



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

**“Marco teórico para la
interpretación de la
viscosidad en vidrios fuertes”**

Tesis que presenta el

M. en C. Leonardo Dagdug Lima

Para la obtención del grado de

Doctor en Ciencias

Marzo del 2000

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
IZTAPALAPA**

DIVISION DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERIA

UNIDAD IZTAPALAPA

Av. Michoacán y La Purísima, Col. Vicentina, 09340 México, D.F. Tel.: 724-4600 TELEFAX: (5) 612 0885

Agradecimientos

Al Dr. Leopoldo García-Colín Scherer

Por su desinteresado y amable afán por comunicarme su experiencia como creador de ciencia, y por trasmitirme el gusto y la ética de esta agradable profesión.

A mis hermanos, Gustavo, Mariana, Michelle y Stephanie

Por apoyarme siempre y por compartir su vida conmigo.

A mis padres

Por tan valiosa educación.

A Karina

Por su amor invaluable en todo momento.

A mis maestros

Quienes me trasmitieron el gusto por aprender.

A mis compañeros

Por sufrir de lo mismo y por lo tanto entenderme.

A mis asesores

Quienes ampliaron mi visión sobre mi trabajo.

Al CONACyT

Por su beca-credito.

4.3 Interpretación física de la función $L'_{B_2O_3}$	65
4.4 Propiedades termodinámicas del sistema con temperatura de corte	70
Capítulo 5 Relajación β en sistemas vítreos formadores de anillos	73
5.1 Fundamentos teóricos para la descripción de la relajación β en el sistema B2O3	75
Capítulo 6 Relajación α en sistemas vítreos dendríticos	78
6.1 Construcción de la matriz estocástica para el sistema formado por dos átomos con valencias 2 y 3	80
6.2 Construcción de la matriz estocástica para el sistema formado por dos átomos con valencias 2 y 4	83
6.3 Construcción de la matriz estocástica para el sistema formado por tres átomos con valencias 2 3 y 4	87
6.4 Fundamentos teóricos para la descripción de la relajación α en sistemas dendríticos	92
6.4.1 Fundamentos teóricos para la descripción de la relajación α en sistemas formados por dos átomos con valencias 2 y 3	92
6.4.1.1 Caso I $ E_2-E_1 \gg E_3-E_1 $	99
6.4.1.2 Caso II $ E_2-E_1 \ll E_3-E_1 $	100
6.4.1.3 Caso III $ E_2-E_1 \approx E_3-E_1 \ll 1$	101
6.4.1.4 Caso IV $ E_2-E_1 \approx E_3-E_1 \gg 1$	102
6.4.2 Fundamentos teóricos para la descripción de la relajación α en sistemas formados por dos átomos con valencias 2 y 4	103
6.4.2.1 Ecuaciones de viscosidad de la relajación α en sistemas	

formados por dos átomos con valencias 2 y 4	107
6.4.3 Fundamentos teóricos para la descripción de la relajación α en sistemas formados por dos átomos con valencias 2, 3 y 4	109
6.4.3.1 Ecuaciones de viscosidad de la relajación α en sistemas formados por dos átomos con valencias 2,3 y 4	112
Capítulo 7 Conclusiones y Perspectivas	116
7.1 Conclusiones	116
7.2 Perspectivas	122
Apéndice A Construcción de la matriz estocástica para el B_2O_3 incluyendo más anillos en el sistema	125
A.1 Dos anillos más	125
A.2 Tres anillos más	131
Apéndice B El método de la matriz estocástica para la descripción configuracional del ADN	137

Capítulo 1

Introducción

Es difícil hacer música ya que se tiene que superar la belleza del silencio, pero igualmente difícil es hacer ciencia ya que se tiene que superar la belleza intrínseca de un fenómeno al ser entendido: La ciencia como un arte. –Leonardo Dagdug.

Cuando un líquido se enfría generalmente se convierte en un sólido cristalino, esto es, cristaliza. Cuando un líquido se enfría de manera que se pueda llevar por debajo de la temperatura de cristalización sin que cristalice se obtiene un material con la apariencia de un sólido pero que en realidad posee la estructura de un líquido. A esta fase se le ha llamado líquido “sobre-enfriado”; cuando este líquido “sobre-enfriado” tiene un decaimiento abrupto en la capacidad calorífica se dice entonces que ha vitrificado. Si se hace una radiografía de las fases cristalina y la amorfa se observa que el sólido cristalino proyectará una estructura regular mientras que el sólido amorfo conservará la irregularidad del estado líquido. Existen además otras propiedades físicas que diferencian estos dos estados, la capacidad calorífica de un sólido sobre enfriado es mucho mayor que la de un sólido cristalino y en un líquido “sobre-enfriado” se

observa un incremento sorprendente en la viscosidad o en el tiempo de relajación[§] al continuar enfriándolo.

La importancia de los sistemas vítreos en la vida cotidiana es inobjetable; de hecho el uso de estos materiales por la humanidad se remonta a más de cinco mil años. Estos materiales han jugado un papel fundamental en el desarrollo del hombre tanto artística como tecnológicamente. Es por ello de vital la importancia el estudio y entendimiento de estos materiales. Desde el punto de vista de la física teórica los sistemas amorfos ofrecen un amplio interés conceptual. Grandes esfuerzos e importantes aportaciones se han hecho para entender las principales características fisicoquímicas de estos sistemas desde un punto de vista fenomenológico, pero muy pobre desde el punto de vista microscópico. Es por ello la importancia de los estudios teóricos enfocados a la descripción de los estos sistemas.

Es importante señalar que cualquier modelo teórico que pretenda describir las principales características de uno de estos sistemas tiene que predecir satisfactoriamente el comportamiento de la viscosidad como función de la temperatura ya que ésta es una de las principales características que los distinguen. El tema de la presente tesis es la formulación de un método que a partir de primeros principios nos permita encontrar las ecuaciones de viscosidad para vidrios fuertes^{**}.

[§] Este tiempo de relajación esta relacionado con el tiempo necesaria para que el sistema relaje a su estado de equilibrio después de que se le ha aplicado una pequeña perturbación al sistema. Esta perturbación produce rompimientos en la estructura, de modo que el tiempo de relajación es el tiempo necesario para que el sistema restablezca los enlaces necesarios que le permitan recobrar su estructura original.

^{**} Se le llama vidrio fuerte (según la clasificación de Angell [C. A. Angell, *J. Non. Cryst. Solids* 13, 131 (1991)] a aquel vidrio que su tiempo de relajación o viscosidad sigue una

Para finales de los años cincuenta Gibbs y Di Marzio [1] dieron el primer gran paso para el estudio teórico de los sistemas amorfos. Con un modelo relativamente sencillo pudieron describir algunas de las propiedades físicas que caracterizan a los sistemas amorfos poliméricos. A mediados de los sesenta Adam y Gibbs [2] construyeron un método a partir del modelo de Gibbs y Di Marzio el cual nos permite encontrar las ecuaciones de viscosidad para estos vidrios poliméricos. Este método se basa en suponer que el tiempo de relajación del sistema ante una perturbación externa al mismo es inversamente proporcional a la probabilidad de que la transición ante la perturbación ocurra. De modo que para cualquier sistema al que se quieran formular ecuaciones de relajación a partir de un modelo microscópico es necesario poder predecir la probabilidad de transición ante la perturbación.

Por otra parte, el método de la matriz estocástica [3,4] nos provee de un algoritmo con el cual podemos describir el proceso de crecimiento para vidrios fuertes, esto es llevado a cabo calculando la probabilidad de insertar unidades en el sistema amorfo en crecimiento. A partir de esta formulación se pretende encontrar un método el cual nos permita encontrar la probabilidad de transición para vidrios fuertes. Una vez conocida la probabilidad de transición es posible encontrar las ecuaciones de viscosidad que describen a estos sistemas, ya que la viscosidad es inversamente proporcional a la probabilidad de que la transición ocurra.

Este método será empleado tanto para materiales en cuya formación son capaces de producir anillos^{††} como en aquellos que son incapaces de producirlos.

ecuación tipo Arrhenius $\tau = \tau_0 \exp(E / kT)$).

^{††} Donde un anillo esta formado por una trayectoria cerrada en los enlaces.

La tesis está organizada de modo que los antecedentes son tratados en el capítulo 2 en donde se discuten las principales características de los líquidos "sobre-enfriados". En el capítulo tres se describen las principales características del método de la matriz estocástica, método que ha sido utilizado para la descripción del crecimiento de los sólidos amorfos. En los capítulos 4 y 5 se muestra el método por medio del cual es posible obtener las ecuaciones de viscosidad para vidrios fuertes, ya sean formadores de anillos (capítulo 4) o no (capítulo 5). En el capítulo 4 se dará una importante discusión que nos permita entender desde un marco teórico cuando los líquidos "sobre-enfriados" siguen una ley de Arrhenius [5] en la relajación del sistema y cuando siguen una ley tipo Vogel-Fulcher-Tamman [5]. En el capítulo seis se obtendrán las ecuaciones de viscosidad para sistemas dendríticos obteniendo como principal característica el que ésta depende de la concentración de los átomos involucrados en la construcción del sistema. Además es importante recalcar que en todos los resultados obtenidos en este trabajo no se tienen parámetros ajustables, sino que se obtienen a partir de primeros principios.

En el capítulo 5 se discute cómo es posible, por medio del método de las matrices estocásticas, obtener una descripción de la relajación β en vidrios formadores de anillos.

Finalmente en los apéndices se darán algunos ejemplos en los cuales puede ser utilizado el método de la matriz estocástica. En el apéndice A se mostrara como pueden ser insertados más anillos en la descripción de la matriz para al B_2O_3 amorfo, y se obtendrá a partir de estos resultados los cambios en el calor específico al incrementar anillos al

sistema. Por último en el apéndice B se escribirá la matriz estocástica para el ADN.

Referencias

-
- [1] H. Gibbs and E. A. Di Marzio, *J. Chem. Phys.* **28**, 373 (1958).
 - [2] G. Adam and H. Gibbs, *J. Chem. Phys.* **43**, 139 (1965).
 - [3] R. Kerner, *Physica B* **215**, 267 (1996).
 - [4] R. A. Barrio, R. Kerner, M. Micoulat, G. G. Naumis, *J. Phys. Condens. Matter* **9** 9219 (1997).
 - [5] C. A. Angell, *J. Non Cryst. Solids* **13**, 31 (1991).

Capítulo 2

Características generales de la viscosidad en vidrios fuertes

“The deepest and most interesting unsolved problem in solid state theory is probably the theory of the nature of glass and the glass transition. This could be the next breakthrough in the coming decade. The solution of the problem of spin glass in the late 1970s had broad implications in unexpected fields like neural networks, computer algorithms, evolution, and computational complexity. The solution of the more important and puzzling glass problem may also have a substantial intellectual spin-off. Whether it will help make better glass is questionable.” –P. W. Anderson [*Science* 1995, 267, 1615]

En este capítulo se hablará de las principales características de los vidrios fuertes. Primero se darán las definiciones más usuales de lo que es un sistema vítreo. Posteriormente se discutirán las principales características de la curva de la capacidad calorífica con respecto a la temperatura para estos sistemas, poniendo de manifiesto que de ella se pueden obtener características que nos dan una clara diferencia de estos sistemas de otros. Ya que esta tesis consta principalmente de una metodología con la cual se pueden encontrar ecuaciones teóricas que sean capaces de describir la relajación α de los vidrios fuertes, es de primordial importancia entender las principales características de esta relajación, lo cual se discute en la sección 2.2.2. Además, del comportamiento observado en esta relajación los vidrios han sido clasificados en frágiles o fuertes, lo cual también representa una parte fundamental dentro de la discusión en esta sección y de gran utilidad para el entendimiento de los capítulos subsecuentes.

Ya que es de primordial importancia el ajustar las ecuaciones empíricas a los datos experimentales en la relajación α , en la sección 2.3 se discutirá un método por el cual se pueden encontrar los parámetros ajustables involucrados en dichas ecuaciones, este método esta basado en la linearización por medio de derivadas de las ecuaciones de viscosidad.

En este capítulo también se discutirán las principales características experimentalmente de la relajación β que se observan en algunos sistemas vítreos, ya que el método teórico empleado en esta tesis para encontrar las ecuaciones que describen la relajación α también útiles para obtener una descripción de la relajación β .

Finalmente se discuten dos de las principales características de los sistemas vítreos que han sido encontradas experimentalmente en los últimos años, el factor de Debye-Waller y el pico bosónico.

2.1 Generalidades. Sistemas vítreos

Los vidrios son materiales de uso primordial en nuestra vida diaria, y a pesar de ello y de que el hombre ha trabajado con ellos desde hace más de cuatro mil años, es en fechas recientes que ha tomado enorme interés el entenderlos desde el punto de vista científico. Esto no es difícil de entender ya que los vidrios son materiales que han sido usados desde las ciencias ópticas hasta la conservación de alimentos y medicinas [1]. Los materiales poliméricos usados en la industria son vidrios al igual que muchos de los materiales volcánicos, incluso algunos artrópodos conocidos como tardígrados sobreviven al frío y a la sequía cubriéndose

de una capa vítrea glucósida, que al hidratarse les devuelve la motilidad. También se he descubierto que la mayoría del agua en el universo se encuentra en fase vítrea, como en la cola de los cometas [2]. Debido a la gran diversidad y múltiples formas que se conocen de formar un vidrio los expertos han modificado y ampliado su definición. Las más usuales son

- American Society of Testing Materials: producto inorgánico de la fusión que se enfría en condiciones adecuadas sin cristalizar (mayoría de vidrios inorgánicos) [2]:.
- Tammann: Líquido sobre enfriado que a una cierta temperatura T_g alcanza una viscosidad de 10^{13} poise [3].
- Angell (y otros): Vidrio es un líquido que ha perdido su capacidad para fluir (en lugar de tomar la forma del contenedor sirve como tal para líquidos ordinarios). Hay que hacer notar además que un vidrio y un líquido son estructuralmente indistinguibles [4].
- Di Marzio *et. al* : (quizás la definición más precisa) Vidrio es un material que se presenta como líquido a temperaturas altas y cuyas propiedades termodinámicas extensivas, volumen, entropía, entalpía, etc. se desvían de sus valores de equilibrio a medida que disminuye la temperatura más allá de un valor T_g , el cual depende de la rapidez de enfriamiento. A $T > T_g$ los tiempos de relajación asociados con la viscosidad son menores que la escala de tiempos experimentales, en tanto que a $T < T_g$ son mayores. Para distinguir la formación de un cristal de un vidrio, se requiere que estas variables (volumen, entropía,

entalpía) sean continuas en T_g y que no haya cambios en la simetría espacial cuando se pasa por T_g [7].

Estas definiciones plantean inmediatamente algunas preguntas cruciales que toda teoría sobre la transición vítrea debe responder [2]:

I) ¿Por qué el retardamiento dramático en el movimiento difusivo de las partículas cuando $T \leq T_g$?

II) ¿Por qué los vidrios no forman un material cristalino ordenado en algún punto de fusión bien definido?

III) ¿Cuales son las ecuaciones de estado $V=V(T,p)$, $S=S(T,p)$. etc. para $T > T_g$?

IV) Para diferentes rampas de enfriamiento se obtienen diferentes temperaturas de vitrificación, ¿A qué se debe este comportamiento?

V) ¿Cuáles son las propiedades termodinámicas para $T \ll T_g$ donde los tiempos de relajación para la difusión de moléculas son tan largos que algunos grados de libertad se congelan y sólo ocurren movimientos oscilatorios? Se sabe experimentalmente que un vidrio se comporta como un sólido elástico.

VI) ¿Cuál es la viscosidad $\eta(\omega, T, p)$? ¿ Deja la relación de Einstein (entre la viscosidad y la difusión) $D(T) = \frac{k_B T}{6\pi b \eta(T)}$ de ser válida si $T \approx T_g$?

En la relación de Einstein k_B es la constante de Boltzmann y b el radio de la partícula. Se sabe del experimento que $D_{exp}(T) > 2D(T)$, al menos.

VII) La solución a la paradoja de Kauzmann[§] [5] (la cual se discutirá en la siguiente sección), inexistente hoy en día, debe tomarse como un criterio para que la “ciencia de los vidrios” alcance su estado de madurez.

2.2 Fenomenología. Sistemas vítreos.

2.2.1 Capacidad calorífica

La primera característica que se observa en la transición vítrea es la relación que existe entre un determinado tiempo de relajación cuyo significado se discutirá posteriormente, y la disminución brusca de la capacidad calorífica C_p , de valores típicos del líquido a valores característicos del cristal a medida que los grados de libertad del líquido se hacen cinéticamente inaccesibles.

El tiempo de relajación arriba mencionado puede entenderse cualitativamente de la siguiente manera: a temperaturas $T > T_g$ las moléculas o átomos del líquido se difunden esencialmente debido a colisiones entre ellas sin que la estructura del líquido se vea afectada. A medida que T disminuye, el volumen ocupado por las moléculas disminuye y el número de colisiones necesarias para que la partícula salga de la

[§] La paradoja de Kauzmann consiste en hacer notar que los valores de C_p no pueden ser siempre mayores que los valores para la fase cristalina correspondiente que es la fase termodinámicamente más estable. Si para cualquier temperatura C_p del vidrio $> C_p$ del cristal, entonces para que se cumpla el teorema de Nernst, si la entropía del vidrio tiende a

“jaula” formada por moléculas vecinas aumenta, esto es, el tiempo de difusión aumenta. A este tiempo se le llama tiempo de relajación estructural a $T=T_g$; cuando ocurre la vitrificación una diferencia enorme aparece entre el tiempo de colisión y el de equilibrio estructural; a las moléculas les cuesta mucho más “trabajo” difundirse para provocar un cambio estructural. A la temperatura T_g el tiempo de relajación es de aproximadamente 100 veces mayor que el tiempo de colisión. Entonces cuando el líquido puede comportarse como tal, esto es, relajar esfuerzos en tiempos de horas, todos aquellos experimentos con tiempos característicos de minutos, sólo apreciarán los aspectos no relajados, no difusivos de la substancia y la capacidad calorífica del líquido tiende a la capacidad calorífica del sólido ($C_p \rightarrow C_p^{sol}$) durante el enfriamiento [2].

El primer intento por estudiar un vidrio desde el punto de vista científico surgió en 1920 cuando G. N. Lewis y G. E. Gobson manifiestan la posibilidad de que un líquido “sobre-enfriado” podría constituir una posible violación a la Tercera Ley de la Termodinámica. Ambos intentaron ver si a medida que la temperatura tendía a cero en un líquido “sobre-enfriado” su capacidad calorífica a presión constante también tendía a cero. Los experimentos no se pudieron llevar a cabo a temperaturas menores que las del aire líquido y los resultados no fueron conclusivos. En 1926 Simon y Lange midieron C_p para el glicerol hasta 10 °K y obtuvieron una curva que se muestra en la figura 2.2.1 [1], hoy considerada como el prototipo del comportamiento de un líquido “sobre-enfriado” y el estado vítreo correspondiente.

cero, la entropía del cristal debería ser negativa y esto es físicamente imposible.

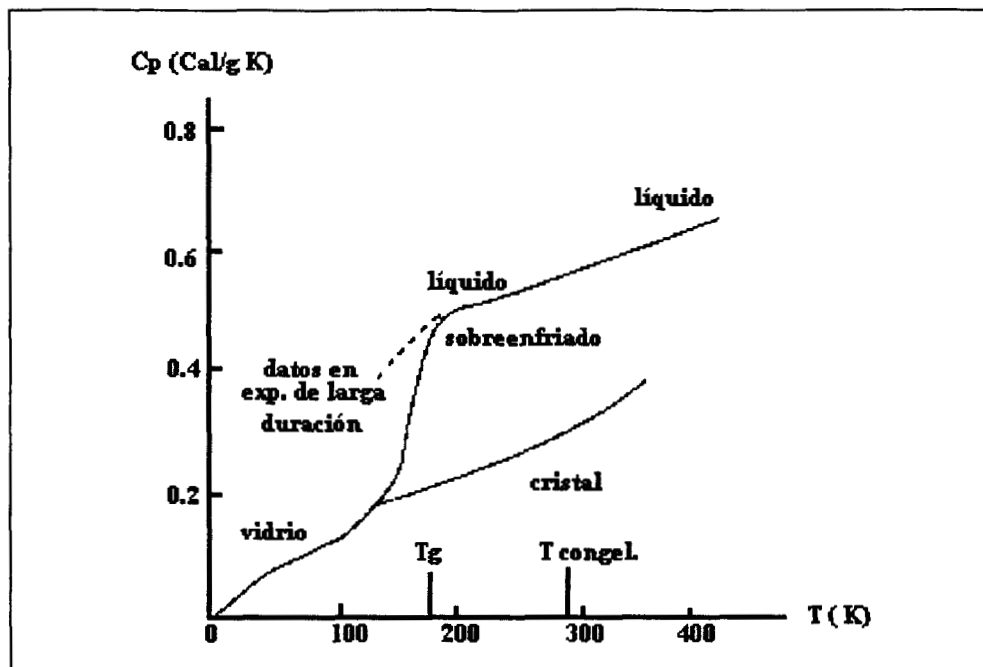


Figura 2.2.1 Calores específicos del glicerol cristalino y “sobre-enfriado”. (Figura tomada de la referencia [1]).

Una característica importante de la curva mostrada en la figura 2.2.1 es que T_g (definida como la temperatura a la cual la capacidad calorífica del líquido “sobre-enfriado” tiene una abrupta disminución) no es una temperatura que pueda relacionarse de manera unívoca con alguna propiedad termodinámica característica del sistema, ya que ésta depende de la velocidad de enfriamiento y puede variar en magnitud dentro de un intervalo apreciable de valores. También se puede observar que a temperaturas menores de T_g el comportamiento del calor específico para el vidrio y el sólido cristalino son prácticamente iguales.

Es importante hacer notar que mientras que la capacidad calorífica del sólido cristalino tiene una abrupta disminución a la temperatura de

cristalización debida a que pierde todos los grados de libertad menos los vibratoriales, el líquido "sobre-enfriado" tiene una capacidad calorífica en exceso debido a que los grados de libertad configuracionales permanecen aún cuando el material se lleve por temperaturas debajo de la de cristalización. Además la temperatura de cristalización se puede determinar unívocamente sin importar el proceso seguido para formar el material, esto es ésta temperatura puede ser asociada a las propiedades termodinámicas del sistema.

Otra característica, y la principal de esta curva, es que la parte sólida del vidrio exhibe una disminución del valor de C_p alrededor de T_g pero de manera tal que, aparentemente, a medida que T disminuye, los valores de C_p para el vidrio son siempre mayores que los valores de C_p para el cristal. Este comportamiento condujo a Kauzmann en 1948 a enunciar una paradoja que hoy lleva su nombre y que consiste en hacer notar que los valores de C_p para el vidrio no pueden ser mayores que los valores para la fase cristalina correspondiente, que es la fase termodinámicamente más estable. Esto es, si para cualquier temperatura C_p del vidrio fuese mayor que C_p del cristal, al hacer tender la temperatura a cero C_p del vidrio tenderá a cero y por lo tanto su entropía tenderá a cero; de modo que la entropía del cristal debería ser negativa, lo cual es físicamente imposible.

A continuación, en la figura 2.2.2, se muestra la entropía en exceso del estado vítreo con respecto al cristal para el glicerol.

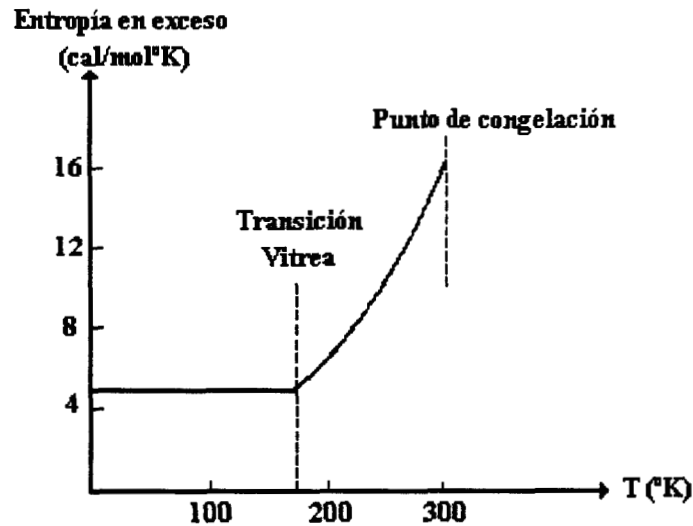


Figura 2.2.2 La línea sólida muestra el exceso de entropía del glicerol sobreenfriado con respecto a la del glicerol cristalizado [6].

En esta gráfica se puede ver claramente que si la entropía del vidrio tiende a cero cuando la temperatura tiende a cero, entonces la entropía del cristal tomaría un valor de cero a una temperatura negativa, llamada paradoja de Kauzmann. La razón por la que esta catástrofe no sucede, es que el vidrio es un estado metaestable que requiere de tiempos muy grandes para alcanzar su fase estable, el cristal. A la temperatura a la que esto se lleva a cabo se le llama la temperatura de Kauzmann (T_k). De hecho estos tiempos pueden ser del orden de siglos [7]. Un ejemplo de esto es el propilenglicol, que nunca llega a cristalizar.

2.2.2 Relajación α

La segunda característica notable en los vidrios es la distinción que existe entre líquidos fuertes y frágiles. Aquí debe mencionarse que esencialmente hay dos posturas, una proviene de las ideas de J. H. Gibbs [7] y colaboradores que sostienen que la transición vítrea es una transición de fase y la idea más aceptada que sostiene que la transición vítrea observada en el laboratorio al enfriar un líquido tiene origen estrictamente cinético. La observación esencial es que el tiempo de relajación asociado a la transición está íntimamente asociado con la viscosidad^{**} en una forma que es muy particular dependiendo de la naturaleza del vidrio en estudio. En la figura 2.2.3, debida fundamentalmente a los exhaustivos estudios de Angell y su grupo [4], se grafica al logaritmo de la viscosidad contra T_g/T adoptando un valor invariante a T_g para la viscosidad igual a 10^{13} poise^{††}, la cual coincide con la definición de Tammann [3]. En esta figura también se puede observar que existen líquidos que forman casos límites, como los óxidos metálicos SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 cuya viscosidad obedece un comportamiento tipo Arrhenius respecto a la temperatura en un intervalo grande del espectro; por otro lado se observan los líquidos moleculares en el otro extremo, que abiertamente exhiben un comportamiento no Arrhenius. A los primeros se les llama líquidos fuertes, a los segundos frágiles. Casos intermedios como el glicerol, propelin-glicol y otros vidrios de origen polimérico requieren de un estudio aparte aunque en los términos de esta gráfica se comportan como líquidos frágiles.

^{**} Donde la viscosidad es una medida de la respuesta del líquido a la aplicación de un repentino esfuerzo de corte, y esta relacionada con el tiempo de relajación por la ecuación (2.2.2.3) [8].

^{††} Poise=1 g-cm/s.

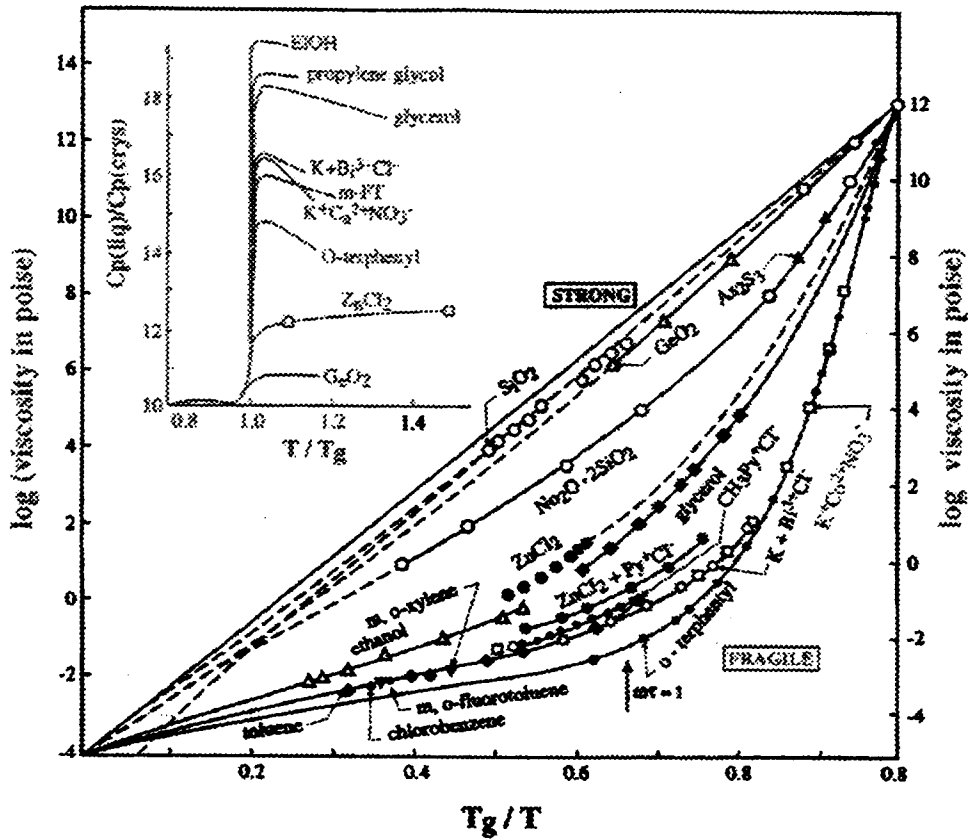


Figura 2.2.3 Se grafica la viscosidad para líquidos que forman vidrios como función de T_g/T . Los líquidos fuertes (rectas) exhiben un comportamiento tipo Arrhenius en tanto que los frágiles (curvas) son no-Arrhenius. En el inserto se muestra la correlación entre ΔC_p y la fragilidad (Tomada de la referencia [8]).

Lo que es un tanto sorprendente es que todo el patrón exhibido en dicha figura puede reproducirse satisfactoriamente por una versión modificada de la ecuación de Vogel-Fulcher y Tamman (VFT) [9-11]. La ecuación original,

$$\eta(T) = \eta_0 \exp \left[\frac{B}{T - T_0} \right] \quad (2.2.2.1)$$

puede escribirse en la forma

$$\eta(T) = \eta_0 \exp \left[\frac{DT_0}{T - T_0} \right] \quad (2.2.2.2)$$

De manera que D controla que tan cerca obedece el sistema la ecuación de Arrhenius (si $T \gg T_0$, se obtiene la ecuación de Arrhenius). Un cambio de D de 5 a 100 se percibe claramente en el comportamiento de la ecuación (2.2.2.2), además esto se refleja en el salto de C_p ya que es muy pequeño para un vidrio fuerte, y muy grande para uno débil.

La validez de las ecuaciones (2.2.2.1) y (2.2.2.2) ha sido siempre un tema muy debatible ya que se sabe que no describen con la precisión deseada el comportamiento de cualquier líquido sobre todo en el intervalo de 15 (órdenes de magnitud) para el cual existen datos disponibles. No obstante permite un ajuste excelente para varios líquidos. Para líquidos frágiles y poliméricos, se ha visto que hay una región a temperaturas relativamente altas en la que con la ecuación (2.2.2.2) se consigue un ajuste adecuado pero genera valores de T_0 considerablemente mayores que la temperatura de Kauzmann (T_k , temperatura a la cual la entropía configuracional del vidrio es cero) y a menudo mayores que T_g lo cual claramente no tiene sentido físico.

La viscosidad es una medida de la respuesta (inercial) de un líquido a un esfuerzo cortante impuesto súbitamente [8] y está relacionada con el correspondiente tiempo de relajación por la ecuación de Maxwell [12],

$$\eta = G_{\infty} \tau \quad (2.2.2.3)$$

donde G_{∞} es el módulo cortante a frecuencias altas y τ el tiempo de relajación promedio del sistema a medida que responde al esfuerzo aplicado. En mecánica estadística τ es esencialmente la función de autocorrelación del tensor de esfuerzos microscópico que puede medirse o calcularse por dinámica molecular.

2.2.3 Relajación β

Goldstein y Johari [13] estudiaron los espectros dieléctricos de sistemas formadores de vidrios orgánicos. En muchos casos, no en todos, encontraron un pico secundario en el espectro, también llamado pico β , estos es, al aumentar la frecuencia se puede perturbar otro grado de libertad y observar como es que este relaja, como se muestra en la figura 1.3.1 [14]. Las propiedades físicas de este segundo grado de libertad, que le permite mostrar una segunda relajación al sistema, puede deberse a vibraciones dentro de la red, o a rotaciones de sus unidades. Evidentemente estos grados de libertad relajan mucho más rápido que la relajación α ya que en ésta se observan cambios estructurales en el sistema, mientras que en la relajación β los cambios son locales. Además, una vez que al sistema se le da la suficiente energía para que se lleve a cabo el proceso de relajación α , la relajación β desaparece debido a que

ya no existen las condiciones estructurales necesarias para que ésta sea llevada a cabo. Este fenómeno constituye otra de las características más importantes de algunos de los sistemas vítreos. La dependencia en la temperatura del pico β puede ser descrita por una ecuación tipo Arrhenius y en todos los casos el pico β es mucho más pequeño que el pico α , ver figura 3.3.2. En esta figura se muestran materiales para los que es fácil apreciar el pico de la segunda relajación, esto no es común en todos los sistemas, en la gran mayoría este pico no es apreciable.

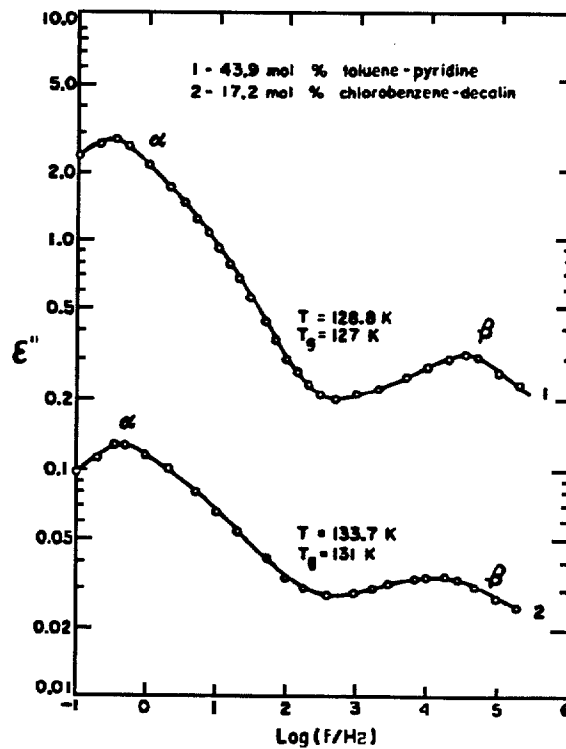


Figura 2.2.3.1 Se muestra la constante dieléctrica como función de la frecuencia (Tomada de la referencia [14]).

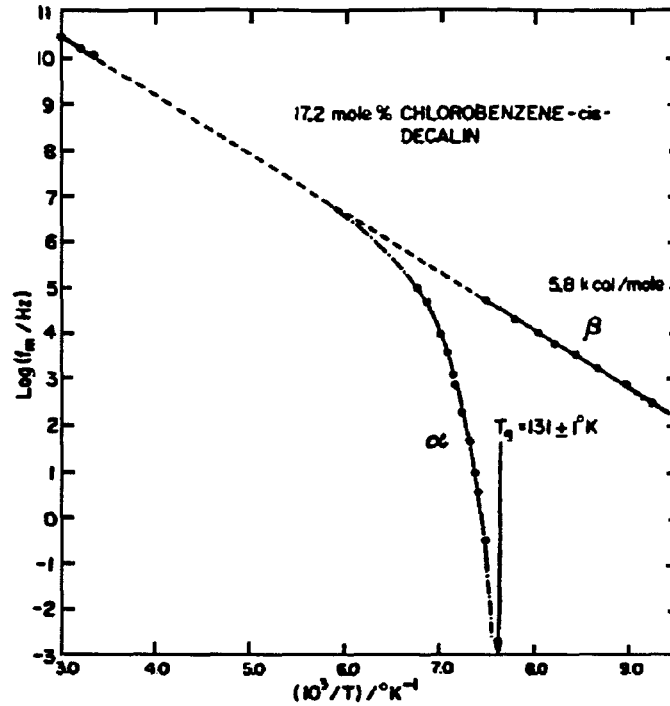


Figura 2.2.3.2 Relajación α y β del Clorobenceno (Tomada de la referencia [14]).

La relajación β es usualmente observada por espectroscopia dieléctrica [15], magnética nuclear [16], y por correlación fotónica [17] a temperaturas bajas o frecuencias altas como se menciona en el párrafo anterior puede ser muy bien descrita por una ecuación tipo Arrhenius, a saber,

$$\tau_{\beta}(t) = \tau_{\beta\infty} \exp(E_{\beta} / k_B T) \quad (2.2.2.1)$$

donde $\tau_{\beta\infty}$ típicamente toma los siguientes valores en el intervalo $[10^{-16}, 10^{-13} s]$ [18]. Para el límite más alto, estos valores corresponden a

las vibraciones moleculares mientras que en el límite inferior pueden ser relacionados a contribuciones adicionales en la entropía cerca de la temperatura de transición [19,20].

Para un vidrio fuerte la relajación β fue observada por vez primera con correlación fotónica por D. Sidebottom *et. al* en B_2O_3 [21]. El comportamiento de la relajación β encontrada en B_2O_3 es similar a la reportada para sistemas frágiles. Para este sistema Hong-Zhang Zhuang y colaboradores interpretaron las relajaciones α y β de la siguiente manera: La relajación α (por arriba de T_g) es debida a que los anillos presentes en el sistema comienzan a romperse, la relajación β (por debajo de T_g) se debe a la transición entre dos puntos de equilibrio de un puente de oxígeno que conecta dos anillos, ver figura 2.3.2.3 [22]. Con este modelo se puede explicar claramente el por qué el segundo pico de relajación desaparece cuando el sistema tiene la suficiente energía como para llevar a cabo la relajación α . Es importante recalcar que el modelo propuesto por Zhuang y colaboradores reproduce satisfactoriamente los resultados experimentales para las dos relajaciones aunque el modelo tiene el inconveniente de tener parámetros ajustables.

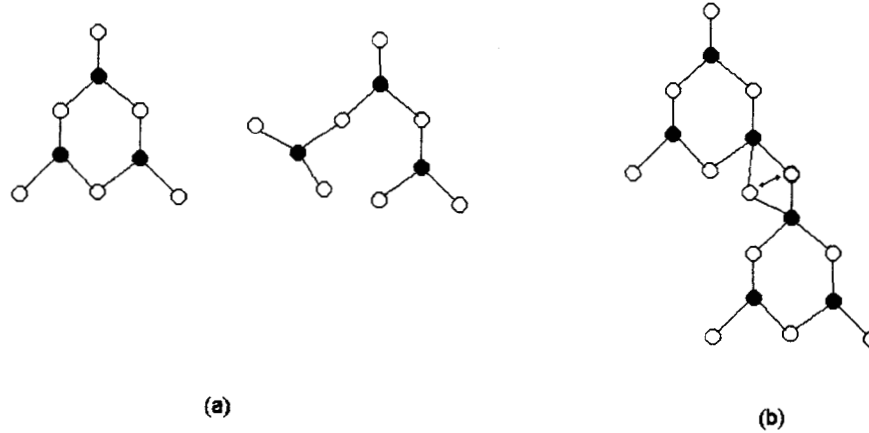


Figura 2.3.2.3 Se muestran esquemáticamente los dos tipos de relajación (a) α y β)

2.3 Linearización de las ecuaciones de viscosidad

En 1995 F. Stickel, E. W. Fisher y R. Richert propusieron un método con el cual se pudiera estudiar con mayor profundidad las propiedades de las ecuaciones que describen el comportamiento de relajación de los sistemas vítreos [23,24]. Con el método de la linearización por medio de derivadas es posible encontrar los valores de las constantes implicadas tanto en la ecuación de Arrhenius (ARR) como en la ecuación de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT), además de poder establecer los intervalos de temperatura para los cuales los ajustes a los datos experimentales son válidos por medio de estas ecuaciones. Estas linearizaciones se pueden utilizar para diferentes espectroscopías, por lo que designaremos $x=f_{max}/Hz$, $\sigma_{dc}\epsilon_0^{-1}/s^{-1}$, $\eta^{-1}/Poise^{-1}$ (donde la respuesta del

sistema para cada una de las espectroscopías se divide entre las unidades pertinentes para que estas cantidades sean adimensionales. El método se basa en el análisis de las derivadas $d^n \log x / dT^n$ y $d^n \log x / d(1/T)^n$ ($n = 1, 2$). Las ecuaciones de VFT y ARR pueden ser linearizadas por

$$\left[d \log x / dT \right]^{-1/2} = (T - T_0) B^{-1/2} \quad (2.3.1)$$

Para todas las linearizaciones se recupera ARR si $T_0 = 0$, en cuyo caso se puede obtener el parámetro B de la ecuación (2.3.1). La siguiente linearización esta dada por:

$$\left[d \log x / d(1/T) \right]^{-1/2} = (1 - T_0/T) B^{-1/2} \quad (2.3.2)$$

De la ecuación (2.3.2), para la ecuación de ARR se obtiene la energía de activación involucrada en el proceso. Finalmente, Stickel *et. al* obtienen la temperatura T_0 a partir de otra linearización, a saber,

$$\theta(x) \equiv \left[d \log(x) / dT \right] / \left[d^2 \log(x) / dT^2 \right] = -(T - T_0) / 2 \quad (2.3.3)$$

Con estas linearizaciones se puso de manifiesto la complejidad a la que se enfrentan los experimentales al intentar ajustar los datos experimentales a una ecuación ya sea exponencial o no. De hecho para un gran número de materiales demostraron que los ajustes por medio de las ecuaciones tipo ARR y tipo VFT sólo son válidas para pequeños intervalos de temperatura, ver figura 2.3.1. También concluyeron de sus análisis que la ecuación de VFT se ajusta satisfactoriamente para temperaturas 50 grados por encima de la temperatura T_g , y por debajo de esta lo hace una ecuación tipo ARR (lo cual no es necesariamente cierto para todos los materiales). También es muy importante destacar que en la figura 2.3.1, alrededor de 1.7 se

observa un claro rompimiento, una temperatura de corte debajo de la cual se observa un comportamiento tipo ARR; y por encima del cual se observa un comportamiento tipo VFT. Esta temperatura de corte (T_c) juega un papel importante en el análisis del comportamiento de la viscosidad. En la opinión del autor es importante notar que en este método las temperaturas de activación o el parámetro involucrado con ésta es considerado como constante, mientras que experimentalmente esto sólo se observa para pequeños intervalos en la temperatura y no en todo el espectro en el que se pretenden utilizar las ecuaciones de viscosidad. Para poder generalizar este método tendría que tomarse en cuenta el cambio de la energía de activación con respecto a la temperatura. El no considerar este aspecto fundamental en el comportamiento de los líquidos sobre enfriados ha llevado a largas discusiones en la literatura [23,24].

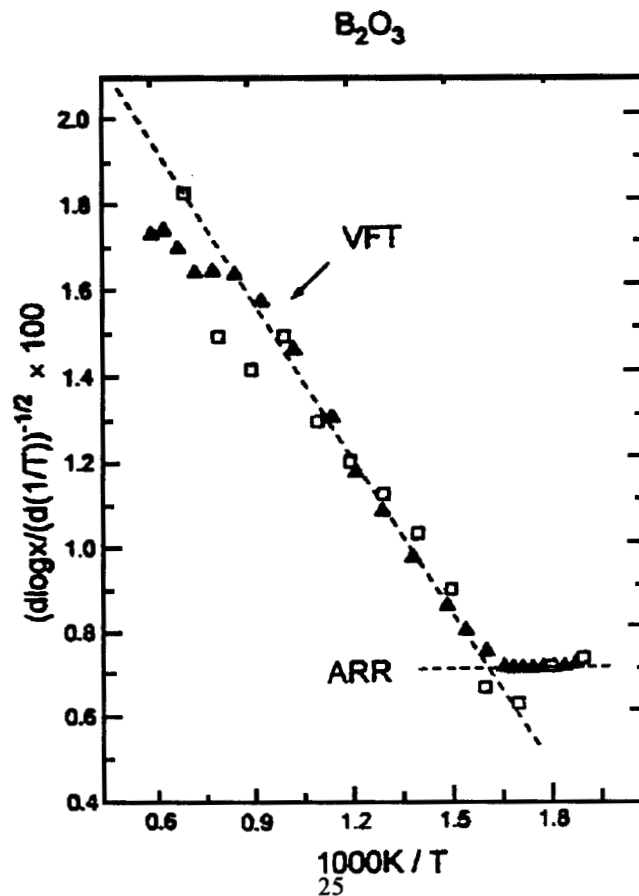


Figura 2.3.1 Las líneas punteadas muestran la linealización a partir de la ecuación 2.3.2, para la ecuación VFT y para el ajuste tipo ARR, para este último $T_0=0$. Como es posible apreciar la ecuación de VFT se ajusta para un mayor intervalo en las temperaturas que la ecuación de ARR, aunque ninguno de los dos ajustes es capaz de reproducir todo el espectro obtenido experimentalmente (Tomada de la referencia [24]).

2.4 Factor de Debye-Waller y Pico Bosónico

Para terminar, es importante mencionar dos fenómenos que se han observado en los últimos diez años que además plantean importantes interrogantes. El primero es el súbito cambio en la pendiente del factor de Debye-Waller, [esto es, el desplazamiento medio cuadrado de las partículas de un sistema, $\langle r^2 \rangle$], con la temperatura, en la vecindad de T_g , y la presencia de lo que hoy se denomina el “pico bosónico” en el factor de estructura dinámica en vidrios a temperaturas $T \leq T_g$. Aparentemente estos fenómenos están relacionados [25]. La idea de la discontinuidad de $\langle r^2 \rangle$ en $T = T_g$, que se encontró primero en cristales de ciertas proteínas, se asocia con la presencia de anarmonicidades substanciales en los grados de libertad vibracionales del vidrio, i. e. el líquido ya en fase vítrea. Este fenómeno es más pronunciado en líquidos frágiles que en líquidos fuertes. Por otra parte, el pico bosónico se manifiesta como un aumento substancial en la intensidad de neutrones dispersados en un cierto intervalo de energías con respecto a la intensidad asociada con la densidad de estados de Debye que como bien se sabe es proporcional a ω^2 (en tres dimensiones). En los resultados para el factor de estructura

dinámico, $S(\vec{k}, \omega)$ obtenidos por dispersión de neutrones esto se manifiesta en forma de un pico inelástico, llamado el pico bosónico. Según algunos autores, la existencia de dicho pico está probablemente relacionado con las anomalías conocidas a bajas temperaturas del calor específico y la conducción térmica en vidrios.

En el estudio del factor de Debye-Waller y del pico bosónico han sido de fundamental importancia el estudio del espectro Raman de vidrios de diferente naturaleza [26,²⁷]. En el espectro Raman la intensidad de luz como función de la frecuencia esta dada por

$$I(\nu) = g(\nu)C(\nu) \frac{[n(\nu)+1]}{\nu} \quad (2.4.1)$$

donde $g(\nu)$ es la densidad de estados vibracionales, $C(\nu)$ es un coeficiente de acoplamiento, $[n(\nu)+1]$ es el factor de Bose y ν es la frecuencia. La ecuación (2.4.1) nos proporciona un método para determinar $C(\nu)$ si $g(\nu)$ es conocida. La pregunta que surge de inmediato es, cuándo es posible, a partir de los datos obtenidos por medio de la difracción de neutrones y de la espectroscopia Raman, decidir si $g(\nu)$ es proporcional a ν^2 como se deduce del modelo de Debye. De hecho lo que se observa experimentalmente es que a temperaturas y frecuencias bajas (del orden de 20 cm^{-1}) $g(\nu)$ en materiales amorfos no sigue un comportamiento tipo Debye. Esto conduce a pensar que si es posible conocer $C(\nu)$ de los datos experimentales obtenidos por espectroscopia Raman, entonces se calcule la dependencia de $g(\nu)$. De los resultados obtenidos por Sokolov *et. al* de graficar $I(\nu)/[n(\nu)+1]\nu^2$

contra la frecuencia (a frecuencias bajas) se obtiene para $C(\nu)$ una dependencia lineal en la frecuencia. Si se asume que esto es cierto la ecuación (2.4.1) puede ser escrita como,

$$g(\nu) = G_0 I(\nu) / [n(\nu) + 1] \quad (2.4.2)$$

donde G_0 es una constante. En el intervalo de temperaturas $2K < T < 20K$ donde la mayor contribución al calor específico esta dado por las contribuciones vibracionales, C_p puede ser calculada por,

$$C_p = 3Nk_B \int_0^{\nu_D} g(\nu) \left(\frac{h\nu}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{h\nu/k_B T}}{(e^{h\nu/k_B T} - 1)^2} d\nu \quad (2.4.3)$$

donde ν_D es la frecuencia de Debye y k_B es la constante de Boltzmann. La curva experimental obtenida por Sokolov *et. al* para la capacidad calorífica de diferentes vidrios como el B_2O_3 es reproducida satisfactoriamente por la ecuación (2.4.3). Estos resultados indican que para temperaturas bajas y frecuencias bajas la dependencia lineal de $C(\nu)$ es una muy buena aproximación. La pregunta que queda sin resolver es cuál es la verdadera dependencia de $g(\nu)$ si la dependencia $G_0 = C(\nu)\nu^{-1}$ no es exacta. Esto nos indica que si las anarmonicidades son un grado de libertad importante a temperaturas por debajo de la temperatura de vitrificación, para frecuencias pequeñas $g(\nu)$ no sigue una dependencia tipo Debye, de hecho esta dependencia puede ser la que juegue un papel importante tanto en el factor de Deby-Weller como en el pico bosónico. La relación entre el factor de Debye-Waller y el pico bosónico así como el entendimiento de sus respectivos orígenes dista

mucho de estar bien comprendida y son motivo de muchos estudios teóricos y experimentales [25, 2].

REFERENCIAS

-
- [1] L. S. García-Colín. *La transición vítrea*. Memorias del Colegio Nacional 1979.
- [2] L. S. García-Colín. *Avances recientes en la transición vítrea*. Memorias del Colegio Nacional 1997, y *Rev. Mex. Fis.*, (1999) **45** Supl. 1, 11.
- [3] Tammann, G.: *Der Glaszustand (The vitreous state)*. Verlag L. Voss, Leipzig, 1933.
- [4] C. A. Angell, *J. Non Cryst. Solids* **13**, 31 (1991).
- [5] W. Kauzmann, *Chem Rev.* **43**, 219 (1948).
- [6] L. García-Colín S. y Rodríguez R. *Líquidos exóticos* (ed. Fondo de cultura económica 1991).
- [7] E. di Marzio. *The nature of the glass transition in relaxation in complex system* de. Por K. L. Ngai y G. B. Wright (Natural Tech. Inf. Service, US Dept. Of Commerce Springfield Va., 1983).
- [8] C. A. Angell, *Science* **267**, 1924(1995).
- [9] H. Z. Vogel, *Phys.* **22**, 645 (1921).
- [10] G. Tammann, G. H. Hess, *Anorg. Allg. Chemie.* **156**, 245 (1926).
- [11] G. S. Fulcher, *J. Am. Chem. Soc.* **8**, 339 (1925).
- [12] J. C. Maxwell, *Phil. Trans. Roy. Soc. A* **157**, 49 (1867).
- [13] G. P. Johari and M. Goldstein, *J. Chem. Phys.* **53**, 2372 (1970)
- [14] G. P. Johari, H. J. Goldstein, *J. Chem. Phys.* **55**, 4245(1971).
- [15] N. G. McCrum, B. E. Read, G. Williams, *Inelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*, Wiley London, and Dover, New York, 1991.
- [16] D. W. McCall, in: R. S. Carter, J. J. Rush (Eds.), *Molecular Dynamics and Structure of Solids*, Natl. Bur. Stds. Special Pub. 301, National Bureau of Standards (1969).
- [17] G. Fytas, *Macromolecules.* **22**, 211 (1989).
- [18] M. Goldstein in: R. W. Douglas, B. Ellis (Eds.), *Amorphous Materials*, Wiley-Interscience, London, 1972, p.23.
- [19] J. Heijboer, in: J. A. Prins (Ed.), *Physics of Non Crystalline Solids*, North-Holland, Amsterdam, 1965, p. 231.
- [20] J. Heijboer, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **279**, 104 (1976).
- [21] D. Sidebottom, R. Bergman, L. Börjesson, and L. M. Torell. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2260 (1993).
- [22] H.-Z. Zhuang, X.-W. Zou, Z.-Z. Jin, and D.-C. Tian. *Phys. Lett. A.* **237**, 235 (1998).
- [23] F. Stickel, E. W. Fisher y R. Richert, *J. Chem. Phys.* (1995) **102**, 6251.
- [24] F. Stickel, E. W. Fisher y R. Richert, *J. Chem. Phys.* (1995) **104**, 2043.
- [25] B. Frick y D. Richter, *Science* (1995) **267**, 1939.
- [26] A. P. Sokolov, A. Kisliuk, D. Quitmann and E. Duval, *Phys. Rev.* **B48**, 7696 (1993).
- [27] L. S. García-Colín, *Revista Mexicana de Física* **45** suplemento 1, 11 (1999).

Capítulo 3

El método de la matriz estocástica

La cultura de hoy en día se puede dividir en dos: la de datos y la de conceptos. La primera se adquiere de la atenta observación de los medios modernos de comunicación, la segunda, del humano contacto con la ciencia y las bellas artes. –Leonardo Dagdug.

Los sistemas vítreos se caracterizan por su falta de orden estructural, a pesar de ello es posible encontrar orden en los enlaces químicos [1]. Esta idea fue explotada por Kerner *et. al* [2–7] para proponer un método con el cual se pudiera estudiar el crecimiento y estructura de los sistemas amorfos. Este método puede ser descrito por medio de la aplicación de una matriz estocástica a un vector [4, 8,9]. En este capítulo se describirá como construir la matriz estocástica, como obtener la información probabilística del crecimiento del sistema, y como a partir de ésta última también es posible conocer algunas propiedades termodinámicas.

3.1 Construcción de la matriz estocástica

El método de la matriz estocástica^{§**} nos permite calcular la probabilidad de crear un sistema amorfo insertando unidades (átomos) a un cúmulo (o núcleo). En el proceso de crecimiento se supondrá que se inserta una unidad a la vez. El tiempo que tendrá que transcurrir entre la inserción de una unidad y la siguiente tendrá que ser el suficiente como para que el primer enlace llegue al equilibrio y por lo tanto sea un enlace estable, el cual ya no se podrá destruir durante todo el proceso de crecimiento. Para facilitar el estudio del crecimiento utilizando este método es necesario dividir el cúmulo en dos partes fundamentales: el *bulto*, el cual contiene unidades sin valencias libres (por lo que no es posible insertarle una unidad), y la *frontera*, constituida por unidades con por lo menos una valencia libre y en la cual pueden insertarse nuevas unidades, (ver figura 3.1.1.)

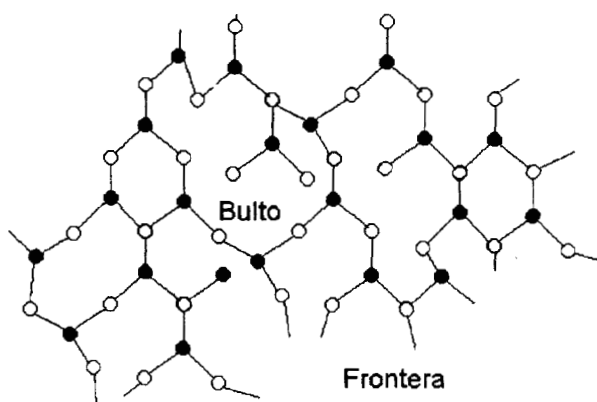


Figura 3.1.1 Representación esquemática del *bulto* y la *frontera*.

[§] Una matriz cuadrada se denomina *matriz estocástica* si cada una de sus filas o columnas es un vector de probabilidad, esto es, si cada elemento de la matriz es no negativo y la suma de los elementos en cada fila o columna es uno.

^{**} En inglés *stochastic matrix method*, no confundir con *random matrix* [E. P. Wigner, *Ann. Math.* **53**, 36 (1951).].

La frontera está constituida por unidades con diferentes valencias libres a las cuales llamaremos sitios, el número de valencias libres en cada sitio distingue unos de otros. Al insertar una unidad en la frontera de valencias libres ésta se transforma, obteniendo a cada paso de inserción un orden local en la transformación de la frontera. Esto es, a cada paso de crecimiento una valencia libre se utiliza para insertar una unidad, apareciendo nuevas valencias libres transformando un sitio en otro; la creación y aniquilación de los diferentes sitios permite proponer una estructura de transformación.

El proceso de crecimiento de la frontera puede ser descrito por un una matriz multiplicando a un vector. Este vector contendrá la probabilidad inicial de tener cada uno de los diferentes sitios. Los elementos de la matriz representarán la probabilidad de transformar cada uno de estos sitios en otro al insertarle una unidad. Cada vez que una nueva unidad es insertada en la frontera en el paso j la evolución del sistema se puede representar por la aplicación de la matriz estocástica al vector obtenido en el j -ésimo paso. El vector resultante estará conformado por la probabilidad de encontrar cada uno de los diferentes tipos de sitios en la frontera al pasar del paso j al $j+1$. Este vector, debido a que es un vector de probabilidad, tendrá que satisfacer la condición de normalización, a saber, $P_x + P_y + P_z + P_t + P_u + P_w = 1$. Debido a que éste vector que se obtiene al multiplicar el vector inicial por la matriz estocástica esta normalizado, es necesario que las columnas de la matriz al igual que las componentes del vector inicial estén normalizadas

Para obtener la probabilidad de transformación de un nuevo sitio a cada paso (información contenida en los elementos de la matriz) es necesario tomar en cuenta dos factores: uno de configuración, el cual indica todos los modos posibles de efectuar la inserción de la nueva unidad para obtener un mismo arreglo final; y un factor de Boltzmann, el cual incluye la energía necesaria para llevar a cabo dicho proceso.

Para ejemplificar como funciona el método de la matriz estocástica lo aplicaremos al vidrio B_2O_3 . Experimentalmente se ha encontrado que éste vidrio esta conformado por unidades $B(O_{1/2})_3$ [6] en forma de triángulo con tres valencias libres [6], llamadas boroxilos. También se ha observado que este sistema contiene anillos [10, 11], por lo cual esta estructura tendrá que ser tomada en cuenta en la construcción de la matriz estocástica. La unidad en este caso será un átomo de boro, el cual contiene tres valencias libres. Además esta unidad será la que nos ayudará a distinguir los diferentes tipos de sitios que forman la frontera, los cuales pueden ser dendritas (cadenas) o anillos. Cada una de las unidades se insertara a otra por medio de un átomo de oxígeno.

Al sitio constituido por una unidad con una valencia libre se le designará por x . Al sitio constituido por una unidad y dos valencias libres se la designará por y . A los sitios formados por dos y tres unidades con tres y cuatro valencias libres se les designará respectivamente z y t . Los anillos se pueden construir con tres unidades, y cuando alguno de los anillos se encuentra en la frontera es posible distinguir dos tipos, uno con una valencia libre y otro con dos, estos sitios los denotaremos u y w respectivamente. La energía necesaria para formar una cadena al insertar una unidad lo representaremos por E_1 , a la energía necesaria para formar

un anillo al insertar una unidad esta dada por E_2 . Es importante señalar que los diferentes sitios se distinguen según sus valencias libres y no por su estructura. Los diferentes sitios se muestran en la figura 3.1.2.

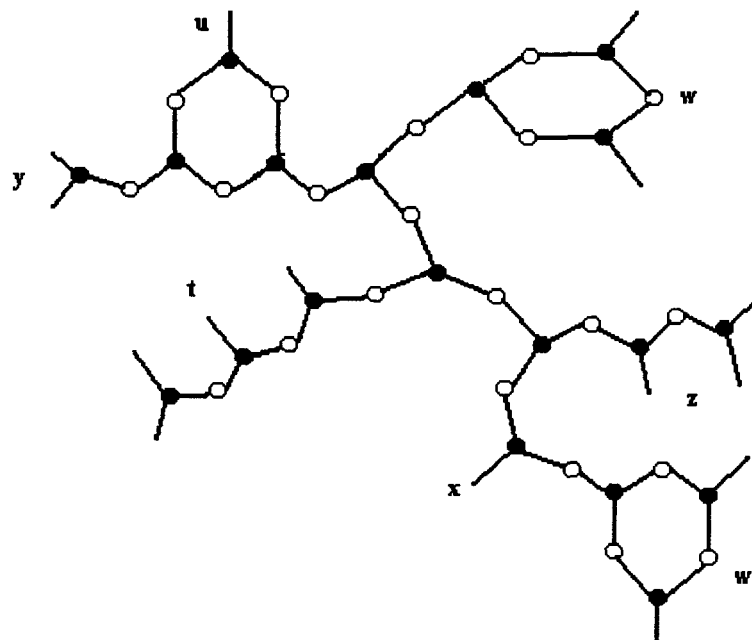


Figura 3.1.2 Diferentes tipos de sitios que pueden encontrar en la frontera para el B_2O_3 .

Para encontrar las contribuciones probabilísticas de todas las posibles transiciones de un sitio en otro, primero analicemos de cuantas maneras puede ser transformado el sitio x . Al insertar una unidad en un sitio x , éste solo puede transformarse en un nuevo sitio y , con probabilidad $\times 3 \times e^{-E_1/k_B T} = 3e^{-E_1/k_B T}$. El primer factor se obtiene al tomar en cuenta el número de valencias libres con las que cuenta el sitio al cual se le insertará la nueva unidad, el sitio x solo cuenta con una valencia libre. El segundo factor es el factor de peso y éste se encuentra tomando en

cuenta las diferentes posibilidades de obtener la misma configuración al insertar una unidad. En el caso del B_2O_3 la unidad tiene tres valencias libres y por lo tanto tres formas diferentes de insertarse obteniendo finalmente la misma configuración. El tercer factor, o factor del Boltzmann, toma en cuenta la energía necesaria para que la inserción de la nueva unidad pueda ser llevada a cabo, en este factor juega un papel preponderante la temperatura a la cual se encuentra el sistema y del cual será tomada la energía para ser llevado a cabo el proceso. Ver figura 3.1.3(a).

Al insertar una nueva unidad en un sitio y éste sólo puede transformarse en un z con probabilidad $2 \times 3e^{-E_1/k_B T} = 6e^{-E_1/k_B T}$. El primer factor corresponde al número de valencias libres con las que dispone el sitio y para que una nueva unidad sea insertada. El segundo y tercer termino se encuentran de la misma manera en la que se describe en el párrafo anterior. Ver figura 3.1.3(b).

Si se inserta una nueva unidad en un sitio z este se puede transformar en un sitio y , en un sitio t , o en un anillo con dos valencias libres, sitio w . La probabilidad de transformación en cada uno de estos sistemas esta dada por, $6e^{-E_1/k_B T}$, $6e^{-E_1/k_B T}$, y $2e^{-E_2/k_B T}$, respectivamente. Es importante resaltar que en el proceso de formación de un anillo, es necesario invertir una energía E_2 . Ver figura 3.1.3(c).

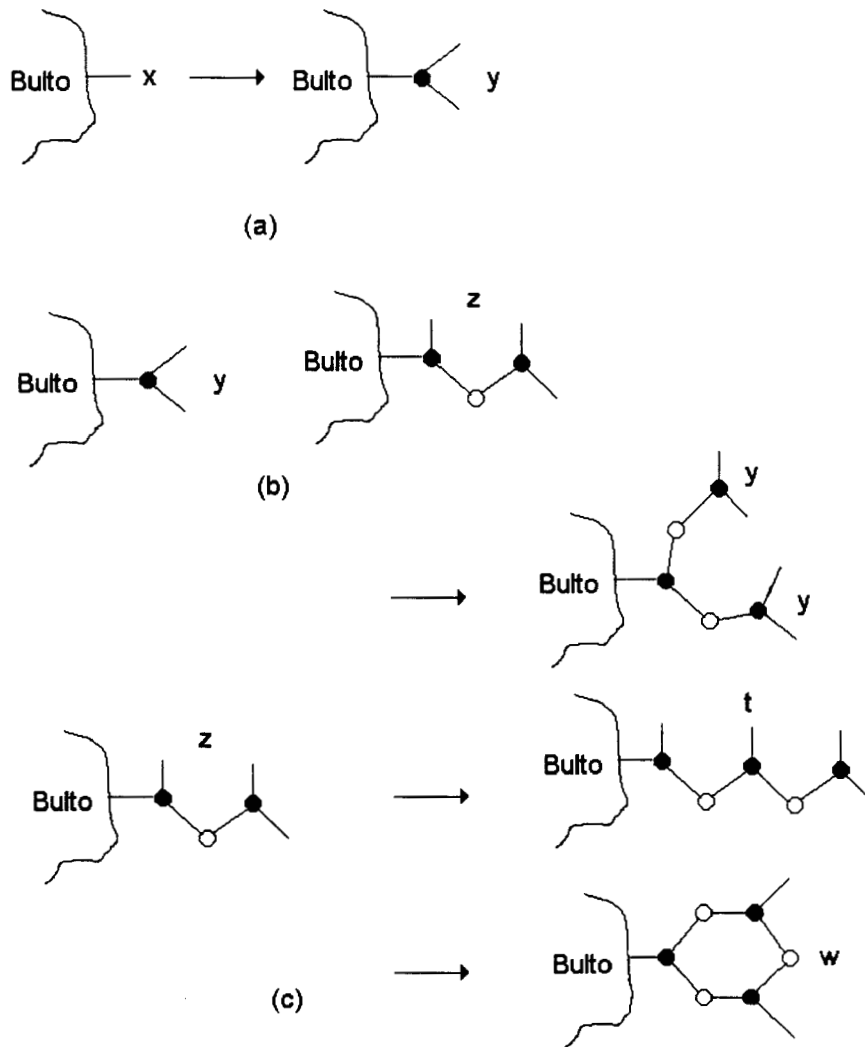


Figura 3.1.3 En (a), (b) y (c) se muestra esquemáticamente como obtener la probabilidad de transformación al insertar una unidad en un sitio x , y y z .

Todos los demás factores que conforman la matriz estocástica se pueden encontrar con los mismos argumentos geométricos con los que se

han encontrado los factores probabilísticos de transformación para los sitios x , y , y z . En la tabla 3.1.1 se enumeran todas las transformaciones posibles.

$x \Rightarrow y$	$P(x, y) \sim 3e^{-E_1/k_B T}$
$y \Rightarrow z$	$P(y, z) \sim 6e^{-E_1/k_B T}$
$z \Rightarrow \begin{cases} y \\ t \\ w \end{cases}$	$\begin{cases} P(z, y) \sim 6e^{-E_1/k_B T} \\ P(z, t) \sim 6e^{-E_1/k_B T} \\ P(z, w) \sim 12e^{-E_2/k_B T} \end{cases}$
$t \Rightarrow \begin{cases} y+z \\ x+2y \\ y+u \\ x+w \end{cases}$	$\begin{cases} P(t, y) \text{ y } P(t, z) \sim 3e^{-E_1/k_B T} \\ P(t, x) \text{ y } P(t, y) \sim 6e^{-E_1/k_B T} \\ P(t, y) \text{ y } P(t, u) \sim 6e^{-E_2/k_B T} \\ P(t, x) \text{ y } P(t, w) \sim 12e^{-E_2/k_B T} \end{cases}$
$u \Rightarrow y$	$P(u, y) \sim 3e^{-E_1/k_B T}$
$w \Rightarrow y+u$	$P(w, y) \text{ y } P(w, u) \sim 3e^{-E_1/k_B T}$

Tabla 3.1.1 Factores probabilísticos de transformación para los diferentes sitios que conforman la frontera del B_2O_3 (Tomado de la referencia [9]).

Una vez que se tienen todos los factores de transformación es posible construir la matriz estocástica. En cada columna se introducen todos los factores de probabilidad para transformar un sitio en los otros al insertarle una nueva unidad. Por ejemplo en la primera columna se pueden poner todos los factores de probabilidad de transformar un sitio x en cualquier otro. En la segunda columna todos los factores de probabilidad de transformar un sitio y en otro y así respectivamente. Finalmente se obtiene una matriz de nxn , donde n es el número de sitios. Para el B_2O_3 se obtiene una matriz de 6×6 , a saber,

$$\begin{pmatrix} P(x,x) & P(y,x) & P(z,x) & P(t,x) & P(u,x) & P(w,x) \\ P(x,y) & P(y,y) & P(z,y) & P(t,y) & P(u,y) & P(w,y) \\ P(x,z) & P(y,z) & P(z,z) & P(t,z) & P(u,z) & P(w,z) \\ P(x,t) & P(y,t) & P(z,t) & P(t,t) & P(u,t) & P(w,t) \\ P(x,u) & P(y,u) & P(z,u) & P(t,u) & P(u,u) & P(w,u) \\ P(x,w) & P(y,w) & P(z,w) & P(t,w) & P(u,w) & P(w,w) \end{pmatrix}$$

donde $P(x,x)$ denota la probabilidad de transformar un sitio x en otro x al insertar una unidad, $P(x,y)$ denota la probabilidad de transformar un sitio x en uno y al insertar una unidad y así respectivamente. Tomando en cuenta las únicas entradas que contribuyen a la transformación del sistema, se obtiene:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & P(t,x) & 0 & 0 \\ P(x,y) & 0 & P(z,y) & P(t,y) & P(u,y) & P(w,y) \\ 0 & P(y,z) & 0 & P(t,z) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & P(z,t) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & P(t,u) & 0 & P(w,u) \\ 0 & 0 & P(z,w) & P(t,w) & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.1.1)$$

Al introducir las contribuciones de transformación probabilísticas de la tabla 3.1.1 en la matriz (3.1.1) se obtiene finalmente la forma explícita de la matriz estocástica para el B_2O_3 ,

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 3e^{-E_1/k_B T} + 12e^{-E_2/k_B T} & 0 & 0 \\ 3e^{-E_1/k_B T} & 0 & 6e^{-E_1/k_B T} & 9e^{-E_1/k_B T} + 6e^{-E_2/k_B T} & 3e^{-E_1/k_B T} & 6e^{-E_1/k_B T} \\ 0 & 6e^{-E_1/k_B T} & 0 & 3e^{-E_1/k_B T} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 6e^{-E_1/k_B T} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 6e^{-E_2/k_B T} & 0 & 6e^{-E_1/k_B T} \\ 0 & 0 & 12e^{-E_2/k_B T} & 12e^{-E_2/k_B T} & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.1.2)$$

La matriz (3.1.2) actuará en un vector que contiene las probabilidades iniciales de encontrar cada uno de los diferentes sitios en la *frontera*, al aplicarlo se obtendrá un vector el cual contiene las probabilidades de encontrar cada uno de los diferentes sitios una vez que una unidad ha sido insertada, estas probabilidades se denotarán por $P_x, P_y, P_z, P_t, P_u,$ y P_w , para la probabilidad de encontrar un sitio x, y, z, u y uno w respectivamente. Al normalizar las columnas de la matriz (3.1.2) se obtiene la expresión final para la matriz estocástica,

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \frac{1+4\xi}{5+12\xi} & 0 & 0 \\ 1 & 0 & \frac{1}{2+2\xi} & \frac{3+2\xi}{5+12\xi} & 1 & \frac{1}{2} \\ 0 & 1 & 0 & \frac{1}{5+12\xi} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2+2\xi} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{2\xi}{5+12\xi} & 0 & \frac{1}{2} \\ 0 & 0 & \frac{2\xi}{2+2\xi} & \frac{4\xi}{5+12\xi} & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.1.3)$$

$$\text{donde } \xi = \exp\left(\frac{E_1 - E_2}{k_B T}\right).$$

Al analizar las componentes de la matriz (3.1.3) lo primero que se observa es que evidentemente la probabilidad de tener los diferentes sitios depende de la temperatura, ya que se espera que la energía de formar una cadena será diferente al de formar un anillo. Además existirá un intervalo de temperaturas al cual será favorecida la existencia de algún sitio. De hecho, también se observa que si $E_1 = E_2$ las componentes de la matriz no dependerán de la temperatura, esto es, a cualquier temperatura conservan la misma probabilidad de aparición los diferentes sitios en la frontera. El método de la matriz estocástica también puede utilizarse para estudiar el proceso de crecimiento de un sistema periódico o cristalino así como el de un cuasi cristal.^{††}

3.2 Análisis matemático del proceso de aglomeración.

Utilizando el método de la matriz estocástica, el crecimiento del cúmulo puede modelarse por la aplicación sucesiva de la matriz a un vector inicial arbitrario \mathbf{v}_0 , de modo que la evolución de las probabilidades en la frontera después del j -ésimo paso esta dada por

$$\mathbf{v}_j = \mathbf{M}^j \mathbf{v}_0. \quad (3.2.1)$$

De hecho, como demostraremos a continuación, la configuración final \mathbf{v}_j , dependerá solamente de los eigenvectores con eigenvalor igual a uno de

^{††} R. Paredes, J. L. Aragón and R. A. Barrio, *Phys. Rev. B*, **58**, 11990, (1998).

R. Paredes, J. L. Aragón and R. A. Barrio, *Rev. Mex. Fis.*, **45**, Suplemento 1, 21, (1999).

la matriz estocástica. Para llevar a cabo la demostración supondremos que \mathbf{M} tiene eigenvectores $e_1, e_2, e_3, e_4, e_5, e_6$ y eigenvalores $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4, \lambda_5, \lambda_6$. Ya que los eigenvectores son linealmente independientes se puede descomponer cualquier vector como una combinación lineal de ellos. Al escribir v_0 como una combinación lineal de los eigenvectores de \mathbf{M} se obtiene,

$$v_0 = c_1 e_1 + c_2 e_2 + c_3 e_3 + c_4 e_4 + c_5 e_5 + c_6 e_6 \quad (3.2.2)$$

Introduciendo la ecuación (3.2.2) en (3.2.1) se obtiene que,

$$v_j = \mathbf{M}^j (c_1 e_1 + c_2 e_2 + c_3 e_3 + c_4 e_4 + c_5 e_5 + c_6 e_6)$$

que podemos reescribir como,

$$v_j = c_1 \mathbf{M}^j e_1 + c_2 \mathbf{M}^j e_2 + c_3 \mathbf{M}^j e_3 + c_4 \mathbf{M}^j e_4 + c_5 \mathbf{M}^j e_5 + c_6 \mathbf{M}^j e_6 .$$

Ya que por definición $\mathbf{M} e_i = \lambda_i e_i$,

$$v_j = c_1 \lambda_1^j e_1 + c_2 \lambda_2^j e_2 + c_3 \lambda_3^j e_3 + c_4 \lambda_4^j e_4 + c_5 \lambda_5^j e_5 + c_6 \lambda_6^j e_6$$

Finalmente la ecuación (3.2.3) se puede escribir como,

$$v_j = \lambda_1^j (c_1 e_1 + c_2 (\lambda_2 / \lambda_1) e_2 + c_3 (\lambda_3 / \lambda_1) e_3 + c_4 (\lambda_4 / \lambda_1) e_4 + c_5 (\lambda_5 / \lambda_1) e_5 + c_6 (\lambda_6 / \lambda_1) e_6) \quad (3.2.3)$$

Se puede demostrar que una matriz con todas sus columnas normalizadas a uno tiene por lo menos un eigenvalor igual a uno^{††}, los otros eigenvalores pueden ser números reales, complejos o imaginarios dependiendo de los valores de las componentes de la matriz.

Después de la aplicación sucesiva de la matriz estocástica, la única componente que contribuye en la descripción del vector final es la del eigenvector con eigenvalor igual a uno, como se puede observar de la ecuación (3.2.3) si suponemos que $|\lambda_1| > |\lambda_2| \geq |\lambda_3| \geq |\lambda_4| \geq |\lambda_5| \geq |\lambda_6|$, donde λ_1 es el eigenvalor igual a uno,. Si \mathbf{M} solo tiene un eigenvalor igual a uno (correspondiente a $\lambda_i=1$) en el límite en el que j es muy grande, \mathbf{v}_j tiende a:

$$\mathbf{v}_j = e_1$$

Donde e_1 es el eigenvector con eigenvalor igual a uno, y la constante c_1 se ha hecho uno para preservar la conservación de la probabilidad.

^{††} A continuación se demostrará como esta afirmación es cierta para una matriz de dos por dos. Esto se puede generalizar para cualquier matriz cuadrada siguiendo el mismo método presentado.

$$\text{Sea } \mathbf{A} = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}$$

Su polinomio característico estará dado por:

$$p(\lambda) = \det(\mathbf{A} - \lambda\mathbf{I}) = 0$$

lo cual implica que $\lambda^2 - (a+d)\lambda + (ad - bc) = 0$.

Ya que $a+c=1$ y $b+d=1$,

$$\lambda^2 - (k+1)\lambda + k = 0$$

(donde $k \equiv a - b$) la cual se puede factorizar como

$$(\lambda - k)(\lambda - 1) = 0$$

teniendo como una de sus raíces $\lambda = 1$.

Es importante subrayar que de este resultado se observa que v_j no depende del vector inicial como era de esperarse, y que para obtener las probabilidades de aparición de los diferentes sitios en la frontera solo es necesario encontrar el eigenvector con eigenvalor uno de la matriz estocástica.

Después de un gran número de pasos ($j \rightarrow \infty$), para el B_2O_3 se obtiene que el eigenvector con eigenvalor igual a uno de la matriz (3.1.3), está dado por:

$$e_1 = \begin{pmatrix} P_x^j \\ P_y^j \\ P_z^j \\ P_t^j \\ P_u^j \\ P_w^j \end{pmatrix}_{\infty} = \frac{1}{84\xi^2 + 107\xi + 25} \begin{pmatrix} 1 + 4\xi \\ 24\xi^2 + 34\xi + 9 \\ 24\xi^2 + 34\xi + 10 \\ 12\xi + 5 \\ 3\xi(4\xi + 3) \\ 2\xi(12\xi + 7) \end{pmatrix} \quad (3.2.4)$$

donde la $P_i^j(T)$ representan la probabilidad de aparición en la frontera de cada uno de los diferentes sitios. Como era de esperar las componentes del vector (3.2.4) dependen de la temperatura.

Una vez que se han obtenido las expresiones para la matriz estocástica y para el vector de probabilidades, es posible calcular la probabilidad de aparición de cualquier enlace entre los diferentes sitios. Del vector (3.2.4) se obtiene la probabilidad de tener cada uno de los sitios en la frontera y, de las componentes de la matriz estocástica se obtiene la probabilidad de transformar un sitio en otro, de modo que al multiplicar una

componente del vector por una componente de la matriz se obtiene la probabilidad de obtener un enlace. Por ejemplo si se quiere calcular la probabilidad de aparición de un anillo a partir de un sitio z ; primero es necesario saber cuantos sitios z se tienen en la frontera, esta información esta contenida en el vector (3.2.4) y esta dada por P_z^j . La probabilidad de cuantos de estos sitios podrán dar lugar a un anillo después de insertar una nueva unidad se obtiene del factor $P(z,w)$, o sea de \mathbf{M}_{63} . De modo que al multiplicar estas dos cantidades, a saber, $P_z^j \mathbf{M}_{63}$, se obtiene la probabilidad condicional buscada, la probabilidad de tener el enlace que conforma un anillo partiendo de un sitio z .

El proceso descrito en el párrafo anterior es de vital importancia en el estudio de los sistemas descritos por una matriz estocástica, ya que es éste quien nos permite obtener información del sistema. Por medio del proceso anterior pasamos de la información obtenida en la *frontera* a la descripción probabilística configuracional del *bulto*, la información del sistema conformado.

3.3 Propiedades termodinámicas.

La energía interna del sistema descrito por medio del método de la matriz estocástica se puede obtener observando que en la frontera, la energía potencial promedio de crecimiento se puede calcular de la probabilidad de formar un nuevo enlace multiplicado por la energía necesaria para llevarse a cabo. Ya que ésta es la suma de la energía involucrada en la formación del sistema, esta energía puede interpretarse

como la energía configuracional. Esto es, se interpreta a la energía necesaria para formar el sistema como la energía configuracional. Despreciando las contribuciones de energía cinética, de rotación y de vibración se obtiene que la energía de configuración esta dada por la siguiente expresión [9]:

$$U_{c_j} = E_2 P_B^j(T) + E_1(1 - P_B^j(T)) \quad (3.3.1)$$

donde $P_B^j(T)$ es la probabilidad de formar un anillo del paso j al $j+1$. Es importante señalar que el conjunto representativo (*ensemble*) en este caso está formado por una colección de trayectorias y no por una colección de estados energéticos.

Para obtener $P_B^j(T)$ se tiene que calcular la proporción de anillos que pueden ser formados del paso j al $j+1$; para ello primero se tienen que identificar los sitios que tienen probabilidad de formar un anillo. De la tabla 3.1.1 es posible identificar que estos sitios son z y t . Una vez que los sitios han sido identificados se tendrá que multiplicar su probabilidad de aparición en la frontera por la probabilidad de que estos den lugar a un anillo al insertarles una nueva unidad; esta última información se obtiene de la matriz estocástica como se discutió en la sección anterior. La probabilidad de formar una anillo al insertar una unidad en un sitio z esta dada por $P_{z_j} \mathbf{M}_{63}$, esto es, la probabilidad de formar un anillo al insertar una unidad en un sitio t esta dada por $P_{t_j} (\mathbf{M}_{54} + \mathbf{M}_{64})$. Finalmente se obtiene al sumar estas dos contribuciones que la probabilidad de formar una anillo está dada por:

$$P_B^j = P_{z_j} \mathbf{M}_{63} + P_{t_j} (\mathbf{M}_{54} + \mathbf{M}_{64}). \quad (3.3.2)$$

Al introducir los valores de (3.1.3) y (3.2.4) en (3.3.2) se obtiene la probabilidad de formar un anillo al insertar una nueva unidad a la frontera del paso j al $j+1$ para el B_2O_3 amorfo, a saber [9],

$$P_B^j = \frac{\xi(24\xi+16)}{84\xi^2+107\xi+25}. \quad (3.3.3)$$

Introduciendo la ecuación (3.3.2) en la ecuación (3.3.1) se obtiene que la energía configuracional después de N pasos esta dada por,

$$U_{c_N}(T) = E_1 N + (E_2 - E_1) \sum_{j=1}^N P_B^j(T). \quad (3.3.4)$$

Derivando la ecuación (3.3.4) se puede obtener una expresión para el calor específico configuracional [9],

$$C_{p_c} = (E_2 - E_1) \sum_{j=1}^N \frac{dP_B^j(T)}{dT}. \quad (3.3.5)$$

Cuando se han llevado a cabo un gran número de pasos de crecimiento, $P_B^j(T)$ puede reemplazarse por su valor límite el cual representa al régimen estacionario, por lo que la capacidad calorífica configuracional se puede escribir como:

$$C_{p_c} = (E_2 - E_1) N \frac{dP_B^\infty(T)}{dT}. \quad (3.3.6)$$

Al hacer la derivada de la ecuación (3.3.6) podemos calcular la forma explícita del calor específico configuracional para el B_2O_3 , obteniendo que para el régimen estacionario,

$$C_{pe} = \frac{(E_2 - E_1)^2}{k_B T} N \xi \frac{1224\xi^2 + 1200\xi + 400}{(84\xi^2 + 107\xi + 25)^2}. \quad (3.3.7)$$

En la ecuación (3.3.7) se observa que la capacidad calorífica configuracional de un sistema amorfo depende de la temperatura y de las energías de formación involucradas en el proceso, de hecho es directamente proporcional al cambio de la probabilidad de formar anillos con respecto a la temperatura.

A partir de la ecuación (3.3.7) también se puede calcular la entropía configuracional del sistema. Es importante tener un método el cual nos permita encontrar propiedades termodinámicas configuracionales del sistema, ya que a partir del modelo microscópico de Gibbs-DiMarzio [12], Adam y Gibbs [13] demostraron que es posible obtener una expresión para la viscosidad del sistema que sólo dependa de su entropía configuracional y de la temperatura. Con el cálculo de esta entropía configuracional se podría tener una conexión entre el método de las matrices estocásticas y éste último modelo. Sin embargo esta conexión no es inmediata, ya que la descripción de un sistema amorfo utilizando el método de la matriz estocástica ha sido en un vidrio fuerte mientras que la teoría de Gibbs y Di Marzio es para sistemas poliméricos, vidrios frágiles.

Finalmente es importante señalar que uno de los principales beneficios que nos da el tener un modelo teórico, es que se pueden cambiar parámetros y predecir el comportamiento del sistema al efectuarlos. Por ejemplo, algunos autores encuentran evidencia experimental suficiente para decir que el B_2O_3 tiene diferentes tipos de anillos, de diferentes tamaños [14]. Estos anillos se pueden introducir en el modelo permitiéndonos predecir las principales diferencias que se encontrarían en las propiedades termodinámicas configuracionales con respecto a lo ya expuesto. Con el método de la matriz estocástica se predice que al introducir anillos de diferentes tamaños al sistema, su capacidad calorífica configuracional tendría que disminuir (Ver apéndice B).

Referencias

-
- [1] F. L. . Galeener, *J. Non-Cryst. Solids* **123**, 182 (1990).
 - [2] R. Kerner, *J. Non-Cryst. Solids* **135**, 183 (1991).
 - [3] R. Kerner and M. Micoulaut, *J. Non-Cryst. Solids* **176**, 271 (1994).
 - [4] R. Kerner, *Physica B* **215**, 267 (1996).
 - [5] D. M. dos Santos-Loff, R. Kerner, and M. Micoulaut, *Europhys Lett.* **28**, 575 (1994).
 - [6] M. Micoulaut, R. Kerner, and D. M. dos Santos-Loff, *J. Phys.: Condens. Matter.* **7**, 8035 (1995).
 - [7] M. Micoulaut, and R. Kerner, *J. Phys.: Condens. Matter.* **9**, 2551 (1997).
 - [8] R. Kerner, The principle of self-similarity and its applications to the description of noncrystalline matter, en *Current problems in condensed matter* editado por J. L. Morán-López, Plenum Press, New York.
 - [9] R. A. Barrio, Kerner R., M. Micoulaut and G. G. Naumis., *J. Phys.:Condens. Matter.* **7**, 8065 (1995).
 - [10] G. E. Jellison, W. L. Panek, P. J. Bray and G. B. Rouse, *J. Chem. Phys.* **66**, 802 (1977).
 - [11] A. C. Hannon, R. N. Sinclair and A. C. Wright, *Physica A* **201**, 375 (1977).
 - [12] H. Gibbs and E. A. Di Marzio, *J. Chem. Phys.* **28**, 373 (1958).
 - [13] G Adam and H. Gibbs, *J. Chem. Phys.* **43**, 139 (1965).
 - [14] A. Feltz, *Amorphous Inorganic Materials and Glasses* (New York, VCH Verlagsgesellschaft mbH , 1993).

Capítulo 4

Fundamentos teóricos para el estudio de la viscosidad o relajación α en sistemas vítreos

Tener paciencia no significa esperar,
significa saber cuando hacer las
cosas. –Leonardo Dagdug.

Dada la importancia que tiene la viscosidad en la descripción de un líquido sobre enfriado o un vidrio, es deseable que cualquier teoría que se proponga describir éstos sistemas sea capaz de reproducir correctamente este comportamiento. En este capítulo se describirá cómo es posible encontrar las ecuaciones que describen la viscosidad de un vidrio fuerte partiendo del método de la matriz estocástica.

4.1 Fundamentos teóricos para la descripción tipo Arrhenius.

La representación, que se propone a continuación, del proceso que se efectúa en la formación del sistema amorfo al aplicar el método de la

matriz estocástica nos será de gran utilidad para entender los procesos que se llevan a cabo durante la transición vítrea. Para ello es importante recordar que la diferencia estructural entre un líquido, un líquido “sobreenfriado” y un vidrio es inexistente, pero entre ellos se pueden distinguir diferentes grados de enlace entre sus unidades. En el líquido debido a que contiene una importante cantidad de energía cinética es difícil que entre las unidades aparezcan enlaces. Al sobreenfriar un líquido, aumenta rápidamente la viscosidad permitiendo que aparezcan enlaces entre las unidades y evidentemente, a menor temperatura mayor viscosidad. De hecho, al disminuir la energía cinética aumenta la probabilidad de que se formen estos enlaces. Finalmente cuando casi todas las unidades han saturado sus valencias libres, el líquido “sobreenfriado” pierde este grado de libertad incrementándose dramáticamente la viscosidad hasta vitrificar; quedando posiblemente como únicos grados de libertad en el sistema, las vibraciones.

Esta imagen de la transición vítrea nos es útil ya que lo que se propone en este capítulo es relacionar dicha transición con la probabilidad de formar los enlaces responsables. En este capítulo también utilizaremos al B_2O_3 vítreo para ejemplificar el método a seguir en la obtención de la viscosidad de los sistemas amorfos a partir del método de la matriz estocástica.

Experimentalmente se ha encontrado en el estudio del espectro Raman del B_2O_3 vítreo que existe un pico de intensidad poco usual cerca de 801 cm^{-1} [1], y se ha establecido que este efecto es debido a que el vidrio contiene triángulos de BO_3 los cuales comparten un oxígeno para formar anillos[2]. De hecho, específicamente se ha establecido que este pico proviene de las vibraciones simétricas que se llevan a cabo en los anillos [3]. Teóricamente también se han vertido argumentos para explicar

el espectro Raman del B_2O_3 encontrándose que la única manera posible de justificarlo es bajo el supuesto de que grandes cantidades de anillos se encuentran en el amorfo [4, 5]. Los argumentos definitivos a favor de la existencia de anillos en el sistema provienen de experimentos recientes de dispersión de neutrones los cuales solo pueden ser explicados si el 80% de los átomos de boro se encuentran en forma de anillos [6]. También es bien conocido del experimento que la intensidad Raman a 801 cm^{-1} decrece cuando el sistema se lleva a $800\text{ }^\circ\text{C}$ o por encima de esta temperatura [7]. Esto indica que ocurre un rompimiento en los anillos [8].

Los resultados experimentales nos son de gran valía para poder introducir el comportamiento físico del sistema amorfo al modelo teórico y esto lo podemos hacer ya que según los argumentos vertidos en el párrafo anterior, la transición vítrea en el B_2O_3 puede asociarse al rompimiento o formación de los anillos. Como por medio del método de la matriz estocástica podemos calcular la probabilidad de formar anillos, éste nos permite calcular teóricamente la probabilidad de transición del sistema. Esto es, la probabilidad de que ocurra la transición vítrea es directamente proporcional a la probabilidad de formar anillos en el sistema [9].

Como se discutió en la sección 3.3, la probabilidad de formar un anillo en el B_2O_3 vítreo cuando se pasa del paso j al $j+1$ esta dado por,

$$P_B^j = P_{z_j} \mathbf{M}_{63} + P_{t_j} (\mathbf{M}_{54} + \mathbf{M}_{64}) \quad (3.3.2)$$

donde los parámetros involucrados en ésta ecuación se definen en la sección 3.3.

Al introducir los valores del vector (3.2.4) y de la matriz (3.1.3) en la ecuación (3.3.2) se obtiene finalmente que en el régimen estacionario, la probabilidad de formar anillos esta dada por,

$$P_B^\infty = \frac{\xi(24\xi+16)}{84\xi^2+107\xi+25}. \quad (4.1.1)$$

A partir del modelo de Gibbs-Dimarzio [10], Adam y Gibbs [11] demostraron que la viscosidad es inversamente proporcional a la probabilidad de transición, lo cual nos permite a partir de la ecuación (4.1.1) obtener una expresión para la viscosidad del sistema una vez que la probabilidad de transición a sido identificada como la probabilidad de formar anillos, a saber,

$$\eta \propto \frac{1}{P_B^\infty} = \frac{84\xi^2+107\xi+25}{24\xi^2+16\xi}. \quad (4.1.2)$$

Una vez que obtenemos la expresión para la viscosidad nos enfrentamos al problema de reconocer que tipo de ecuación es, para resolver este problema utilizaremos el método de la linealización por derivadas para la viscosidad [12,13], ver sección 2.3.

Al calcular las derivadas $d \ln \eta / dT$ y $d \ln \eta / d(1/T)$ de la ecuación (4.1.2) se obtiene que,

$$\left[\frac{d \ln(P_B^\infty)}{dT} \right]^{-1/2} = T \left[\frac{(E_2 - E_1)}{k_B} \right]^{-1/2} L_{B_2O_3}^{-1/2} \quad (4.1.3)$$

y

$$\left[-\frac{d \ln(P_B^\infty)}{d(1/T)} \right]^{-1/2} = \left[\frac{(E_2 - E_1)}{k_B} \right]^{-1/2} L_{B_2O_3}^{-1/2} \quad (4.1.4)$$

donde

$$L_{B_2O_3} = \frac{48\xi + 16}{24\xi + 16} - \frac{168\xi^2 + 107\xi}{84\xi^2 + 107\xi + 25} \quad (4.1.5)$$

Antes de integrar las ecuaciones (4.1.3) y (4.1.4) o de compararlas con las linealizaciones que se obtienen experimentalmente, es necesario estudiar las características fundamentales de $L_{B_2O_3}$.

Experimentalmente se encuentra que la energía de activación para el B_2O_3 varía de 83 Kcal/mol a 12 Kcal/mol en un intervalo de temperaturas de 26 a 1300 °C [14]. Como se puede observar en la tabla 4.1.1, en este intervalo de valores para la energía de activación $\xi \ll 1$ y $L_{B_2O_3} \approx 1$ [17]. Con este resultado las ecuaciones (4.1.4) y (4.1.5) se pueden escribir de la siguiente manera [17]:

$$\left[\frac{d \ln(P_B^\infty)}{dT} \right]^{-1/2} \approx T \left[\frac{(E_2 - E_1)}{k_B} \right]^{-1/2} \quad (4.1.3a)$$

y

$$\left[-\frac{d \ln(P_B^\infty)}{d(1/T)} \right]^{-1/2} \approx \left[\frac{(E_2 - E_1)}{k_B} \right]^{-1/2} \quad (4.1.4a)$$

Con esta aproximación a partir de la ecuación (4.1.1), también es posible calcular $\Theta(x) \equiv [d \log(x)/dT] / [d^2 \log(x)/dT^2]$, obteniendo

$$\Theta(x) = -T/2. \quad (4.1.5)$$

Al integrar las ecuaciones (4.1.3a), (4.1.4a) y (4.1.5) se obtiene la ecuación de Arrhenius para la viscosidad,

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E_2 - E_1}{k_B T}\right) = \eta_0 \exp\left(\frac{B}{T}\right) \quad (4.1.6)$$

donde η_0 es el factor pre-exponencial y B es una constante. Estas dos constantes pueden obtenerse al comparar la ecuación (4.1.6) con la ecuación de Arrhenius que se obtiene experimentalmente. Es importante resaltar que en este trabajo la ecuación (4.1.6) no depende de parámetros ajustables. La ecuación para la viscosidad que se ha obtenido teóricamente tiene una clara interpretación física, la viscosidad es directamente proporcional a la probabilidad de formar anillos, o sea, es inversamente proporcional a la cantidad de anillos que se formen en el sistema. De hecho se puede entender que la variación en la viscosidad para diferentes tasas de enfriamiento obtenidas experimentalmente se deben a que a diferentes temperaturas de enfriamiento el sistema es favorecido, o no para formar anillos. También es importante destacar que la ecuación (4.1.6) se ha obtenido teóricamente, y las dos constantes que aparecen en ella tienen una clara interpretación física: B es la diferencia

de energía que se necesita para insertar una unidad al sistema para formar un anillo o una dendrita, la energía de activación. Por otro lado, η_0 es una constante de integración y representa la viscosidad del sistema a una temperatura de referencia. Ya que en la ecuación (4.1.6) η sólo depende de estos dos parámetros y de la temperatura, es posible darse cuenta que el único elemento que juega un papel preponderante en el proceso de transición es la diferencia de energías E_2-E_1 .

Lo expuesto anteriormente es de gran importancia en el estudio de los sistemas amorfos ya que por medio de un procedimiento puramente teórico se pueden obtener ecuaciones que describen la viscosidad.

T K (K)	$\xi_1 = \left(\frac{-15 \text{kcal/mol}}{k_B T} \right)$	$L_{B_2O_3}(\xi_1)$	$\xi_2 = \left(\frac{-40 \text{kcal/mol}}{k_B T} \right)$	$L_{B_2O_3}(\xi_2)$	$\xi_3 = \left(\frac{-80 \text{kcal/mol}}{k_B T} \right)$	$L_{B_2O_3}(\xi_3)$
100	3.3×10^{-34}	1	5.31×10^{-90}	1	2.82×10^{-179}	1
200	2.69×10^{-17}	1	6.51×10^{-45}	1	4.24×10^{-89}	1
300	9.78×10^{-12}	1	4.37×10^{-30}	1	1.91×10^{-59}	1
400	5.71×10^{-9}	0.99	1.04×10^{-22}	1	1.08×10^{-44}	1
500	2.28×10^{-7}	0.99	2.70×10^{-18}	1	7.31×10^{-36}	1
600	3.26×10^{-6}	0.99	2.34×10^{-15}	1	5.48×10^{-30}	1
700	1.99×10^{-5}	0.99	2.92×10^{-13}	1	8.54×10^{-26}	1
800	7.73×10^{-5}	0.99	1.08×10^{-11}	1	1.18×10^{-22}	1
900	2.22×10^{-4}	0.99	1.80×10^{-10}	1	3.27×10^{-20}	1
1000	5.15×10^{-4}	0.99	1.71×10^{-9}	1	2.93×10^{-18}	1
1100	1.02×10^{-3}	0.99	1.07×10^{-8}	0.99	1.15×10^{-16}	1
1200	1.82×10^{-3}	0.99	4.97×10^{-8}	0.99	2.47×10^{-15}	1
1300	2.966×10^{-3}	0.99	1.81×10^{-7}	0.99	3.30×10^{-14}	1
1400	4.49×10^{-3}	0.99	5351×10^{-7}	0.99	3.04×10^{-13}	1
1500	6.45×10^{-3}	0.99	1.44×10^{-6}	0.99	2.08×10^{-12}	1

Tabla 4.1.1 Se muestran los valores de $L_{B_2O_3}$ (dada por la ecuación (4.1.5)) y ξ para diferentes temperaturas y diferentes energías de activación.

A partir de mediciones en la relajación ultrasónica longitudinal Macedo y Litovitz [15] encontraron experimentalmente que la viscosidad para el B_2O_3 exhibe una dependencia tipo Arrhenius para temperaturas por encima de los 800 °C. Tauke *et. al* confirmaron experimentalmente que la dependencia está dada por $\tau = 7.24 \times 10^{-12} \exp(8750/T)s$ [16] (donde $\eta = G_\infty \tau$), al comparar esta última ecuación con la ecuación 4.16 es posible determinar η_0 y B.

Dada la importancia del procedimiento y los argumentos expuestos en esta sección es imprescindible hacer una recapitulación. Para obtener la ecuación para la viscosidad del sistema se parte del hecho de que la viscosidad es inversamente proporcional a la probabilidad de transición. Esta probabilidad de transición se asocia a la probabilidad de formar anillos en el sistema B_2O_3 . La probabilidad de transición se relaciona con la probabilidad de formar anillos ya que éstos son los enlaces que experimentalmente se ha observado aparecen en el sistema vítreo. Por otro lado, del modelo se obtiene que la probabilidad de aparición de estos enlaces es la responsable del abrupto incremento en la viscosidad. Una vez que se tiene la relación entre la viscosidad y la probabilidad de transición nos enfrentamos al problema de cómo asociar dicha ecuación a una conocida experimentalmente, para lo cual utilizamos el método de linearización por medio de derivadas. Al aplicar este método se obtiene finalmente una expresión sencilla sin parámetros ajustables que es fácilmente comparable con las obtenidas experimentalmente; incluso al compararlas es posible determinar las constantes. La importancia de este método radica en que puede aplicarse a cualquier sistema que sea descrito por medio de una matriz estocástica. De hecho como se verá en

el capítulo 5 este método también puede ser aplicado para el estudio de la relajación β .

4.2 Generalización del método de la matriz estocástica, fundamentos teóricos para la descripción tipo no-Arrhenius.

En la sección anterior al hacer la descripción del crecimiento del sistema amorfo, utilizando el método de la matriz estocástica, se supuso que en él se pueda insertar una unidad a cualquier temperatura. Por otro lado, sabemos que en realidad, el sistema que se estudia en el laboratorio esta físicamente inhabilitado para llevar a cabo este proceso (insertar una unidad) al incrementarse abruptamente la viscosidad. De hecho, pierde este grado de libertad a una temperatura diferente a los cero grados Kelvin. Esto nos conduce a introducir una temperatura de corte T' [17] en el método de la matriz estocástica, en la que la probabilidad de insertar una unidad sea cero.

Esta temperatura se tiene que introducir en el factor de Boltzmann, ya que este contiene la representación funcional de la distribución de probabilidad de insertar una nueva unidad, por lo que ahora la probabilidad de insertar una nueva unidad en el bulto es proporcional a $\xi' = \exp(-E_m / k_B (T - T'))$, donde m dependerá de los diferentes

enlaces que se tengan en el sistema. Evidentemente al tomar $T'=0$ se recuperan todos los resultados obtenidos anteriormente.

Al hacer una inspección en la construcción de la matriz estocástica, ésta nos sugiere que al introducir este nuevo factor de Boltzmann no es necesario construir nuevamente la matriz, si se quiere introducir la temperatura de corte, todo lo que se tiene que hacer es remplazar T por $T-T'$ en todos los factores de Boltzmann que aparecen en la matriz estocástica.

Si llamamos $P(\xi')$ a la probabilidad de transición, y esta transición es inversamente proporcional a la viscosidad, se tiene que,

$$\eta \propto 1/P(\xi'). \quad (4.2.1)$$

Usando el método de linearización a partir de las derivadas en la ecuación (4.2.1) encontramos que,

$$\left[\frac{d \ln \eta}{dT} \right]^{-1/2} = \left(\frac{\Delta E}{k_B} \right) \left[\xi' \frac{\ln P(\xi')}{d\xi'} \right]^{-1/2} (T - T') \quad (4.2.2)$$

donde ΔE es la diferencia entre las energías de activación involucradas en la inserción de nuevas unidades al *bulto*. Para energías de activación típicas, $P(\xi')$ no depende de la temperatura y el término que depende de ξ' en la ecuación (4.2.2) se reduce a una constante, de modo que al integrar ésta ecuación se obtiene una dependencia tipo no-Arrhenius de la viscosidad, a saber, una ecuación tipo Vogel-Fulcher-Tamman (VFT). Evidentemente si $T'=0$ se recupera la dependencia tipo Arrhenius.

Al comparar la ecuación (4.2.2) con la ecuación de VFT, ec. (2.2.2.1), obtenida experimentalmente, se puede identificar T' con T_0 . Este último resultado es de primordial importancia ya que nos proporciona una clara interpretación física de T_0 , esto es, además de representar la temperatura a la cual la viscosidad tiende a infinito, representa la temperatura a la cual el sistema queda inhabilitado para formar nuevos enlaces. También es importante destacar que la interpretación se puede hacer ya que todos estos resultados provienen de resultados teóricos.

Para ejemplificar los resultados obtenidos anteriormente éstos serán aplicados al B_2O_3 vítreo.

Al substituir ξ' por ξ en el vector (3.1.2) y usando la matriz (3.2.4) se obtiene que en el régimen estacionario la probabilidad de formar anillos esta dada por,

$$P_B^{\infty} = \frac{\xi'(24\xi' + 16)}{84\xi'^2 + 107\xi' + 25} \quad (4.2.3)$$

Puesto que la viscosidad es inversamente proporcional a la probabilidad de transición,

$$\eta \propto \frac{1}{P_B^{\infty}} = \frac{84\xi'^2 + 107\xi' + 25}{24\xi'^2 + 16\xi'} \quad (4.2.4)$$

Utilizando el método de la linearización por derivadas para la viscosidad, $d \ln \eta / dT$ y $d \ln \eta / d(1/T)$ en la ecuación (4.2.4), se obtiene que,

$$\left[\frac{d \ln(P_B^\infty)}{dT} \right]^{-1/2} = (T - T') \left[\frac{(E_2 - E_1)}{k_B} \right]^{-1/2} L_{B_2O_3}^{\prime-1/2} \quad (4.2.5)$$

y

$$\left[-\frac{d \ln(P_B^\infty)}{d(1/T)} \right]^{-1/2} = \left(1 - \frac{T'}{T} \right) \left[\frac{(E_2 - E_1)}{k_B} \right]^{-1/2} L_{B_2O_3}^{\prime-1/2} \quad (4.2.6)$$

donde

$$L_{B_2O_3}' = \frac{48\xi' + 16}{24\xi' + 16} - \frac{168\xi'^2 + 107\xi'}{84\xi'^2 + 107\xi' + 25} \quad (4.2.7)$$

Como $\xi' \ll 1$ y $L_{B_2O_3}' \approx 1$, (ver tabla 4.1.1) las ecuaciones (4.2.6) y (4.2.7) se pueden escribir de la siguiente manera:

$$\left[\frac{d \ln(P_B^\infty)}{dT} \right]^{-1/2} \approx (T - T') \left[\frac{(E_2 - E_1)}{k_B} \right]^{-1/2} \quad (4.2.6a)$$

y

$$\left[-\frac{d \ln(P_B^\infty)}{d(1/T)} \right]^{-1/2} \approx \left(1 - \frac{T'}{T} \right) \left[\frac{(E_2 - E_1)}{k_B} \right]^{-1/2} \quad (4.2.7a)$$

Con esta aproximación también es posible calcular $\Theta(x)$, a saber,

$$\Theta(x) = -(T - T')/2. \quad (4.2.8)$$

Al integrar las ecuaciones (4.2.6a), (4.2.7a) y (4.2.8) se obtiene una ecuación tipo VFT para la viscosidad del B_2O_3 .

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E_2 - E_1}{k_B(T - T')}\right) = \eta_0 \exp\left(\frac{DT_0}{(T - T_0)}\right) \quad (4.1.6)$$

donde, η_0 es el factor preexponencial y $DT_0 = (E_2 - E_1)/k_B$. Estas constantes pueden determinarse al comparar la ecuación (4.1.6) con la ecuación de VFT obtenida experimentalmente. Ya que $D = (E_2 - E_1)/k_B T_0$, si T_0 tiende a cero $D \rightarrow \infty$ reproduciendo el comportamiento tipo ARR. La ecuación (4.1.6) es uno de los resultados más importantes de este trabajo. Además de tener un método teórico sin parámetros ajustables para encontrar funciones de la viscosidad, tenemos un modelo teórico que una vez más nos permite entender el significado físico de todos los parámetros involucrados en la ecuación, o lo que es lo mismo, entender cuales son los factores fundamentales que intervienen en la descripción del fenómeno. Con lo expuesto anteriormente tenemos una clara imagen del significado de T_0 así como de la constante D . Por otro lado η_0 es una constante de integración, una viscosidad de referencia. También este método nos permite entender bajo que circunstancias físicas se obtiene un comportamiento tipo Arrhenius para la viscosidad del sistema y cuando se obtiene uno no-Arrhenius. Bajo nuestros argumentos teóricos esta diferencia puede entenderse de la siguiente manera. El sistema que esté posibilitado a formar un nuevo enlace a cualquier temperatura tendrá un comportamiento tipo Arrhenius, el sistema que tenga una temperatura de corte a la cual se ve imposibilitado para formar nuevos enlaces presentará un comportamiento tipo no-Arrhenius. Estos

fundamentos teóricos nos dan un marco sustentado en primeros principios para entender el comportamiento de la viscosidad de un vidrio fuerte.

En la tabla 4.2.1 se muestra el cálculo de la energía de activación a partir de la ecuación (4.1.6).

Datos experimentales.	Datos experimentales.	Calculados por la Eq. (4.1.6)	Ref.
D	T_0 (K)	E_2-E_1 (Kcalmol ⁻¹)	
35	266	18.207	[18]
7.69	445	6.79	[19]

Tabla 4.2.1 Energías de activación calculada a partir de la ecuación (4.1.6) para el B₂O₃.

Como se puede observar en la tabla 4.2.1, en la literatura se pueden encontrar diferentes valores experimentales para reproducir el comportamiento de la viscosidad obtenido experimentalmente. De hecho, el primero de los valores que se observa en la tabla nos da un valor para la diferencia de energías de activación que se aleja de los resultados obtenidos teóricamente y experimentalmente. Por otro lado el valor obtenido para la energía de activación obtenido en el segundo renglón concuerda satisfactoriamente con los obtenidos en la literatura. Walfren *et. al* [20] encontraron experimentalmente un valor de 5.0 ± 0.04 Kcal/mol para la energía de activación mientras que Snyder estimó un valor de 6.0 Kcal/mol a partir de cálculos de mecánica cuántica *ab initio* [21].

Los diferentes valores que se obtienen para D experimentalmente es posible explicarlos ya que contamos con un modelo teórico. La

respuesta se encuentra una vez que se encuentra el significado físico de la función $L'_{B_2O_3}$. En la siguiente sección se darán los argumentos necesarios para entender ésta diferencia.

4.3 Interpretación física de la función $L'_{B_2O_3}$

En esta sección se discute el significado físico de la función $L'_{B_2O_3}$ dada en la ecuación (4.2.7). Para llevar a cabo ésta tarea es necesario calcular la viscosidad suponiendo que la transición se debe a la formación de anillos unidos por un puente de oxígeno en el sistema B_2O_3 , y por claridad y simplicidad se hace el cálculo para dos anillos. Procediendo de la misma manera que en la sección anterior la viscosidad se puede calcular una vez que se encuentra la expresión para la probabilidad de transición. La probabilidad de transición del sistema ahora dependerá de la probabilidad de formar estos dos anillos. Esta probabilidad se puede calcular a partir del método de la matriz estocástica.

Ya que contamos con la expresión para formar un anillo en el B_2O_3 vítreo a partir del método de la matriz estocástica, sólo tendremos que partir de ésta para calcular la probabilidad de que se forme el siguiente anillo. Como se discutió en las secciones anteriores, tenemos que tomar en cuenta que tenemos dos tipos de anillos a partir de los cuales podemos construir el siguiente, a saber, u y w . La probabilidad de formar un anillo u esta dada por $P_t^j \mathbf{M}_{54}$ y siempre que se inserte una unidad a este anillo se obtiene un sitio y ; esto se puede observar en la matriz (3.1.1). La probabilidad de formar un anillo w está dada por $P_z^j \mathbf{M}_{63} + P_t^j \mathbf{M}_{64}$ y al

insertarle una nueva unidad sólo la mitad de ellos forman un enlace de oxígeno, o sea, sólo la mitad de estos anillos nos conducen a un sitio y . De modo que la probabilidad de formar un anillo con un puente de oxígeno al pasar del paso j al $j+1$ está dada por $P_i^j \mathbf{M}_{54} + \frac{1}{2}(P_z^j \mathbf{M}_{63} + P_i^j \mathbf{M}_{64})$. Ya que hemos encontrado la probabilidad de tener un anillo conectado a un puente de oxígeno nos resta ahora encontrar la probabilidad de formar el siguiente anillo a partir de este puente de oxígeno, de este sitio y . De la matriz (3.1.2) se observa que siempre que se tiene un sitio y , éste siempre nos conduce a un sitio z , de modo que cuando se tiene un anillo conectado por un puente y , este sistema siempre pasa a un sitio z con una probabilidad igual a uno. Una vez que se tiene el anillo unido a un puente de oxígeno con una terminación en un sitio z , éste tiene una probabilidad igual \mathbf{M}_{63} para formar el siguiente anillo. Finalmente la probabilidad de formar dos anillos unidos por un puente de oxígeno esta dado por $P_{2B}^j = \frac{1}{2} \mathbf{M}_{63} [P_i^j \mathbf{M}_{54} + \frac{1}{2}(P_z^j \mathbf{M}_{63} + P_i^j \mathbf{M}_{64})]$, (ver figura 4.3.1(a)). El factor un medio que se ha introducido se debe a que una vez que se tienen dos anillos unidos por el puente, éste proceso se pudo haber llevado a cabo iniciándolo por cualesquiera de los dos anillos. Para no contar dos veces una unión de anillos es necesario introducir dicho factor, (ver figura 4.3.1(b)).

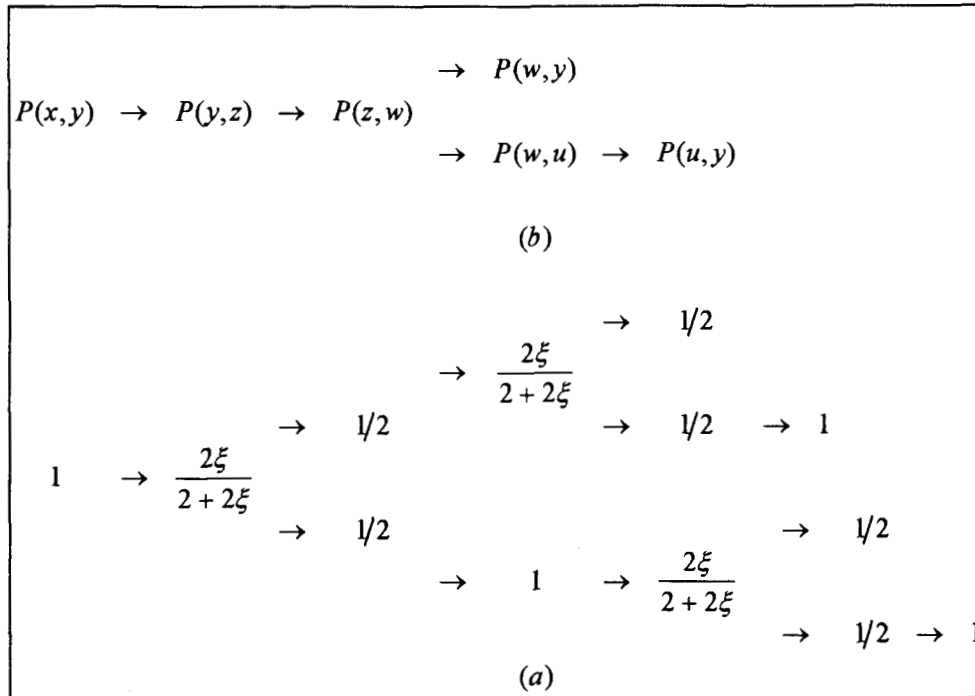


Figura 4.3.1 Se muestra esquemáticamente los pasos conducentes a calcular la probabilidad de la formación de dos anillos unidos por un puente de oxígeno.

Finalmente al introducir los valores del vector (3.2.4) y la matriz (3.1.3) en la expresión anterior (para la probabilidad de tener dos anillos unidos por un puente de oxígeno), se tiene que para el régimen estacionario la forma explícita de la probabilidad está dada por,

$$P_{2B}^{\infty} = \frac{12\xi^3 + 9\xi^2}{(2\xi + 2)(84\xi^2 + 107\xi + 25)} \quad (4.3.1)$$

Tomando la probabilidad de transición como la probabilidad de la formación súbita de los dos anillos unidos por el puente de oxígeno es posible encontrar la expresión que nos describe la viscosidad del sistema.

Como se discutió anteriormente esta probabilidad es inversamente proporcional a la viscosidad. A partir de la ecuación (4.3.1) y utilizando el método de linearización por medio derivadas se encuentra que,

$$\left[\frac{d \ln(P'_{2B})}{dT} \right]^{-1/2} = (T - T_0) \left[\frac{(E_2 - E_1)}{k_B} \right]^{-1/2} L'_{2B_2O_3} \quad (4.3.2)$$

y

$$\left[- \frac{d \ln(P'_{2B})}{d(1/T)} \right]^{-1/2} = \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \left[\frac{(E_2 - E_1)}{k_B} \right]^{-1/2} L'_{2B_2O_3} \quad (4.3.3)$$

donde

$$L'_{2B_2O_3} = \frac{36\xi' + 18}{12\xi' + 9} - \frac{168\xi'^2 + 107\xi'}{84\xi'^2 + 107\xi' + 25} - \frac{\xi'}{\xi' + 1}. \quad (4.3.4)$$

Tomando los valores típicos que se obtienen teórica y experimentalmente para la energía de activación, se encuentra que $\xi' \ll 1$ y $L'_{2B_2O_3} \approx 2$. Bajo ésta aproximación las ecuaciones (4.3.2) y (4.3.4) se pueden escribir como:

$$\left[\frac{d \ln(P'_B)}{dT} \right]^{-1/2} \approx (T - T_0) \left[2 \frac{(E_2 - E_1)}{k_B} \right]^{-1/2} \quad (4.3.2a)$$

y

$$\left[-\frac{d \ln(P'_B{}^\infty)}{d(1/T)} \right]^{-1/2} \approx \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \left[2 \frac{(E_2 - E_1)}{k_B} \right]^{-1/2} \quad (4.3.3a)$$

Al integrar las ecuaciones (4.3.2a) y (4.3.3a) se obtiene una ecuación tipo VFT.

Los resultados anteriores nos conducen a concluir que en la función $L'_{B_2O_3}$ se encuentra contenida la información de cuantos anillos es necesario unir para que el sistema pueda llevar a cabo la transición. Con este método podemos encontrar la expresión para la viscosidad en caso de que sean necesarios n anillos para llevar a cabo la transición, a saber,

$$\eta = \eta_0 \exp\left(n \frac{E_2 - E_1}{k_B (T - T_0)} \right) = \eta_0 \exp\left(\frac{DT_0}{(T - T_0)} \right) \quad (4.3.5)$$

donde $D = (n/k_B T_0)(E_2 - E_1)$.

A partir de la ecuación (4.3.5) se puede obtener la ecuación que nos indica el número mínimo de anillos unidos por un puente de oxígeno necesarios para que la transición vítrea sea llevada a cabo, esta relación es,

$$n = k_B DT_0 / (E_2 - E_1) \quad (4.3.6)$$

Introduciendo en la ecuación (4.3.6) los valores para la energía de activación obtenidos por Walfren *et. al* [15] y por Snyder [16], de 5.0 ± 0.04 Kcal/mol y 6.0 Kcal/mol respectivamente, es posible reproducir el valor experimental $D=7.69$ si es que el sistema para llevar a cabo la transición

sólo necesitó de la formación de un anillo. Pero en el caso de que se quiera reproducir el valor $D=35$, es necesario suponer que el número mínimo de anillos que se requirieron en este sistema para que se lleven a cabo la transición es de tres, (ver la tabla 4.2.1). Con estos valores para la formación mínima de anillos durante la transición se pone de manifiesto que al preparar el sistema experimentalmente para la transición, éste es sensible a formar diferentes estructuras durante la transición.

4.4 Propiedades termodinámicas del sistema con temperatura de corte

En esta sección se dará una breve discusión sobre las relaciones termodinámicas configuracionales que se obtienen para el B_2O_3 al insertar la temperatura de corte en el modelo, así como las principales diferencias de estas relaciones con las obtenidas en la sección 3.3.

En la sección 3.3 se encontró la expresión con la cual se puede describir la energía configuracional, a saber,

$$U_{c_N}(T) = E_1 N + (E_2 - E_1) \sum_{j=1}^N P_B^j(T). \quad (3.3.3)$$

Partiendo de la ecuación (3.3.3) se puede obtener una expresión para el calor específico configuracional,

$$C_{p_{e_j}} = (E_2 - E_1) \sum_{j=1}^N \frac{dP_B^j(T)}{dT}. \quad (3.3.4)$$

En el régimen estacionario la ecuación (3.3.4) se transforma en,

$$C_{p_{e_j}} = (E_2 - E_1) N \frac{dP_B^\infty(T)}{dT}. \quad (3.3.5).$$

La ecuación (3.3.5) nos sirve para describir la capacidad calorífica configuracional del sistema amorfo incluso si se toma en cuenta la temperatura de corte T_0 . Para ello, es necesario substituir P_B^∞ por $P_B^{\prime\infty}$ y T por $T - T'$. Al hacer esta substitución en la ecuación (3.3.5) para el calor específico configuracional se obtiene,

$$C_{p_c}^{\prime\infty} = N \frac{(E_2 - E_1)^2}{k_B (T - T_0)^2} \xi' \frac{dP_B^{\prime\infty}}{d\xi}. \quad (4.4.1)$$

La ecuación (4.4.1) pone en evidencia que el método predice que cuando T tiende a T_0 la capacidad calorífica configuracional tiene una discontinuidad. Esto nos sugiere que a T_0 el modelo predice una transición de fase.

Referencias

-
- [1] G. E. Galfren, S. R. Samanta and P. N. Krishnan, *J. Chem. Phys.* **72**, 113 (1980), F. L. Galeener, *J. Non-Cryst. Solids* **123**, 182 (1990)..
 - [2] J. P. Bronswijk and E. Strijks, *J. Non-Cryst. Solids* **24**, 145 (1977).
 - [3] T. W. Bril, *Phillips Res. Rep. Suppl.* **2**, 114 (1976)
 - [4] R. A. Barrio, F. L. Castillo-Alvarado and F. L. Galeener, *Phys. Rev. B* **44**, 7313 (1991).
 - [5] N. Uchida, T. Maekawa and T. Tokokawa, *J. Non-Cryst. Solids* **74**, 25 (1985).
 - [6] A. C. Hannon, A. C. Wright, J. A. Blackman and R. N. Sinclair, *J. Non-Cryst. Solids* **182**, 78 (1995).
 - [7] T. F. Young and R. P. Westerdahl, ARL 135, Office of Aerospace Research, U. S. Air Force, 1961.
 - [8] J. Krogh-Moe, *J. Non-Cryst. Solids* **1**, 269 (1969).
 - [9] L. Dagdug and L. S. García-Colín, *J. Phys.:Condens. Matter* **11**, 2193 (1999).
 - [10] H. Gibbs and E. A. Di Marzio, *J. Chem. Phys.* **28**, 373 (1958).
 - [11] G Adam and H. Gibbs, *J. Chem. Phys.* **43**, 139 (1965).
 - [12] F. Stickel, E. W. Fischer and R. Richter, 1996 *J. Chem. Phys.* **104**, 2043.
 - [13] F. Stickel, E. W. Fischer and R. Richter, 1995 *J. Chem. Phys.* **102**, 6251.
 - [14] P. Bansal and R. H. Doremus, *Handbook of Glass Properties* (New York, Academic , 1986).
 - [15] P. B. Macedo and T. A. Litovitz, *Phys. Chem. Glass.* **6**, 69 (1965).
 - [16] J. Tauke, T. A. Litovitz and P. B. Macedo, *J. Am. Ceram. Soc.* **51**, 158 (1968).
 - [17] L. Dagdug and L. S. García-Colín, *J. Phys.:Condens. Matter* **11**, 4575 (1999).
 - [18] D. Sidebottom, R. Bergman, L. Börjesson, and L. M. Torell, 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2260.
 - [19] H. Maekawa, Y. Inagaki, S. Shimokawa, and T. Yokokawa, 1995 *J. Chem. Phys.* **103**, 371.
 - [20] G. E. Walfren, S. R. Samanta and P. N. Krishnan, *J Chem. Phys.* **72**, 113 (1980).
 - [21] L. C. Snyder, *Bull. Am. Ceram. Soc.* **57**, 825 (1978).

Capítulo 5

Relajación β en sistemas vítreos formadores de anillos

No podemos encontrar justicia en este mundo, porque nuestra definición de ella es absurda.
– Leonardo Dagdug.

Como se discutió en el Capítulo 2 los sistemas vítreos pueden presentar dos tipos diferentes de cambios estructurales, a saber, la relajación α y la β [1-6]. Para el B_2O_3 estos cambios estructurales pueden ser representados de la siguiente manera: El proceso de relajación α se lleva a cabo en el sistema cuando a una temperatura T_g los anillos del B_2O_3 se abren mediante una perturbación, mientras que la relajación β se observa cuando pequeños cambios de posición en los puentes de oxígeno que conectan los anillos se producen por una pequeña perturbación (ver figura 2.3.2.3). En la relajación α los procesos inducen cambios estructurales significativos mientras que en la relajación β los cambios son solamente locales. La relajación β fue observada por primera vez en el sistema B_2O_3 por Sydebotton *et. al.* en 1993 [7].

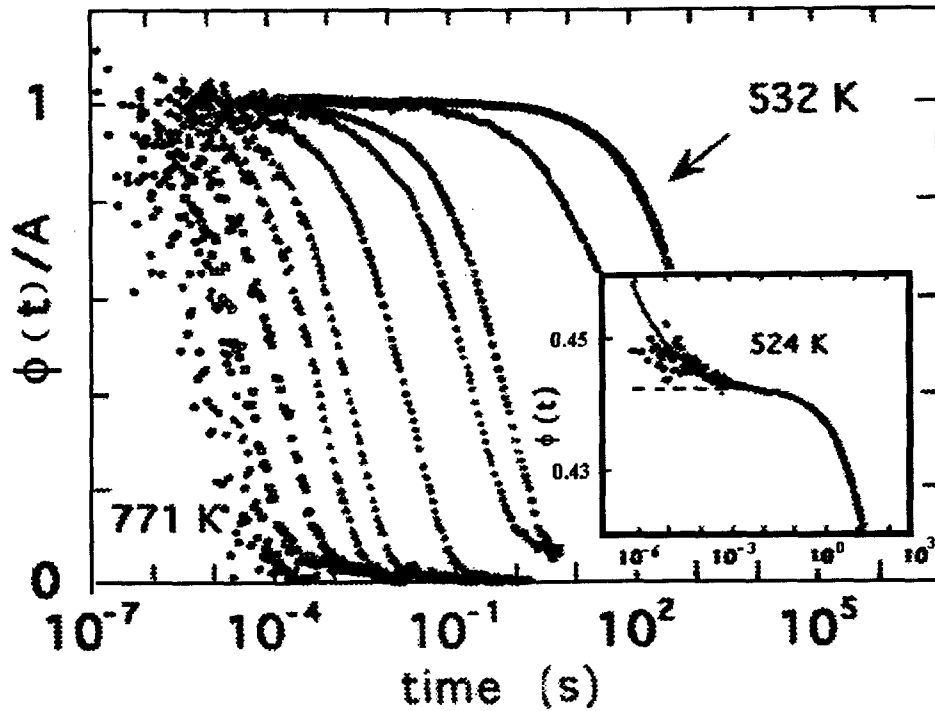


Figura 5.1 Se muestra la aparición de la relajación β a 524 K para el B_2O_3 . (Figura tomada de la referencia [10]).

En el proceso de relajación β , el cambio de posición del puente de oxígeno se lleva a cabo entre dos posiciones de equilibrio, es por ello que el cambio estructural en esta relajación es sólo apreciable localmente. Ya que la descripción de la relajación α y β son bien conocidas experimentalmente para el B_2O_3 , este sistema será el que se utilice para ejemplificar la descripción de la relajación β mediante el método de la matriz estocástica.

5.1 Fundamentos teóricos para la descripción de la relajación β en el sistema B_2O_3

La relajación β puede relacionarse con la transición entre dos estados de equilibrio de un puente de oxígeno que une dos anillos de B_2O_3 . Para poder calcular la viscosidad involucrada en este proceso tomaremos la viscosidad inversamente proporcional a la probabilidad de formar dos anillos unidos por un sitio y , ya que es este sitio el que después de la perturbación puede formar otra posible posición de equilibrio. Para esto, primero se tiene que calcular la probabilidad de encontrar dos anillos unidos por un sitio y y posteriormente relacionarlo con la viscosidad. Esta probabilidad se calculó en la sección 4.3.

Si la transición β para el B_2O_3 es directamente proporcional a la probabilidad de tener dos anillos unidos por un puente o sitio y , y si la viscosidad es inversamente proporcional a esta probabilidad, utilizando el método de las derivadas para linearizar la dependencia en la viscosidad [8,9] se obtiene finalmente que,

$$\left[\frac{d \ln(P'_{2B})}{dT} \right]^{-1/2} = T \left[\frac{(E_2 - E_1)L_{2B_2O_3}}{k_B} \right]^{-1/2} \quad (5.1.1)$$

donde $L_{2B_2O_3}$ está dada por la ecuación (4.3.4). Para obtener la ecuación (5.1.1) se ha hecho $T_0=0$ en la ecuación (4.3.2) ya que las temperaturas a las cuales se observa la relajación β son menores a T_g ; el incluirla nos conduciría a valores para T_0 sin ningún significado físico. Al integrar ecuación (5.1.1) se obtiene una ecuación tipo ARR, a saber,

$$\tau_{\beta} = \tau_0^{\beta} \exp\left(2 \frac{E_2 - E_1}{k_B T}\right) \quad (5.1.2)$$

donde τ_0^{β} y la diferencia de energías son constantes. Estas pueden evaluarse al comparar la ecuación (5.1.2) con la ecuación obtenida para la viscosidad de la relajación β del B_2O_3 experimentalmente. Es importante subrayar que se ha obtenido teóricamente una ecuación del tipo ARR lo cual nos permite tener una clara interpretación de las variables involucradas. Para temperaturas entre 506 y 543 K se ha observado que la relajación β no tiene una clara dependencia con la temperatura. Además estos procesos son de ordenes menores de 10^{-6} s. Por otro lado, no es posible encontrar ninguna relación entre la ecuación (5.12) y la viscosidad obtenida para la relajación α , ya que los fenómenos ocurren a diferentes intervalos de temperatura, el primero por debajo de los 532 K y el segundo por encima de ésta [10].

Referencias

-
- [1] A. H. Silver and P. J. Bray, 1958 *J. Phys. Chem.* **29**, 984.
 - [2] R. L. Mozzi and B. E. Warren, 1970 *J. Appl. Crystallogr.* **3**, 251.
 - [3] Q. Xu, K. Kawamura, and T. Yokokawa, 1988 *J. Non-Cryst. Solids* **104**, 261.
 - [4] M. Misawa, 1990 *J. Non-Cryst. Solids* **122**, 33.
 - [5] G. L. Turner, K. A. Smith, R. J. Kirkpatrick, and E. Oldfield, 1986 *J. Magn. Reson.* **67**, 544.
 - [6] A. K. Hassan, L. M. Torell, L. Börjesson, and H. Doweidar, 1992 *Phys. Rev. B* **45**, 12797.
 - [7] H. Mackawa, Y. Inagaki, S. Shimokawa, and T. Yokokawa, 1995 *J. Chem. Phys.* **103**, 371.
 - [8] F. Stickel, E. W. Fischer and R. Richter, 1996 *J. Chem. Phys.* **104**, 2043.
 - [9] F. Stickel, E. W. Fischer and R. Richter, 1995 *J. Chem. Phys.* **102**, 6251.
 - [10] L. M. Torell, L. Börjesson, and P. Sokolov, 1995 *Transport Theory and Statistical Physics*, **24**, 1097.

Capítulo 6

Relajación α en sistemas vítreos dendríticos

El universo es del tamaño de nuestros conocimientos, en consecuencia, nunca sabremos sus verdaderas dimensiones.

–Leonardo Dagdug.

En este capítulo se discutirá como es posible obtener las ecuaciones de viscosidad a partir del modelo de la matriz estocástica para un sistema que no forma anillos. Al igual que en el capítulo 3, se relacionará la viscosidad con la probabilidad de que el sistema lleve a cabo la transición vítrea. En el capítulo 3, apoyados en las evidencias experimentales, relacionamos la transición del sistema B_2O_3 con la probabilidad que tiene de formar anillos, y para calcular la probabilidad de formar anillos de este sistema utilizamos el método de la matriz estocástica. Para poder relacionar la probabilidad de transición de los sistemas dendríticos (los cuales no forman anillos) a la formación de nuevas estructuras en el sistema, también nos apoyaremos en evidencias experimentales que nos permitan identificarlas. En efecto, los principales cambios que se observan experimentalmente en estos sistemas durante la

transición vítrea están relacionados con la aparición de enlaces que favorecen dicha transición. Y para poder calcular la probabilidad de que estos enlaces aparezcan en el sistema nos apoyaremos en el método de la matriz estocástica. En este capítulo se tratarán sistemas formados por dos y tres átomos. En el caso en el que el sistema esta formado por dos átomos se discutirán dos posibles sistemas, aquél que está formado por átomos con valencias dos y tres, y aquel que puede formarse por átomos con valencias dos y cuatro. Para el sistema formado por tres átomos se considerará que los átomos que lo componen tienen valencias dos, tres y cuatro. Una de las principales diferencias en la construcción de la matriz estocástica entre el B_2O_3 y estos sistemas dendríticos, radica en que para el primero en la construcción de la matriz estocástica la unidad que nos ayudó a definir los diferentes sitios estaba formada por boros que fueron unidos por oxígenos, mientras que en los sistemas dendríticos las unidades serán simplemente definidas como los átomos que constituyen el sistema. Con esta consideración la imagen de la descripción que se hace de la transición por medio de la matriz estocástica se puede hacer en términos de átomos.

Este capítulo estará organizado de la siguiente manera: primero se expondrá cómo construir la matriz estocástica para los sistemas dendríticos mencionados en el párrafo anterior y posteriormente se discutirá cómo encontrar las ecuaciones de viscosidad de estos sistemas.

6.1 Construcción de la matriz estocástica para el sistema formado por dos átomos con valencias 2 y 3

Para la descripción del sistema dendrítico formado por dos átomos de valencias dos y tres consideremos dos unidades que representen estos átomos respectivamente, los cuales llamaremos a y b . Uno de los sistemas que cumple con estas características es el As_xSe_{1-x} . Si se considera el caso en el que sólo se permita el crecimiento dendrítico a este sistema, para la construcción del *bulto* y la *frontera* sólo se necesita tres tipos diferentes de sitios, que los denotaremos por u , v y w [1], (ver figura 6.1.1).

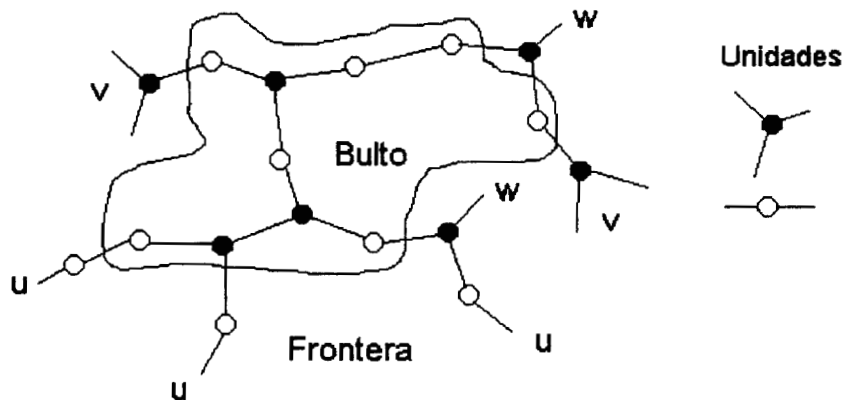


Figura 6.1.1 Se muestran los diferentes sitios que se pueden encontrar en la frontera de un sistema dendrítico formado por átomos con valencias 2 y 3 así como las unidades que lo conforman.

Consideremos la concentración de los átomos del tipo b como c_b y a la concentración de los átomos del tipo a como c_a . Evidentemente se tiene que cumplir la siguiente relación entre las concentraciones, $c_a=1-c_b$. Los factores de Boltzmann involucrados en la inserción de las unidades en la frontera estarán representados por $\exp(-E_1 / k(T - T_0))$ para una unión entre dos átomos a ($a-a$), $\exp(-E_2 / k(T - T_0))$ para una unión entre un átomo del tipo a y uno del tipo b ($a-b$); y $\exp(-E_3 / k(T - T_0))$ para una unión entre dos átomos b ($b-b$). Las probabilidades de encontrar los diferentes sitios en la frontera del sistema se denotarán por (P_u, P_v, P_w) donde se cumple que $P_u+P_v+P_w=1$. En la tabla 6.1.1 se muestran todos los factores de probabilidad de transformación que se obtiene al insertar una nueva unidad de cada uno de los sitios u, v y w . Para formar esta tabla es importante tomar en cuenta que a cada uno de los diferentes sitios se le puede insertar dos tipos diferentes de átomos por lo que tendremos seis contribuciones [1].

$u+a \Rightarrow u$	$P(u,u) \sim 2(1-c_b)e^{-\epsilon}$
$u+b \Rightarrow v$	$P(u,v) \sim 3c_b e^{-\eta}$
$v+a \Rightarrow u+w$	$P(v,u) + P(v,w) \sim 4(1-c_b)e^{-\eta}$
$v+b \Rightarrow v+w$	$P(v,v) + P(v,w) \sim 6c_b e^{-\alpha}$
$w+a \Rightarrow u$	$P(w,u) \sim 2(1-c_b)e^{-\eta}$
$w+b \Rightarrow v$	$P(w,v) \sim 3c_b e^{-\alpha}$

Tabla 6.1.1 Diferentes factores de probabilidad que se obtienen al insertar una nueva unidad en cada uno de los sitios que aparecen en la frontera.

En la tabla 6.1.1 $e^{-\epsilon} = e^{-\frac{E_1}{k_B(T-T_0)}}$, $e^{-\eta} = e^{-\frac{E_2}{k_B(T-T_0)}}$ y $e^{-\alpha} = e^{-\frac{E_3}{k_B(T-T_0)}}$. $P(u,u)$ denota la probabilidad que tiene un sitio u de pasar a formar un nuevo sitio u al insertar en él una nueva unidad a , $P(u,v)$ es la probabilidad que tiene de transformarse un sitio u en un sitio v al insertarle un átomo b , y así sucesivamente.

La matriz estocástica que describe el crecimiento de este sistema será una matriz de 3x3 ya que en este sistema se tienen tres tipos diferentes de sitios, a saber [1],

$$M1 = \begin{pmatrix} \frac{2c_a}{2c_a + 3c_b\xi} & \frac{c_a\xi}{2c_a\xi + 3c_b\mu} & \frac{2c_a\xi}{2c_a\xi + 3c_b\mu} \\ \frac{3c_b\xi}{2c_a + 3c_b\xi} & \frac{3c_b\mu}{4c_a\xi + 6c_b\mu} & \frac{3c_b\mu}{2c_a\xi + 3c_b\mu} \\ 0 & 1/2 & 0 \end{pmatrix} \quad (6.1.1).$$

Como ya se discutió en la sección 3.2 para conocer la probabilidad de aparición de cada uno de estos sitios en la frontera del sistema solo es necesario encontrar el eigenvector con eigenvalor igual a uno de la matriz (6.1.1), este eigenvector en el equilibrio esta dado por [1],

$$\begin{pmatrix} P_u \\ P_v \\ P_w \end{pmatrix}_\infty = \begin{pmatrix} \frac{4c_a[2c_a + 3c_b\xi]}{4c_a[2c_a + 3c_b\xi] + 9c_b[2c_a + 3c_b\mu]} \\ \frac{6c_a[2c_a\xi + 3c_b\mu]}{4c_a[2c_a + 3c_b\xi] + 9c_b[2c_a + 3c_b\mu]} \\ \frac{3c_b[2c_a\xi + 3c_b\mu]}{4c_a[2c_a + 3c_b\xi] + 9c_b[2c_a + 3c_b\mu]} \end{pmatrix} \quad (6.1.2)$$

donde $\xi = \exp((E_1 - E_2) / k_B (T - T_0))$ y $\mu = \exp((E_1 - E_3) / k_B (T - T_0))$. La primera entrada del vector (6.1.2), P_u , nos da la probabilidad de encontrar un sitio u en el sistema después de un gran número de pasos, la segunda entrada da la probabilidad de encontrar un sitio v y la última entrada la probabilidad de encontrar un sitio w en la frontera del sistema.

6.2 Construcción de la matriz estocástica para el sistema formado por dos átomos con valencias 2 y 4

En esta sección discutiremos como construir la matriz estocástica para un sistema amorfo formado por dos átomos, uno con valencia 2 y otro con valencia 4. Los átomos con valencia igual a cuatro los denotaremos por c y su concentración estará dada por c_c , mientras que los átomos con valencia dos, al igual que en la sección anterior los denotaremos por a , su concentración estará dada por $c_a = 1 - c_c$. Teniendo en mente estos dos tipos de átomos conformando el amorfo sólo se tiene tres procesos de conformación o de inserción de unidades en la frontera. Estos procesos están determinados por una energía característica que será la responsable de que el proceso de inserción de la unidad se lleve a cabo; cada una de estas energías se denota por E_1 , E_4 y E_5 para los enlaces a - a , a - c , y c - c respectivamente.

En la formación de la matriz estocástica no estamos considerando la posible formación de anillos en el sistema por lo que el crecimiento es puramente dendrítico. Esto evidentemente simplifica la construcción de la matriz estocástica ya que disminuye el número de columnas.

Cada uno de los sitios que se encuentran en la frontera de este sistema estará denotado por u, y, z , y t , (ver figura 6.2.1). Si se encuentra en la frontera un átomo de valencia dos con un enlace libre, al sitio se le denotará por u al igual que en la sección anterior. Si en la frontera se encuentra un átomo de valencia cuatro con una dos o tres enlaces libres en la frontera se les denotara por y, z y t respectivamente. La probabilidad de aparición de cada uno de estos sitios tendrá que estar normalizada, a saber, $P_u + P_y + P_z + P_t = 1$.

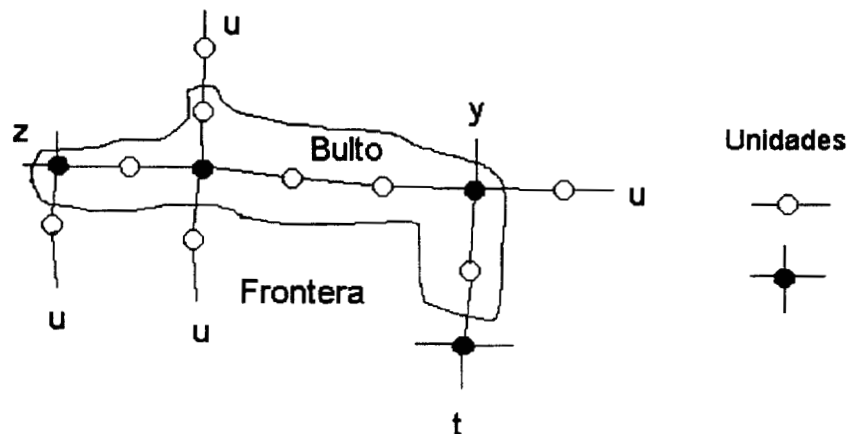


Figura 6.2.1 Se muestran los diferentes sitios que se pueden encontrar en la frontera de un sistema dendrítico formado por átomos con valencias 2 y 4 así como las unidades que los conforman.

Si se quiere construir la matriz estocástica, primero se tiene que analizar todas las posibles transformaciones en los diferentes sitios que componen la frontera al insertarles una nueva unidad. En la tabla 6.1.1 se muestran todas las probabilidades de transformación para cada uno de los diferentes sitios, donde $P(u,u)$ denota la probabilidad que tiene un sitio u de pasar a formar un nuevo sitio u al insertar en él una nueva unidad a , $P(u,t)$ es la probabilidad que tiene de transformarse un sitio u en un sitio t al insertarle un átomo c , y así sucesivamente.

$u + a \Rightarrow u$	$P(u,u) \sim 2c_a e^{-\frac{E_1}{k_B(T-T_0)}}$
$u + c \Rightarrow t$	$P(u,t) \sim 4c_b e^{-\frac{E_4}{k_B(T-T_0)}}$
$y + a \Rightarrow u$	$P(y,u) \sim c_a e^{-\frac{E_4}{k_B(T-T_0)}}$
$y + c \Rightarrow t$	$P(y,t) \sim 4c_b e^{-\frac{E_3}{k_B(T-T_0)}}$
$z + a \Rightarrow u + y$	$P(z,u) = P(z,y) \sim 2c_a e^{-\frac{E_4}{k_B(T-T_0)}}$
$z + c \Rightarrow t + y$	$P(z,t) = P(z,y) \sim 4c_b e^{-\frac{E_4}{k_B(T-T_0)}}$
$t + a \Rightarrow u + z$	$P(t,u) = P(t,z) \sim 2c_a e^{-\frac{E_4}{k_B(T-T_0)}}$
$t + c \Rightarrow t + z$	$P(t,t) = P(t,z) \sim 4c_b e^{-\frac{E_3}{k_B(T-T_0)}}$

Tabla 6.2.1 Diferentes factores de probabilidad que se obtienen la insertar una nueva unidad en cada uno de los sitios que aparecen en la frontera.

La matriz estocástica que describe el crecimiento de este sistema puede representarse por una matriz de 4×4 ya que en este sistema se tienen cuatro tipos diferentes de sitios, a saber [2],

$$M2 = \begin{pmatrix} \frac{c_a}{c_a\chi + 2c_c\delta} & \frac{c_o\chi}{c_a\chi + 2c_c\delta} & \frac{c_o\chi}{c_a\chi + 2c_c\delta} & \frac{c_o\chi}{c_a\chi + 2c_c\delta} \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{2c_c\chi}{c_a\chi + 2c_c\delta} & \frac{2c_c\delta}{c_a\chi + 2c_c\delta} & \frac{2c_c\delta}{c_a\chi + 2c_c\delta} & \frac{2c_c\delta}{c_a\chi + 2c_c\delta} \end{pmatrix} \quad (6.2.1)$$

La probabilidad de encontrar los diferentes sitios en la frontera está dada por el eigenvector con eigenvalor igual a uno de la matriz estocástica, el eigenvector con eigenvalor igual a uno de la matriz (6.2.1) está dado por [2],

$$\begin{bmatrix} P_u \\ P_y \\ P_z \\ P_t \end{bmatrix}_\infty = \frac{1}{4B + 7A} \begin{bmatrix} 4B \\ A \\ 2A \\ 4A \end{bmatrix} \quad (6.2.2)$$

donde

$$A = \frac{2c_c\chi}{c_a + 2c_c\chi} \quad (6.2.3)$$

y

$$B = \frac{c_a}{c_a\chi + 2c_c\delta} \quad (6.2.4)$$

En las ecuaciones (6.2.2), (6.2.3) y (6.2.4) $\chi = \exp((E_1 - E_4)/k_B T)$ y $\delta = \exp((E_1 - E_5)/k_B T)$. La primera entrada del vector (6.2.2), P_u , nos

da la probabilidad de encontrar un sitio u en el sistema después de un gran número de pasos, las siguientes entradas nos dan la probabilidad de encontrar sitios y , z y t .

6.3 Construcción de la matriz estocástica para el sistema formado por tres átomos con valencias 2, 3 y 4

Los sistemas ternarios, como el $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{1-x-y}$ y el $\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{Se}_{1-x-y}$ han sido muy estudiados entre otras cosas por sus aplicaciones [3,4,5]. Estos sistemas pueden formarse por átomos con valencias 2, 3 y 4. La forma más sencilla, suponiendo que no son capaces de formar anillos, es la dendrítica.

Para la construcción de la matriz estocástica, que represente el crecimiento del amorfo, es posible tomar cada átomo como la unidad que nos ayude a formar el *bulto* [6,7]. A las unidades con valencias dos los denotaremos con una a , a las unidades formadas por dos un átomo con valencia igual a tres unidos por un átomo con valencia dos los denotaremos por b , y a los átomos con valencia igual a cuatro los denotaremos por c . Cada uno de estos se encontrara en el sistema con

una concentración c_a , c_b y c_c , respectivamente, y deben cumplir la condición:

$$c_c = \frac{x}{1-y}, \quad c_b = \frac{y}{2(1-y)}, \quad c_a = 1 - c_b - c_c \quad (6.3.1)$$

Con estas tres unidades en la frontera del amorfo, pueden insertarse nuevas unidades a la frontera de cinco diferentes maneras, a saber, $a-a$, $a-b$, $a-c$, $b-b$, $b-c$ y $c-c$, con energías E_1 , E_2 , E_4 , E_3 , E_6 y E_5 , respectivamente

Durante el proceso de formación del amorfo la nueva unidad a insertarse puede escogerse de las tres unidades presentes en el sistema. Si las valencias de los átomos involucrados en el proceso tienen valencias dos, tres y cuatro, siete tipos de sitios pueden encontrarse en la frontera, (ver figura 6.3.1).

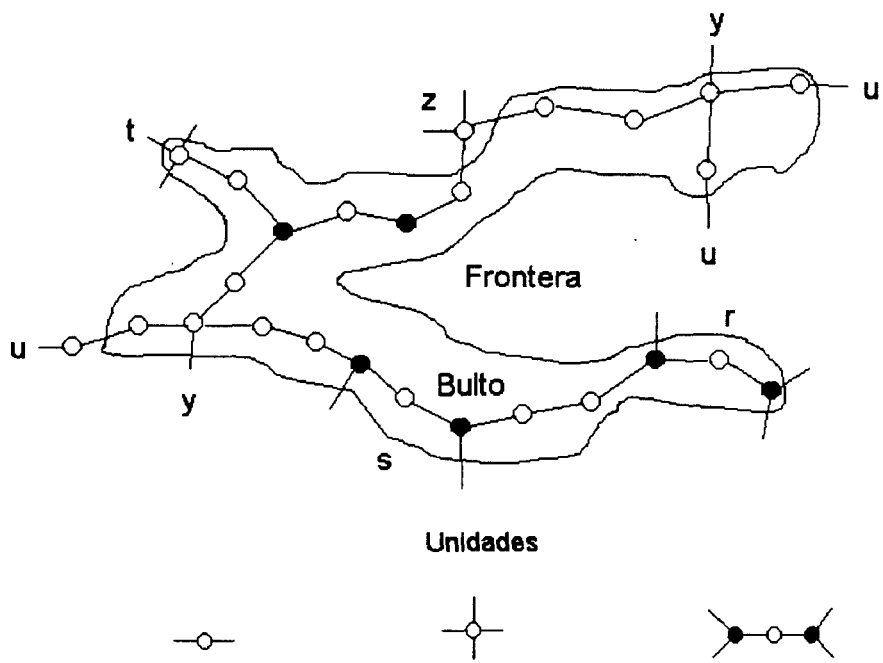


Figura 6.3.1 Se muestran los diferentes sitios que se pueden encontrar en la frontera de un sistema dendrítico formado por átomos con valencias 2, 3 y 4.

Los diferentes tipos de sitios son denotados por u, r, w, y, z, t y s , donde los seis primeros sitios representan el mismo tipo de átomo con el número de valencias libres que en la sección anterior. El sitio o tiene dos valencias libres de dos átomos con valencias tres unidos por un átomo de valencias dos. Utilizando esta notación, el vector que contiene en sus entradas la probabilidad de encontrar cada uno de estos sitios en la *frontera* del sistema esta dado por $v=(P_u, P_r, P_s, P_w, P_y, P_z, P_t)$. Además la suma de las probabilidades tiene que estar normalizada a uno, $P_u + P_r + P_s + P_w + P_y + P_z + P_t = 1$.

En este sistema, los enlaces *c-c*, *c-a* y *c-b* nunca han sido observados experimentalmente, por lo que es necesario tomarlos en cuenta para obtener los factores de probabilidad de transformar los sitios al insertar una nueva unidad. Con estas consideraciones en mente los factores probabilísticos de transformación se dan en la tabla 6.3.1 [6].

$u + a \Rightarrow u$	$P(u, u) \sim 2c_a e^{-\frac{E_1}{k_B(T-T_0)}}$
$u + b \Rightarrow v$	$P(u, r) \sim 4c_b e^{-\frac{E_2}{k_B(T-T_0)}}$
$u + c \Rightarrow t$	$P(u, t) \sim 4c_c e^{-\frac{E_3}{k_B(T-T_0)}}$
$r + a \Rightarrow u + s$	$P(r, u) = P(r, s) \sim 6c_a e^{-\frac{E_2}{k_B(T-T_0)}}$
$s + a \Rightarrow u + w$	$P(s, w) = P(o, u) \sim 4c_a e^{-\frac{E_2}{k_B(T-T_0)}}$
$w + a \Rightarrow u$	$P(w, a) \sim 4c_a e^{-\frac{E_2}{k_B(T-T_0)}}$
$y + a \Rightarrow u$	$P(y, u) \sim 2c_a e^{-\frac{E_3}{k_B(T-T_0)}}$
$z + a \Rightarrow u + y$	$P(z, u) = P(u, y) \sim 4c_a e^{-\frac{E_3}{k_B(T-T_0)}}$
$t + a \Rightarrow u + z$	$P(t, u) = P(t, z) \sim 6c_a e^{-\frac{E_3}{k_B(T-T_0)}}$

Tabla 6.3.1 Factores de probabilidad que se obtienen la insertar una nueva unidad en cada uno de los sitios que aparecen en la frontera.

Con los factores de probabilidad de la tabla 6.3.1 se puede construir la matriz estocástica de este sistema ternario bajo las consideraciones expuestas. Esta matriz debido que se tienen siete sitios diferentes estará formada por siete columnas, cada entrada de la matriz representa la probabilidad de pasar de un sitio a otro al insertar una unidad en ella. La matriz estocástica para este sistema esta dada entonces por,

$$M3 = \begin{pmatrix} C & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 & 1 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ D & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ E & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad (6.3.1)$$

El eigenvector con eigenvalor igual a uno de la matriz (6.3.1) esta dado por,

$$\begin{bmatrix} P_u \\ P_r \\ P_s \\ P_w \\ P_y \\ P_z \\ P_t \end{bmatrix} = \frac{1}{13-7C} \begin{bmatrix} 4 \\ 4D \\ 2D \\ D \\ E \\ 2E \\ 4E \end{bmatrix} \quad (6.3.2)$$

donde,

$$C \equiv \frac{2c_a}{2c_c + 4(c_b\xi + c_c\chi)}, \quad (6.3.3)$$

$$D \equiv \frac{2c_b\xi}{2c_a + 4(c_b\xi + c_c\chi)} \quad (6.3.4)$$

y

$$E = 1 - C - D.$$

En las ecuaciones (6.3.3) y (6.3.4) $\xi = \exp((E_1 - E_2)/k_B T)$ y $\chi = \exp((E_1 - E_4)/k_B T)$. La probabilidad de encontrar cada uno de los siete sitios en la frontera del amorfo está dada por el vector (6.3.3).

6.4 Fundamentos teóricos para la descripción de la relajación α en sistemas dendríticos

Para calcular la viscosidad del sistema B_2O_3 a partir de la matriz estocástica fue necesario asociar la transición con algún enlace que favoreciera la transición vítrea del sistema amorfo. En este caso se tenía la evidencia experimental para considerar que los enlaces responsables de la transición se encontraban en los que principalmente contribuían a la formación de anillos. El método de la matriz estocástica fue el que nos permitió calcular la probabilidad de formar dichos anillos. De modo que si se desea calcular la viscosidad en los sistemas dendríticos es necesario encontrar la evidencia experimental que nos conduzca a encontrar el o los enlaces responsables de que dicha transición se lleve a cabo.

Esta evidencia experimental la podemos encontrar de las propiedades que se obtienen al graficar el cambio de la temperatura de vitrificación con respecto a la concentración ya que se sabe que sólo los enlaces más débiles se forman o se rompen durante los procesos de transición [8]. De ellas inmediatamente podemos ver cual es la tendencia

de cambio de la temperatura de transición vítrea al aumentar o disminuir la concentración de los elementos que forman el amorfo. Por ejemplo, si la temperatura de vitrificación disminuye quiere decir que la probabilidad de transición disminuye. Por otro lado una disminución de la temperatura de transición se puede relacionar con el aumento o disminución de un elemento que conforma el sistema. Por ejemplo si al aumentar la concentración de un elemento disminuye la temperatura de transición esto quiere decir que también disminuye la probabilidad de transición y por lo tanto la probabilidad de transición es inversamente proporcional a la concentración de dicho elemento. La concentración de un elemento la podemos relacionar con la formación de un enlace preferencial. Este enlace preferencial esta dado por la unidad que hace que la coordinación promedio disminuya. Por ejemplo si al aumentar la concentración aumenta la aparición de un enlace también es posible relacionar la formación de este enlace con la probabilidad de transición. De hecho en este caso serian también inversamente proporcionales. Finalmente tenemos la relación que buscábamos, la relación entre la probabilidad de transición y la probabilidad de formar un enlace, el de la unidad que disminuye el número de coordinación promedio(ver figura 6.4.1). La probabilidad de formar este enlace puede calcularse por medio del método de la matriz estocástica.

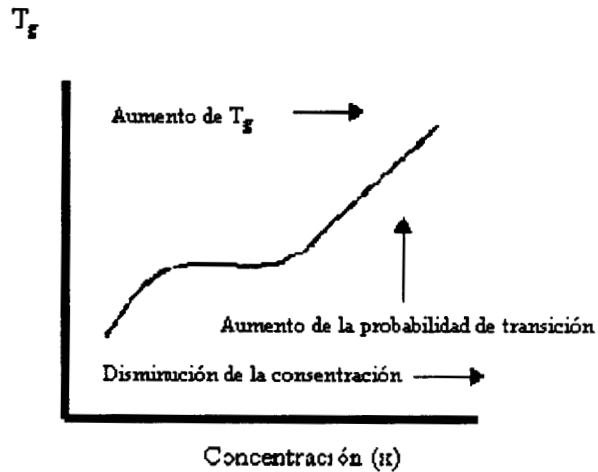


Figura 6.4.1 En esta gráfica se muestra esquemáticamente la relación entre concentración, probabilidad de transición y aumento o disminución de la temperatura de vitrificación. Al aumentar la temperatura de vitrificación con respecto a la concentración, se tiene un aumento de esta última con respecto a la probabilidad de transición.

Una vez que se reconoce el enlace que favorece la transición seguiremos exactamente los mismos pasos que nos condujeron a encontrar la ecuación de viscosidad para el B_2O_3 . La probabilidad de que la transición se lleve a cabo puede calcularse por medio del método de la matriz estocástica, ya que con este método podemos calcular la probabilidad de que cierto enlace se dé en el sistema. Una vez que se tiene la probabilidad de transición ésta se puede relacionar con la viscosidad, ya que son inversamente proporcionales según el modelo de Adam y Gibbs [9]. Finalmente para reconocer el tipo de ecuación que describe a la viscosidad es necesario introducir el método de linearización

por medio de derivadas. Este procedimiento lo llevaremos a cabo para cada uno de los sistemas dendríticos descritos en la sección anterior.

6.4.1 Fundamentos teóricos para la descripción de la relajación α en sistemas formados por dos átomos con valencias 2 y 3

Para ilustrar el método descrito en la subsección anterior que nos conduce a encontrar las ecuaciones de viscosidad en un sistema binario con átomos de valencias dos y tres, utilizaremos como ejemplo el sistema As_xSe_{1-x} amorfo, sin olvidar que este método puede ser utilizado en cualquier sistema siempre y cuando cumpla los requisitos de dos y tres valencias libres en los átomos que lo conforman. De la gráfica experimental de la temperatura de transición con respecto a la concentración observamos que, (ver figura 6.4.1.1). Al aumentar la concentración de Se disminuye la temperatura de transición [1,10]. Enfocando nuestra atención en el Se ya que el enlace más débil que se puede encontrar en este sistema está dado por el enlace Se-Se [8]. Con esta información podemos relacionar la probabilidad de transición con la formación de un enlace preferencial del siguiente modo. Ya que sabemos que al aumentar la concentración de Se disminuye la temperatura de transición esto significa que el aumento de la concentración de Se es inversamente proporcional a la probabilidad de transición. Por otro lado, también se ha obtenido experimentalmente, utilizando rayos X, dispersión de neutrones y espectroscopia Raman, que el enlace que preferentemente forman los átomos de Se es Se-Se, por lo que podemos considerar la probabilidad de que este enlace ocurra inversamente proporcional a la

probabilidad de transición [10,11,12, 13]. Una vez que se tiene la probabilidad de transición podemos calcular la ecuación de viscosidad ya que estas son inversamente proporcionales según el modelo de Adam y Gibbs [9]. Ahora utilizaremos los resultados obtenidos por medio del método de la matriz estocástica, discutidos en la sección 6.1, para calcular la probabilidad de formar el enlace Se-Se.

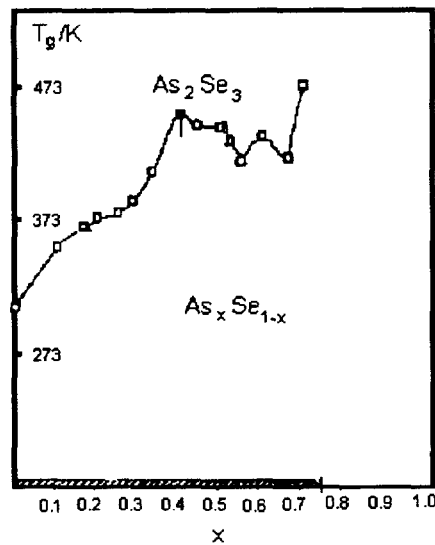


Figura 6.4.1.1 Curva experimental de la temperatura de transición con respecto a la concentración x para el sistema As_xSe_{1-x} (fuerte).

Para calcular la probabilidad de formar el enlace Se-Se a partir del método de la matriz estocástica es necesario primero saber la probabilidad que se tiene de encontrar un Se en la *frontera*. Esta información se encuentra en la entrada P_u^∞ del eigenvector con eigenvalor uno para este sistema dado por la ecuación (6.1.2). Una vez que se tiene la probabilidad

de encontrar un Se en la frontera es necesario encontrar la probabilidad de que éste forme un enlace con otro Se al insertar una nueva unidad en la *frontera*, esta información se encuentra en la entrada M_{11} de la matriz estocástica que describe este sistema, ecuación (6.1.1). Finalmente la probabilidad de formar dicho enlace esta dada por $P_{Se-Se}^{\infty} = P_u^{\infty} M_{11}$. Al introducir en esta probabilidad los valores de las ecuaciones (6.1.2) y (6.1.1) se obtiene que (cuando $x=c_b$)[§],

$$P_{Se-Se}^{\infty} = \frac{8(1-x)^2}{4(1-x)[2(1-x) + 3x\xi] + 9x[2(1-x) + 3x\mu]} \quad (6.4.1.1)$$

Como la viscosidad es inversamente proporcional a la probabilidad de transición y la probabilidad de transición es directamente proporcional a la probabilidad de formar un enlace Se-Se, se obtiene,

$$\eta^{-1} \propto \frac{1}{P_{Se-Se}^{\infty}} = \frac{4(1-x)[2(1-x) + 3x\xi] + 9x[2(1-x) + 3x\mu]}{8(1-x)^2} \quad (6.4.1.2)$$

Para poder reconocer la forma que tiene la ecuación (6.4.1.2) es necesario aplicar el método de linearización por medio de derivadas. Calculando la primera derivada con respecto a la temperatura del inverso de la viscosidad de la ecuación (6.4.1.2), $d \ln \eta^{-1} / dT$, se obtiene que,

$$\left[\frac{d \ln (P_{Se-Se}^{\infty})^{-1}}{dT} \right]^{-\chi} = (T - T_0) \left[\frac{3x}{k_B} \frac{4(1-x)(E_2 - E_1)\xi + 9(E_3 - E_1)\mu}{4(1-x)[2(1-x) + 3x\xi] + 9x[2(1-x) + 3x\mu]} \right]^{-\chi} \quad (6.4.1.3)$$

[§] El hecho de que en el bulto las concentraciones iniciales (c_b) se puedan tomar como las estequiométricas (x), se da solo después de un gran número de pasos.

El primer resultado que se obtiene de analizar la ecuación (6.4.1.3) es que ésta depende de la concentración, lo cual significa que teóricamente se predice que la viscosidad dependerá de la concentración de los elementos que forman el sistema. Esto concuerda con lo que se observa experimentalmente. Al integrar esta ecuación podremos encontrar la forma explícita para la viscosidad que predice el modelo. Para poder llevar a cabo esta tarea es necesario primero discutir algunas simplificaciones que se pueden hacer con respecto a las energías de activación. Experimentalmente se observa que las energías de activación entre los diferentes elementos que componen el sistema o son muy pequeñas o son mayores que 10 Kcal/mol [10,12]. Esto nos conduce a tomar en cuenta cuatro tipos diferentes de aproximaciones en las energías de activación, a saber, $|E_2-E_1| \gg |E_3-E_1|$, $|E_2-E_1| \ll |E_3-E_1|$, $|E_2-E_1| \approx |E_3-E_1| \ll 1$, y $|E_2-E_1| \approx |E_3-E_1| \gg 1$.

6.4.1.1 Caso I $|E_2-E_1| \gg |E_3-E_1|$

Con la aproximación $|E_2-E_1| \gg |E_3-E_1|$ para las energías, de las definiciones $\xi = \exp((E_1 - E_2) / k_B T)$ y $\chi = \exp((E_1 - E_4) / k_B T)$ encontramos que $\xi \rightarrow 0$ y $\mu \rightarrow 1$, lo cual nos permite aproximar la ecuación (6.4.1.3) como,

$$\left[\frac{d \ln \eta^{-1}}{dT} \right]^{-\frac{1}{2}} = (T - T_0) \left[\frac{(E_3 - E_1)}{k_B} \frac{27x^2}{8(1-x)^2 + 9x(x+2)} \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (6.4.1.1.1)$$

que al integrar nos da la ecuación para la viscosidad del sistema bajo esta aproximación, a saber,

$$\eta = \eta_0 \exp \left[\frac{(E_3 - E_1) 27x^2}{k_B(T - T_0) 8(1-x)^2 + 9x(x+2)} \right] = \exp \left[\frac{D^*(x)T_0}{T - T_0} \right] \quad (6.4.1.1.2)$$

donde η_0 es una viscosidad de referencia la cual se puede obtener al graficar los datos experimentales de la viscosidad, η , contra el inverso de la temperatura, $1/T$. Es importante resaltar que en esta ecuación $D^*(x)$ depende la concentración de la siguiente forma,

$$D^*(x) = \frac{27x^2}{8(1-x)^2 + 9x(x+2)} D, \quad (6.4.1.1.3)$$

donde $D = (E_3 - E_1)/k_B T_0$. La ecuación (6.4.1.1.2) es una ecuación tipo VFT la cual depende de la concentración, la cual predice que la menor fragilidad se encuentra cuando $x=1$, (ver figura 6.4.1.2). Es importante recordar que la fragilidad es inversamente proporcional al factor D . También es importante analizar el otro caso extremo, cuando $x=0$. En ese caso se obtiene un valor de $D=0$, y por lo tanto una fragilidad que tiende a infinito; además de que la viscosidad no dependerá de la temperatura. Esto se puede entender ya que cuando $x=0$ se forma una dendrita constituida únicamente por enlaces del átomo con valencia dos, esto es, se forma una cadena infinita en una dimensión, un sistema cristalino. La viscosidad no dependerá de la temperatura ya que solo es necesario dar la energía de amarre entre estos átomos para romper la toda cadena. Este resultado se obtiene ya que al formar la matriz estocástica no se tomo en cuenta el hecho de que pueden existir ángulos diferentes entre enlace similares. Para tratar este caso se tendría que formar una matriz estocástica en la cual se incluyeran los diferentes ángulos posibles que se

forman en los enlaces entre átomos con la misma valencia, como se sabe que ocurre en el vidrio de selenio. Como se verá en las siguientes subsecciones esto ocurrirá siempre que $x=0$.

6.4.1.2 Caso II $|E_2-E_1| \ll |E_3-E_1|$

Uno de los sistemas que cumple con esta aproximación es el As_xSe_{1-x} , y bajo esta aproximación, encontramos que $\xi \rightarrow 1$ y $\mu \rightarrow 0$ lo cual nos permite aproximar la ecuación (6.4.1.3) como,

$$\left[\frac{d \ln \eta^{-1}}{dT} \right]^{-1/2} = (T - T_0) \left[\frac{(E_3 - E_1)}{k_B} \frac{12x}{22x + 8} \right]^{-1/2} \quad (6.4.1.2.1)$$

que al integrar nos da la ecuación que describe la viscosidad del sistema en función de la concentración,

$$\eta = \eta_0 \exp \left[\frac{(E_3 - E_1)}{k_B (T - T_0)} \frac{12x}{22x + 8} \right] = \exp \left[\frac{D^*(x) T_0}{T - T_0} \right] \quad (6.4.1.2.2)$$

donde,

$$D^*(x) = \frac{12x}{22x + 8} D \quad (6.4.1.2.3)$$

Las constantes en la ecuación (6.4.1.2.2) tienen el mismo significado que en la sección anterior. Experimentalmente se obtiene que para $x=0.4$ (As_2Se_3) $D=33$. Con estos valores experimentales podemos utilizar la

ecuación (6.4.1.2.3) para predecir que para $x=1$ obtendremos un valor de $D=46.2$. Al insertar los valores experimentales en la ecuación (6.4.1.2.3) es posible calcular la energía de activación involucrada en el proceso, a saber, $E_3-E_1=55 \text{ Kcal/mol}$. Para este cálculo se utilizaron los valores $x=1$ (As), $D=33$ y $T_0=236 \text{ K}$ [14] experimentalmente se obtiene para el Se ($x=0$) que $D=10$. Si calculamos D a partir de la ecuación (6.4.1.2.3) se obtiene que para $x \approx 0.07$, que aunque no es cero nos da una buena idea de cual es el comportamiento del sistema para bajas concentraciones, (ver figura 6.4.1.2).

6.4.1.3 Caso III $|E_2-E_1| \approx |E_3-E_1| \ll I$

Con la aproximación $|E_2-E_1| \approx |E_3-E_1| \ll I$ para las energías encontramos que $\xi \rightarrow 1$ y $\mu \rightarrow 1$ lo cual nos permite aproximar la ecuación (6.4.1.3) como,

$$\left[\frac{d \ln \eta^{-1}}{dT} \right]^{-1/2} = (T - T_0) \left[\frac{(E_3 - E_1)}{k_B} \frac{3x}{x+2} \right]^{-1/2} \quad (6.4.1.3.1)$$

que al integrar nos permite conocer la dependencia de la viscosidad,

$$\eta = \eta_0 \exp \left[\frac{(E_3 - E_1)}{k_B(T - T_0)} \frac{3x}{x+2} \right] = \exp \left[\frac{D^*(x)T_0}{T - T_0} \right] \quad (5.4.1.3.2)$$

donde,

$$D^*(x) = \frac{3x}{x+2} D \quad (6.4.1.3.3)$$

Una vez más obtenemos que la viscosidad depende de la concentración. La ecuación (6.4.1.3.3) predice que si la concentración se incrementa, la fragilidad decrece, el mayor valor para D se encuentra para $x=1$, ver figura 6.4.1.2.

6.4.1.4 Caso IV $|E_2 - E_1| \approx |E_3 - E_1| \gg 1$

Con la aproximación $|E_2 - E_1| \approx |E_3 - E_1| \gg 1$ para las energías encontramos que $\xi \rightarrow 0$ y $\mu \rightarrow 0$ la ecuación (6.4.1.3) es igual a cero lo que predice que la viscosidad no depende de la temperatura. Es bien conocido que esto no sucede en los sistemas vítreos por lo cual no es una solución físicamente aceptable. De hecho lo que el modelo predice diciendo es que no es posible encontrar un sistema binario bajo estas condiciones en las energías de activación.

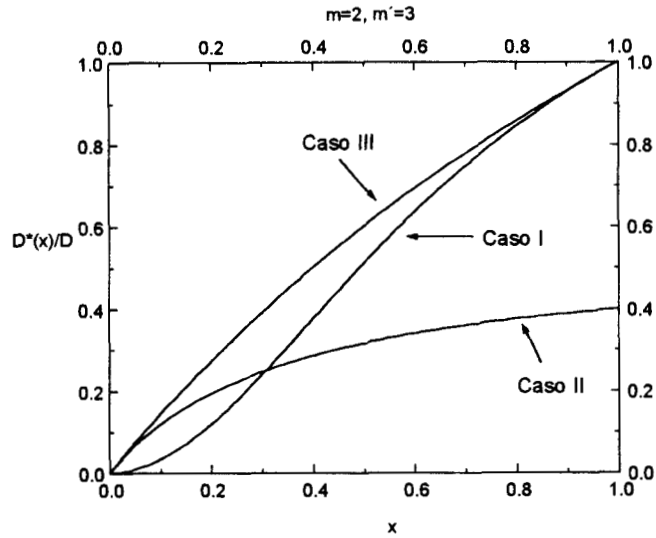


Figura 6.4.1.2. Comportamiento predicho por las ecuaciones (6.4.1.1.3), (6.4.1.2.3), (6.4.1.3.3) para el cambio de D en función de la concentración.

6.4.2 Fundamentos teóricos para la descripción de la relajación α en sistemas formados por dos átomos con valencias 2 y 4

Para ejemplificar el método que nos conduce ha encontrar las ecuaciones de viscosidad en un sistema binario con átomos de valencia dos y cuatro, utilizaremos como ejemplo el sistema $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ amorfo sin olvidar que este método es completamente general y que puede ser utilizado en cualquier sistema siempre y cuando cumpla los requisitos de dos y cuatro valencias libres en los átomos que conforman el sistema. . Al igual que en la sección anterior, de la gráfica experimental de la temperatura de transición con respecto a la concentración, observamos que al aumentar la concentración de Se disminuye la temperatura de

transición [2,15], (ver figura 6.4.2.1). Para este sistema enfocaremos nuestra atención en el Se ya que el enlace más débil que se puede encontrar esta dado por el enlace Se-Se [8]. Con esta información podemos relacionar la probabilidad de transición con la formación de un enlace preferencial del siguiente modo. Ya que sabemos que al aumentar la concentración de Se disminuye la temperatura de transición esto significa que el aumento de la concentración es inversamente proporcional a la concentración de Se.]. Una vez que se tiene la probabilidad de transición podemos calcular la ecuación de viscosidad ya que estas son inversamente proporcionales según el modelo de Adam y Gibbs [9]. Ahora utilizaremos los resultados obtenidos por medio del método de la matriz estocástica, y discutidos en la sección 6.2, para calcular la probabilidad de formar el enlace Se-Se.

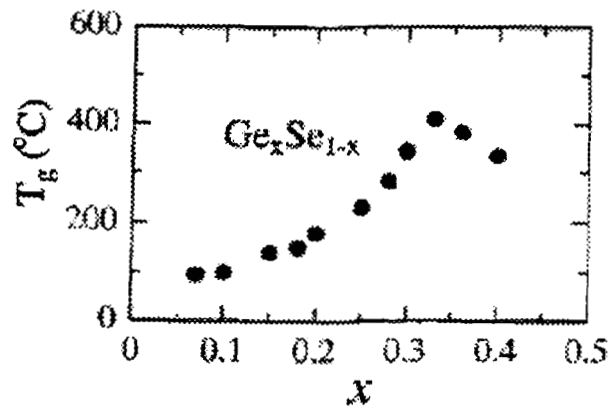


Figura 6.4.2.1 Curva experimental de la temperatura de transición con respecto a la concentración para el sistema $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$.

Para calcular la probabilidad de formar el enlace Se-Se a partir del método de la matriz estocástica es necesario primero conocer la probabilidad que se tiene de encontrar un Se en la *frontera*, información que se encuentra en la entrada P_u^∞ del eigenvector con eigenvalor uno para este sistema dado por la ecuación (6.2.2). Una vez que se tiene la probabilidad de encontrar un Se en la *frontera* es necesario encontrar la probabilidad de que éste forme un enlace con otro Se al insertar una nueva unidad en la *frontera*; esta información se encuentra en la entrada $M2_{11}$ de la matriz estocástica que describe este sistema, ecuación (6.2.1). Finalmente la probabilidad de formar dicho enlace esta dada por $P_{Se-Se}^\infty = P_u^\infty M2_{11}$. Al introducir en esta probabilidad los valores de las ecuaciones (6.2.2) y (6.2.1) se obtiene,

$$P_{Se-Se}^\infty = \frac{4B^2}{4B+7A} \quad (6.4.2.1)$$

Ya que la viscosidad es inversamente proporcional a la probabilidad de transición y la probabilidad de transición es indirectamente proporcional a la probabilidad de formar un enlace Se-Se, para la viscosidad, según Adam y Gibbs, se obtiene,

$$\eta^{-1} \propto \frac{1}{P_{Se-Se}^\infty} = \frac{4B+7A}{4B^2} \quad (6.4.2.2)$$

Para poder reconocer la forma que tiene la ecuación (6.4.2.2) es necesario aplicar el método de linearización por medio de derivadas, calculando la primera derivada con respecto a la temperatura del inverso de la viscosidad de la ecuación (6.4.2.2), $d \ln \eta^{-1} / dT$, se obtiene,

$$\left[\frac{d \ln(P_{\frac{a}{a-b}}^{\infty})^{-1}}{dT} \right]^{\chi} = (T - T_0) \left[\frac{(E_2 - E_1)}{k_B} \left(\frac{7A \frac{c_2}{c_1 + 2c_2 \chi} - 4B^2 \chi}{4B + 7A} + 8B \chi \right) + \frac{(E_3 - E_1)}{k_B} \frac{c_2}{c_1} \left(2B - \frac{1}{4B + 7A} \right) \right]^{\chi} \quad (6.4.2.3)$$

El primer resultado que se obtiene de analizar la ecuación (6.4.2.3) se observa que ésta depende de la concentración, esto significa que teóricamente se predice que la viscosidad dependerá de la concentración de los elementos que forman el sistema; lo cual se observa experimentalmente. Al integrar esta ecuación podremos encontrar la forma explícita para la viscosidad que predice el modelo. Para poder llevar a cabo esta tarea es necesario primero discutir algunas simplificaciones que se pueden hacer con respecto a las energías de activación. Experimentalmente se observa que las energías de activación entre los diferentes elementos que componen el sistema o son muy pequeñas o mayores que 10 Kcal/mol [10,12]. Esto nos conduce a tomar en cuenta cuatro tipos diferentes de aproximaciones en las energías de activación, a saber, $|E_2 - E_1| \gg |E_3 - E_1|$, $|E_2 - E_1| \ll |E_3 - E_1|$, $|E_2 - E_1| \approx |E_3 - E_1| \ll 1$, y $|E_2 - E_1| \approx |E_3 - E_1| \gg 1$.

6.4.2.1 Ecuaciones de viscosidad de la relajación α en sistemas formados por dos átomos con valencia 2 y 4

Siguiendo el mismo razonamiento que nos condujo a obtener las ecuaciones de relajación para las diferentes aproximaciones en las energías para el caso en que el sistema estaba conformado por átomos de valencias dos y tres se pueden obtener las ecuaciones de relajación en el caso en que se tengan átomos con valencia dos y cuatro formando el

sistema. Los resultados obtenidos para las aproximaciones de la ecuación (6.4.2.3) se muestran en la siguiente tabla.

$ E_2 - E_1 \gg E_3 - E_1 $ $\chi \rightarrow 0$ y $\delta \rightarrow 1$	$\eta = \eta_0 \exp \left[\frac{(E_5 - E_1)}{k_B(T - T_0)} 4 \frac{x^2 - 4x + 2}{(x - 1)^2} \right] = \exp \left[\frac{D^*(x)T_0}{T - T_0} \right]$
	$D^*(x) = 4 \frac{x^2 - 4x + 2}{(x - 1)^2} D$
$ E_2 - E_1 \ll E_3 - E_1 $ $\xi \rightarrow 1$ y $\mu \rightarrow 0$	$\eta = \eta_0 \exp \left[\frac{(E_3 - E_1)}{k_B(T - T_0)} 7 \frac{9x^2 + 13x + 2}{(x + 1)(9x + 2)} \right] = \exp \left[\frac{D^*(x)T_0}{T - T_0} \right]$
	$D^*(x) = 7 \frac{9x^2 + 13x + 2}{(x + 1)(9x + 2)} D$
$ E_4 - E_1 \approx E_5 - E_1 $ $\chi \rightarrow 1$ y $\delta \rightarrow 1$	$\eta = \eta_0 \exp \left(\frac{(E_4 - E_1)}{k_B(T - T_0)} \frac{1}{2} \frac{141x^5 + 93x^4 - 44x^3 - 42x^2 - 9x - 7}{x(x - 1)(x + 1)(6x^2 + 1)} \right) = \eta_0 \exp \left(\frac{D^*(x)T_0}{T - T_0} \right)$
	$D^*(x) = \frac{1}{2} \frac{141x^5 + 93x^4 - 44x^3 - 42x^2 - 9x - 7}{x(x - 1)(x + 1)(6x^2 + 1)} D$

Tabla 6.4.2.1.1 Aproximaciones a la ecuación 6.4.2.3.

El segundo caso predice que no se observarían cambios significativos en la fragilidad del sistema $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ al variar la concentración, ver figura 6.4.1.2.. Experimentalmente Saiter *et. al.* [16] encontraron que la energía de activación es constante en un intervalo grande de concentraciones, lo cual concuerda satisfactoriamente con lo predicho teóricamente por nuestro modelo. En el tercer caso se predice una transición en el sistema de frágil a fuerte al decrecer la concentración de x.

Con la aproximación en las energías, $\chi \rightarrow 0$ y $\delta \rightarrow 0$, la ecuación (6.4.2.3) es igual a cero, esto predice que la viscosidad es independiente de la temperatura; experimentalmente es conocido que esto no sucede en los sistemas vítreos por lo cual no es una solución físicamente aceptable. De hecho lo que el con el modelo se predice que no es posible encontrar un sistema binario bajo estas condiciones en las energías de activación.

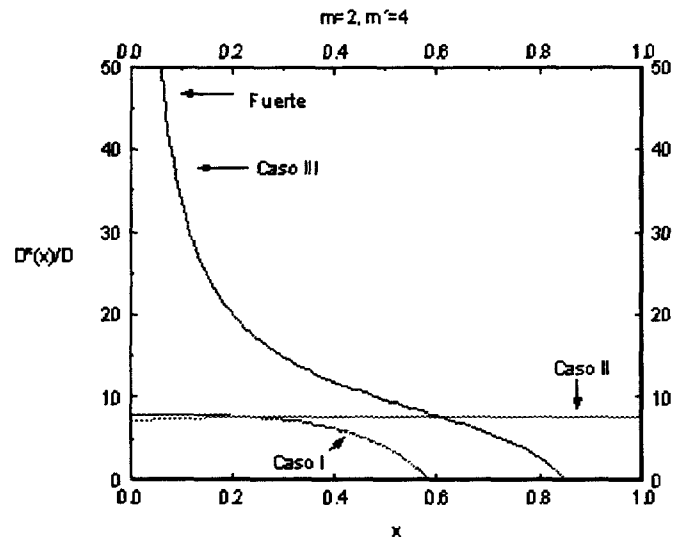


Figura 6.4.2.2. Comportamiento predicho por las ecuaciones (6.4.2.1.3), (6.4.2.2.3), (6.4.2.3.3) para el cambio de D en función de la concentración x .

6.4.3 Fundamentos teóricos para la descripción de la relajación α en sistemas formados por dos átomos con valencias 2, 3 y 4

Para ejemplificar el método que nos conduce ha encontrar las ecuaciones de viscosidad en un sistema ternario con átomos de valencia dos tres y cuatro, utilizaremos como ejemplo el sistema $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{1-x-y}$ amorfo. En la discusión subsecuente se podrá observar que este método es completamente general y que puede utilizarse en cualquier sistema siempre y cuando cumpla los requisitos de dos tres y cuatro valencias libres en los átomos que conforman el sistema. Al igual que en las secciones anteriores, de la gráfica experimental de la temperatura de transición con respecto a la concentración observamos que al aumentar la concentración de Se disminuye la temperatura de transición [17], (ver figura 6.4.3.1). Para este sistema enfocaremos nuestra atención en el Se ya que el enlace más débil que se puede encontrar esta dado por el enlace Se-Se [11,12,18]. Con esta información podemos relacionar la probabilidad de transición con la formación de un enlace preferencial del siguiente modo. Ya que sabemos que al aumentar la concentración de Se disminuye la temperatura de transición esto significa que el aumento de la concentración es inversamente proporcional a la concentración de Se.. Una vez que se tiene la probabilidad de transición podemos calcular la ecuación de viscosidad ya que estas son inversamente proporcionales según el modelo de Adam y Gibbs [9]. Ahora utilizaremos los resultados obtenidos por medio del método de la matriz estocástica, y discutidos en la sección 6.2, para calcular la probabilidad de formar el enlace Se-Se.

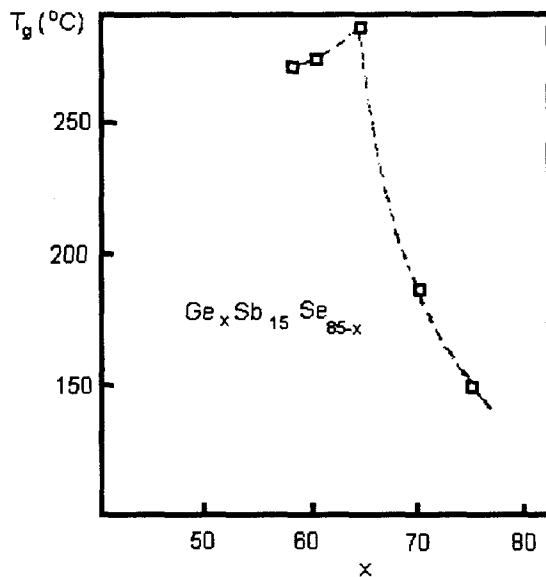


Figura 6.4.3.1 Curva experimental de la temperatura de transición con respecto a la concentración para el sistema $\text{Ge}_x\text{Sb}_{15}\text{Se}_{85-x}$.

Para calcular la probabilidad de formar el enlace Se-Se a partir del método de la matriz estocástica es necesario primero saber la probabilidad que se tiene de encontrar un Se en la *frontera*, esta información se encuentra en la entrada P_q^{∞} del eigenvector con eigenvalor uno para este sistema dado por la ecuación (6.3.2). Una vez que se tiene la probabilidad de encontrar un Se en la frontera es necesario encontrar la probabilidad de que este forma un enlace con otro Se al insertar una nueva unidad en la *frontera*, esta información se encuentra en la entrada $M_{3,1}$ de la matriz estocástica que describe este sistema, ecuación (6.3.1). Finalmente la probabilidad de formar dicho enlace esta dada por $P_{\text{Se-Se}}^{\infty} = P_u^{\infty} M_{3,1}$. Al

introducir en esta probabilidad los valores de las ecuaciones (6.3.2) y (6.3.1) se obtiene,

$$P_{Se-Se}^{\infty} = \frac{4C}{13-7C} \quad (6.4.3.1)$$

Ya que la viscosidad es inversamente proporcional a la probabilidad de transición y la probabilidad de transición es indirectamente proporcional a la probabilidad de formar un enlace Se-Se, para la viscosidad, según Adam y Gibbs, se obtiene,

$$\eta^{-1} \propto \frac{1}{P_{Se-Se}^{\infty}} = \frac{13-7C}{4C}$$

(6.4.3.2)

Para poder reconocer la forma que tiene la ecuación (6.4.3.2) es necesario aplicar el método de linearización por medio de derivadas, calculando la primera derivada con respecto a la temperatura del inverso de la viscosidad de la ecuación (6.4.3.2), $d \ln \eta^{-1} / dT$, se obtiene,

$$\left[\frac{d \ln (P_{Se-Se}^{\infty})^{-1}}{dT} \right] = \frac{2}{k_B T} \left[c_d (E_2 - E_1) \xi + c_c (E_4 - E_1) \chi \right] \left[\frac{7C^2}{13-C} \right] \quad (6.4.3.3)$$

Al analizar la ecuación (6.4.3.3) se observa que esta depende de la concentración, lo cual significa que teóricamente se predice que la viscosidad dependerá de la concentración de los elementos que forman el sistema, lo cual una vez más se observa experimentalmente. Al integrar esta ecuación podremos encontrar la forma explícita para la viscosidad

que predice el modelo. Para poder llevar a cabo esta tarea es necesario, al igual que en las secciones anteriores, primero discutir algunas simplificaciones que se pueden hacer con respecto a las energías de activación. Experimentalmente se observa que las energías de activación entre los diferentes elementos que componen el sistema o son muy pequeñas o son mayores que 10 Kcal/mol [10,12]. Esto implica que es necesario tomar en cuenta cuatro tipos diferentes de aproximaciones en las energías de activación, a saber, $|E_2-E_1| \gg |E_3-E_1|$, $|E_2-E_1| \ll |E_3-E_1|$, $|E_2-E_1| \approx |E_3-E_1| \ll 1$, y $|E_2-E_1| \approx |E_3-E_1| \gg 1$.

6.4.3.1 Ecuaciones de viscosidad de la relajación α en sistemas formados por dos átomos con valencias 2, 3 y 4

Para obtener las ecuaciones de viscosidad para el sistema formado por tres átomos de valencias, 2 3 y 4 procederemos igual que en la sección 6.4.1.1. Los resultados obtenidos para las aproximaciones de la ecuación (6.4.3.3) se muestran en la siguiente tabla.

$ E_2 - E_1 \gg E_3 - E_1 $ $\xi \rightarrow 0$ y $\chi \rightarrow 1$	$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{(E_4 - E_1) 1}{k(T - T_0)} \frac{y(2x+3y-2)(82x+19y-82)}{2(12x+5y-12)(1-y)(2x+y-2)}\right) = \eta_0 \exp\left(\frac{D^*(x,y)T_0}{T - T_0}\right)$
	$D^*(x,y) = \frac{1}{2} \frac{y(2x+3y-2)(82x+19y-82)}{(12x+5y-12)(1-y)(2x+y-2)} D$
$ E_2 - E_1 \ll E_3 - E_1 $ $\xi \rightarrow 1$ y $\chi \rightarrow 0$	$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{(E_2 - E_1) 1}{k(T - T_0)} \frac{x(2x+3y-2)(126x-123y+82)}{2(7x-9y+6)(y-1)(2x-3y+2)}\right) = \eta_0 \exp\left(\frac{D^*(x,y)T_0}{T - T_0}\right)$
	$D^*(x,y) = \frac{1}{2} \frac{x(2x+3y-2)(126x-123y+82)}{(7x-9y+6)(y-1)(2x-3y+2)} D$
$ E_4 - E_1 \approx E_5 - E_1 $ $\xi \rightarrow 1$ y $\chi \rightarrow 1$	$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{(E_2 - E_1) 1}{k_b(T - T_0)} \frac{(2x+y)(2x+3y-2)(334x-123y+82)}{4(20x-9y+6)(y-1)(6x-3y+2)}\right) = \eta_0 \exp\left(\frac{D^*(x,y)T_0}{T - T_0}\right)$
	$D^*(x,y) = \frac{1}{4} \frac{(2x+y)(2x+3y-2)(334x-123y+82)}{(20x-9y+6)(y-1)(6x-3y+2)} D$

Tabla 6.4.3.1.1 Aproximaciones a la ecuación 6.4.3.3.

Uno de los sistemas que cumplen con la aproximación $|E_2 - E_1| \ll |E_3 - E_1|$ es el $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{1-x-y}$. La ecuación obtenida para la viscosidad en este caso predice que si $x=y$ el mínimo en la fragilidad ocurre con un número de coordinación $\langle r \rangle = 2.6$. Experimentalmente se ha observado que para este sistema el mínimo de fragilidad se observa a $\langle r \rangle = 2.4$ [4], lo que concuerda satisfactoriamente con lo predicho por el modelo, (ver figura 6.4.3.2). En dicha figura se observa la importante concordancia que se obtienen entre la predicción teórica y los datos experimentales para diferentes concentraciones.

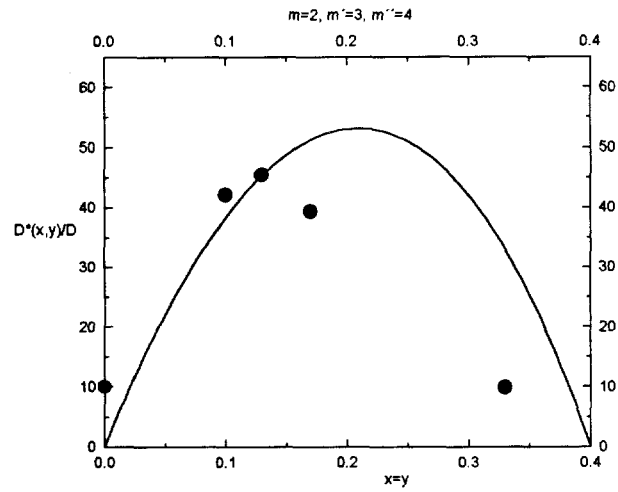


Figura 6.4.3.2. Comportamiento predicho por la ecuación (6.4.3.2.3) para el cambio de D en función de la concentración $x=y$.

Con la aproximación en las energías, $\chi \rightarrow 0$ y $\delta \rightarrow 0$, la ecuación (6.4.3.3) es igual a cero lo cual no es una solución físicamente aceptable.

Referencias

-
- [1] R. Kerner and G. G. Naumis, *J. Phys.: condens. Matter* **12** (2000) 1641.
[2] G. G. Naumis, *J. of Non-Cryst. Solids* **231**, (1998) 111.
[3] A. N. Sreeram, D. R. Swiler and A. K. Varshneya, *J. Non-Cryst. Solids* **127** (1991) 287.
[4] M. Tatsumisago, B. L. Halfpap, J. L. Gree, S. M. Lindsay, and C. A. Angell, *Phys. Rev. Lett.* **64** (1990) 1549.
[5] A. Giridhar, S. Mahadevan, *J. of Non-Cryst. Solids* **51** (1982) 305.
[6] G. Naumis, R. Kerner, *J. Non-Cryst. Solids* **232-234** (1998) 600.
[7] A. Feltz, in *Amorphous Inorganic Materials and Glasses* (VCH Publishers, Inc., New York, 1993)
[8] A. Feltz, in *Amorphous Inorganic Materials and Glasses* (VCH Publishers, Inc., New York, 1993)
[9] G. Adam and H. Gibbs, *J. Chem. Phys.* **43**, 139 (1965).
[10] A. Feltz, H. Aust and A. Blayer, *J. Non-Cryst. Solids* **55** (1983) 179.
[11] A. Giridhar, S. Mahadevan, *J. of Non-Cryst. Solids* **51** (1982) 305.
[12] A. Feltz, in *Amorphous Inorganic Materials and Glasses* (VCH Publishers, Inc., New York, 1993)
[13] L. Tichý and H. Tichá, *J. Non-Cryst. Solids.* **189** (1995) 141.
[14] C. A. Angell, *J. Non-Cryst. Solids.* **131-133** (1991) 13.
[15] Y. Wang, O. Matsuda, K. Inoue, O. Yamamuro, T. Matsuo, K. Murase, *J. Non-Cryst. Solids.* **232-234** (1998) 702.
[16] J. M. Saiter, A. Hamon and C. Vautier, *J. Non.-Cryst. Solids* **172-174** (1994) 580.
[17] A. Feltz, H. Aust, and A. Blayer, *J. Non-Cryst. Solids.* **55** (1983) 179.
[18] L. Tichý and H. Tichá, *J. Non-Cryst. Solids.* **189** (1995) 141.

Capítulo 7

Conclusiones y Perspectivas

Lo más importante después de equivocarse no es arrepentirse, es darse cuenta. –Leonardo Dagdug.

7.1 Conclusiones

En esta tesis se formuló un formalismo en el que a partir del método de la matriz estocástica nos permite encontrar ecuaciones de viscosidad para vidrios fuertes. Los pasos que nos conducen a obtener las ecuaciones de viscosidad son las siguientes:

- Primero es necesario identificar el enlace responsable de la transición, de líquido sobre enfriado a vidrio, del sistema.
- Una vez identificado el enlace, por medio del método de la matriz estocástica se calcula la probabilidad de aparición de dicho enlace, de modo que la probabilidad de aparición es directamente proporcional a la probabilidad de transición.

- Determinada la probabilidad de transición se relaciona con el tiempo de relajación ya que estos son inversamente proporcionales (de acuerdo con Adam y Gibbs).
- Para poder identificar el tipo de ecuación que se obtiene para el tiempo de relajación se utiliza el método de linearización por derivadas, método que utilizan los experimentales para poder encontrar las constantes que quedan por determinar en las ecuaciones que se ajustan a los datos experimentales, a saber, las ecuaciones de Arrhenius y de Vogel-Fulcher-Tammann.

Ya que el formalismo descrito en los párrafos anteriores nos permite tener un método teórico para encontrar ecuaciones de viscosidad en vidrios fuertes, estos resultados pueden revelarnos características importantes del comportamiento del sistema, estos es, contamos con un fundamento teórico que nos permite hacer claras interpretaciones de los resultados obtenidos.

En el capítulo 3 se discutió la forma y las principales características del método de la matriz estocástica. En ese capítulo también se discutió como calcular la energía de formación del sistema a partir del método de la matriz estocástica. Puesto que la energía involucrada en el sistema es la energía potencial, la energía de configuración, a la capacidad calorífica calculada a partir de esta energía la hemos interpretado como la capacidad calorífica configuracional. El tener un método para calcular la capacidad calorífica configuracional es muy importante en sistemas amorfos ya que Gibbs y Di Marzio demostraron que para sistemas poliméricos la viscosidad del sistema depende de su entropía configuracional.

Al aplicar el método de la matriz estocástica a un sistema formador de anillos como el B_2O_3 para obtener la probabilidad de encontrar los enlaces responsables de la transición en el sistema, que en este caso son los enlaces responsables de formar anillos, pudimos encontrar la ecuación de viscosidad, que depende solamente de la diferencia de energías involucradas en la formación de las diferentes estructuras que aparecen en el sistema y que corresponde a un comportamiento exponencial o tipo Arrhenius. Esto es, la diferencia de energía es la requerida para formar un nuevo enlace dendrítico o uno que produzca un anillo en el sistema. Esta ecuación además depende de una función que se pudo demostrar que físicamente representa la cantidad de anillos involucrados en la transición. Es importante señalar que la ecuación obtenida teóricamente cumple con las tres linearizaciones por medio de derivadas.

Ya que los sistemas están imposibilitados a insertar unidades a cualquier temperatura se introduce una temperatura de corte en la probabilidad de inserción de unidades, esto es, una temperatura a la cual el sistema esté imposibilitado a formar nuevos enlaces. Esta temperatura de corte tiene como principal consecuencia el modificar las ecuaciones de viscosidad tipo Arrhenius por una tipo Vogel-Fulcher-Tammann. Este marco teórico nos permite tener una interpretación clara de los parámetros involucrados en esta ecuación, encontrando que la temperatura a la cual la viscosidad tiende a infinito también puede interpretarse como la temperatura a la cual el sistema queda imposibilitado a formar nuevos enlaces en el sistema. Además se obtiene que la fragilidad del sistema es directamente proporcional a esta temperatura. Al comparar la ecuación obtenida tipo VFT con los datos experimentales es posible obtener los parámetros calculables por el experimento. Esto pone en evidencias la

clara diferencia entre obtener cualquiera de las dos descripciones para la viscosidad.

Al calcular la capacidad calorífica configuracional para los sistemas en que existe la temperatura de corte se predice una transición termodinámica. Esto es, a la temperatura de corte se obtiene una discontinuidad para la capacidad configuracional del sistema, prediciendo que esta temperatura es a la cual se observaría la transición vítrea ideal.

En los sistemas dendríticos se predice que la viscosidad depende de la concentración de los átomos involucrados en la formación del sistema. De los resultados se puede predecir la concentración a la cual se obtiene el máximo en la fragilidad. También las soluciones nos permitieron predecir una transición de frágil a débil para algunos sistemas.

Para obtener la ecuación de relajación para la relajación β del B_2O_3 , la probabilidad de transición puede relacionarse con la transición entre dos estados de equilibrio de un puente de oxígeno que une dos anillos. Para poder calcular la viscosidad involucrada en este proceso tomaremos la viscosidad inversamente proporcional a la probabilidad de formar dos anillos unidos por un sitio y , ya que es este sitio el que después de la perturbación puede transformarse en otro que representa la otra posible posición de equilibrio. Para esto calculamos primero la probabilidad de encontrar dos anillos unidos por un sitio y y posteriormente relacionarlo con la viscosidad. Finalmente se obtiene una misma dependencia en la energía de activación a la relajación α la cual se espera en cierto intervalo de temperaturas menores a la temperatura de transición vítrea.

Para finalizar se recapitularan las principales aportaciones originales de esta tesis:

- Se estructura un método teórico para obtener ecuaciones de viscosidad para vidrios fuertes a partir de un algoritmo probabilístico.
- Para reconocer el tipo de ecuación encontrada para la descripción de la viscosidad, se utiliza el método de linearización por derivadas, el cual sólo había sido utilizado experimentalmente.
- Se da un marco teórico para la fundamentación del comportamiento tipo Arrhenius en vidrios fuertes.
- Se da un marco teórico para la fundamentación del comportamiento tipo no Arrhenius, en particular, tipo Vogel-Fulcher-Tammann.
- Se dan los elementos a partir del marco teórico para interpretar físicamente los parámetros involucrados en las ecuaciones de relajación. En particular se observa que la energía de enlace regula estos procesos, siendo esta la energía de activación. También, bajo este marco teórico, puede interpretarse la temperatura a la cual el sistema tiende a una viscosidad infinita como la temperatura a la cual el sistema queda imposibilitado a efectuar enlaces entre las unidades fundamentales.
- Se dan fundamentos para interpretar la capacidad calorífica obtenida a partir del método de la matriz estocástica como la capacidad calorífica configuracional. Se abre así un campo de estudio para establecer la

validez del modelo de Gibbs Di Marzio para vidrios fuertes, y además establecer la generalidad de las ideas de dicho modelo.

- Se obtiene una fundamentación teórica para las principales características termodinámica configuracionales que caracterizan tanto a sistemas que obedecen un comportamiento tipo Arrhenius como los que no. En particular se encuentra que los segundos presentan una transición termodinámica a T_0 mientras que los sistemas que obedecen un comportamiento tipo Arrhenius no exhiben la transición.
- Para sistemas dendríticos se obtiene por vez primera una dependencia de la viscosidad con la concentración.
- Para algunos sistemas dendríticos se predice una transición de débil a fuerte al cambiar la concentración de los átomos involucrados en la formación del sistema amorfo
- Se da un marco teórico para el entendimiento de la relajación β en vidrios fuertes, obteniendo una dependencia en la energía de activación similar a la presente en la relajación α , lo cual se espera sea cierto a temperaturas menores que la temperatura de vitrificación.
- En el apéndice B se demuestra que mientras un sistema pueda formar más anillos, su capacidad calorífica configuracional disminuye, esto es; mientras más fuerte es el vidrio menor es su capacidad calorífica configuracional. Esto sugiere una estrecha relación entre la fragilidad del sistema y su capacidad calorífica configuracional. Esto significa que la fragilidad es inversamente proporcional a la entropía configuracional, lo que concuerda con el modelo de Gibbs y Di Marzio.

7.2 Perspectivas

- Se utiliza el método de la matriz estocástica para dar una descripción probabilística en la aparición de las bases para el Acido Desoxirribo Nucléico (ADN). A partir de esta descripción se pueden encontrar propiedades importantes como la temperatura de fusión. Con esto se abre un campo de investigación para sistemas amorfos orgánicos a partir de un modelo teórico.

- Aprovechando que el método de la matriz estocástica nos permite saber las concentraciones de las diferentes estructuras involucradas en la formación del amorfo, introducir los modos vibracionales de cada estructura a las contribuciones configuracionales, ya que éstas juegan un papel relevante en el comportamiento de los sistemas amorfos.

- Introducir la velocidad de enfriamiento de los sistemas vítreos en nuestra descripción, ya que se sabe que las propiedades termodinámicas, como la capacidad calorífica y la temperatura de vitrificación, tienen una fuerte dependencia de esta propiedad. Para hacerlo es posible aprovechar que el método de la matriz estocástica nos permite conocer el cambio de concentración de las unidades que conforman el sistema a cada paso. Se puede calcular el cambio de concentración con respecto a la temperatura ya que,

$$\frac{d[c]}{dT} = \frac{d[c]}{dT} \frac{dt}{dt} = \frac{d[c]}{dt} \frac{dt}{dT} = \frac{d[c]}{dt} \left(\frac{dT}{dt} \right)^{-1} = (\text{velocidad de enfriamiento})^{-1} \frac{d[c]}{dt}$$

En esta última ecuación podemos observar que el cambio de la concentración con respecto a la temperatura es directamente proporcional al cambio de la concentración con respecto al tiempo, e inversamente proporcional con la velocidad de enfriamiento.

- Introducir en la descripción de la matriz estocástica una dimensión más, de modo que se puedan estudiar estructuras en tercera dimensión.
- Estudiar el tipo de transición termodinámica que predice el modelo al introducir la temperatura de corte.
- Estudiar la relación entre la temperatura de corte y la temperatura isoentrópica.
- Utilizar la ecuación obtenida para calcular la entropía configuracional a partir de la capacidad calorífica configuracional calculada por medio del método de la matriz estocástica, para introducirla en la ecuación de Gibbs Di Marzio, es decir, ¿reproduce un sistema real la siguiente relación?:

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{K}{TS_c}\right)$$

donde la entropía configuracional está dada por,

$$\Delta S_c = \frac{(E_2 - E_1)^2}{k_B} \int \frac{\xi}{T(T - T_0)^2} \frac{dP_B}{d\xi} dT.$$

Apéndice A

Construcción de la matriz estocástica para el B_2O_3 incluyendo más anillos en el sistema.

A.1 Un anillo más

Al construir la matriz estocástica para el B_2O_3 vítreo solo se tomo en cuenta la posibilidad de que el sistema pudiera formar un anillo, al cual se formo a partir de la unión de tres unidades. Algunos autores, basándose en evidencia experimental no descartan la posibilidad de que en el sistema B_2O_3 amorfo existan anillos de diferentes tamaños [1]. Esto nos sugiere introducir nuevos anillos a la matriz estocástica e intentar predecir cuales serían las principales diferencias que se obtendrían en las propiedades termodinámicas configuracionales. Para llevar esta tarea a cabo primero se introducirá un anillo más al sistema original y se construirá la matriz estocástica que describa la conformación del sistema.

Posteriormente se introducirán dos anillos más a la matriz original lo cual nos permitirá hacer una comparación sistemática con el sistema original. Finalmente se discutirán las principales características y diferencias del calor específico configuracional para cada uno de los diferentes sistemas.

Puesto que el anillo que se introdujo en la matriz original se formo por tres unidades, es razonable pensar que el siguiente anillo que se introduzca este formado por cuatro unidades. Al sitio formado por este anillo lo llamaremos s . Para poder formar el sitio s es necesario tener un sitio transitorio el cual nos permita formarlo, a este sitio la llamaremos q , ver figura A.1.1.

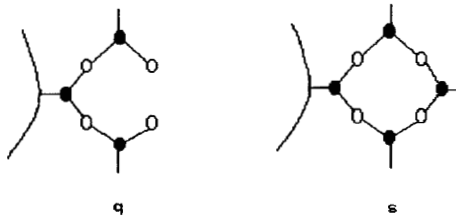


Figura A.1.1 Se muestran los sitios necesario q y s , es necesario introducir estos sitios para formar un anillo constituido por cuatro unidades.

El sitio q puede formarse a partir de un sitio z . Una vez definidos los nuevos sitios que nos dan oportunidad de introducir un anillo más al sistema, se puede construir la matriz estocástica, que será de rango 8×8 ya que se cuentan con 8 sitios, los seis de la matriz original más los dos sitios que dan lugar al anillo de cuatro unidades. Formalmente, la matriz queda constituida de la siguiente forma,

$$\begin{pmatrix}
 P(x,x) & P(y,x) & P(z,x) & P(t,x) & P(u,x) & P(w,x) & P(q,x) & P(s,x) \\
 P(x,y) & P(y,y) & P(z,y) & P(t,y) & P(u,y) & P(w,y) & P(q,y) & P(s,y) \\
 P(x,z) & P(y,z) & P(z,z) & P(t,z) & P(u,z) & P(w,z) & P(q,z) & P(s,z) \\
 P(x,t) & P(y,t) & P(z,t) & P(t,t) & P(u,t) & P(w,t) & P(q,t) & P(s,t) \\
 P(x,u) & P(y,u) & P(z,u) & P(t,u) & P(u,u) & P(w,u) & P(q,u) & P(s,u) \\
 P(x,w) & P(y,w) & P(z,w) & P(t,w) & P(u,w) & P(w,w) & P(q,w) & P(s,w) \\
 P(x,q) & P(y,q) & P(z,q) & P(t,q) & P(u,q) & P(w,q) & P(q,q) & P(s,q) \\
 P(x,s) & P(y,s) & P(z,s) & P(t,s) & P(u,s) & P(w,s) & P(q,s) & P(s,s)
 \end{pmatrix} \quad (A1.1)$$

donde $P(x,x)$ representa la probabilidad de transformar un sitio x en uno x al insertar una nueva unidad, $P(x,y)$ representa la probabilidad de transformar un sitio x en uno y al insertar una nueva unidad, y así respectivamente. Las únicas probabilidades que nos son desconocidas en la matriz (A.1.1) son las relacionadas con los sitios q y s , todas las demás son exactamente igual a las obtenidas para la matriz original. Las probabilidades que tendremos que calcular para completar la matriz son $P(z,q)$, $P(q,s)$, $P(s,x)$, y $P(s,y)$. Una vez que el anillo de cuatro unidades se forma, sitio s , al insertarle una nueva unidad este siempre nos conduce a un sitio x y uno y , por lo que también es necesario calcular $P(s,x)$ y $P(s,y)$. Estas probabilidades están dadas en la tabla A.1.1.

$z \Rightarrow q$	$P(z, q) \sim 6e^{-E_1/k_B T}$
$q \Rightarrow s$	$P(q, s) \sim 6e^{-E_2/k_B T}$
$s \Rightarrow 2x + y$	$\begin{cases} P(s, x) \sim 6e^{-E_1/k_B T} \\ P(s, y) \sim 3e^{-E_1/k_B T} \end{cases}$

Tabla A.1.1 Se muestran las posibles transformaciones de probabilidad que se obtiene a partir de permitirle al sistema el formar un nuevo anillo.

Al insertar las probabilidades de las tablas 3.1.1 y A.1.1 en la matriz (A.1.1) se obtiene,

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 3e^{-R_1/k_p T} + 12e^{-R_2/k_p T} & 0 & 0 & 0 & 6e^{-R_1/k_p T} \\ 3e^{-R_1/k_p T} & 0 & 6e^{-R_1/k_p T} & 9e^{-R_1/k_p T} + 6e^{-R_2/k_p T} & 3e^{-R_1/k_p T} & 6e^{-R_1/k_p T} & 0 & 3e^{-R_1/k_p T} \\ 0 & 6e^{-R_1/k_p T} & 0 & 3e^{-R_1/k_p T} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 6e^{-R_1/k_p T} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 6e^{-R_1/k_p T} & 0 & 6e^{-R_1/k_p T} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 12e^{-R_2/k_p T} & 12e^{-R_2/k_p T} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 6e^{-R_1/k_p T} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 6e^{-R_2/k_p T} & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.1.2})$$

Como es necesario normalizar las columnas en la matriz estocástica, (A.1.2) se transforma en,

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \frac{3e^{-R_1/k_p T} + 12e^{-R_2/k_p T}}{15e^{-R_1/k_p T} + 3e^{-R_2/k_p T}} & 0 & 0 & 0 & 2/3 \\ 1 & 0 & \frac{6e^{-R_1/k_p T}}{18e^{-R_1/k_p T} + 12e^{-R_2/k_p T}} & \frac{9e^{-R_1/k_p T} + 6e^{-R_2/k_p T}}{15e^{-R_1/k_p T} + 3e^{-R_2/k_p T}} & 1 & 1/2 & 0 & 1/3 \\ 0 & 1 & 0 & \frac{3e^{-R_1/k_p T}}{15e^{-R_1/k_p T} + 3e^{-R_2/k_p T}} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{6e^{-R_1/k_p T}}{18e^{-R_1/k_p T} + 12e^{-R_2/k_p T}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{6e^{-R_2/k_p T}}{15e^{-R_1/k_p T} + 3e^{-R_2/k_p T}} & 0 & 1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{12e^{-R_2/k_p T}}{18e^{-R_1/k_p T} + 12e^{-R_2/k_p T}} & \frac{12e^{-R_2/k_p T}}{15e^{-R_1/k_p T} + 3e^{-R_2/k_p T}} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{6e^{-R_1/k_p T}}{18e^{-R_1/k_p T} + 12e^{-R_2/k_p T}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.1.3})$$

Manipulando algebraicamente la matriz (A.1.3) se obtiene finalmente la matriz estocástica para el B_2O_3 formado por dos anillos diferentes, a saber,

$$\begin{pmatrix}
 0 & 0 & 0 & \frac{1+4\xi}{5+12\xi} & 0 & 0 & 0 & 2/3 \\
 1 & 0 & \frac{1}{3+2\xi} & \frac{3+2\xi}{5+12\xi} & 1 & 1/2 & 0 & 1/3 \\
 0 & 1 & 0 & \frac{1}{5+12\xi} & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & \frac{1}{3+2\xi} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & \frac{2\xi}{5+12\xi} & 0 & 1/2 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & \frac{2\xi}{3+2\xi} & \frac{4\xi}{5+12\xi} & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & \frac{1}{3+2\xi} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0
 \end{pmatrix} \quad (\text{A.1.4})$$

donde $\xi = \exp\left(\frac{E_1 - E_2}{k_B T}\right)$.

El eigenvector con eigenvalor uno de la matriz (A.1.3) contiene la probabilidad de encontrar los diferentes sitios en la frontera, y esta dado por,

$$e_1 = \begin{pmatrix} P_x^j \\ P_y^j \\ P_z^j \\ P_t^j \\ P_u^j \\ P_w^j \\ P_q^j \\ P_s^j \end{pmatrix} = \frac{1}{252\xi^2 + 489\xi + 145} \begin{pmatrix} 13+36\xi \\ 6(12\xi^2 + 23\xi + 7) \\ 3(3+2\xi)(5+12\xi) \\ 3(5+12\xi) \\ 9\xi(3+4\xi) \\ 2\xi(12\xi+7) \\ 3(5+12\xi)(3+2\xi) \\ 3(5+12\xi)(3+2\xi) \end{pmatrix} \quad (\text{A.1.5})$$

Si se quiere calcular la probabilidad de formar anillos, a la probabilidad de formar un anillo de tres unidades dada por la ecuación (3.3.2) se le tiene

que incluir la probabilidad de formar un anillo de cuatro unidades. Esto es, se tendrá la probabilidad que se calculo anteriormente de formar una anillo de tres unidades más la probabilidad de formar un anillo de cuatro unidades, a saber,

$$P_B^j = P_z \mathbf{M}_{63} + P_t (\mathbf{M}_{54} + \mathbf{M}_{64}) + P_q \mathbf{M}_{78}. \quad (\text{A.1.6})$$

donde \mathbf{M}_{ij} son los elementos ij de la matriz \mathbf{M} definida en la ec. (A.1.6). En la ecuación (A.1.6) los dos primeros términos representan la probabilidad de formar una anillo con tres unidades y el tercer término es la probabilidad de formar un anillos de cuatro unidades. Introduciendo en (A.1.6) los valores de las componentes de la matriz (A.1.4) y los valores del eigenvector (A.1.5) se obtiene la función explícita de la probabilidad de formar anillos, que en el régimen estacionario tiene la siguiente forma,

$$P_B^\infty = \frac{72\xi^2 + 84\xi + 15}{252\xi^2 + 489\xi + 145}. \quad (\text{A.1.7})$$

Con la ecuación (A.1.7) podemos calcular la capacidad calorífica configuracional a partir de la ecuación (3.3.6) ya que esta última solo depende de la probabilidad de formar anillos, a saber,

$$C_{p_c}^{+1} = \frac{(E_2 - E_1)^2}{k_B T} 15N\xi \frac{936\xi^2 + 888\xi + 323}{(252\xi^2 + 489\xi + 145)^2}. \quad (\text{A.1.8})$$

La gran ventaja de contar con el modelo teórico es que nos permite encontrar sistemáticamente las propiedades del sistema cuando se

introducen cambios en él. En la siguiente sección se introducirá un anillo más al sistema siguiendo los mismos pasos expuestos en esta sección.

A.2 Dos anillos más

Para encontrar la probabilidad de formar anillos en el sistema B_2O_3 vítreo al insertar dos anillos más al sistema solo se tienen que seguir los pasos que nos condujeron a la ecuación (A.1.7) en la sección anterior.

El nuevo anillo que se introduce al sistema es uno formado por cinco unidades. Al sitio formado por este anillo lo llamaremos p . Para poder formar un sitio p es necesario tomar en cuenta un sitio que lo forme, a éste lo denotaremos por r . Este sitio r , a su vez, puede ser formado a partir de un sitio q . Ver figura A.2.1.

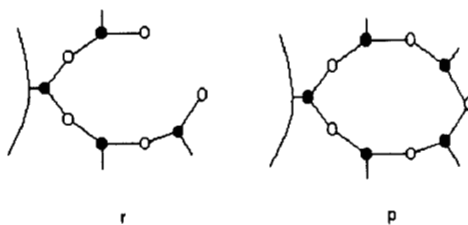


Figura A.2.1 En la figura (A.2.1) se muestran los sitios p y r . Con estas sitios es posible formar un anillo constituido por cinco unidades.

Al construir la matriz estocástica se tiene que tomar en cuenta que ahora el sitio q tiene la probabilidad de formar dos sitios diferentes al insertarle

una unidad, estos son, un anillo s y un sitio r . Por otro lado, un sitio r siempre formara un anillo p . Al insertar una unidad a un sitio p este siempre formara sitio x y uno y . Las probabilidades que es necesario anexar para formar la matriz de 10×10 que describe el sistema se dan en la tabla A.2.1.

$q \Rightarrow$	$\begin{cases} s \\ r \end{cases}$	$\begin{cases} P(q,s) \sim 3e^{-E_2/k_B T} \\ P(q,r) \sim 3e^{-E_1/k_B T} \end{cases}$
$r \Rightarrow$	p	$P(r,p) \sim 3e^{-E_2/k_B T}$
$s \Rightarrow$	$3x + y$	$\begin{cases} P(p,x) \sim 9e^{-E_1/k_B T} \\ P(p,y) \sim 3e^{-E_1/k_B T} \end{cases}$

Tabla A.2.1 Se muestran las nuevas probabilidades de formación al insertar un segundo anillo.

Con las probabilidades de las tablas A.2.1, 2.1.1 y A.1.2 se puede construir la matriz estocástica que describa al sistema con tres tipos diferentes de anillos. Al normalizar las columnas de ésta matriz finalmente se obtiene que,

$$\begin{pmatrix}
 0 & 0 & 0 & \frac{1+4\xi}{5+12\xi} & 0 & 0 & 0 & 2/3 & 0 & 3/4 \\
 1 & 0 & \frac{1}{3+2\xi} & \frac{3+4\xi}{5+12\xi} & 1 & 1/2 & 0 & 1/3 & 0 & 1/4 \\
 0 & 1 & 0 & \frac{1}{5+12\xi} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & \frac{1}{3+2\xi} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & \frac{2\xi}{5+12\xi} & 0 & 1/2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & \frac{2\xi}{3+2\xi} & \frac{4\xi}{5+12\xi} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & \frac{1}{3+2\xi} & 0 & 0 & 0 & \frac{\xi}{1+\xi} & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{1+\xi} & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0
 \end{pmatrix} \tag{A.2.1}$$

donde $\xi = \exp\left(\frac{E_1 - E_2}{k_B T}\right)$.

Si queremos calcular la probabilidad de encontrar cada uno de los diferentes sitios en la frontera se tiene que calcular el eigenvector con eigenvalor igual a uno de la matriz (A.2.1),

$$e_1 = \begin{pmatrix} P_x^j \\ P_y^j \\ P_z^j \\ P_t^j \\ P_u^j \\ P_w^j \\ P_q^j \\ P_s^j \\ P_r^j \\ P_p^j \end{pmatrix} = \frac{1}{108\xi^3 + 2964\xi^2 + 2692\xi + 645} \begin{pmatrix} 144\xi^2 + 208\xi + 57 \\ 24(1+\xi)(12\xi^2 + 23\xi + 7) \\ 12(1+\xi)(3+2\xi)(5+12\xi) \\ 12(1+\xi)(5+12\xi) \\ 36\xi(4\xi^2 + 7\xi + 3) \\ 24\xi(1+\xi)(12\xi + 7) \\ 12(1+\xi)(5+12\xi) \\ 12(5+12\xi) \\ 12(5+12\xi) \\ 12(5+12\xi) \end{pmatrix} \tag{A.2.2}$$

Si se quiere calcular la probabilidad que tiene al sistema de formar anillos, a los cálculos (ec. (A.1.6)) anteriores ahora se tiene que añadir la probabilidad de formar un tercer anillo. Al incluir la probabilidad de formar un anillo de cinco unidades la ecuación (A.1.6) ahora se transforma en,

$$P_B^j = P_z \mathbf{M}_{63} + P_t (\mathbf{M}_{54} + \mathbf{M}_{64}) + P_q \mathbf{M}_{78} + P_p \mathbf{M}_{109}. \quad (\text{A.2.3})$$

con la notación ya señalada para \mathbf{M}_{ij} , y donde los dos primeros términos de la ecuación (A.2.3) son la probabilidad de formar una anillo con tres unidades, el tercer término es la probabilidad de formar un anillos de cuatro unidades y el último término representa la probabilidad de formar un anillos con cinco unidades. Al Introducir en (A.2.3) los valores de las componentes de la matriz (A.2.1) y los valores del eigenvector (A.2.3) se obtiene la función explícita de la probabilidad de formar anillos en el régimen estacionario,

$$P_B^\infty = \frac{288\xi^3 + 564\xi^2 + 336\xi + 60}{1008\xi^3 + 2964\xi^2 + 2692\xi + 1645}. \quad (\text{A.2.4})$$

Con esta última ecuación se puede calcular la capacidad calorífica configuracional a partir de la ecuación (3.3.6),

$$C_p^{*2} = \frac{(E_2 - E_1)^2}{k_B T} N \xi \frac{798856\xi^4 + 14866232\xi^3 + 5927289\xi^2 + 371880\xi + 55200}{(1008\xi^3 + 2964\xi^2 + 2692\xi + 645)^2}. \quad (\text{A.2.5})$$

Como se puede ver en la gráfica A.2.1, en la que se exhiben las ecuaciones (3.3.7), (A.1.8) y (A.2.5), cada vez que se agrega un anillo al sistema B_2O_3 vítreo la capacidad calorífica configuracional disminuye.

Esto nos indica que mientras más probabilidad tenga de formar anillos el sistema menos capacidad calorífica configuracionalmente tendrá. Esto es, los sitios que no son anillos son los principales responsables en contribuir a la capacidad calorífica configuracional.

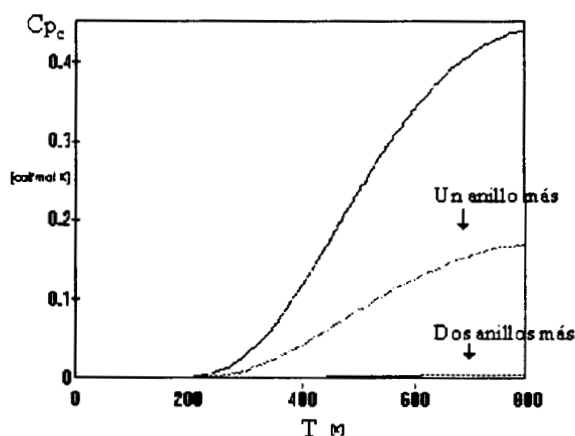


Figura A.2.1 Se observa la diferencia en la capacidad calorífica cada vez que se introduce en el sistema la probabilidad de formar un anillo diferente.

Con la metodología expuesta en este apéndice se podría continuar introduciendo anillos al sistema, que ya no hacemos porque los cálculos empiezan a ser engorrosos además de que ya no nos brindarían mayor información. Con los resultados obtenidos es suficiente para concluir que el calor específico disminuye sistemáticamente al introducir más anillos al sistema, por lo que se espera que si continuara introduciendo anillos al sistema sistemáticamente, éstos solo continuarían contribuyendo a la disminución de la capacidad calorífica configuracional. En el supuesto en que el sistema sólo formara anillos y que ya no se diera cabida a la

existencias de sitios dendríticos, esta capacidad tendería a cero al igual que en un sistema cristalino como se demostró en el apéndice A.

Referencias

[1] A. Feltz, *Amorphous Inorganic Materials and Glasses* (New York, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1993).

Apéndice B

El método de la matriz estocástica para la descripción configuracional del DNA

El método de la matriz estocástica también puede utilizarse para estudiar las propiedades configuracionales y termodinámica de biomateriales. En particular como una extensión de esta tesis nos enfocaremos a discutir como es posible construir la matriz estocástica que describa la configuración del ácido desoxirribonucleico (ADN).

El ácido desoxirribonucleico o ADN, está formado por dos cadenas y puede ser descrito como un polímero constituido por cuatro monómeros. El esqueleto es igual en todos los casos: un azúcar (desoxirribosa) y un fosfato. Del esqueleto se desprenden las bases, que pueden ser adenina (A), guanina (G), citosina (C) o timina (T). Cada una de las cadenas integra una molécula, porque está unida por enlaces fuertes (covalentes). Dos de las bases, adenina y guanina, son de estructura similar y se denominan purinas. Las otras dos bases, citosina y timina, también son similares y se denominan pirimidinas.

Después de que el papel central del DNA en la herencia se hizo evidente, muchos científicos se dispusieron a determinar su estructura con exactitud. Los primeros que tuvieron éxito en el empeño de encontrar una estructura razonable para el DNA, Watson y Crick en 1953, tuvieron en cuenta para su trabajo dos tipos de pistas. En primer lugar, Rosalind Franklin y Maurice Wilkins, habían acumulado gran cantidad de datos de difracción de rayos X sobre la estructura del DNA. Los datos disponibles sugerían que el DNA es largo y muy fino, y que consta de dos formas similares que corren paralelamente una a otra a lo largo de la molécula. Los datos de rayos X demostraban también que la molécula es helicoidal (como una espiral).

El segundo tipo de datos a disposición de Watson y Crick procedía del trabajo realizado varios años antes por Erwin Chargaff. Estudiando una variada gama de DNA de diferentes organismos Chargaff estableció ciertas reglas empíricas sobre las cantidades de cada componente del DNA:

1.- La cantidad total de nucleótidos pirimidínicos (T+C) es siempre igual a la cantidad total de nucleótidos púricos (A+G).

2.- La cantidad de T es siempre igual a la de A y la cantidad de C es siempre igual a la de G. Pero la cantidad de A+T no es necesariamente igual a la de G+C, este cociente varía entre distintos organismos.

La estructura que diseñaron Watson y Crick a partir de estas pistas es una hélice doble, parecida a dos cintas entrelazados. Cada hélice esta

formada por nucleótidos unidos por enlaces fosfodiéster, en el que un grupo fosfato forma un puente entre grupos $-OH$ de dos residuos de azúcar adyacentes. Las dos hélices se mantienen juntas mediante puentes de hidrógeno entre las bases, en los que dos átomos electronegativos comparten un protón. Cada par de bases consiste en una purina y una pirimidina, emparejadas de acuerdo con la regla siguiente: G empareja con C, y A lo hace con T. Finalmente encontraron que en el par G-C se establecen tres puentes de hidrógeno, mientras que en el par A-T sólo dos. Ver figura B.1.

Para poder proponer una descripción de la conformación del DNA por medio de una matriz estocástica evidentemente la estructura de la biomolécula sugiere utilizar cuatro unidades, las cuales serán identificadas con cada una de las bases (A; T; C; G). Los sitios se definirían tomando en cuenta las reglas que definen el emparejamiento entre purinas y pirimidinas (A-T y G-C).

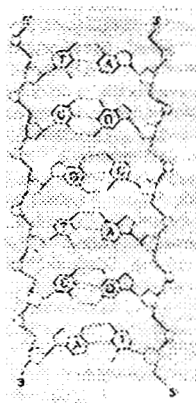


Figura B.1. Cada par de bases consiste en una purina y una pirimidina, que de acuerdo a la siguiente regla se asocian entre ellas: G empareja con C, y A lo hace con T. Finalmente encontraron que en el par G-C se establecen tres puentes de hidrógeno, mientras que en el par A-T sólo dos.

Para este sistema se definirá el bulto como aquellas partes que están conformadas por pares emparejados, mientras que la frontera será conformada por aquellas bases sin emparejar. Con estas cuatro bases en mente se pueden definir 22 sitios diferentes en la frontera del sistema. Ver figura B.2.

Para la inserción de las unidades se identifican fundamentalmente tres tipos de enlaces entre los nucleótidos. La energía requerida para conectar una adenina con una timina a través de dos enlaces de hidrógeno, la cual denotaremos por E_1 . La energía necesaria para conectar una citosina con una guanina, denotada por E_2 ; y finalmente E_0 quien representa la energía de enlace entre los grupos fosfatos y azúcares. Tomando en cuenta el factor de peso y el factor de Boltzmann para cada una de las transformaciones de un sitio en otro al insertar cada una de las unidades según las reglas de emparejamiento, se obtiene una matriz de 22x22.

Al calcular el eigenvector con eigenvalor igual a uno podemos conocer las probabilidades de encontrar cada uno de los sitios propuestos en la frontera. La probabilidad de encontrar los pares A+T y C+G están dadas por:

$$P_{A+T} = \frac{1}{4(1+4g)} \quad (c.1)$$

y

$$P_{C+G} = \frac{1}{4(1+4\nu)} \quad (\text{c.2})$$

donde

$$\mathcal{G} = \exp((E_2 - E_1) / k_B T) \quad (\text{c.3})$$

y

$$\nu = \exp((E_2 - E_1) / k_B T) \quad (\text{c.4})$$

Con las relaciones encontradas por el método de las matrices estocásticas para las probabilidades de encontrar los diferentes sitios en la frontera es posible reproducir las reglas de Chargaff además de la relación entre la temperatura de desnaturalización respecto a la concentración de C+G. Al utilizar las energías de activación reportadas experimentalmente ($E_0 = -4.64 \times 10^{-20}$, $E_1 = -6.25 \times 10^{-21}$, $E_2 = -1.18 \times 10^{-20}$) también se obtiene una temperatura de desnaturalización de 363 K al 50% de C+G, lo cual concuerda con los valores obtenidos para la E. Coli [1],[2].

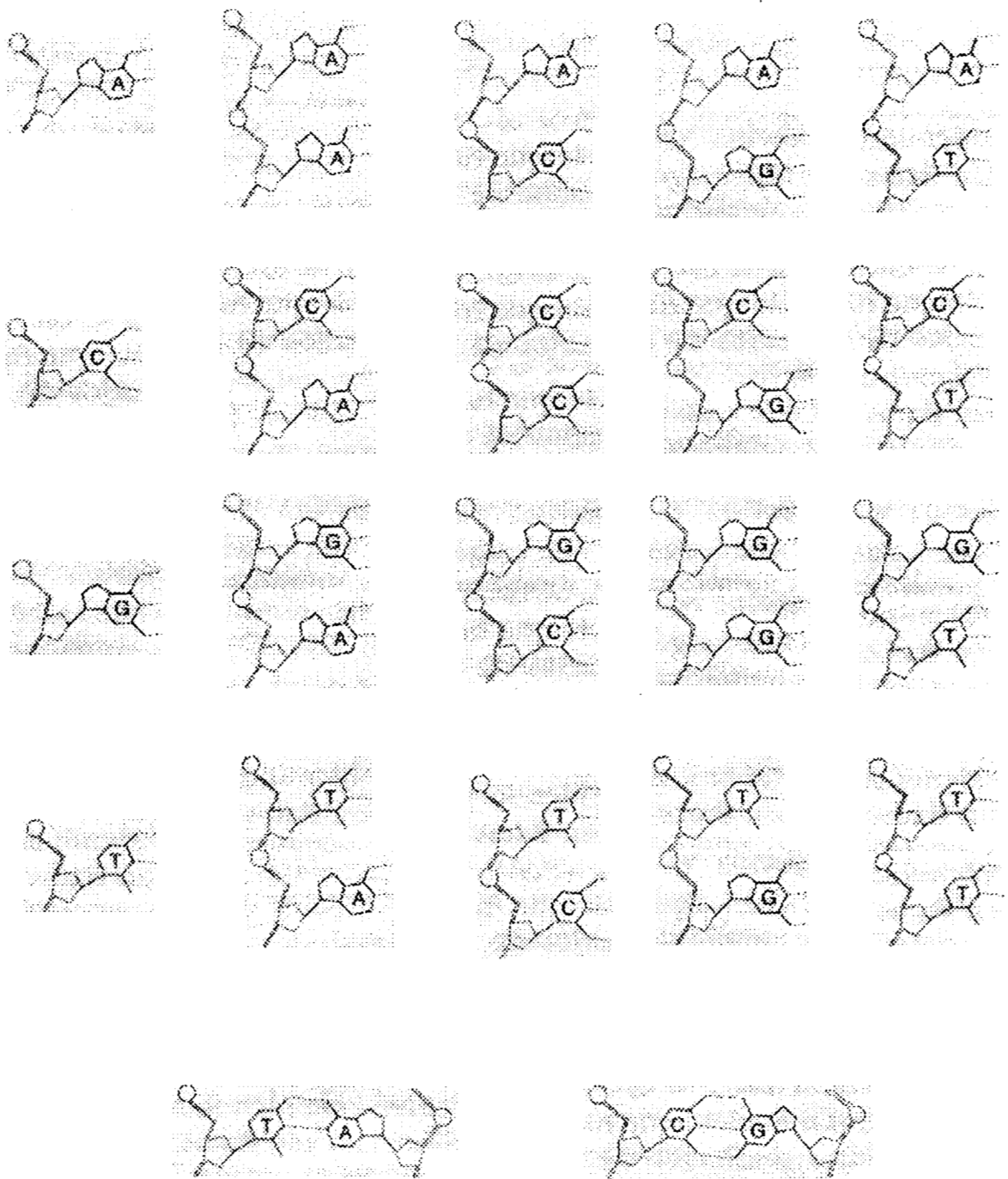


Figura B.2. Se muestran las 22 posibles configuraciones en la frontera.

Referencias

-
- [1] Lewin B. M.. The molecular basis of gene expression. Wiley Interscience 1969.
[2] L. Dagdug, O. Resendis y E. Vazquez Contreras Phys. Rev. Lett. (submitted).