLF</i>	Ecuación de Williams-Landel-Ferry
$W(T)$	Probabilidad de transición de una región cooperativa
x	Número de monómeros
$z^* = \frac{N_A s_c^*}{k_B}$	Tamaño crítico de la región cooperativa

Resumen

La ecuación de Adam y Gibbs ha sido utilizada por más de cinco décadas y todavía queda una pregunta sin respuesta sobre la dependencia del potencial químico con respecto a la temperatura contenido en dicha ecuación. En su trabajo original dichos autores no establecen claramente esta dependencia. La principal aportación de esta tesis muestra el valor de esta energía obteniéndose como consecuencia su forma analítica para diferentes intervalos de temperatura tomando como referencia a T_c la temperatura crítica. De esta manera para $T > T_c$ la dependencia resulta una función constante, mientras que para $T < T_c$ la función es lineal decreciente. A fin de lograrlo se recopilaron de la literatura existente datos calorimétricos como el calor específico para la parte líquida y del cristal de seis líquidos formadores de vidrio frágiles, así como para la viscosidad de corte en la literatura. Los datos anteriores permitieron obtener las dependencias tanto de la diferencia de la capacidad calorífica a presión constante así como la entropía configuracional. En particular, para la capacidad calorífica se encontró una función lineal cuyos coeficientes cambian de acuerdo al líquido frágil formador de vidrio.

Por otra parte, debido a la heterogeneidad que se presenta en diferentes zonas del líquido a medida que este es sobre-enfriado, se observa que la dependencia de los coeficientes de transporte con respecto a la temperatura cambia según el intervalo que se esté considerando. Este trabajo ofrece respuestas para la dependencia de la viscosidad con respecto a la temperatura. Las cuales permiten obtener una justificación física para el rompimiento de la relación de Stokes-Einstein entre el coeficiente de difusión de un trazador en el seno del líquido y su viscosidad. De esta manera para el intervalo de temperaturas $T > T_c$ la dependencia del factor de cambio logarítmico con respecto a la temperatura resulta una función lineal. Mientras que para $T < T_c$ la función es cuadrática.

Por último, la clasificación hecha por Angell para los líquidos formadores de vidrio permite distinguir dos tipos de fragilidades: *dinámica* y *termodinámica*. Y a pesar de que estas últimas se pueden calcular experimentalmente, el deseo de encontrar una relación entre ambas fragilidades ha persistido a lo largo de los años. Esta investigación contribuye novedosamente en mostrar una relación entre ellas a través del modelo mecánico-estadístico de *AG*. Encontrándose una función del tipo lineal sin importar el intervalo de temperatura que se esté considerando. Donde obviamente los coeficientes cambiarán dependiendo de la sustancia en cuestión.

El tener la dependencia de la energía libre con respecto a la temperatura, así como la relación entre ambas fragilidades arrojan luz sobre dos problemas que se tenían planteados, pero sin una respuesta sólida en la fenomenología de la transición vítrea.

Introducción

La presencia de los sistemas vítreos en nuestro diario acontecer es muy común, pero pocas veces nos detenemos a pensar en todos los procesos en los que están involucrados. Lo cierto es que, por el importante papel que desempeñan, desde hace muchos años existe interés hacia la familia de materiales conocida como vidrios, los cuales juegan un papel crítico en las tecnologías actuales, así como en las que se encuentran en vías de desarrollo. Por ejemplo, los vidrios metálicos constituidos por aleaciones de dos o más componentes permiten la transmisión de energía; los semiconductores inorgánicos amorfos han revolucionado la tecnología óptica por su utilidad en las memorias electrónicas no volátiles. Ahora bien, la tecnología de la comunicación moderna sería casi imposible sin la ayuda de los silicatos amorfos para las fibras ópticas. Otro aspecto es que los vidrios orgánicos son la base para los diodos emisores de luz y otros desarrollos en la electrónica orgánica. Por su parte, los vidrios poliméricos actualmente vienen desplazando a los metales en el fuselaje de los nuevos aviones comerciales. Como se aprecia, los múltiples usos de los líquidos sobre-enfriados formadores de vidrio presentan una serie de beneficios y posibles aplicaciones que explican el renovado interés por su estudio en los últimos años.

Un líquido se considera sobre-enfriado siempre que subsista como tal en un intervalo de temperaturas menor a la temperatura de congelación. Algunos líquidos pueden sobre-enfriarse a temperaturas muy bajas y aunque aparentan solidificarse, su viscosidad empieza a aumentar notablemente a medida que la temperatura disminuye. Si la viscosidad aumenta, entonces la consistencia del material cambiará hasta endurecerse haciéndolo parecer un sólido, pero conservando en realidad la misma estructura atómica que la de un líquido. En este caso, se dice que el líquido ha pasado a formar un estado vítreo.

Con base en lo anterior, es importante destacar que la transición vítrea no es una transición de primer orden. En realidad, es un fenómeno cinético que depende tanto de las escalas de tiempo experimentales como de las escalas de tiempo que se requieren para un reajuste molecular. Por tanto, los vidrios son:

«Líquidos que se encuentran “congelados” en la escala de tiempo experimental»[2]

Dos aspectos físicos dominan la mayor parte del comportamiento de los líquidos sobre-enfriados [2]. El primero es la magnificación en el incremento del valor de la viscosidad de corte (más de un factor de 10^{14} *poise*) en la vecindad de la llamada de transición vítrea T_g .

La segunda característica importante de los líquidos formadores de vidrio sobre-enfriados es la forma de sus propiedades calorimétricas, tales como los calores específicos. A partir de estos datos se puede calcular su entropía configuracional. A medida que se disminuye la temperatura de un líquido formador de vidrio acercándose a T_g , los tiempos de relajación estructural comienzan a ser tan grandes que el número posible de configuraciones para las moléculas del material empieza a disminuir.

Esta escasez de configuraciones se manifiesta en el valor casi nulo de la entropía del líquido sobre-enfriado. Kauzmann observó que la capacidad calorífica a presión constante para un líquido sobre-enfriado resultaba mayor que la capacidad calorífica a presión constante para un cristal. De ahí que la entropía del líquido sobre-enfriado decrezca tan rápidamente hasta ser igual que la entropía del cristal. Si la tendencia continúa la entropía del cristal tomará valores negativos lo cual resulta ser físicamente inaceptable al considerar la fase cristalina como la fase termodinámica más estable. Kauzmann resolvió su catástrofe introduciendo la llamada temperatura de Kauzmann, T_K a la cual la entropía configuracional se anula.

En 1958, Gibbs y DiMarzio [27] proponen una teoría físico-estadística para calcular la entropía configuracional, la cual propone la existencia de una transición de segundo orden a cierta temperatura T_2 con propiedades similares a T_K . Esto ocurre ya que a medida que el líquido formador de vidrio es enfriado, el tiempo de relajación estructural eventualmente excede la escala de tiempo definida por la velocidad de enfriamiento.

El objetivo principal de la teoría de Adam-Gibbs [28] radica en poder relacionar, mediante un argumento físico-estadístico, basado en la teoría de Gibbs-DiMarzio, las propiedades de relajación de los líquidos formadores de vidrio con sus propiedades termodinámicas como lo son la entropía configuracional, los calores específicos y la temperatura de transición vítrea.

Por otra parte, C. A. Angell clasifica a los líquidos sobre-enfriados con respecto a lo que define como fragilidad dinámica. Un líquido, cuyo logaritmo de la viscosidad en términos del inverso de la temperatura muestre un comportamiento tipo Arrhenius se denomina líquido fuerte. Por el contrario, para líquidos cuyo comportamiento del logaritmo de la viscosidad con respecto al inverso de la temperatura no muestre un comportamiento tipo Arrhenius serán denominados líquidos frágiles. Esta clasificación ofrece la enorme ventaja de poder estudiar en el laboratorio las características de formación de un vidrio, además de estudiar la temperatura de transición vítrea, que será o no accesible dependiendo del tipo de líquido con el que se esté trabajando.

Por tanto, el análisis detallado del gráfico $\log \eta(T)$ vs. $\frac{T_g}{T}$ permite no solo establecer la clasificación de los líquidos formadores de vidrio en frágiles o fuertes como se mencionó anteriormente, sino que, además resulta clave para definir y comprender los conceptos de fragilidad dinámica m y fragilidad termodinámica f_T propuestos por el mismo autor.

En esta tesis, se propone encontrar la dependencia de la barrera de energía potencial que necesita superar un conjunto de moléculas para realizar un cambio configuracional con respecto a la temperatura para líquidos frágiles formadores de vidrio. Esta energía, $2.303s_c^* \frac{\Delta\mu}{k_B}$, presente en la ecuación de AG , depende de $\Delta\mu$, el potencial químico. A fin de lograrlo, fue necesario buscar en la literatura datos calorimétricas, tanto del líquido como del cristal, así como para la viscosidad con la finalidad de estudiar sus dependencias con respecto a la temperatura, para distintos líquidos formadores de vidrio frágiles.

Con base en lo anterior ha sido posible encontrar la dependencia de la barrera de energía potencial con respecto a la temperatura, problema que hasta el día de hoy que no ha sido resuelto para ningún tipo de líquido sobre-enfriado. Adicionalmente, se ha podido contribuir al análisis de las fragilidades dinámicas y termodinámicas de los líquidos formadores de vidrio frágiles proponiendo una relación entre ellas

A la luz de las ideas anteriores el lector podrá encontrar en el Capítulo I de este trabajo las generalidades del fenómeno de la Transición Vítreo. A lo largo del Capítulo II se expone la teoría de Gibbs-DiMarzio que es considerada pilar fundamental para la teoría físico-estadística de Adam y Gibbs. En el Capítulo III se presentan las definiciones más comúnmente utilizadas en la literatura sobre la fragilidad dinámica y la fragilidad termodinámica. En los Capítulos IV y V se muestran los resultados originales que se originan en este trabajo. En el Capítulo IV, por una parte, se proponen las formas analíticas para la viscosidad y la información calorimétrica de líquidos frágiles formadores de vidrio estudiados. Estos resultados nos llevan a obtener la dependencia con respecto a la temperatura del parámetro de AG para los dos intervalos de temperatura $T > T_c$ y $T < T_c$. Finalmente, en el Capítulo V se utiliza esta dependencia para establecer la relación entre las fragilidades dinámica y termodinámica en los dos intervalos de temperatura previamente mencionados.

Justificación

Uno de los aspectos aún no resueltos dentro de la física de la transición vítrea consiste en encontrar un modelo físico estadístico nuevo para describir la fenomenología de los líquidos sobre-enfriados en la vecindad de la transición vítrea. En 1965, G. Adams y J.H. Gibbs propusieron un modelo que sigue vigente hasta nuestros días [28]. A lo largo de estos más de cincuenta años se han realizado múltiples intentos de mejorarlo y cada uno de ellos ha consistido en “*enmendar*” dicha ecuación. Se presentan entonces tres retos: i) Encontrar una forma analítica para la entropía configuracional. Para llevar esto a cabo es necesario conocer la forma matemática para los calores específicos, ii) Conocer la dependencia analítica de la viscosidad del líquido con la temperatura para diferentes intervalos de esta, iii) Mostrar que la barrera de energía, necesaria para realizar un cambio configuracional dentro de este modelo, representada físicamente por el potencial químico, depende de la temperatura. En el trabajo original, se menciona que esta barrera no depende de la temperatura.

A lo largo de los años se han propuesto diferentes modelos para calcular el cambio de los calores específicos del líquido sobre-enfriado y del cristal. A partir de los datos recopilados en la literatura se encuentra que este cambio puede ser descrito con el uso de una forma polinomial. Mismo que no solo permite reproducir el comportamiento experimental observado, sino que además permite encontrar el valor de la entropía configuracional para cada valor de la temperatura.

A principios del siglo XX se comienzan a reportar valores de la viscosidad de varios líquidos sobre-enfriados. Las ecuaciones empíricas más utilizadas son aquellas debidas a Vogel, Fulcher y Tammann por una parte, y la correspondiente a Williams, Landel y Ferry [108]–[111]. En la década de los noventa se comienzan a presentar evidencias experimentales acerca de la existencia de dos intervalos de temperatura alrededor de una temperatura de entrecruzamiento [8]–[14],[20]. Esta temperatura denominada T_c cae dentro del intervalo $T_g < T_c < T_m$. Con un valor aproximado de $T_c \approx 1.2T_g$ para los cuales la dependencia de la viscosidad con la temperatura es diferente. A partir de los datos recopilados en la literatura para la viscosidad de corte de los seis líquidos formadores de vidrio utilizados en este trabajo, se obtuvo la forma matemática del factor de corrimiento logarítmico LSF para los intervalos de temperatura: $T_g \leq T \leq T_c$ y $T \geq T_c$.

De este comportamiento se encuentra que la relación de Stokes-Einstein entre la viscosidad del líquido y el coeficiente de difusión de un trazador que se difunde en el mismo se rompe.

Con base en los resultados previamente mencionados se encuentra la forma analítica para la barrera de energía potencial, distinguiéndose el comportamiento en dos regiones. Por un lado para temperaturas mayores a T_c , se recupera el resultado propuesto por Adam y Gibbs acerca de un potencial químico constante. Sin embargo, para temperaturas por debajo de la temperatura de entrecruzamiento, la barrera de energía ya no depende de la temperatura.

Por su parte en 1988, C. A. Angell describe a los líquidos formadores de vidrios en términos de dos tipos de "*fragilidades*", la fragilidad dinámica y la fragilidad termodinámica [40]–[42],[45]. La fragilidad dinámica describe como la viscosidad o el tiempo de relajamiento de un líquido sobre-enfriado. Por otra parte, se habla de la fragilidad termodinámica, cuya definición se remonta en términos del cociente de los calores específicos del líquido y del cristal. Un problema abierto en la literatura es encontrar una posible relación entre ambas fragilidades. En este trabajo fue posible encontrar una relación entre ambas, a partir de la ecuación de AG utilizando para ello las formas matemáticas previamente mencionadas para los calores específicos, la entropía configuracional y el factor de cambio logarítmico.

Hipótesis

1. Los diferentes líquidos sobre-enfriados estudiados en este trabajo son considerados frágiles, sin distinguir sus diferentes características químicas.
2. El modelo de Gibbs-DiMarzio fue originalmente planteado para polímeros. Sin embargo, los resultados que se obtienen de esta teoría han mostrado ser válidos también para líquidos orgánicos formadores de vidrio.
3. Se ha partido de resultados previamente publicados acerca de la dependencia de la viscosidad con la temperatura, considerándolos así válidos.
4. Se toman como válidas las dudas (publicadas en los trabajos de C.A. Angell) acerca de la no constancia de la barrera de energía libre necesaria para realizar un cambio de configuración para las regiones cooperativas en el modelo mecánico-estadístico de Adam y Gibbs
5. Por debajo de la temperatura de entrecruzamiento existe un desacoplamiento en los coeficientes de transporte de líquidos sobre-enfriados.
6. Es necesario presentar una dependencia funcional entre las fragilidades dinámica y termodinámica, pues la existencia de dicha relación valida la ecuación de Adam y Gibbs entre la viscosidad y la entropía configuracional.

Objetivos

Objetivo General

Encontrar la dependencia la temperatura de la barrera de energía potencial necesaria para realizar un cambio configuracional dentro del modelo de Adam-Gibbs. En este trabajo esta dependencia se representa como $2.303s_c^* \frac{\Delta\mu}{k_B}$, donde $\Delta\mu$ es el potencial químico. Este estudio se realiza en dos intervalos de temperatura, $T > T_c$ y $T < T_c$ donde $T_c = 1.2T_g$, siendo T_g la temperatura de transición vítrea.

Objetivos Particulares

1. Recopilar, de la literatura existente, datos existentes datos calorimétricos en formadores frágiles para proponer las formas matemáticas necesarias para describir a los calores específicos y calcular la entropía configuracional de dichos sistemas.
2. Presentar la dependencia de la viscosidad de líquidos sobre-enfriados en la vecindad de la transición vítrea en los dos intervalos de temperatura previamente mencionados.
3. A partir de la ecuación de Adam-Gibbs, utilizando las viscosidades y entropías configuracionales resultantes, encontrar la forma de $2.303s_c^* \frac{\Delta\mu}{k_B}$ para los intervalos de temperatura estudiados.

4. Contribuir al análisis entre las fragilidades dinámica y termodinámica de los líquidos frágiles formadores de vidrio, estableciendo una relación entre ellas para los intervalos de temperatura $T > T_c$ y $T < T_c$

Capítulo I: Antecedentes

I.1. Introducción

Comúnmente se piensa que un vidrio es el resultado de enfriar un líquido hacia un sólido no cristalino. La afirmación anterior podría llevar a pensar entonces:

¿Qué es la transición vítrea?

Los problemas planteados por los líquidos sobre-enfriados y el fenómeno de la transición vítrea no se corresponden con una búsqueda unificada a una sola pregunta. Contrariamente, se han generado varias interrogantes acerca de este tema no resuelto utilizando líneas de investigación interrelacionadas. [1]

En este capítulo se presenta de manera general el fenómeno que conocemos como la transición vítrea. En la primera sección se expone la fenomenología de la transición vítrea, así como algunas de las definiciones más aceptadas actualmente para denominar el concepto de “*líquido sobre-enfriado*”. Las ecuaciones más significativas tanto de la parte cinética, como de la parte calorimétrica involucradas en este fenómeno (mismas que sirven como sustento físico para los resultados expuestos en el Capítulo IV de este trabajo) se exponen en las secciones *I.3* y *I.4*.

1.2. Fenomenología de la transición vítrea

Un líquido sobre-enfriado es aquél que, aun encontrándose por debajo de su temperatura de fusión T_m , no cristaliza. Al continuar bajando la temperatura de este líquido hasta llegar a la llamada temperatura de transición vítrea T_g , éste se convierte en un vidrio.

Cerca de T_g los movimientos moleculares se hacen cada vez más lentos. Así, para las moléculas de algunos líquidos (de alto peso molecular) tomará de minutos hasta horas el poder lograr un reacomodo [2].

El estudio del fenómeno de la transición vítrea ha llevado a varias definiciones:

Para Tamann [6]:

“Líquido sobre-enfriado que a cierta temperatura T_g alcanza una viscosidad de 10^{13} poise”

Otra definición es la de Angell [4]–[6] la cual es compartida por varios investigadores. De acuerdo con ellos:

<< Vidrio es un líquido que ha perdido su capacidad para fluir (en lugar de tomar la forma del contenedor que sirve como tal para líquidos ordinarios). Hay que hacer notar, sin embargo, que líquido y vidrio son estructuralmente indistinguibles. >>

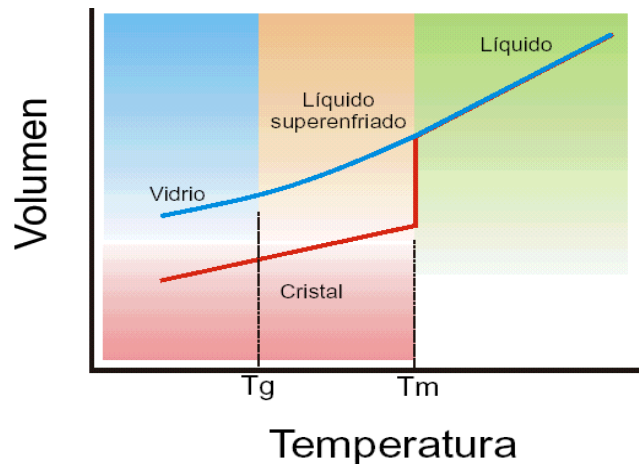


Figura No. 1.1: Diagrama volumen vs temperatura donde se muestra el cambio en el volumen con respecto a la temperatura para un líquido que se enfría, siguiendo la transición de fase de la cristalización y, el líquido sobre-enfriado Extraído de Elliot, S.R. (1993), p. 31

El proceso de cristalización se manifiesta por un cambio brusco en el volumen a la temperatura de fusión T_m , mientras que la transición vítrea se caracteriza por una ruptura que va siendo gradual en la pendiente del mismo gráfico.

De esta manera, la región sobre la cual el cambio de pendiente ocurre se denomina: temperatura de transición vítrea T_g . Un comportamiento similar se puede encontrar al analizar otras variables termodinámicas del sistema como la entropía S o la entalpía H .

1.3. Aspectos Cinéticos: Dependencia de la viscosidad con la temperatura

Al disminuir la temperatura de un líquido sobre-enfriado se observa que su viscosidad aumenta a medida que el movimiento molecular se hace cada vez más lento. Sin embargo, ocurrirá que a cierta temperatura las moléculas se moverán tan lentamente que no tendrán posibilidad siquiera de tener un reacomodo significativo.

Como se observa en la siguiente figura, la viscosidad de un líquido es una medida macroscópica de su resistencia a fluir. El tiempo de escala molecular incrementa dramáticamente conforme la temperatura del líquido sobre-enfriado se aproxima a T_g .

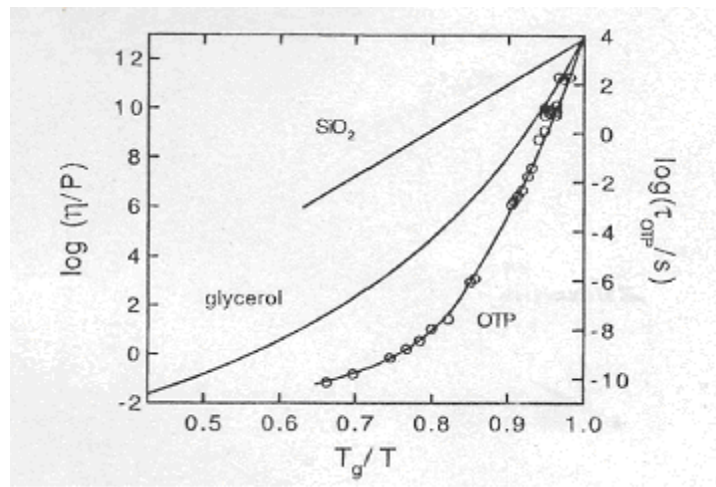


Figura No.1.2: Logaritmo de la viscosidad como función del inverso de la temperatura para el SiO_2 , el glicerol y el o-terphenyl. Extraído de Ediger, M. D. & Angell, C. A. (1996), p. 13201.

Aunque ha habido muchos intentos por comprender la naturaleza de la transición vítrea, aún no se cuenta con una teoría capaz de capturar las características principales de este fenómeno [1]–[4]. Un problema de vital importancia es poder encontrar una ecuación que prediga correctamente si los tiempos de relajación divergen a una temperatura que se encuentre por encima del cero absoluto. A continuación, se presentan algunos de los modelos más utilizados en la literatura.

I.3.1. Teoría del Volumen Libre

Una idea que ha demostrado ser útil en la construcción de teorías de la transición vítrea es la idea de cooperatividad. A altas temperaturas y bajas densidades, el espacio que requiere una molécula para tener un movimiento fuera de su posición inmediata puede ser posible por el movimiento vibracional de sus vecinos. Por el contrario, a bajas temperaturas y altas densidades, el movimiento de sus vecinos ya no es suficiente para que la molécula se pueda mover. A cambio, sus vecinas se mueven cooperativamente en orden para lograr con ello “espacio”. De esta manera, cuando una molécula se mueve en un determinado volumen, existe un reacomodo en todas las demás moléculas del material ya que éstas pueden intercambiar posiciones con las “vacantes o huecos” que se van formando.

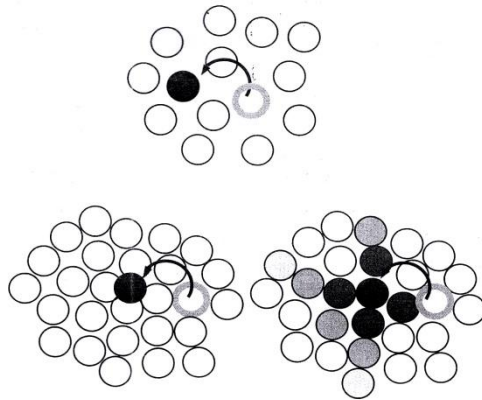


Figura No. 1.3: Representación del movimiento para las moléculas de un material. Extraída de Jones, Richard. *Soft Condensed Matter*. (2002), p. 22

A pesar de que la teoría anterior fue acogida con éxito, tiene dos defectos importantes. El primero de éstos se debe a que carece de un carácter predictivo. Y en el caso de supuestos, resulta imposible confirmarlos por medio de la experimentación [7].

Aunque el modelo anterior considera moléculas pequeñas, un modelo similar puede ser considerado para el movimiento de cadenas poliméricas. La diferencia radica en que se requiere más de un hueco en la misma posición. Entonces, para que un segmento polimérico se mueva de su posición inicial al sitio adyacente, un vacío crítico de volumen debe de existir antes de que el segmento pueda brincar. El punto importante, es que el movimiento molecular no puede tener lugar sin la presencia de huecos. A la colección de vacantes o huecos se le denomina volumen libre.

I.3.2. Ecuaciones de Vogel-Fulcher-Tamann y de Williams-Landel-Ferry

Los métodos utilizados para estudiar la relajación de un líquido a temperaturas altas conforme se aproximan a la temperatura de transición vítrea T_g son diversos. Sin embargo, la mayoría de éstos están basados en la idea de perturbar al sistema mediante un agente externo. La función de respuesta del sistema puede ser descrita en términos de la función de Kohlrausch-Williams-Watts

$$\varphi(t) = \varphi_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)^\beta, 0 < \beta < 1 \quad [1.1]$$

Se sabe que $0.7 < \beta < 1$ para líquidos fuertes, en cambio $0.3 < \beta < 0.7$ para líquidos frágiles. Cuando $\beta = 1$ el decaimiento del mecanismo de relajación es exponencial, donde τ es un parámetro a menudo interpretado como el tiempo de relajación promedio durante el proceso de la transición vítrea. La ecuación anterior, fue propuesta por Kohlrausch con base en sus estudios de viscoelasticidad y posteriormente Williams y Watts la utilizaron para describir procesos de relajación dieléctrica.

Lo que resulta de especial atención en la ecuación (1.1) es el tiempo de relajación¹ τ , pues como se sabe desde hace más de medio siglo, este parámetro es función de la temperatura. Esta dependencia ha sido descrita empíricamente de varias maneras y por varios autores a través del tiempo, pero es hasta 1925, cuando Vogel propone un comportamiento no-Arrhenius.

La idea fue retomada treinta años más tarde por Tamann y Hesse, además de que fue desarrollada independientemente por Fulcher, llegando a la expresión que se muestra a continuación conocida como ecuación de Vogel-Fulcher-Tamann:

$$\log \frac{\eta(T)}{\eta(T_s)} = A - \frac{B}{T - T_0} \quad [1.2]$$

Si $T > T_0$ de la ecuación anterior se obtiene la ecuación de Arrhenius

$$\frac{\eta(T)}{\eta(T_s)} = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad [1.3]$$

Otra relación empírica útil para describir la dependencia de la temperatura con la relajación dinámica o dieléctrica cerca de la zona de transición vítrea para cualquier líquido sobre-enfriado, fue propuesta por Williams, Landel y Ferry. A saber:

$$\log \frac{\eta(T)}{\eta(T_s)} = \frac{C_1(T - T_s)}{C_2 + (T - T_s)} \quad [1.4]$$

¹ El tiempo de relajación estructural (τ) puede entenderse como el tiempo que requiere el líquido para regresar a su estado de equilibrio después de una perturbación.

Donde T_s se considera una temperatura de referencia.

En el trabajo original, los valores C_1 y C_2 son los mismos para todos los sistemas estudiados, a costa de escoger un valor adecuado para la temperatura de referencia.

I.3.3. La región de Entrecruzamiento

Durante casi un siglo la relación de Stokes-Einstein ha sido un pilar en la visión molecular dinámica. De esta manera se define el coeficiente de difusión como:

$$D = \frac{k_B \cdot T}{6\pi\eta R} \quad [1.5]$$

El éxito de la expresión anterior radica en poderla aplicar a partículas brownianas que generalmente son más largas en comparación a las moléculas del solvente. Sin embargo, actualmente existe evidencia sobre desviaciones consideradas a la ecuación de Stokes-Einstein. De esta manera, conforme un líquido es sobre-enfriado y alcanza la temperatura de transición vítrea T_g “se observa” que la viscosidad aumenta varios órdenes de magnitud y los valores reportados para D se desvían de seguir una dependencia dada por $\frac{1}{\eta}$. Este fenómeno se debe a que las regiones dinámicas del líquido sobre-enfriado comienzan a ser cada vez más heterogéneas presentando modificaciones en el mecanismo de difusión. Investigaciones recientes han reportado [8]–[14] un aumento en el coeficiente de difusión del trazador respecto a la dinámica grupal ya que ocurren a diferentes escalas de tiempo y longitud.

A este fenómeno se le conoce como el rompimiento de Stokes-Einstein y se describe mediante la relación:

$$D \propto \eta^{-\xi} \quad [1.6]$$

donde $0 < \xi < 1$

Para explicar este rompimiento, diversos autores proponen dos grandes corrientes para dar una explicación congruente. La primera de éstas se basa en los coeficientes de difusión de las partículas. Fujara et.al[19] observan que la dependencia con respecto a la temperatura para el coeficiente de traslación de la molécula de prueba en el *OTP* muestra una débil dependencia con respecto a la temperatura en comparación con el coeficiente de rotación

La segunda de estas corrientes pone énfasis en la existencia de dos grandes regiones sólida-líquida para el estado profundamente sobre-enfriado. La característica principal radica en que la mayor parte del movimiento tiene lugar en la región líquida donde aparecen grandes dominios amorfos moleculares a medida que desciende la temperatura.

En particular, Stillinger & Hodgdon[20] desarrollan el modelo del “*dominio fluidizado*”, para demostrar el mecanismo mediante el cual se desacoplan los coeficientes de difusión y rotación para temperaturas cercanas a T_g más específicamente en el intervalo de temperatura $T \leq 1.2T_g$. La idea central radica en seleccionar “*cuellos de botella*” los cuales se activan térmicamente cuando grandes grupos de moléculas se organizan tanto a nivel local como cooperativamente. Mientras que, los diferentes dominios formados variarán considerablemente dependiendo de la región. Solamente algunas de las propiedades promedio del sistema: dominio del volumen (v_0), el tiempo de vida media para cada dominio (t_0), la viscosidad interna (η_0) y la razón de aparición para cada dominio (r_0) son necesarios para demostrar la viabilidad del mecanismo propuesto. Entonces, únicamente las combinaciones adecuadas de los parámetros anteriormente descritos podrán ocasionar que el valor del coeficiente de difusión continúe ajustándose al modelo de *DSE*.

Con base en las ideas anteriormente expuestas se puede definir una región de entrecruzamiento como sigue:

A medida que un líquido es sobre-enfriado la viscosidad presenta diferentes comportamientos. La existencia de una temperatura de entrecruzamiento T_c entre T_g y T_m ha sido tanto experimental como teóricamente comprobada. Esta temperatura se define dentro del intervalo $(1.15T_g, 1.28T_g)$.

Existen dos aspectos importantes para describir a la región de entrecruzamiento: i) la ecuación *VFT* resulta inapropiada para describir los resultados experimentales de la viscosidad en el intervalo que comprende temperaturas menores a T_c , ii) los mecanismos de difusión presentan cambios[8]

Aún más, también se encuentra que para el intervalo $T < T_c$ los datos experimentales no se ajustan más a la ecuación *WLF*. Por tanto, para obtener un ajuste adecuado a lo largo de este trabajo se utilizará [8]–[9]:

$$\log \alpha_T = \log \left(\frac{\tau(T)}{\tau(T_g)} \right) = \log \left(\frac{\eta(T_g)}{\eta(T)} \right) = D(T_a - T)^2 + E \quad [1.7]$$

Donde $\log \alpha_T = \log \left(\frac{\eta(T_g)}{\eta(T)} \right)$ es la razón de las viscosidades evaluadas a las temperaturas

T y T_g respectivamente. Y es conocido como el factor de corrimiento logarítmico *LSF* por sus siglas en inglés.

Por otro lado, para el intervalo $T > T_c$ se utilizará para expresar al *LSF* el siguiente ajuste [10].

$$\log \alpha_T = \log \left(\frac{\tau(T)}{\tau(T_g)} \right) = \log \left(\frac{\eta(T_g)}{\eta(T)} \right) = m \left(\frac{T_g}{T} \right)^2 + b(T_g) \quad [1.8]$$

Cabe mencionar que la ecuación [1.6] es equivalente a *WLF* [9], donde m es la pendiente de la línea recta la cual resulta independiente de la temperatura de referencia y $b(T_g)$ es la ordenada al origen que incluye la dependencia con la temperatura.

La principal contribución del modelo del “*dominio fluidizado*” es la capacidad para producir el fenómeno referente a los cuellos de botella en los diversos dominios del fluido derivándose tres tiempos característicos: i) el tiempo de relajación rotacional para la región cooperativa, ii) el tiempo de difusión traslacional para pasar a través del diámetro de cualquier dominio, iii) el tiempo de vida media para cualquier dominio t_0 [11],[13],[19]–[21].

I.4. Aspectos Termodinámicos

I.4.1. La Paradoja de Kauzmann

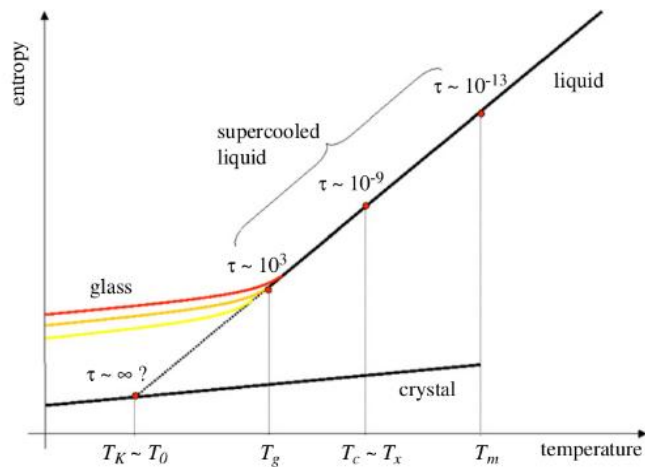


Figura 1.4: Donde se muestra la dependencia de la entropía con respecto a la temperatura, así como los tiempos de relajación característicos de cada estado a medida que un líquido es sobre-enfriado. Gráfico extraído de Cavagna, A. (2009), p.476.

En el gráfico anterior, se observa que por debajo de T_g se obtienen valores de entropía inferiores a aquellos propios de un cristal. Fue Kauzmann² en 1948 quien resaltó la paradoja, que si la extrapolación fuese correcta, entonces la entropía del líquido sobre-enfriado, aun para $T=0K$, sería menor que la del cristal perfecto, que es un estado mucho más ordenado que un fluido (sobre-enfriado o no). Esta es la crisis de entropía de Kauzmann y una explicación posible para evitarla, es definir una temperatura T_K , conocida como temperatura de Kauzmann, que indica el límite para el cual vale la extrapolación. Algunas teorías predicen que en T_K se produce una transición de fase a una fase termodinámica llamada vidrio ideal.

² Es en 1940 bajo la dirección de Henry Eyring cuando Kauzmann, que aún era estudiante de doctorado, escribe su artículo sobre los líquidos sobre-enfriados planteando por primera vez la paradoja. "The Nature of the Glassy State and the Behavior of Liquids at Low Temperatures". Nota de la autora.

La llamada paradoja de Kauzmann no sucede, es porque a la temperatura de transición vítrea T_g existen torpes movimientos moleculares, mismos que impiden que el vidrio llegue a tener estados más ordenados a medida que la temperatura desciende.

Entre las principales características de la transición vítrea, es la relación que existe entre un determinado tiempo de relajación y la disminución brusca de la capacidad calorífica a presión constante de valores típicos del líquido a valores característicos del cristal.

El tiempo de relajación, antes mencionado puede entenderse de la siguiente manera: para temperaturas mayores a T_g las moléculas se dispersan debido a las colisiones que existen entre ellas sin que por esto la estructura del líquido se vea afectada [6]

Sin embargo, a medida que la temperatura disminuye, el número de colisiones necesarias para que una partícula salga de la "caja" formada por las moléculas vecinas aumenta. Cuando $T = T_g$ ocurre la vitrificación y a las moléculas les costará mucho más trabajo dispersarse como para provocar un cambio estructural.

Capítulo II: La Ecuación de Adam y Gibbs

*<<Estudia mucho de lo que sea de interés para ti y hazlo de la forma más
indisciplinada, irreverente y original posible>>*

Richard Feymann

En memoria de Dr. Gerardo Carmona Ruíz†

II.1. Introducción

A partir del enfoque de la entropía configuracional, la teoría de AG muestra como las propiedades termodinámicas para un líquido sobre-enfriado se relajan conforme éste se aproxima a la temperatura de transición vítrea. Estos mismos autores encuentran que el tiempo de relajación estructural τ es inversamente proporcional a la entropía configuracional S_c del sistema.

A cincuenta años del planteamiento de este modelo, resulta valioso poder realizar una evaluación acerca de las hipótesis iniciales. Una de las principales inquietudes es plantear si en realidad la barrera de energía potencial a vencer para realizar un cambio de configuración es independiente de la temperatura como se supuso en 1965 y si la entropía crítica configuracional es una cantidad fija e independiente del tamaño de cada región cooperativa.

En el presente capítulo se analizará la primera de las hipótesis mencionadas en el párrafo anterior. Puesto que, aun cuando el número de moléculas en una región cooperativa sea grande el número de configuraciones que se pueden construir es constante. De esta manera, el número posible de arreglos en una región cooperativa CRR es suficiente para que el sistema se relaje sin importar el volumen.

A fin de lograrlo, en la primera sección de este capítulo se expondrá como antecedente a los resultados encontrados por Adam y Gibbs, la teoría de Gibbs-DiMarzio publicada en 1958. Posteriormente, se analizará el modelo mecánico estadístico de AG . Finalmente, en la última sección de este capítulo se retomará la discusión que ha sido planteada acerca de la independencia con la temperatura de la barrera de energía potencial [35]–[37]

II.2. La teoría de Gibbs-DiMarzio

En el año de 1957 Gibbs-DiMarzio[26] desarrollaron una teoría mecánico-estadística para describir la fase amorfa de las cadenas lineales en líquidos poliméricos sobre-enfriados, con el propósito de mostrar la existencia de una transición de fase de Ehrenfest de segundo orden a la temperatura T_2 donde la entropía configuracional del sistema se anula.

Su método se fundamenta en la aproximación entre cadenas lineales al vecino más cercano, lo cual reduce a uno el número de parámetros de energía de rigidez intramolecular. De esta manera, se considera un sistema compuesto por cadenas lineales poliméricas n_x con x número de monómeros. Si al número de vacancias se le denomina n_0 , entonces la energía total intramolecular se denota por:

$$E = f_{\epsilon_2}(x-3)n_x + (1-f)\epsilon_1(x-3)n_x \quad [2.1]$$

Donde f es la fracción de cadenas “flexadas” en la orientación de la energía ϵ_2 . Entonces la temperatura T_2 de transición será una función dependiente de la energía del flex ($\epsilon_2 - \epsilon_1$) de la energía total \mathcal{A} , del peso molecular y del grado de polimerización x .

Con base a las ideas anteriormente expuestas, la teoría de Gibbs-Di Marzio argumenta que:

- 1) A altas temperaturas, existen muchas formas de reacomodo molecular para lograr el empaquetamiento de éstas. Es por esta razón, que las moléculas no prefieren ninguna conformación molecular sobre cualquier otra y pueden establecerse en los espacios disponibles.

- 2) Conforme se enfría la fase polimérica, las moléculas tienen menos energía para compartir originándose las siguientes situaciones: predominan los arreglos o conformaciones moleculares de menor energía y el número de vacancias n_x disminuye.

Por lo anterior, es natural pensar que conforme decrece la temperatura el número de maneras en el cual las moléculas pueden empaquetarse o acomodarse se reduce. Ya que las vacancias disponibles (tubos vacíos con un volumen definido) requieren en esta parte que las moléculas cumplan con arreglos configuracionales geoméricamente bien definidos.

- 3) Para temperaturas cercanas a la temperatura de transición T_2 , el sistema tenderá a establecerse en cualquier configuración permitida de menor energía, es decir, el estado base se considera como degenerado para el empaquetamiento amorfo.

Aún más, la barrera de energía potencial $\Delta\mu$ existente capaz de restringir el flujo entre una y otra configuración, no solo resulta extremadamente grande en la vecindad de la temperatura de transición T_2 , donde suponen que cesan todos los movimientos cooperativos. Debido a que, los pocos estados o configuraciones permitidos se encuentran ampliamente separados en el espacio fase.

Por lo anterior, se espera que los tiempos de relajación característicos a una respuesta viscoelástica o dieléctrica tiendan a ser infinitos conforme se disminuye la temperatura hasta llegar a T_2 .

Por último, cabe señalar que el aporte principal de la teoría de Gibbs-Di Marzio fue el poder resolver la paradoja de Kauzmann, donde existen valores negativos para la entropía configuracional. De esta manera, a través de la demostración de una temperatura de transición T_2 la entropía configuracional del líquido sobre-enfriado se anula en vez de tomar valores negativos. Además, dichos autores son los primeros en introducir el término de cooperatividad. Concepto que se utilizará y explicará ampliamente en la próxima sección.

II.3. La Teoría de Adam y Gibbs

La teoría de AG plantea un modelo físico-estadístico a partir del cual se pueden calcular las propiedades que describen la relajación de las propiedades de los líquidos formadores de vidrio cuando existen transiciones configuracionales dentro de un ensemble N de partículas independientes y equivalentes regiones cooperativas CRR .

Por región cooperativa se entiende un subsistema de la muestra, el cual, después de una fluctuación de energía o bien de entalpía, puede adquirir una nueva configuración independiente de su entorno [27]. Los autores explican en su modelo la dependencia con la temperatura del tiempo de relajamiento característico del sistema τ en términos de los cambios en el tamaño de las regiones cooperativas a medida que disminuye la temperatura. De esta manera, el tamaño de la región cooperativa z se puede definir como:

«La región más pequeña capaz de llevar a cabo una transición para adquirir una nueva configuración sin requerir por ello un cambio configuracional de su entorno inmediato» [27]–[28]

La definición anterior permite pensar a cada subsistema o región cooperativa de la muestra en contacto mecánico y térmico con el sistema macroscópico que actúa como reservorio térmico. Por tanto, de acuerdo con el modelo de AG las regiones cooperativas se pueden dividir en dos grandes grupos: i) aquellas que admiten un reacomodo cooperativo o transición n , ii) aquellas que no admiten una transición $N-n$

Con base en los conceptos expuestos anteriormente se necesita de una descripción físico-estadística donde se considere el conjunto canónico para poder establecer la probabilidad de que a un determinado tiempo t el ensamble se encuentre en alguno de los estados caracterizado por algún valor de la energía E_r . Para lograrlo se considera que el reservorio es mucho mayor al conjunto de todas las regiones cooperativas n_r de tal manera que al considerarlos en equilibrio a una determinada temperatura T se pueda estudiar el intercambio de energía que existe entre los dos.

Las ideas anteriores permiten relacionar la entropía configuracional propia del sistema con la viscosidad de corte o tiempo de relajación característicos del sistema mediante la siguiente ecuación³:

$$-\log \alpha_T = 2.303 S_c^* \frac{\Delta\mu}{k_B} \cdot \left\{ \frac{1}{T_s S_c(T)} - \frac{1}{T S_c(T)} \right\} \quad [2.2]$$

A pesar de que los resultados anteriormente expuestos son pruebas convincentes de la validez del modelo de AG , el debate aún sigue abierto en algunos puntos: i) la forma correcta de calcular la entropía configuracional del sistema [33]–[34], ii) el significado físico del tamaño de una región cooperativa [32], iii) la dependencia con respecto a la temperatura de $2.303 S_c^* \frac{\Delta\mu}{k_B}$ dado en la ecuación de AG [33]

Como se mencionó anteriormente, uno de los principales objetivos es demostrar el punto iii) como se muestra a continuación en la siguiente sección.

II.4. El Potencial Químico

En 1965 Adam y Gibbs encontraron el valor de la barrera de energía de activación entre regiones cooperativas, el potencial químico μ , dado en la ecuación (2.18) para 16 materiales incluyendo polímeros y líquidos frágiles formadores de vidrio. Sin embargo, en su trabajo dejaron abierta la posibilidad de poder establecer la dependencia que guarda este parámetro con respecto a la temperatura [27].

Años más tarde, algunos otros autores [29]–[32], [34], [38] afirmaron la existencia de una dependencia débil de la barrera de energía libre entre regiones cooperativas proveniente de la ecuación de Adam y Gibbs con respecto a la temperatura. Dicha dependencia puede estar relacionada, al considerar que las barreras de energía potencial para una región cooperativa varían según el tamaño de éstas últimas [15], [29]–[31].

³ El desarrollo de esta ecuación se encuentra en el Apéndice 1 de este trabajo.

Aún más, de acuerdo con A. Miller[39] el valor para $\Delta\mu$ decae por debajo de T_c , mientras que para el intervalo de T_g a T_m el valor debe ser constante.

Uno de los principales objetivos del presente trabajo es discutir la dependencia del potencial químico $2.303S_c^* \frac{\Delta\mu}{k_B}$ con respecto a la temperatura para dos intervalos: $T < T_c$ y $T > T_c$ respectivamente.

Capítulo III: Fragilidad Dinámica y Fragilidad Termodinámica

III.1. Introducción

Como se ha discutido en los capítulos anteriores, tanto la viscosidad como las propiedades calorimétricas resultan propiedades clave para comprender el fenómeno de la transición vítrea en líquidos sobre-enfriados.

En particular, el análisis de la relación que la viscosidad guarda con la temperatura permite llegar al concepto de fragilidad. El gráfico de Angell[40] muestra justo la dependencia del logaritmo de la viscosidad con el inverso de la temperatura. Y sirve, además, como referencia universal para comparar el comportamiento de la viscosidad de varios líquidos formadores de vidrio. De esta manera los líquidos sobre-enfriados podrán ser clasificados en *fuertes* o *frágiles* dependiendo si la viscosidad de corte exhibe un comportamiento Arrhenius o no- Arrhenius con respecto a la temperatura.

Con base en lo arriba expuesto, la fragilidad puede ser definida como la medida con que las propiedades dinámicas de un líquido sobre-enfriado (viscosidad y tiempo de relajación) cambian con respecto al tiempo. Sin embargo, también se le ha relacionado con algunas cantidades termodinámicas importantes como lo son: la entropía configuracional y los cambios en las capacidades caloríficas del vidrio y del cristal. [41].

Por lo cual resulta de suma importancia hacer la distinción entre dos tipos de fragilidades: la fragilidad dinámica m y la fragilidad termodinámica f_T .

La primera de estas ha sido relacionada con: la función no-exponencial de relajación estructural, la estructura química en el caso de los polímeros, así como con los movimientos vibracionales.

Por otro lado, para la fragilidad termodinámica, se ha propuesto utilizar el cociente entre los calores específicos del líquido y del cristal. La justificación a esta elección radica en que durante el proceso de la transición vítrea a medida que el líquido es sobre-enfriado y la temperatura se reduce, el calor específico lo hace también⁴

⁴ Consúltese la sección 1.4.1 del Capítulo I de este trabajo.

A lo largo de este capítulo se presentan dos secciones. En la primera se discute el concepto de fragilidad dinámica, además de presentarse las diferentes definiciones que se pueden encontrar en la literatura sobre ésta. En la segunda sección, el lector podrá encontrar el mismo proceso para la fragilidad termodinámica.

III.2. Fragilidad Dinámica

Como se analizó a lo largo del Capítulo I, el gráfico de Kauzmann⁵, permite clasificar a los líquidos formadores de vidrio son de acuerdo con la rapidez del descenso de ΔS como función de T .

Los trabajos de Moynihan y Angell[42] contribuyeron a expandir las ideas de Kauzmann al analizar el comportamiento de más líquidos formadores de vidrio. Dentro de sus resultados, pudieron observar que el descenso de $\frac{\Delta S}{\Delta S_m}$ como función de $\frac{T_g}{T}$.

En el caso de los materiales poliméricos, en vez de utilizar la viscosidad resulta esencial considerar las relajaciones tipo α que existen en la transición líquido-vidrio debido al principio de superposición. De aquí se hace referencia a LSF más que a la viscosidad.

Así, entre más rápido fuese el descenso de $\frac{\Delta S}{\Delta S_m}$ con respecto a $\frac{T}{T_m}$, donde T_m es la temperatura de fusión. Con esto, el descenso de LSF es más rápido al disminuir $\frac{T_g}{T}$.

La gráfica de Angell[43] es la representación más común que se tiene para la fragilidad dinámica en los líquidos formadores de vidrio. La medida ampliamente utilizada para cuantificar la fragilidad es la pendiente del gráfico de Angell evaluada en T_g . Por tanto, la fragilidad dinámica se puede definir como:

$$m = \left. \frac{d \log \tau}{d \left(\frac{T_g}{T} \right)} \right|_{T=T_g} \quad [3.1]$$

⁵ Obsérvese el gráfico 1.4 del Capítulo 1.

Las ideas anteriormente expuestas, llevarían a pensar que la única forma de calcular la fragilidad dinámica sería utilizando el gráfico de Angell. Sin embargo, en otros trabajos [42] se ha mostrado que es posible calcularla mediante otras definiciones. A continuación, se expondrán los antecedentes a estos resultados.

De acuerdo con Speedy [44]–[45] la fragilidad dinámica puede expresarse mediante:

$$m_s = \frac{d \left[\frac{\log \left(\eta(T) / \eta_\infty \right)}{\eta(T_g) / T} \right]}{d \left(\frac{T_g}{T} \right)} \Bigg|_{T=T_g} \quad [3.2]$$

donde: $\eta_\infty \cong 10^{-14}$ poise y $\eta(T_g) / \eta_\infty = 10^{27}$

Ahora bien, se sabe que los líquidos formadores de vidrio se pueden ordenar siguiendo un patrón de acuerdo con la gráfica de Arrhenius, la cual muestra la dependencia de η o del tiempo de relajación τ_α con respecto a la temperatura. Con base en lo anterior, la definición de Angell para la fragilidad dinámica medirá qué tan rápido cambia τ_α con respecto a T_g/T en T_g .

Desde un punto de vista alternativo la fragilidad dinámica refleja el grado de cooperatividad de los movimientos moleculares [45]. De acuerdo con el parámetro:

$$F_{1/2} = 2 \cdot \left(\frac{T_g}{T_{1/2}} \right) - 1 \quad [3.3]$$

Donde $T_{1/2}$ es la temperatura para la cual el tiempo de relajación se encuentra a mitad del camino (en escala logarítmica). Es decir, entre el tiempo límite de relajación 10^{-14} seg que corresponde a la temperatura más elevada y la temperatura de transición vítrea T_g donde $\tau = 10^2 \text{ seg}$.

Entonces:

$$\log(T_{1/2}) = \frac{\log \eta(T_g) + \log(T_\infty)}{2} \quad [3.4]$$

De acuerdo con Richert y Angell[46] las definiciones de fragilidad dinámica presentadas en la ecuación (3.1) y en la ecuación (3.3) se encuentran relacionadas por medio de la expresión:

$$F_{1/2} = \left(\frac{m}{16} - 1\right) \cdot \left(\frac{m}{16} + 1\right) \quad [3.5]$$

Estudios recientes[46]–[48] muestran que la fragilidad dinámica puede ser determinada de una manera más directa utilizando el índice $F_{1/2}$. Con base a lo anterior, se espera que los dos índices coincidan únicamente cuando el pre-exponente en la ecuación *VFT* proporcione una descripción sobre toda la mitad inferior del rango de temperatura. Es decir, por debajo de la temperatura que corresponde a la bifurcación en las relajaciones alfa-beta (10^{-7} seg). Para algunos autores[45] esta temperatura corresponde a T_c . Entonces, cuando los índices relativos a la fragilidad m y $F_{1/2}$ no coinciden puede deberse a dos posibilidades: i) un conjunto de parámetros de la ecuación *VFT* describe el rango completo de los nueve órdenes de magnitud para los datos referentes al tiempo de relajación., ii) la ecuación *VFT* tiene un pre-exponente constante.

Análogamente a la expresión dada en la ecuación (3.5) se puede deducir una relación entre los parámetros m_s y $F_{1/2}$ para la fragilidad dinámica a partir de la ecuación *VFT*.

A saber:

$$F_{1/2} = \frac{m_s - 1}{m_s + 1} \quad [3.6]$$

III.3. Fragilidad Termodinámica

Como se vio en la sección anterior, mientras que un líquido frágil formador de vidrio muestra grandes cambios en el gráfico de Angell, un líquido fuerte formador de vidrio apenas y presenta variaciones, permite pensar en las respuestas que tendrán las propiedades termodinámicas del material a medida que este se aproxima a T_g .

La propiedad termodinámica, que ha sido comúnmente discutida, es la capacidad calorífica. Es importante mencionar que otros autores como Colucci^[49] han propuesto utilizar los cambios en los coeficientes de expansión térmica y de compresibilidad volumétrica.

En particular, Angell^[51]–^[52] propone utilizar la razón de la capacidad calorífica del líquido con la del sólido cristalino $\left(\frac{C_p^{\text{liquido}}}{C_p^{\text{cristal}}} \right)$ para moléculas pequeñas formadoras de vidrio.

La idea anterior se puede explicar si se considera que ΔC_p es una cantidad clave para entender el proceso molecular del estado líquido al vítreo ya que se considera la manifestación directa de los cambios de energía, cuando ocurren reacomodos en el orden de las partículas una vez que la estructura cristalina ha sido desbloqueada por el incremento de la temperatura. De esta manera, los líquidos cuyas estructuras se degradan rápidamente se pueden caracterizar por valores grandes de ΔC_p , mientras que los líquidos que son resistentes a los cambios de temperatura con órdenes de corto alcance mostrarán siempre valores pequeños de ΔC_p . Cabe mencionar que la desigualdad $C_p^{\text{liquido}} - C_p^{\text{cristal}} = \Delta C_p > 0$ no debe de ser violada.

En este trabajo se adoptará la definición de Angell para la fragilidad termodinámica:

$$f_t = \left. \frac{C_p^{líquido}}{C_p^{cristal}} \right|_{T=T_g} \quad [3.7]$$

En el siguiente gráfico el lector podrá observar la respuesta termodinámica dada por $\frac{C_p^{líquido}}{C_p^{cristal}}$ vs $\frac{T_g}{T}$ para líquidos formadores de vidrio.

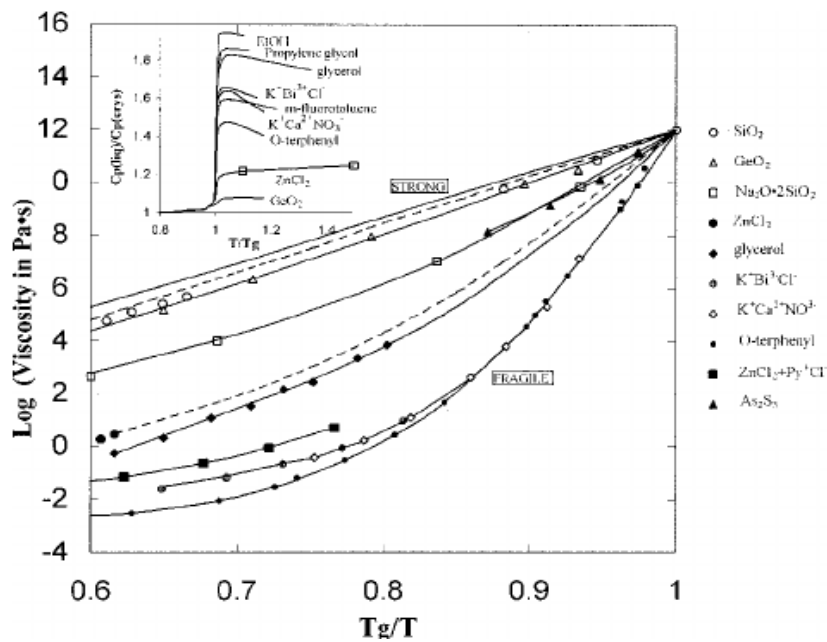


Figura No. 3.1: Gráfica de Angell para la viscosidad de líquidos "fuertes" y "débiles". Como se muestra en el recuadro del lado izquierdo, el salto de C_p a T_g es generalmente grande para líquidos frágiles y pequeño para líquidos fuertes inorgánicos. Fuente: Huang, D & McKenna, G. (2000), p. 5623

Nótese que en el recuadro del lado izquierdo de la figura existe un marcado cambio en la razón $C_p^{líquido} / C_p^{cristal}$, característica asociada a los líquidos frágiles formadores de vidrio. De manera contraria, el cambio en el cociente de los calores específicos resulta pequeño para los líquidos fuertes.

Ahora bien, en analogía al concepto de fragilidad dinámica, es posible desprender el concepto de fragilidad termodinámica directamente del análisis al gráfico de Kauzmann $\Delta S / \Delta S_m$ vs T_m / T . Tal como se explicó en la sección 1.4.1 del Capítulo I de este trabajo, la razón por la cual la catástrofe de Kauzmann no sucede es porque a T_g los movimientos moleculares son tan lentos que impiden el vidrio alcance estados configuracionales más ordenados a medida que desciende la temperatura. Por tanto, el vidrio necesitará de tiempos muy grandes para alcanzar una fase cristalina. [53]–[55]

Entonces, con base a las ideas anteriores es posible escribir:

$$\Delta S_{conf} = S^{líquido} - S^{cristal} \quad [3.8]$$

Por definición:

$$\Delta C_p^{conf} = T \cdot \left(\frac{\partial \Delta S_{conf}}{\partial T} \right)_p \quad [3.9]$$

Al tomar la derivada $\left(\frac{d}{d(T/T_m)} \right)$ de la expresión anterior se tiene que:

$$\frac{T_m}{T_g} \cdot \frac{\Delta C_p^{cristal}}{\Delta S_m} = \frac{d\left(\frac{\Delta S_{conf}}{\Delta S_m}\right)}{d\left(T/T_m\right)} \quad [3.10]$$

De acuerdo con O.N. Senekov y D.B.Miracle [56]:

$$\Delta C_p^{conf}(T) = \frac{A_1}{T} \quad [3.11]$$

$$\text{Donde: } A_1 = \frac{T_m - T_K}{T_m \cdot T_K} \quad [3.12]$$

Al integrar la ecuación (3.10) y sustituir los dos resultados anteriores dados por las ecuaciones (3.11) y (3.12) se tiene que:

$$\frac{T_m}{\Delta S_m} \cdot \frac{T_m \cdot T_K}{T_m - T_K} \cdot \Delta S_m \cdot \frac{T - T_K}{T_m \cdot T_K} = \frac{\Delta S_{conf}}{\Delta S_m} \cdot \frac{T_m}{T} \quad [3.13]$$

Por tanto la diferencia de entropía en exceso vendrá dada en términos de la diferencia de entropía de fusión. Tal como se expresa en la siguiente relación:

$$\Delta S_{conf} = \frac{T}{T_m} \cdot \frac{T - T_K}{T_m - T_K} \cdot \Delta S_m \quad [3.14]$$

Ahora bien, si se sustituye la expresión anterior y la definición de ΔC_p^{conf} dada por la ecuación (3.11), entonces la fragilidad termodinámica vendrá dada por:

$$f_t = \left(\frac{T_m}{T_g} \right)^2 \cdot \frac{T_K}{T_m - T_K} \quad [3.15]$$

De acuerdo con Martínez y Angell[52] la fragilidad termodinámica puede expresarse mediante:

$$f_t = \frac{d\left(\frac{S_{ex}(T_g)}{S_{ex}(T)}\right)}{d\left(\frac{T_g}{T}\right)} \Bigg|_{T=T_g} = T_g \cdot \frac{S'_{ex}(T_g)}{S_{ex}(T_g)} \quad [3.16]$$

De acuerdo con Ngai & Yamamuro[44] en analogía al parámetro $F_{1/2}$ para la fragilidad dinámica, se puede definir al parámetro $G_{1/2}$ para describir a la fragilidad termodinámica.

A saber:

$$G_{1/2} = \frac{T_{1/2}}{T_m} \quad [3.17]$$

Donde $T_{1/2}$ es la temperatura para la cual se cumple que $\frac{\Delta S}{\Delta S_m} = 0.50$

En el mismo trabajo[56] donde se grafica $\frac{\Delta S(T_g)}{\Delta S_m}$ vs $\frac{T_g}{T}$ para evitar una normalización de las curvas en la temperatura de fusión T_m . Se define un nuevo índice para la fragilidad termodinámica:

$$H_{1/2} = \frac{T_g}{T_{1/2}} \quad [3.18]$$

Donde $T_{1/2}^{\checkmark}$ es la temperatura para la cual se cumple que $\frac{\Delta S(T_g)}{\Delta S} = 0.50$

Hasta ahora se ha hecho un recuento de los diferentes índices para poder definir a ambas fragilidades. En el Capítulo V de este trabajo se analizará la relación que existe entre m y f_T .

Capítulo IV: La ecuación de Adam y Gibbs Revisitada

IV.1. Introducción

La ecuación de AG ha sido utilizada por más de cinco décadas y el debate acerca de la dependencia con respecto a la temperatura del potencial químico presente en dicha relación sigue siendo un problema abierto [30], [33], [92].

Hace más de quince años Angell [38] formuló diez preguntas que aún permanecen abiertas, acerca del comportamiento de los líquidos sobre-enfriados en la vecindad de la temperatura de transición vítrea. A lo largo de este capítulo, el lector podrá encontrar una respuesta a la segunda de estas preguntas:

*<< ¿Por qué los vidrios estructurales exhiben un abanico de fragilidades?
>> [57]*

A fin de lograrlo en la primera parte de este capítulo se presentan teorías contemporáneas que han sido propuestas con la finalidad de visitar la ecuación de Adam y Gibbs utilizando factores diferentes a la dependencia de la barrera de energía potencial $\Delta\mu$ con la temperatura como: la energía libre configuracional F_c [59], la longitud de escala cooperativa molecular ξ en la relajación estructural principal [64]–[66] y el radio de Lindemann entre otros [70]–[72]

En la sección IV.3 se presenta la parte medular de la contribución de este trabajo en la cual se encuentra la forma para la barrera de energía potencial y su dependencia con la temperatura. Para lograrlo, se parte de suponer la validez de la ecuación de AG ,

$$-\log \alpha_T = 2.303 S_c^* \frac{\Delta\mu}{k_B} \cdot \left\{ \frac{1}{T_s S_c(T)} - \frac{1}{T S_c(T)} \right\} \quad [4.1]$$

Y se calcula tanto la forma analítica de los calores específicos para encontrar la entropía configuracional, como las formas para la viscosidad que se utilizan para los dos intervalos de temperaturas previamente considerados.

IV.2 Teorías Contemporáneas

En los últimos 50 años, ha existido un considerable interés en contar con teorías sólidas que ayuden a mejorar la comprensión fenomenológica sobre la teoría de AG . A continuación se exponen algunas de ellas:

IV.2.1. Teoría Aleatoria de Transición de Primer Orden ($RFOT$)

Este modelo físico-estadístico propone una transición dinámica a determinada temperatura $T_A = T_K$ donde la entropía configuracional se hace cero y la dinámica molecular se caracteriza por tener movimientos muy lentos.

Existen dos puntos clave para diferenciar a la teoría aleatoria de transición de primer orden $RFOT$ con la teoría mecánico estadística de AG

- (i) A medida que un líquido es sobre-enfriado se forman zonas heterogéneas generadas por el movimiento molecular.
- (ii) La fuerza de interacción entre las moléculas del líquido son de orden finito [67]–[68].

Las consecuencias del punto (ii) resultan ser de gran importancia, pues la transición dinámica que ocurre a determinada temperatura T_A es consistente con una región de entrecruzamiento.

Por otra parte, por debajo de la temperatura T_A , los movimientos en el sistema de alcance finito implican que el reordenamiento de grandes regiones del líquido todavía puede ocurrir. Al contrario de lo expuesto por la teoría de AG , en la teoría aleatoria de $RFOT$ se introduce concepto de radio de Lindemann [69], mismo que relaciona las

alturas de las barreras de energía libre y la fragilidad de diferentes líquidos sobre-enfriados, con las fuerzas microscópicas existentes.

Cabe mencionar que tanto en las teorías de AG como en la de *RFOT* la energía libre de activación resulta proporcional al volumen de la región cooperativa. Así pues, la región de entrecruzamiento hacia el régimen de Arrhenius a bajas temperaturas dependerá del material en cuestión. [63]

IV.2.2. Teoría del Empuje Molecular (Shoving Model)

El modelo asume que para un líquido formador de vidrio próximo a la transición vítrea tiene su viscosidad es extremadamente grande. Por lo que el movimiento molecular se deberá a las vibraciones. En raras ocasiones ocurrirá un evento en forma de flujo como un reordenamiento molecular. Pudiéndose hacer la siguiente aproximación:

<<Líquido viscoso ≈ Sólido que fluye>>

Sin embargo el fenómeno resulta difícil de comprender utilizando simplemente el modelo de AG donde el concepto básico es el de región cooperativa. Es por esto, que el modelo del empuje molecular puede proporcionar una explicación si se considera que existe un número finito de reacomodos moleculares. Las ideas anteriores, permiten visualizar al espacio fase total partido en distintos valles separados por barreras de energía libre finita. Entonces para $T > T_m$ todo el espacio fase es accesible, más allá de cualquier condición inicial, y por tanto el sistema es ergódico. Sin embargo, para bajas temperaturas el sistema se encuentra atrapado alrededor de los valles de energía.

En el modelo de empuje la idea principal asume que los reordenamientos moleculares tienen lugar cuando una fluctuación conduce a crear espacio adicional localmente hablando. Por tanto, la energía libre de potencial ($\Delta\mu$) estará relacionada con la creación térmica de un volumen adicional en la estructura vítrea. Y se puede obtener calculando el trabajo realizado al apartar al entorno y con ello aumentar el volumen disponible para reorganizar a las moléculas. De esta manera, cualquier reacomodo molecular es costoso energéticamente hablando porque las moléculas entran en contacto

Los postulados básicos de esta teoría son: (i) La principal contribución a la energía libre de activación se considera energía elástica, (ii) La energía elástica se encuentra en los alrededores de las moléculas que se reacomodan, (iii) La energía elástica, es energía elástica de corte. Es decir, que no está asociada con la densidad de carga [69]–[71]

IV.3. Cálculo de la barrera de energía libre de Adam-Gibbs

IV.3.1. La entropía configuracional

Uno de los mayores desafíos que se enfrentan en la Termodinámica es el poder calcular adecuadamente la entropía de un sistema.

En esta sección se presentan datos recopilados en la literatura para el calor específico a presión constante del líquido y del cristal para 6 líquidos frágiles formadores de vidrio [102]–[103], a fin de calcular la entropía configuracional presente en la ecuación de AG

Partiendo de la definición de [106], se sabe que:

$$\Delta C_p = C_p^{\text{líquido}} - C_p^{\text{cristal}} \quad [4.2]$$

Para ambos intervalos de temperatura $T > T_c$ y $T < T_c$ la forma matemática para la diferencia de los calores específicos ΔC_p resultante es [26]:

$$\Delta C_p = \alpha - \beta(T - T_g) \quad [4.3]$$

Los resultados correspondientes a la ecuación (4.3) se encuentran en las tablas 4.1 y 4.2. Como se muestra a continuación.

Tabla 4.1: Coeficientes α y β correspondientes a la ecuación (4.3) para el intervalo de temperatura $T > T_c$

Líquido Frágil	α (J/molK)	β (J/mol)
PIB	-.102	23.51
PVAc	-.210	39.62
PS	-.122	30.46
PP	-.162	28.82
Salol	-.039	12.63
OTP	-.299	11.01

Tabla 4.2: Coeficientes α' y β' correspondientes a la ecuación (4.3) para el intervalo de temperatura $T < T_c$

Líquido Frágil	α' (J/molK)	β' (J/mol)
PIB	-.064	21.75
PVAc	-.219	40.59
PS	-.168	33.80
PP	-.085	24.37
Salol	-.061	13.45
OTP	-.031	11.09

Ahora bien, de la definición de entropía configuracional [106] se sabe que:

$$S_c(T) = \Delta S_m + \int_{T_m}^T \frac{\Delta C_p}{T'} dT' \quad [4.4]$$

Entonces al sustituir la ecuación (4.3) en la ecuación (4.4) se tiene que:

$$S_c(T) = \Delta S_m - \int_T^{T'} \frac{\alpha - \beta(T' - T_g)}{T'} dT' \quad [4.5]$$

Y al integrar la ecuación anterior se obtiene que:

$$S_c(T) = \Delta S_m - (\alpha + \beta T_g) \cdot \ln\left(\frac{T^*}{T}\right) + \beta(T^* - T) \quad [4.5.a]$$

Donde T^* es la temperatura de referencia, la cual adquiere valores diferentes dependiendo de la región que se esté considerando. Es decir para $T > T_c$ se tiene que $T^* = T_m$ y para $T < T_c$ se tiene que $T^* = T_c$

En las siguientes figuras se muestra el comportamiento de la entropía configuracional respecto a la temperatura para los 6 líquidos formadores de vidrio considerados en este trabajo.

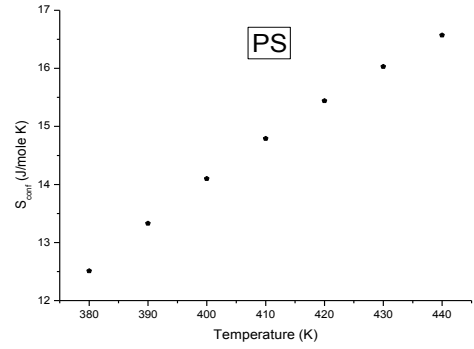
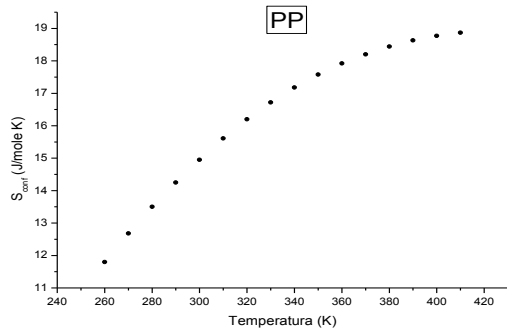
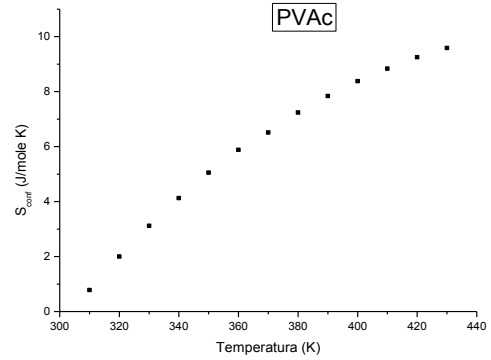
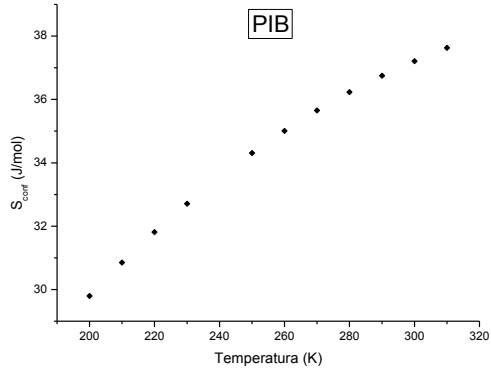


Figura No. 4.1: La entropía configuracional en función de la temperatura para los cuatro polímeros frágiles formadores de vidrio considerados en este trabajo.

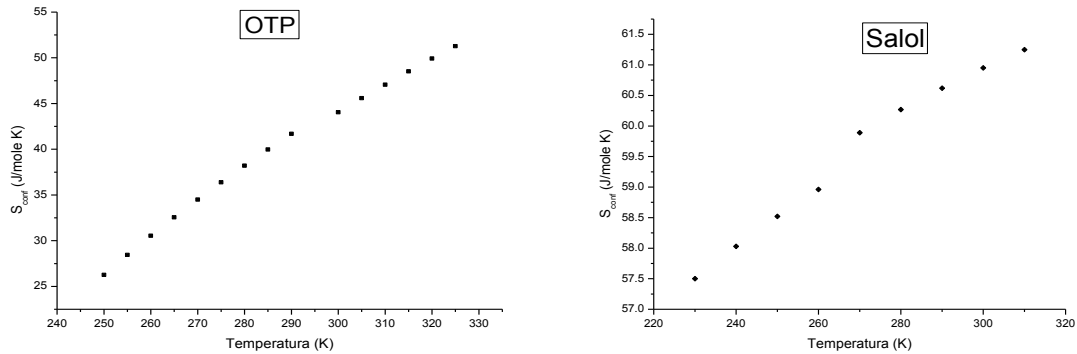


Figura No. 4.2 La entropía configuracional como función de la temperatura para los líquidos orgánicos frágiles formadores de vidrio considerados en este trabajo.

En las figuras 4.1 y 4.2 es fácil observar que mientras la temperatura disminuye en el intervalo comprendido de T_m a T_c el número de configuraciones posibles para cada región cooperativa disminuye con una razón que es casi la mitad de la que existe entre el intervalo de temperaturas comprendido de T_c hasta T_g

Esto ocurre debido a que a medida que la temperatura disminuye hacia T_g , las posibilidades de que las diferentes regiones cooperativas del líquido sobreenfriado disminuyen también debido al torpe movimiento molecular que existe conforme la temperatura alcanza la temperatura isoentrópica donde claramente $\Delta S_c = 0$

IV.4. La Viscosidad

Tal como se expuso en la sección 1.3.2 del Capítulo I de este trabajo a manera de antecedente, es bien sabido que tanto la ecuación de *VFT* como la ecuación de *WLF* no son capaces de describir el comportamiento de la viscosidad con respecto a la temperatura para temperaturas inferiores a T_c . Los datos para las viscosidades aquí estudiadas se encuentran en varios trabajos en la literatura [107]–[120].

Para observar este comportamiento claramente, se presenta a manera de ejemplo en la figura 4.3 el logaritmo de la viscosidad con respecto a la temperatura para el *PVAc*.

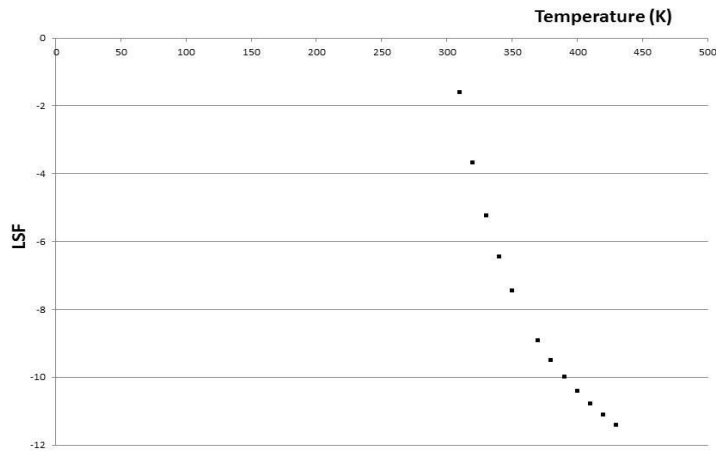


Figura No. 4.3: El logaritmo de la viscosidad vs la temperatura para el intervalo completo de temperaturas para el *PVAc*.

Obsérvese que, la región comprendida entre T_c hasta T_m , aproximadamente $65K$, el logaritmo de la viscosidad cambia por 4 órdenes de magnitud. En cambio, para el intervalo de temperaturas comprendido de T_g hasta T_c el orden de magnitud para el logaritmo de la viscosidad se duplica.

Los hechos anteriores permiten describir la dependencia del factor de corrimiento logarítmico respecto a la temperatura utilizando dos formas empíricas desarrolladas en trabajos anteriores [18]–[19],[120]–[121]

Así para el intervalo de temperatura $T > T_c$ la ecuación de *WLF* resulta válida y se puede escribir mediante:

$$\log \alpha_T = m \left(\frac{T_g}{T} \right)^2 + b \quad [4.6]$$

Por otra parte, para el intervalo de temperatura $T < T_c$ el factor de corrimiento logarítmico se puede expresar mediante la relación:

$$\log \alpha_T = D(T_A - T)^2 + E \quad [4.7]$$

Las tablas 4.3 y 4.4 muestran los coeficientes de las ecuaciones anteriores para los líquidos considerados en este trabajo.

Tabla 4.3: Coeficientes m y b correspondientes a la ecuación (4.6) para el intervalo de temperatura $T > T_c$

Líquido Frágil	m	b	$T_g(K)$
PIB	13.54	-13.54	200
PVAC	18.54	-14.15	304
PS	14.54	-13.88	373
PP	17.53	-13.75	252
Salol	13.27	-15.48	220
OTP	13.13	-8.83	246

Tabla 4.4: Coeficientes D y E correspondientes a la ecuación (4.7) para el intervalo de temperatura $T < T_c$

Líquido Frágil	D	E	$T_A(K)$
PIB	.0023	3.79	245.21
PVAc	.0023	7.86	365.69
PS	.0023	8.06	432.04
PP	.0023	8.17	317
Salol	.0023	10.30	319.46
OTP	.0023	8.48	291.64

IV.5. La barrera de energía potencial

A partir de los resultados mostrados en las secciones IV.3 y IV.4, se tiene ya la posibilidad de calcular la barrera de energía potencial a partir de la ecuación de AG .

De la ecuación [4.1] se puede despejar el valor de la barrera de energía potencial.

$$\frac{2.303 \cdot \Delta\mu \cdot S_c^*}{k_B} = \frac{\log \alpha_T}{\left\{ \frac{1}{T_s S_c(T_s)} - \frac{1}{T S_c(T)} \right\}} \quad [4.8]$$

En el caso de temperaturas por arriba de T_c , se consideran las ecuaciones (4.3), (4.5.a) y (4.6) a fin de obtener:

$$\frac{2.303 \cdot \Delta\mu \cdot S_c^*}{k_B} = C \cdot \Delta\mu = \frac{m \cdot \left(\frac{T_g}{T} \right)^2 + b}{\left\{ \frac{1}{T_s S_c(T_s)} - \frac{1}{T S_c(T)} \right\}} \quad [4.9]$$

Por otra parte, para el intervalo $T < T_c$ se consideran las ecuaciones (4.3), (4.5.a) y (4.7) a fin de obtener:

$$\frac{2.303 \cdot \Delta\mu \cdot S_c^*}{k_B} = C \cdot \Delta\mu = \frac{D \cdot (T_A - T)^2 + E}{\{T_s S_c(T_s) - T S_c(T)\}} \quad [4.10]$$

En la siguiente figura se muestra el comportamiento para el potencial químico con respecto a la variable $T - T_g$ para los dos intervalos de temperatura considerando los 6 líquidos formadores de vidrio anteriormente mencionados.

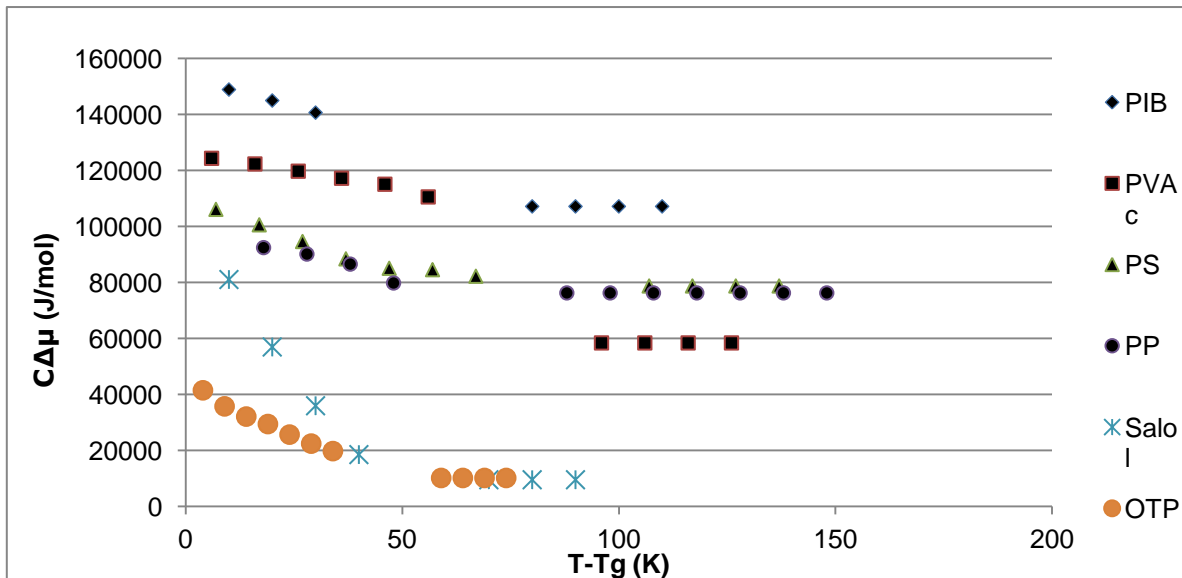


Figura No. 4.5: Comportamiento del potencial químico respecto a la temperatura para los 6 líquidos frágiles formadores de vidrio considerados en este trabajo. Obsérvese que para el intervalo de temperatura $T > T_c$ el potencial químico es una función constante. Mientras que para $T < T_c$ la dependencia del potencial químico resulta una función decreciente con respecto a la temperatura.

Obsérvese que para el intervalo de temperatura $T > T_c$ el potencial químico permanece constante para todos los líquidos frágiles utilizados en este trabajo. Este resultado permite reforzar la idea principal de AG donde se considera que para altas temperaturas la energía necesaria para que una región cooperativa adquiriera un nuevo reacomodo molecular resulta independiente de la temperatura. Los valores para este potencial químico se presentan a continuación en la siguiente tabla:

Tabla 4.5: Valores del potencial químico para los 6 líquidos formadores de vidrio frágiles en el intervalo de temperatura $T > T_c$

Líquido Frágil	$\frac{2.303\Delta\mu S_c^*}{k_B} (J/mol)$
PIB	107,223.12
PVAc	58,462.81
PS	78,810.05
PP	76,320.34
Salol	9,607.80
OTP	10,238.78

Sin embargo, para el intervalo de temperatura $T < T_c$ el potencial químico depende de la temperatura y puede ser representado mediante una función lineal de la forma:

$$\frac{2.303 \cdot \Delta\mu \cdot S_c^*}{k_B} = LT + G \quad [4.11]$$

Los coeficientes correspondientes a la ecuación anterior se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 4.6: Valores para los coeficientes L y G correspondientes a la ecuación (4.11) para el intervalo de temperatura $T < T_c$

Líquido Frágil	L	G
PIB	-411.49	235,433
PVAc	-236.09	197,706
PS	-534.87	309,042
PP	-294.77	172,300
Salol	-2,085.80	559,210
OTP	-701.20	215,396

En este capítulo se presenta una manera diferente de realizar un cambio a la relación de Adam-Gibbs. Esta propuesta está basada, como se ha mencionado, en la certeza de que la barrera de energía libre no puede ser constante en todo el intervalo de temperaturas, comprendido desde la temperatura de transición vítrea hasta la temperatura de fusión. Como se ha revisado, en las últimas décadas han existido varias formas de tratar de por lo menos ir mejorando, a partir de las teorías originales utilizadas, el cálculo de las cantidades físicas relacionadas en esta teoría. Parece aún lejana la posibilidad de construir, a corto plazo, un nuevo modelo físico-estadístico que desbanque la validez y utilización que sigue teniendo dicho modelo.

Capítulo V: Relación entre la Fragilidad Dinámica y la Fragilidad Termodinámica

V.1. Introducción

Las fragilidades dinámica y termodinámica se pueden calcular independientemente a través de sendos tipos de experimentos. Existe, sin embargo, el deseo de encontrar una conexión entre ellas, ya que, en toda la literatura de los últimos 50 años existe la relación entre la viscosidad y la entropía configuracional a través del modelo de AG .

A lo largo de este capítulo se muestran, por una parte, los diferentes intentos que se han realizado con diferentes metodologías para encontrar una relación entre ambas fragilidades. El objetivo central aquí será presentar una relación matemática formal para encontrar la relación entre m y f_T , utilizando los resultados encontrados en el Capítulo IV . En este estudio, de nuevo, se considerarán los dos intervalos de temperaturas indicados a lo largo de este trabajo.

V.2. Resultados previos

Hasta ahora existen opiniones encontradas sobre la relación que hay entre m y f_T . A lo largo de los años, diversos métodos han sido propuestos por varios autores con el propósito de encontrar relaciones entre ambas fragilidades.

Algunos de ellos encuentran que ambas fragilidades dependen de la trayectoria que se siga en el experimento isobárico o isocórico, concluyendo que la fragilidad dinámica “es una especie de energía de activación” conforme la temperatura se aproxima a. Con base en lo anterior, Colucci y otros [160] realizaron algunos experimentos para calcular ΔS_c entre los estados líquidos y cristalinos –la cual disminuye conforme disminuye la temperatura-, o bien al comparar m con f_T . El resultado fue que lograron demostrar que las propiedades termodinámicas por sí solas no pueden describir a la fragilidad dinámica.

V.2.1. Relaciones Experimentales

W Kauzmann⁶, clasificó a los líquidos formadores de vidrio de acuerdo con la rapidez que tenga el descenso de ΔS como función de T .

Posteriormente, los trabajos de Moynihan y Angell[161] enriquecieron las ideas de Kauzmann observando que el descenso de $\Delta S / \Delta S_m$, como función de T / T_m , sigue el mismo orden dado por $\log \alpha(T)$ como función de T_g / T . Así, entre más rápido fuese el descenso de $\Delta S / \Delta S_m$ con respecto a T / T_m entonces más rápido sería el descenso de $\log \alpha(T)$ al disminuir T_g / T .

El rango de fragilidades dinámicas calculadas en estos experimentos fue de $32 \leq m \leq 93$.

Ahora bien, tal como se expuso en las secciones IV.2 y IV.3 del capítulo anterior, existen varios parámetros para describir ambas fragilidades. En particular, para la fragilidad dinámica se encuentran: m_A, m_s y $F_{1/2}$. Mientras que para la fragilidad termodinámica se tiene que: $G_{1/2}$ y $H_{1/2}$ pueden describir bien el fenómeno.

Con base en los resultados anteriores, Ngai y otros[162] propusieron la idea de que, es posible relacionar algunos de éstos índices, por medio de la comparación de m con $G_{1/2}$ y con $H_{1/2}$ tal como se expone a continuación.

⁶ Obsérvese el gráfico 4 del Capítulo 1.

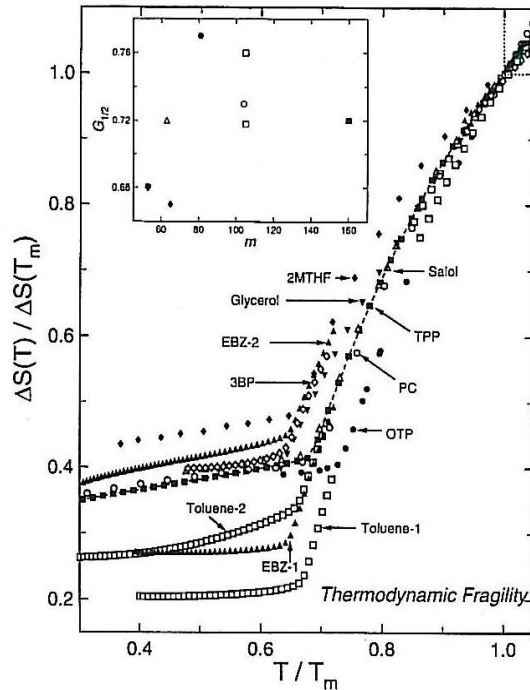


Figura No. 5.1: $\frac{\Delta S}{\Delta S_m}$ con respecto a $\frac{T}{T_m}$ para los líquidos formadores de vidrio en el experimento hecho por Ngai. El recuadro muestra la fragilidad termodinámica $G_{1/2}$ vs la fragilidad dinámica m demostrando la falta de correlación entre las dos propiedades. Extraído de la referencia Ngai, K. L. (1999), p. 10404

De acuerdo con el recuadro, la relación entre el índice termodinámico $G_{1/2}$ con m propuesta por Angell demuestra la falta de relación entre éstas dos propiedades. Nótese que, los cuadros abiertos corresponden al Tolueno-1 en la parte superior y al Tolueno-2 en la parte inferior.

Ahora bien, es posible buscar la relación entre los índices $G_{1/2}$ y $F_{1/2}$ para la fragilidad termodinámica y la fragilidad dinámica respectivamente. La siguiente figura muestra el gráfico $\log_{10}(\tau_s)$ vs. $\frac{T_g}{T}$ propuesta por Angell para ocho líquidos formadores de vidrio.

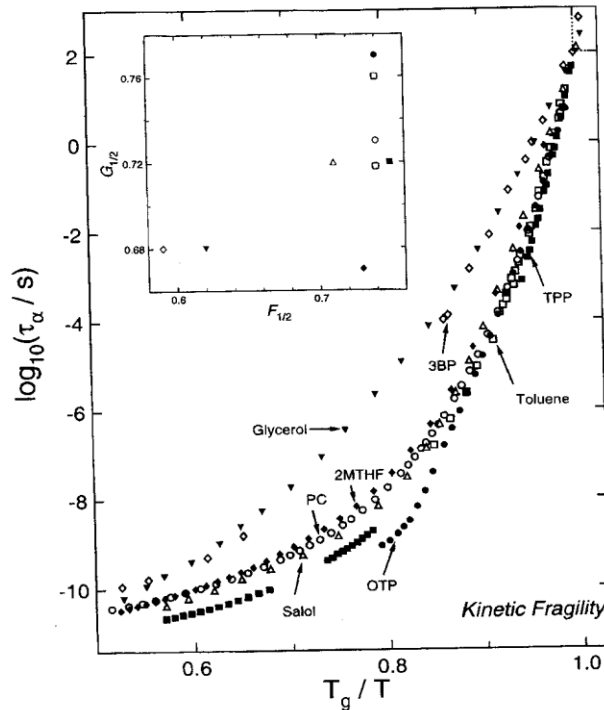


Figura No. 5.2: La gráfica muestra el comportamiento de $\log_{10}(\tau_s)$ vs. T_g/T para 8 líquidos formadores de vidrio. El recuadro muestra la falta de correlación entre los índices $G_{1/2}$ y $F_{1/2}$ correspondientes a la fragilidad termodinámica y dinámica respectivamente. Extraído de la referencia Ngai, K. L. (1999), p. 10404

Nótese que el recuadro de la figura muestra la falta de relación entre el índice $G_{1/2}$ para la fragilidad termodinámica y el índice $F_{1/2}$ para la fragilidad dinámica. Nuevamente, los cuadros abiertos corresponden al Tolueno-1 en la parte superior y al Tolueno-2 en la parte inferior.

Obsérvese que, de las figuras 5.1 y 5.2, se puede tomar como excepción al *TTP* el cual se considera como el líquido más frágil dinámicamente hablando, sin embargo en cuanto a fragilidad termodinámica dicha sustancia se encuentra en un estado intermedio. En el caso del *OTP* y del propileno de carbonato *PC* éste último resulta ser el más frágil dinámicamente hablando de acuerdo a los índices m o $F_{1/2}$. Sin embargo, resulta ser menos frágil termodinámicamente hablando en comparación con el *OTP*

La falta de relación entre ambas fragilidades, quizás se deba a que las curvas para la fragilidad dinámica se encuentran normalizadas a T_g . Mientras que, las curvas para la fragilidad termodinámica se encuentran normalizadas a T_m .

Por su parte, Colucci et al.[161] suponen que m sólo depende del aumento de f_T cuando la capacidad calorífica cambia en una vecindad cercana a T_g , y no como se pensaba antes, con los cambios de volumen o compresibilidad. Según explica en su trabajo, para los líquidos inorgánicos formadores de vidrio m aumenta conforme f_T disminuye. En un experimento isobárico m disminuye conforme la presión P aumenta. Mientras que en un experimento isocórico m aumenta conforme el volumen V aumenta.

V.3. Cálculo de la relación entre la fragilidad dinámica y la fragilidad termodinámica utilizando los resultados propuestos en este trabajo

Invocando la ecuación de AG y tomando la derivada con respecto a $d\left(\frac{T_g}{T}\right)$ se tiene que:

$$\frac{d}{d\frac{T_g}{T}}\left(-\log \tau + \log \tau_s\right) = \frac{d}{d\frac{T_g}{T}} C \cdot \left\{ \frac{1}{T_s \cdot S_c(T_s)} - \frac{1}{T \cdot S_c(T)} \right\} \quad [5.1]$$

El lado izquierdo de la ecuación anterior corresponde a la definición de fragilidad dinámica de Angell⁷ para:

$$m = \left. \frac{d \log \tau}{d \frac{T_g}{T}} \right|_{T=T_g} \quad [5.2]$$

⁷ Consúltense la ecuación (3.1) del Capítulo III de este trabajo

Obsérvese que del lado derecho de la ecuación (5.1) se tiene que:

$$\frac{d}{d\frac{T_g}{T}} \left(\frac{1}{T_s S_c(T_s)} \right) = 0$$

Por otra parte recordando la definición de fragilidad termodinámica dada por Angell⁸, se tiene que:

$$f_T = \frac{C_p^{\text{líquido}}}{C_p^{\text{cristal}}} = \frac{T \cdot \frac{d\Delta S^{\text{líquido}}}{dT}}{T \cdot \frac{d\Delta S^{\text{cristal}}}{dT}} = \frac{d\Delta S^{\text{líquido}}}{d\Delta S^{\text{cristal}}} \quad [5.3]$$

Dado que:

$$\Delta S_c = \Delta S^{\text{líquido}} - \Delta S^{\text{cristal}} \quad [5.4]$$

Entonces:

$$\Delta S^{\text{líquido}} = \Delta S_c + \Delta S^{\text{cristal}} \quad [5.4.a]$$

Y al sustituir el resultado anterior de la ecuación (5.4.a) en la ecuación (5.3) se tiene que:

⁸ Consúltense la ecuación (3.23) del Capítulo III de este trabajo.

$$f_T = \frac{d(\Delta S_c + \Delta S^{crystal})}{d\Delta S^{crystal}} = \frac{\frac{d(\Delta S_c + \Delta S^{crystal})}{dT}}{\frac{d\Delta S^{crystal}}{dT}} = \frac{\frac{d\Delta S_c}{dT}}{\frac{d\Delta S^{crystal}}{dT}} + \frac{\frac{d\Delta S^{crystal}}{dT}}{\frac{d\Delta S^{crystal}}{dT}} = \frac{d\Delta S_c}{dT} + 1 \quad [5.5]$$

De la ecuación anterior es posible obtener la derivada de la entropía configuracional con respecto a la temperatura. A saber:

$$\frac{d\Delta S_c}{dT} = (f_T - 1) \cdot \frac{d\Delta S^{crystal}}{dT} \quad [5.5.a]$$

De la misma manera se puede obtener $\left(\frac{\partial \Delta S_c}{\partial T}\right)_p$. Como:

$$\frac{d\Delta S^{crystal}}{dT} = \frac{C_p^{crystal}}{T} \quad [5.6]$$

Utilizando los resultados propuestos en las ecuaciones (5.2)–(5.6) se obtiene que:

$$m = \frac{T^2}{T_g} \cdot \frac{dC}{dT} \left\{ \frac{1}{T \cdot S_c(T)} - \frac{1}{T_s \cdot S_c(T_s)} \right\} + C \cdot \frac{T^2}{T_g} \cdot \left\{ \frac{1}{T^2 \cdot S_c(T)} + \frac{1}{T \cdot S_c^2(T)} (f_T - 1) \frac{C_p^{crystal}}{T} \right\} \quad [5.7]$$

Ahora bien, si en la ecuación anterior se considera que $T = T_s = T_g$ entonces:

$$m = \frac{C}{T_g \cdot S_c(T_g)} \left\{ 1 + (f_T - 1) \frac{C_p^{crystal}}{S_c(T_g)} \right\} \quad [5.8]$$

1) Para $T > T_c$

Se sabe que $C = 2.303 \left(\frac{\Delta\mu \cdot S_c^*}{k_B} \right) = cte$ y entonces la ecuación (5.8) puede reescribirse como:

$$m = \frac{C}{T_g \cdot S_c^2(T_g)} C_p^{crystal} f_T - \frac{C}{S_c^2(T_g)} C_p^{crystal} + \frac{C}{T_g \cdot S_c(T_g)} \quad [5.9]$$

De la expresión anterior es posible definir dos constantes A y β como:

$$\beta = \frac{C}{T_g \cdot S_c^2(T_g)} C_p^{crystal} \quad [5.10]$$

Y

$$A = -\frac{C}{T_g \cdot S_c^2(T_g)} C_p^{crystal} + \frac{C}{T_g \cdot S_c(T_g)} = \beta \left(\frac{S_c(T_g)}{C_p^{crystal}(T_g)} - 1 \right) \quad [5.11]$$

Finalmente, al sustituir los resultados dados en las ecuaciones (5.10) y (5.11) en la ecuación (5.12) es posible encontrar una relación lineal entre ambas fragilidades. A saber:

$$m = \beta f_T + A \quad [5.12]$$

2) Para $T < T_c$

Se sabe que $C(T) = 2.303 \left(\frac{\Delta\mu \cdot S_c^*}{k_B} \right) = a - bT$ y entonces la ecuación (5.8) puede reescribirse como:

$$m = (a - bT) \cdot \frac{1}{T_g \cdot S_c(T_g)} \left\{ 1 + (f_T - 1) \frac{C_p^{crystal}}{S_c(T_g)} \right\} \quad [5.13]$$

Haciendo los productos algebraicos pertinentes en la ecuación (5.13) se puede definir las siguientes constantes:

$$\check{\beta} = \left(\frac{a}{T_g} - b \right) \cdot \frac{C_p^{crystal}}{S_c^2(T_g)} \quad [5.14]$$

Y

$$\check{\dot{A}} = \left(\frac{a}{T_g} - b \right) \cdot \frac{1}{S_c(T_g)} \left\{ 1 - \frac{C_p^{crystal}}{S_c(T_g)} \right\} = \check{\beta} \left(\frac{S_c(T_g)}{C_p^{crystal}} - 1 \right) \quad [5.15]$$

Finalmente, sustituyendo los resultados de las ecuaciones (5.14) y (5.15) en la ecuación (5.13) se llega a:

$$m = \check{\beta} \cdot f_T + \check{\dot{A}} \quad [5.16]$$

Se presentan a continuación los resultados que se obtienen a partir de los resultados aquí expuestos para 6 líquidos frágiles formadores de vidrio: *PIB*, *PVAc*, *PS*, *PP*, *OTP* y Salol.

1) Para $T > T_c$

Tabla 5.1: Donde se muestran los resultados numéricos de: $S_c(T_g)$, $C \cdot \Delta\mu$ y $C_p^{cristal}$ para los 6 líquidos formadores de vidrio considerados en este trabajo

Líquido Frágil	$S_c(T_g) \left(\frac{J}{mol}\right)$	$\Delta\mu \left(\frac{J}{mol}\right)$	$C_p^{cristal}$
PIB	29.79	107,223.12	$.35(T - 200) + 62.1$
PVAc	6.26	58,462.81	$.30(T - 309) + 116.9$
PS	11.89	78,810.05	$.39(T - 373) + 52.3$
PP	11.05	76,320.34	$.31(T - 252) + 52.3$
OTP	24.52	10,238.78	$.95(T - 249) + 224.8$
Salol	57.43	9,607.80	$.09(T - 220) + 22.81$

Tabla 5.2: Cantidades numéricas correspondientes a los parámetros expuestos en las ecuaciones (5.10) a (5.12) para los 6 líquidos formadores de vidrio considerados en este trabajo

Líquido Frágil	m	f_T	A	β
PIB	26.42	1.40	-26.31	38.25
PVAc	29.2	1.35	-540.01	570.75
PS	63.3	1.20	-226.63	224.39
PP	98.81	1.05	-102.12	129.52
OTP	9.32	1.50	-13.87	15.57
Salol	0.9	1.54	0.46	0.31

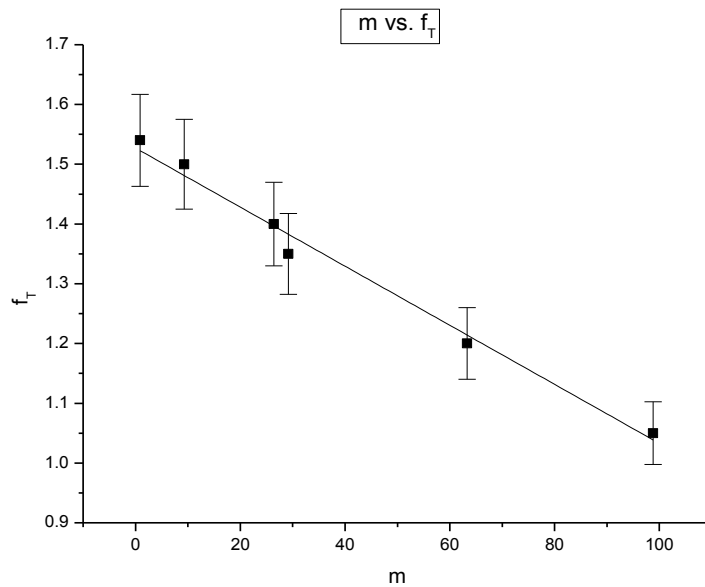


Figura No. 5.3: Donde se muestra la relación entre m y f_T con un error del 5%, propuesta en la ecuación (5.12) para el intervalo de temperatura $T > T_c$ a partir de los datos presentados en la tabla 2.

2) Para $T < T_c$

Tabla 5.3: Donde se muestran los resultados numéricos para los coeficientes a y b del ajuste correspondiente del $C_p^{crystal}$ para los 6 líquidos formadores de vidrio considerados en este trabajo

Líquido Frágil	a	b	$C_p^{crystal}$
PIB	153.135	-411.49	$.31(T - 200) + 63.86$
PVAc	125.935	-236.09	$.32(T - 309) + 116.32$
PS	109.537	-534.87	$.43(T - 373) + 160.32$
PP	98.108	-294.77	$.24(T - 252) + 56.71$
OTP	215.396	-701.22	$.93(T - 246) + 225.31$
Salol	559.210	-2,085.8	$.10(T - 220) + 22.33$

Tabla 5.4: Cantidades numéricas correspondientes a los parámetros expuestos en las ecuaciones (5.14) a (5.16) para los 6 líquidos formadores de vidrio considerados en este trabajo

Líquido Frágil	m	f_T	\bar{A}	$\check{\beta}$
PIB	57.88	1.30	-31.73	66.83
PVAc	97.87	1.53	-1,649.33	1,748.09
PS	46.34	1.21	-413.57	462.47
PP	118.15	1.66	-124.44	169.67
OTP	133.81	1.75	-159.48	196.57
Salol	151.60	1.83	48.53	29.04

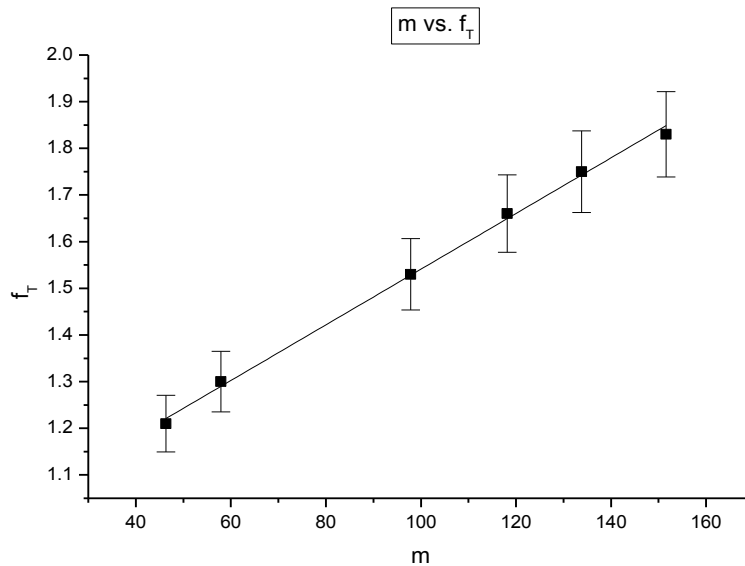


Figura No. 5.4: Donde se muestra la relación entre las fragilidades m y f_T con un error del 5% , propuesta en la ecuación (5.16) para el intervalo de temperatura $T < T_c$ a partir de los datos de la Tabla 4

De las ecuaciones (5.12) y (5.16) se puede observar que la relación encontrada entre m y f_T es una forma lineal, independientemente del intervalo de temperatura que se considere.

Lo anterior puede explicarse porque la temperatura de referencia $T = T_s$ es igualada a la temperatura de transición vítrea, de esta manera: $T = T_s = T_g$. Esta acción permite eliminar el lado izquierdo de la ecuación (5.7). Estableciendo de esta manera una dependencia entre ambas fragilidades, es decir $m = m(f_T)$. Ya que los parámetros termodinámicos como: $S_c(T_g)$, $C_p^{crystal}(T_g)$ y el potencial químico propuesto en la ecuación de AG resultan constantes en la ecuación (5.12).

En analogía con el caso anterior, para el intervalo de temperatura $T < T_c$ la acción de igualar la temperatura de referencia a la temperatura de transición vítrea $T = T_s = T_g$ permite eliminar el lado izquierdo de la ecuación (5.7). Se encuentra además que, los parámetros termodinámicos presentes en la ecuación (5.16) como: $S_c(T_g)$, $C_p^{crystal}(T_g)$ y el término $a - bT_g$ son constantes.

Aún más, obsérvese la similitud entre las constantes A y \check{A} presentes en las ecuaciones (5.11) y (5.15). Por lo que se puede concluir que la diferencia sustancial entre las ecuaciones que relacionan ambas fragilidades (5.12) y (5.16) vendrá dada por la pendiente de la línea recta. O seáse los valores de las constantes β y $\check{\beta}$ dados en las tablas 5.2 y 5.4.

Ahora bien, de acuerdo con lo expuesto en el Capítulo III de este trabajo, la fragilidad dinámica se encuentra íntimamente relacionada con la recuperación estructural en el estado vítreo del material, así como con los movimientos moleculares. La gráfica y la definición de Angell son las representaciones más comunes que se tienen para este concepto. Obsérvese las siguientes figuras.

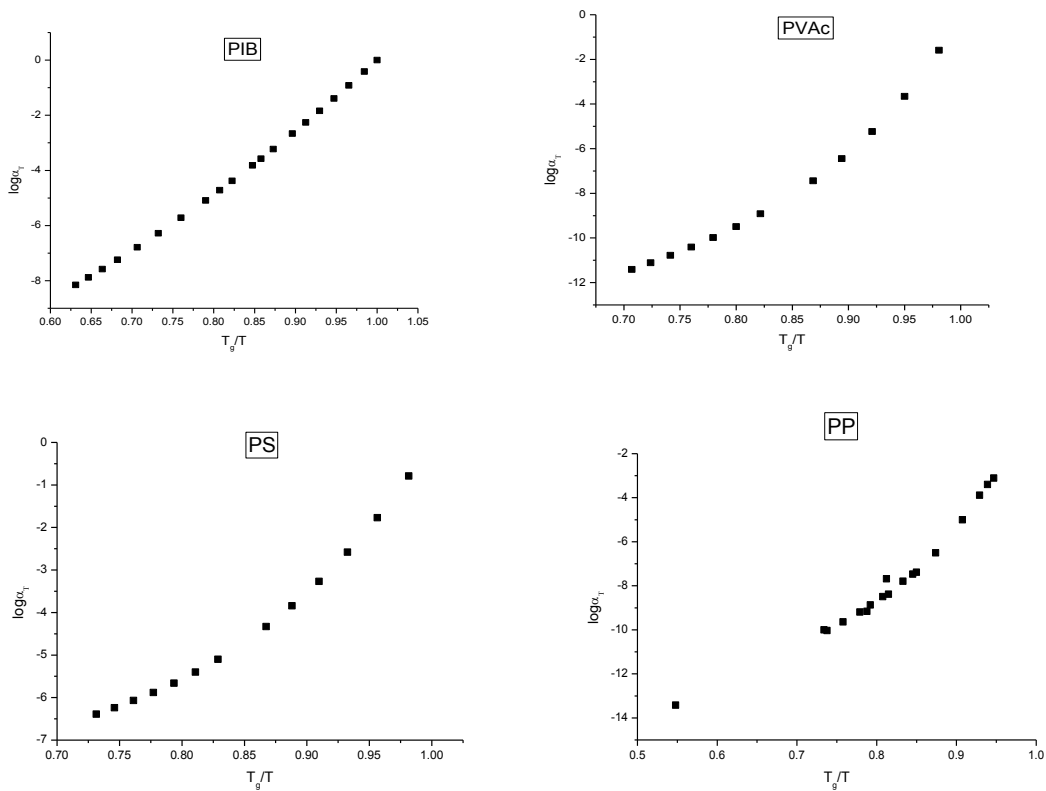


Figura No. 5.5: $\log a_T$ vs $\frac{T_g}{T}$ para los cuatro polímeros considerados en este trabajo. La pendiente del gráfico se incrementa para todas las sustancias a medida que la temperatura es inferior a la temperatura crítica T_C .

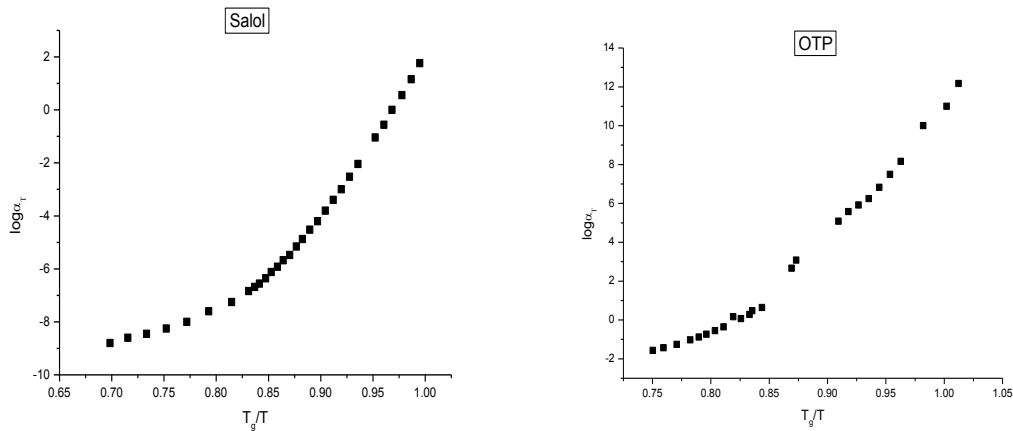


Figura No.5.6: $\log a_T$ vs $\frac{T_g}{T}$ para los dos líquidos frágiles considerados en este trabajo. La pendiente del gráfico se incrementa para todas las sustancias a medida que la temperatura es inferior a la temperatura crítica T_C .

De los gráficos 5.5 y 5.6 resulta evidente que para cualquier líquido frágil formador de vidrio que se considere, existe una zona que separa los dos intervalos de temperatura mencionadas con anterioridad $T > T_C$ y $T < T_C$. Nótese, además que la pendiente del gráfico $\log a_T$ vs $\frac{T_g}{T}$ se incrementa a medida que se consideran temperaturas inferiores a T_C . Hecho que resulta de enorme utilidad al considerar que la pendiente entre la ecuación lineal que relaciona m con f_T positiva si el intervalo que se considera son las temperaturas menores a T_C y negativa si las temperaturas son mayores a ésta.

La propuesta presentada en este capítulo tiene como finalidad cerrar un ciclo entre la vinculación, a partir del modelo de Adam Gibbs, entre la viscosidad y la entropía configuracional. De manera independiente, se han propuesto las definiciones de las fragilidades dinámica y termodinámica. La viscosidad de corte de un líquido sobre-

enfriado requiere métodos experimentales en los que se generan flujos dentro del mismo y se mide su resistencia al corte. Como ya se revisó, la fragilidad dinámica se relaciona con la pendiente de la derivada del logaritmo de la viscosidad con respecto al inverso de la temperatura evaluada en la temperatura de transición vítrea. La forma funcional de esta propiedad de transporte varía dependiendo del intervalo de temperatura estudiado.

Por otro lado, la fragilidad termodinámica depende del cociente de los calores específicos del cristal y el líquido.

Estas mediciones se realizan directamente con métodos experimentales de tipo calorimétrico. Debido a las diferentes metodologías e información que nos dan ambas propiedades no resulta del todo obvio que estén relacionadas y cada una de las fragilidades está fuertemente anclada a cada una de dichas propiedades. No obstante, al haber llegado a una relación matemática entre ambas fragilidades conlleva indirectamente a una segunda relación entre el coeficiente de transporte y las propiedades calorimétricas configuracionales del formador de vidrio.

Capítulo VI: Conclusiones

La principal contribución original de este trabajo ha sido mostrar que el factor de la ecuación de AG , relacionado a la barrera de energía libre a vencer para realizar un cambio de configuración en una CRR , depende de la temperatura en el intervalo por debajo de T_c .

A lo largo de más de cinco décadas de literatura, la ecuación de AG ha sido utilizada para muy diferentes tipos de líquidos formadores de vidrios frágiles, orgánicos, polímeros y azúcares. Cómo se ha presentado a lo largo de este trabajo, este modelo relaciona a tres cantidades, el factor de corrimiento logarítmico, la entropía configuracional y el valor de la energía libre para realizar un rearrreglo cooperativo. Hasta el día de hoy, siguen abiertas varias preguntas acerca de la fenomenología por debajo de la temperatura de entrecruzamiento T_c . Los resultados aquí plasmados abren una posibilidad hacia la obtención de ideas que vayan resolviendo preguntas abiertas acerca de la dependencia de la energía de Adam-Gibbs con la temperatura y otras teorías que han surgido. Cabe aclarar que, hasta la fecha, la barrera de energía libre no ha podido ser medida experimentalmente, ni calculada teóricamente de primeros principios.

Una de las partes medulares de nuestro cálculo se basa en la publicación de resultados previos acerca de la dependencia de la viscosidad con la temperatura para los dos intervalos presentados. La importancia de la existencia de T_c radica en que permite distinguir las relajaciones estructurales tipo α de las β en los formadores de vidrio. Congruentemente con estas formas matemáticas, y partiendo de los resultados calorimétricos disponibles en la literatura, encontramos la forma de la barrera de energía.

La no constancia de la energía puede ser también explicada, por otra parte, por el desacoplamiento entre la viscosidad y el coeficiente de difusión para temperaturas menores a T_c . A medida que el líquido es sobre-enfriado, el movimiento molecular es cada vez más torpe y las regiones cooperativas necesitarán cada vez mayor energía para adquirir una nueva configuración. Así, para el intervalo $T < T_c$ donde se magnifican los procesos de difusión, se sabe que la ecuación de Stokes-Einstein para el coeficiente de difusión D y la molécula trazadora de radio a en un fluido cuya viscosidad es η deja de ser válida, y el coeficiente de difusión deberá ser expresado por medio de la relación

$$D \propto \eta^{-\varepsilon}, 0 < \varepsilon < 1$$

Ya que el proceso difusivo se ve facilitado al bajar la temperatura por debajo de T_c

Los resultados anteriores pueden explicarse recurriendo a la difusión en los líquidos formadores de vidrio. Entonces, a medida que la temperatura para un líquido sobre-enfriado se aproxima a T_g se presentan cambios en el coeficiente de difusión

Adicionalmente, en este intervalo de temperatura existe un efecto diferente para la viscosidad lo que necesariamente vuelve al medio más heterogéneo. De acuerdo con el modelo del “*dominio fluidizado*”, se estudia difusión para temperaturas cercanas a T_g más específicamente en el intervalo de temperatura $T \leq 1.2T_g$. Los “cuellos de botella” se activan térmicamente cuando grandes grupos de moléculas se organizan tanto a nivel local como cooperativamente. Al aumentar dentro del líquido sobre-enfriado la “torpeza” al bajar la temperatura por debajo de T_c para realizar cambios configuracionales, las *CRR* necesitarán más energía para moverse hacia una nueva configuración y el régimen viscoso se vuelve más inhomogéneo. Este comportamiento puede ser modelado a través de la consideración de fluctuaciones térmicamente activadas que permiten los reacomodos de las regiones cooperativas. Dichas fluctuaciones aparecen debido a los cambios del valor de la barrera de energía libre que aumenta al disminuir la temperatura. Así, el trazador que se difunde en el líquido sobre-enfriado aprovecha esta torpeza y aumenta el valor de su coeficiente de difusión. Así, el resultado de este trabajo nos proporciona una nueva visión para el estudio del desacoplamiento de los coeficientes de transporte.

Finalmente, se puede seguir contribuyendo de manera novedosa a los estudios acerca de las relaciones entre las fragilidades dinámica y termodinámica. En este trabajo se encuentra una relación formal entre las mismas para los dos intervalos de temperatura presentados $T > T_c$ y $T < T_c$.

A partir de los resultados presentados en este trabajo, se proponen respuestas a las preguntas abiertas de Angell, que de ninguna manera han sido resueltas, ni seguramente tienen soluciones únicas.

Apéndice 1: Desarrollo a la ecuación de Adam y Gibbs

Para una mejor comprensión de la ecuación propuesta por AG , es necesario recurrir a una descripción mecánico–estadística donde se considere el conjunto canónico. Se considera una región cooperativa como un subsistema de la muestra el cual después de una fluctuación de energía (o entalpía) puede adquirir una nueva configuración independientemente de su entorno.

Con base en lo anterior se define:

z = El número de moléculas (o monómeros en el caso de un polímero) presentes en una región cooperativa.

n = El número de subsistemas que si permiten un reacomodo molecular

Por lo que:

$$V = V_1 + V_2$$

[a.1]

$$E = E_1 + E_2 \tag{a.2}$$

Donde claramente $V_2 > V_1$ y $E_2 > E_1$ por ser la presión, el volumen y la energía del reservorio térmico respectivamente.

Así la función de probabilidad para el sistema puede definirse mediante:

$$P(E, V, z) dE_1 dV_1 = \frac{\Omega_1(E_1, V_1, z) \Omega_2(E - E_1, V - V_1, z) dE_1 dV_1}{\int \Omega_1(E_1, V_1, z) \Omega_2(E - E_1) dE_1 dV_1} \tag{a.3}$$

Sin embargo, de las ecuaciones (a.1) a (a.2) puede verse que:

$$V_2 = V - V_1 \quad [a.1.1]$$

$$E_2 = E - E_1 \quad [a.2.2]$$

Tomando el desarrollo en serie de Taylor para $\ln \Omega_2$ se tiene que:

$$\ln \Omega_2(E - E_1, V - V_1, z) = \ln \Omega_2(E, V, z) - \left(\frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial E} \right) dE_1 - \left(\frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial V} \right) dV_1 + \dots + \dots \quad [a.4]$$

Se sabe que el valor total de la entropía para un sistema se puede poner en términos del número total de micro estados accesibles, de manera que:

$$S = k_B \ln \Omega_2 \quad [a.5]$$

Para una representación entrópica la ecuación fundamental para el sistema vendrá dada por:

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{N} dz \quad [a.6]$$

Entonces, las ecuaciones de estado del sistema vendrán dadas por:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,Z} = k_B \cdot \left(\frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial E} \right)_{V,Z} \quad [a.7]$$

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,Z} = k_B \cdot \left(\frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial V} \right)_{E,Z} \quad [a.8]$$

Por definición se sabe que:

$$\beta = \frac{1}{k_B T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V = \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_V \quad [a.9]$$

Y de las ecuaciones (a.8) y (a.9) se tiene que:

$$\frac{P}{k_B T} = P \cdot \beta = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right) = k_B \cdot \left(\frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial V} \right) \quad [a.10]$$

Volviendo a la ecuación (a.4) y considerando las ecuaciones (a.7)–(a.10) se tiene que:

$$\Omega_2(E - E_1, V - V_1, z) = \Omega_2(E, V, z) \cdot e^{-(\beta E_1 + P V_1)} \quad [a.11]$$

Con base a lo anterior la función de probabilidad se podrá reescribir como:

$$P(E - E_1, V - V_1, z) dE_1 dV_1 = \frac{\Omega_1(E, V, z) \Omega_2(E, V, z) e^{-\beta(E_1 + P V_1)} dE_1 dV_1}{\int_0^\infty \Omega_1(E, V, z) \Omega_2(E, V, z) e^{-\beta(E_1 + P V_1)} dE_1 dV_1} \quad [a.12]$$

Donde la integral del denominador presente en la ecuación (a.10) es relacionada con la función de partición canónica. Entonces, al reescribir ahora la ecuación (a.12) en

términos de la densidad de energía, la función de probabilidad se podrá expresar mediante:

$$P(E, V, z) dE dV = \frac{w(E, V, z) e^{-\beta E} e^{-\beta PV} dE dV}{\int_0^{\infty} w(E, V, z) e^{-\beta E} e^{-\beta PV} dE dV} \quad [a.13]$$

Con base a la ecuación anterior, la función de partición canónica isotérmica-isobárica para el sistema vendrá dada por:

$$\Delta(z, P, T) = \sum_{E, V} w(E, V, z) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{PV}{k_B T}\right) \quad [a.14]$$

Utilizando el hecho de que la energía libre de Gibbs G es la transformada de Legendre de la energía para la entropía y el volumen. Entonces, en un proceso isotérmico e isobárico, se puede escribir que:

$$dG = z \cdot \Delta\mu \quad [a.15]$$

Se define n/N como la fracción de estados que permite un reacomodo molecular en el sistema. Ahora bien, si de la función de partición descrita por la ecuación (a.14) solo se suman los valores de la energía y del volumen que permitan una transición se obtiene que:

$$\Delta'(z, P, T) = \exp\left(-\frac{G}{k_B T}\right) \quad [a.16]$$

Y de aquí que:

$$\frac{n}{N} = \frac{\Delta'}{\Delta} = \exp\left\{\frac{G - G'}{k_B T}\right\} = \exp\left\{-\frac{z\Delta\mu}{k_B T}\right\} \quad [a.17]$$

Por definición z^* será el tamaño crítico de la región cooperativa que da una probabilidad distinta de cero para lograr un reacomodo cooperativo. Por tanto, la probabilidad de transición será proporcional a la fracción n/N . De manera que:

$$W(T) = A \cdot \exp\left\{-\frac{z^* \Delta\mu}{k_B T}\right\} = A \cdot \exp\left\{\frac{N_A S_c^* \Delta\mu}{k_B} \cdot \frac{1}{TS_c(T)}\right\} \quad [a.18]$$

Donde: $z^* = N_A S_c^* / k_B$

Por tanto:

$$W(T) = A \cdot \exp\left\{-\frac{C}{TS_c(T)}\right\} \quad [a.19]$$

Donde $C = 2.303 S_c^* \frac{\Delta\mu}{k_B}$

La ecuación (a.19) resulta de gran importancia, pues expresa la dependencia de la probabilidad de transición de una región cooperativa con respecto a su entropía configuracional [27],[33]–[34]

El tiempo de relajación característico del material τ será inversamente proporcional a la probabilidad de transición:

$$\tau(T) \propto \frac{1}{W(T)} \quad [a.20]$$

Entonces, al sustituir la ecuación anterior en la ecuación (a.18) se tiene que:

$$-\log \alpha_T = \log \left\{ \frac{W(T_s)}{W(T)} \right\} = \log \left\{ \frac{A \cdot \exp \frac{C}{T_s S_c(T_s)}}{A \cdot \exp \frac{C}{T S_c(T)}} \right\} \quad [a.21]$$

Donde T_s es una temperatura de referencia. Finalmente se llega a la conocida ecuación de Adam y Gibbs, a saber:

$$-\log \alpha_T = 2.303 S_c^* \frac{\Delta\mu}{k_B} \cdot \left\{ \frac{1}{T_s S_c(T)} - \frac{1}{T S_c(T)} \right\} \quad [a.22]$$

A pesar de que los resultados anteriormente expuestos son pruebas convincentes de la validez del modelo de AG , el debate aún sigue abierto en algunos puntos: i) la forma correcta de calcular la entropía configuracional del sistema [33]–[34], ii) el significado físico del tamaño de una región cooperativa [32], iii) la dependencia con respecto a la temperatura de $2.303 S_c^* \frac{\Delta\mu}{k_B}$ dado en la ecuación de AG [33]

Bibliografía

- [1] Angell, C.A. Solid State & Material Science, **1**. (1996), pp. 578-585.
- [2] Ediger, M.D., Angell, C.A. & Nagai, S.R. J. Phys. Chem., **100**. (1996), pp. 13200-13212.
- [3] Ediger, M.D. & Harrowell, P. J. Chem. Phys., **137**. (2012), pp. 1-15,
- [4] Angell, C.A. J. Phys. Chem., **49**. (1988), pp. 863-871.
- [5] García-Colín, L. et. al. Physical Review B, **40**. (1989), pp. 80901-80912.
- [6] García Colín, Leopoldo. **Avances recientes en la transición vítrea**. Editorial: El Colegio Nacional. México, D.F., 1997.
- [7] Johnes, R.A. **Soft Condensed Matter**. First Edition, Editorial Oxford University Press, New York, 2002.
- [8] Goldstein, P. et. Al. Physica A, **275**. (1999), pp. 325-334.
- [9] Goldstein, P. et. Al. Macromolecules, **26**. (1993), pp. 655-658.
- [10] Andraca, A. et. al. Physica A, **392**. (2013), pp. 6206-6213.
- [11] Cicerone, M. T., Blackburn, F.R. & Ediger, M.D. J. Chem. Phys, **102**. (1995), pp. 471-479.
- [12] Stillinger, F. H. & Hodgdon, J. A. Phys. Rev E, **53**. (1995), pp. 2995-2997.
- [13] Sillescu, H. J. Non-Crystalline Solids, **243**. (1999), pp.81-108.
- [14] Fujara, F. et al. Condensed Matter, **88**. (1992), pp.195-204.
- [15] Goldstein, M. J. Chem. Phys, **51**. (1969), pp. 3728-3738.
- [16] Kobayashi, H. & Takahashi, H. J Chem. Phys., **132**. (2010), pp. 1-7.
- [17] Gerardin, J., Mohanty, S. & Mohanty, U. J. Chem. Phys, **119**. (2003), pp.4473-4477.
- [18] Andraca, A. et. al. Physica A, **387**. (2008), pp. 4531-4340.

- [19] Fujara, F., Geil, B., Silescu, H. and Fleischer, G. Phys B, **88**. (1992), pp.195
- [20] Stillinger, F.H. & Hodgdon, J. A. Physical Review E, **53**. (1995), pp. 2064-2068.
- [21] Kind, R. et al. Phys. Rev B, **45**. (1992), pp. 7697.
- [22] Dagdug, L. (1996). *Generalización de la ecuación de Williams-Landel-Ferry*. Tesis de maestría, no publicada, Universidad Autónoma Metropolitana, México, D.F.
- [23] Elliot, S.R. ***Physics of Amorphous Materials***. Second Edition, Editorial Longman Scientific & Technical, New York, 1993.
- [24] Hanaya, M. et. Al. J. Chem. Thermodynamics, **34**. (2002), pp. 1173-1193.
- [25] Athas, data base.
- [26] Uhlman, D.R. & Laughlin, W.T. J. Phys. Chem., **76**. (2006), pp. 74505-74509.
- [27] Gibbs, J.H. & DiMarzio, E. J.Chem. Phys, **28**. (1957), pp.373-382.
- [28] Adam, G. & Gibbs, J.H. J. Chem. Phys, **43**. (1965), pp.139-145.
- [29] Nagai, K.L., Rendell, R.W. & Plazek, D.J. J. Chem. Phys, **94**. (1990), pp. 3018-3029.
- [30] Mohanty, U. J. Chem. Phys, **89**. (1988), pp. 3778-3782.
- [31] Dudowicz, J., Freed, K.F. & Douglas, J. J. Chem. Phys, **94**. (1991), pp. 3018-3029.
- [32] Johari, G.P. J. Chem. Phys, **112**. (2000), pp. 7518-7523.
- [33] Capaccioli, S. et al. J. Non-Crystalline Solids, **355**. (2009), pp. 754-757.
- [34] Huth, H., Beiner, M., Donth, E. Physical Review B, **61**. (2000), pp. 15092-15101.
- [35] Cohen, M. & Grest, G.S. Phys. Review B, **20**. (1989), pp. 1077-1097.
- [36] Wittman, H.P. J. Chem. Phys, **95**. (1991), pp. 8449-8457.
- [37] Toplis, M.J. American Mineralogist, **83**. (1998), pp. 480-490.
- [38] Angell, C.A. J. Phys. Condensed Matter, **12**. (2000), pp. 6463-6475.
- [39] Miller, A. A. J. Chem. Phys, **49**. (1968), pp. 1391-1397.
- [40] Angell, C. A., Ngai, K. L., MacKenna, G. B. J. App. Phys, **88**. (2013), pp. 3113
- [41] Zheng, Q., Mauro, J.C., Yue, Y. J. Non-Cryst. Solids, **10**. (2016), pp.1

- [42] Ito, K., Moynihan, C.T. & Angell, C.A. *Nature (London)* **398**. (1999), pp.492
- [43] Huang, D. & McKenna, G. J. *Chem. Phys*, **114**. (2001), pp. 562
- [44] Ruocco, G., Sciortino, F., Zamponi, F., De Michele, C. Sciopigno, T. *Phys. Cond. Matter*, **40**. (2008), pp. 2-17
- [45] Speedy, R. J. *J. Phys. Chem., B* **103**. (1999), pp. 4060
- [46] Ngai, K.L., Yamamuro, O. *J. Chem. Phys*, **111**. (1999), pp. 1043-1047
- [47] Richert, R. & Angell, C.A. *J. Chem. Phys.*, **108**. (1999), pp. 9710
- [48] Garrahan, J. P. & Chandler, D. P. *Natl. Acad. Sci.*, **100**. (2003), pp. 9710
- [49] Colucci, M. D. *J. Chem. Phys*, **116**. (2001), pp. 3925-3928.
- [50] Angell, C. A. & Schina, W. Department of Chemistry Purdue University. West Lafayette, Indiana **47907**. pp 53-67
- [51] Angell, C. A. *Science*, **267**. (1995), pp. 1924
- [52] Martinez, L.M. & Angell, C.A. *Nature*, **410**. (2001), pp. 663
- [53] Stillinger, F. H. & Weber, T. A. *Phys. Rev. A*, **25**. (1982), pp. 978
- [54] Stillinger, F. H. & Weber, T. A. *Science*, **225**. (1984), pp. 983
- [55] Speedy, R. J. & Debenedetti, P.G. *Mol. Phys*, **88**. (1996), pp. 1293
- [56] Senekov, O.N. & Miracle, D. B. *J. Chem. Phys*, **128**. (2008), pp.124508-1
- [57] Duque, Michel. *Et. Al. Physica A*, **496** (2018), pp.514-524
- [58] DiMarzio, E. A., Yang, A. *J. of Res. Natl. Inst. Stand. Technol*, **102** (1997), pp.135-157
- [59] O'Connell, P.A., McKenna, G. J. *Chem. Phys.*, **110** (1999), pp. 11054-11060
- [60] McKenna, G. B., Zhao, J. J. *Non-Cryst Solids*, **407** (2005), pp. 3-13
- [61] Struick, L.C. E. *Physical Aging in Polymers and Other Amorphous Materials*. Elsevier, Amsterdam 1976
- [62] Takada, S. & Wolynes, P.G. *P. N. A. S.*, **103** (2006), pp. 11844-11849
- [63] Hong, L., Gujrati, P.D., Novikov, N.V., Sokolov, A.P. *J. Chem. Phys*, **131** (2009), pp. 194511-194517
- [64] Novikov, N.V., Sokolov, P. *Phys. Review E*, **92** (2015), pp. 62304-62312

- [65] Agapov, A.L., Kolesnikov, A.I., Novikov, V.N., Richert, R. and Sokolov, A.P. Phys. Review E, **91** (2015), pp. 22312-22322
- [66] Beatriz, A., Pazmiño, B., Douglas, J.F & Starr, F.W. J. Chem. Phys., **140** (2014), pp. 204509-204518
- [67] Xia, X & Wolynes, P.G. P. N. A. S, **97** (2000), pp. 2990-2994
- [68] Kirkpatrick, T.R. & Wolynes, P.G. Physical Review B, **36** (1987), pp.8552-8564
- [69] Dyre, J. C & Wang, W. H. J. Chem. Phys, **136** (2012), pp.224108-224113
- [70] Dyre, J.C, Christensen, T. & Olsen, N. B. J. Non Cryst. Solids, **352** (2005), pp. 1-15
- [71] Dyre, J. C. & Olsen, N. B. Physical Review E, **69** (2004) pp. 42501-42504
- [72] Donth, E. *The glass transition. Relaxation dynamics in liquids and disordered materials*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 2001.
- [73] Beiner, M., Korus. J., Donth, E. Macromolecules **30** (1997), p.8420.
- [74] Beiner, M., Kahle, S., Hempel, E., Schöter, K., Donth, E. Macromolecules **31** (1998), p. 8973.
- [75] León, C., Ngai, K. J. Phys. Chem. **B 103** (1999), p. 4045.
- [76] Angell, C.A., Poole, P.H, Shao, J. Il Nuovo Cimento **16D** (1994), p. 993
- [77] Stickel, F., Fischer, E.W., Richert, R. J. Chem. Phys. **102** (1995) 6251
- [78] Stickel. F., Fischer, E.W., Richert, R. J. Chem. Phys. **104** (1996), p. 2043
- [79] Hansen, C, Stickel, F., Berger, T., Richert, R., Fischer, E.W. J. Chem. Phys. **107** (1997), p.1086
- [80] Hansen, C, Stickel. F, Richert. R, Fischer. E.W. J. Chem. Phys. **108** (1998), p.6408
- [81] Richert, R., Angell, C.A. J. Chem. Phys. **108** (1998), p.9016
- [82] Angell, C.A. J. Non-Cryst. Solids **131-133** (1991), p. 13
- [83] Stillinger, F.H. Science **267** (1995), p.1935
- [84] Frick, B., Richter, D. Science **267** (1995), p.1939
- [85] Böhmer, R., Ngai, K. L., Angell, C.A., Plazek, D. J. J. Chem. Phys. **99** (1993)), p. 4201

- [86] Colmenero, J., Alegría, A., Alberdi, J.M., Álvarez, F., Frick, B. Phys. Rev. B **44** (1991), p.7321
- [87] Frick, B., Richter, D. Phys. Rev B **47** (1993) , p.14795
- [88] Rössler, E., Warschewski, U., Eiermann, P., Sokolov, A.P., Quitmann, D. J. Non-Cryst. Solids **172-174** (1994) , p.113
- [89] Sokolov, A, Kisluk, A, Quitmann, D, Kudlik, A, Rössler, E. J. Non-Cryst. Solids **172-174** (1994), p.133
- [90] Sokolov, A., Rössler, E., Kisluk, A., Quitmann, D. Phys. Rev. Lett. **71** (1993), p. 262
- [91] Duvvuri, K., Richert, R. J. Chem. Phys. **117** (2002), p. 4414
- [92] Richert, R, Duvvuri, K., Duong, K.T. J. Chem. Phys. **118** (2003), p. 1828
- [93] Wang, L.W., Richert, R. J. Chem. Phys. **121** (2004), p.11170
- [94] Rössler, E. Phys. Rev. Lett. **65** (1990), p 1595
- [95] Schröter, K., Donth, E. J. Chem. Phys. **113** (2000), p 9101
- [96] Kahle, S., Schröter, K., Hempel, E., Donth, E. J. Chem. Phys. **111** (1999), p 6462
- [97] Rösler, E., Hess, K.U., Novikov, V. N. J. Non-Cryst. Solids, **223** (1998), p 207
- [98] Wang, L.W., Fetch, F.W. J. Appl. Phys, **104** (2008), p 113538
- [99] Götze, W., Sjorgen, L. Rep. Prog. Phys., **55** (1992), p 241
- [100] Das, S.P. Rep. Prog. Phys., **76** (2004), p 785
- [101] Götze, W. J.Phys.: Condens.Matter, **11** (1999), p A1
- [102] Angell, C.A. J. Phys. and Chem. Sol. **49** (1988), p 863
- [103] Chang, I., Fujara, F., Geil, B., Heuberger, G., Mange, T., Sillescu, H. J. Non-Cryst. Solids, **172** (1994), p. 248
- [104] Stillinger, F.H., Hodgdon, J.A. Phys. Rev. E, **53** (1995), p 2995
- [105] Blackburn, F.R., Wang, C.Y., Ediger. M.D. J. Phys. Chem, **100** (1996), p. 18249
- [106] Douglas, J.F., Leopolini, D.. J. Non-Cryst. Solids, **235-237** (1998), p. 137
- [107] Ito, K., Moynihan, C.T, Angell, C.A. Nature, 398 (1999), p 492
- [108] Vogel, H. Z. Phys. **22** (1921), p. 645

- [109] Fulcher, G.S. J. Am. Ceram. Soc. **8** (1925), p. 339
- [110] Tamann, G, Hesse, G, Z. Anorg, Allg. Chem. **156** (1926), p. 245
- [111] Williams, M.L., Landel, R.F., Ferrry, J.D. J. Am. Chem. Soc. **77** (1955), p. 3701
- [112] Stevenson, D., Schmalian, J., Wolynes, G. P. Nature Physics, **2** (2006), pp. 272-274
- [113] Fox, T.G., Flory, P.J. Research Laboratory, Goodyear Tire & Rubber Company (1950), pp. 221-234
- [114] Plazek, D.J., Nagai, K.L. Macromolecules, **25** (1992), pp. 4920-4924
- [115] Ferry. J.D., Parks, G.S. Physics, **6** (1935), pp. 356-362
- [116] Fox, T.G., Flory, P.J. Macmillan Magazines, **145** (1984), pp. 2384-2394
- [117] Fox, T.G., Flory, P.J. Letters to the Editors (1954), pp. 316-319
- [118] Fox. T.G., Flory. P.G. J. Applied Physics, **21** (1949), pp. 581-591
- [119] Plazek, D.L., Plazek, D.J. Macromolecules, **16** (1983), pp. 1470-1474
- [120] Plazek, D.L. Polymer Journal, **12** (1980), pp. 43-53
- [121] Plazek, D.J. J. Applied Chem., **69** (1965), pp. 3480-3486
- [122] Goldstein, P., García-Colín, L.S., Del Castillo, L.F. Physica A, **275** (2000), pp. 325-335
- [123] Andraca, A., Goldstein. P., Del Castillo, L. F. Physica A, **387** (2008), pp. 4531-4540
- [124].Ehlich, D., Sillescu, H. Macromolecules, **23** (1990), p. 1600
- [125] Douglas, J.F., Leoporini D. J. Non-Cryst. Solids, **235-237** (1998), p. 137
- [126] Veniamov, A., Sillescu, H. Macromolecules, **32** (1999), p. 1828
- [127] Nagai, K.L.J. Phys.Chem. B, **103** (1999), p. 10684
- [128] Ngai, K.L., Magill, H.J.,Plazek, D.J. J. Chem. Phys., **112** (2000), p. 1887
- [129] Wang, C.Y, Ediger, M.D. J. Phys. Chem. B., **104** (2000), p. 1724
- [130] .Xia,.X., Wolynes, P.G. J. Phys. Chem. B, **105** (2001), p. 6570
- [131] Sillescu, H., Böhmer, R., Diezman, G., Hinze, G. J. Non-Cryst. Solids, **307** (2002), pp. 16-23

- [132] Donth, E. *Relaxation and Thermodynamics in Polymers: glass transition*. Alden Press, Berlín 1992. First Edition, pp. 112-113
- [133] Wunderlich, W. *Pure and Appl. Chem.*, **67** (1995), p. 1019
- [134] Takaheda, K, Yamamuro, O., Tsukushi, I., Matsuo, T., Suga, H. *J. Molecular Structure*, **479** (1999), pp. 227-235
- [135] Takahara, S., Yamamuro, O., Suga, H. *J. of Non-Crys. Solids*, **171** (1994), p. 259
- [136] Chanh, S., Bestul, S. A.B. *J. Chem. Phys.*, **56** (1972), p. 503
- [137] Goldstein, M. *J. Chem. Phys.*, **43** (1965), p. 1852
- [138] Stillinger, T.H. *J. Chem. Phys.*, **69** (1988), p. 6461
- [139] Matsuoka, S., Quan, X. *Macromolecules*, **24** (1991), p. 2770
- [140] Ngai, K.L., Rendell, R.W., Plazek, D.J. *J. Chem. Phys.*, **94** (1991), p. 3018
- [141] Angell, C.A. *Science*, **1** (1996), p. 578
- [142]. Gómez Ribelles, L.L., Vidaurre Garayo, A., Cowie, J.M.G., Ferguson, F., Harris, G., McEwen, I.W. *Polymer*, **40** (1998), p. 183
- [143] Ngai, K.L. *J. Phys. Chem.B*, **103** (1999), p. 5895
- [144] Debenedetti, P.G., Stillinger, F.H. *Nature*, **410** (2001), p. 259
- [145] Martinez, L.M., Angell, C.A. *Nature*, **410** (2001), p. 663
- [146] Sastry, S. *Nature*, **409** (2001), p. 169
- [147] Solunov, C.A. *J. Phys.: Condens. Matter*, **14** (2002), p. 7297
- [148] Giovambattista, N., Bulyrev, S.V., Starr, F.W., Stanley. H.E. *Phys. Rev. Lett*, **90** (2003), p. 085506-1
- [149] Tanaka, H. *Phys. Rev. Lett*, **90** (2003), p. 055701-1
- [150] Casalini, R., Ngai, K.L., Roland, C.M. *Phys. Rev. B*, **68** (2003), p. 014201
- [151] Casalini, R., Paluch, M., Psurek, T., Roland, C.M. *J. Mol. Liquids*, **111** (2004), p. 53
- [152] Goitiandia, L., Alegía, A. *J. Chem. Phys.*, **121** (2004), p. 1636
- [153] Roland, C.M., Capaccioli, C., Lucchesi, M., Casalini, R. *J. Chem. Phys.*, **120** (2004), p. 10690

- [154] Mittal, J., Errington, J.R., Truskett, T.M. J. Chem. Phys., **125** (2006), p. 076102.
- [155] Mauro, J.C., Yue, Y., Eddison, A.J., Grupta, P.K., Allan. D.C. P.N.A.S., **106** (2009), p. 19780
- [156] Starr, F.W., Douglas, J.F., Sastry, S. J. Chem. Phys., **108** (2013), p. 12A5411
- [157] Samantha., S, Richert, R. J. Chem. Phys., **142** (2015), p. 044504
- [158] Samantha, S., Yamamuro, O., Richert, R. Thermochemica Acta., **636** (2016), p. 57
- [159] Magill, J.H. J. Chem. Phys., **47** (1967), p. 2802
- [160] Colucci, M.D., et al. J. Chem. Phys, **116** (2001), pp. 3925-3928.
- [161] Angell, C. A., Moynihan, C. T., Hemmati, M. J. Non-Crystalline Solids, **274**. (2000), p. 319
- [162] Ngai, K. L & Yamamuro, O. J. Chem. Phys, **111**. (1999), p. 10403
- [163] Alegría, A., et al. J. Chem. Phys, **124** (2006), pp. 614-620.
- [164] Mohanty, U., Craig, N., Fourkas, T. J. Chem. Phys, **114**. (2001), p. 10577
- [165] Ruocco, G., Sciortino, F., Zamponi, F., De Michele, C., Scopigno, T. J. Cond. Matter, **40** (2004), pp. 1-16.
- [166] Wang, L. Angell, C.A., Richert, R. J. Chem. Phys, **125**. (2006), p. 74505-1
- [167] Senekov, O. Miracle, D.B. J. Chem. Phys, **128**. (2008), p. 124508-1
- [168] Wei, S., Lucas, P., Angell, A. J. Applied Phys, **118**. (2015), p.34903-1
- [169] Zheng, Q., Mauro, J.C., Yue, Y. J. Non. Crystalline Solids, (2016), p.1
- [170] McKenna, G. J. Non-Crystalline Solids, **335**. (2009), p. 663
- [171] Ferrer, M. L., Sakai, H., Kivelson, D., Alba-Simionesco, C. J. Phys. Chem. B., **103**. (1999), p. 4191