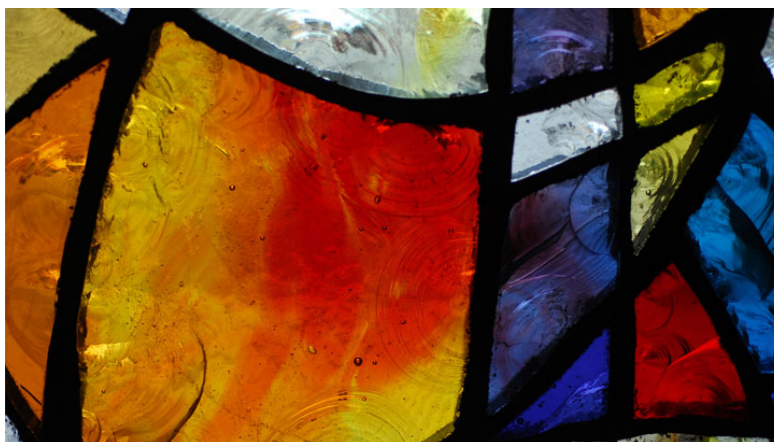


09/04/2015

Reducción del tiempo necesario para medir la viscosidad de un vidrio



Como se detalla en un trabajo recientemente publicado por la prestigiosa revista norteamericana de ciencias *PNAS*, físicos de la Universidad de La Sapienza en Roma, del Politécnico de Milán, de la UAB y del Centro de Investigación MATGAS han demostrado experimentalmente que vidrios en equilibrio fluyen de forma apreciable a temperaturas finitas, poniendo en cuestión uno de los pilares de las teorías del estado vítreo. Para ello, han utilizado técnicas ópticas y de radiación de sincrotrón, así como vidrios ultraestables crecidos en breves periodos de tiempo.

Autor: iStockphoto/timchen.

El estado vítreo sigue siendo uno de los grandes enigmas en la ciencia de la Materia Condensada, ya que su comprensión dista mucho de ser satisfactoria. Los vidrios son materiales sólidos con una estructura tan desordenada que se podrían considerar como líquidos de una viscosidad extraordinariamente elevada, habitualmente obtenidos a partir del líquido subenfriado para evitar la cristalización durante el enfriamiento. La velocidad de enfriamiento determina las propiedades del sólido y fija la temperatura a la cual el líquido subenfriado se transforma en un vidrio. Esta temperatura se denomina temperatura de transición vítrea (T_g). En el caso de los buenos formadores de vidrios, es decir, líquidos con poca tendencia a cristalizar durante el enfriamiento, es posible minimizar dicha velocidad de enfriamiento evitando a la vez

la cristalización y obteniendo así vidrios a menor temperatura, es decir, con mayor estabilidad.

La dinámica de equilibrio de los sistemas formadores de vidrio sigue un comportamiento super-Arrhenius que diverge a una temperatura finita. Este patrón suele parametrizarse mediante el modelo de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT), ampliamente extendido en la comunidad científica de los sistemas desordenados y que es compatible con algunas de las teorías más extendidas entre los investigadores de la materia vítrea. Estos modelos postulan la existencia de un límite inferior en el cual la viscosidad o los tiempos de relajación divergen, es decir, se hacen infinitamente grandes y, por lo tanto, en este rango, la observación experimental de estas magnitudes es simplemente inaccesible.

Por ello, existen límites obvios al estudio de la dinámica de equilibrio en estos sistemas, ya que por debajo de la T_g los tiempos de relajación del sistema aumentan de forma extremadamente rápida. Ello implica que acceder al estado de equilibrio a temperaturas 15-20 grados por debajo de la T_g sea prácticamente inviable en escalas de tiempo experimentalmente accesibles y, por ello, existen pocas evidencias experimentales sobre la existencia o no de una divergencia a una temperatura finita.

Investigadores de la UAB, de la Universidad de La Sapienza en Roma y del Politécnico de Milán demuestran en este trabajo que la visión comúnmente aceptada de que la dinámica del estado líquido en función de la temperatura presenta una divergencia dinámica, o sea, que sigue el modelo VFT, podría ser incorrecta. La respuesta a la pregunta “¿Deja de fluir el estado vítreo a una temperatura finita por debajo de su temperatura de transición vítrea?” no es en absoluto trivial, ya que, como hemos comentado anteriormente, involucra tiempos de medida exageradamente largos, inaccesibles en nuestra escala de tiempos observacional.

Los investigadores de este artículo evitan esta dificultad utilizando técnicas ópticas y de radiación sincrotrón que permiten relacionar las propiedades ultraviscosas de un líquido (inaccesibles mediante experimentos) con las propiedades elásticas del vidrio correspondiente. Estas propiedades se miden en función del envejecimiento del vidrio y cuanto más envejecido esté el vidrio, menor es la temperatura a la que la viscosidad puede determinarse en condiciones de equilibrio. Es, por lo tanto, indispensable utilizar muestras que hayan sido envejecidas durante ciclos geológicos.

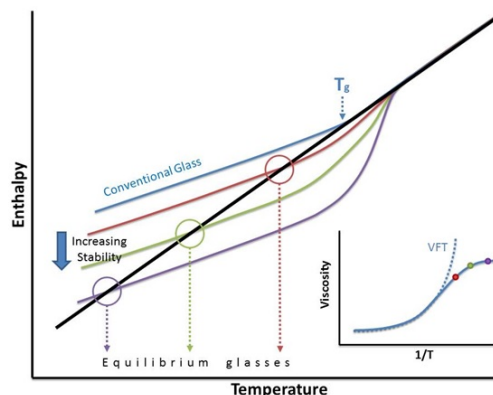


Figura 1: Curva de entalpía (o volumen) en función de la temperatura. La velocidad de enfriamiento marca la estabilidad (menor entalpía o volumen) del vidrio. Los círculos corresponden a vidrios en equilibrio con el líquido subenfriado. A medida que el vidrio es más estable su intersección con el líquido se produce a menor temperatura. Así los vidrios ultraestables tienen puntos de intersección a baja T . El inset muestra la curva de viscosidad obtenida en equilibrio mediante el modelo VFT y los puntos corresponden a un esquema con datos derivados de este trabajo.

Este estudio utiliza vidrios ultraestables crecidos

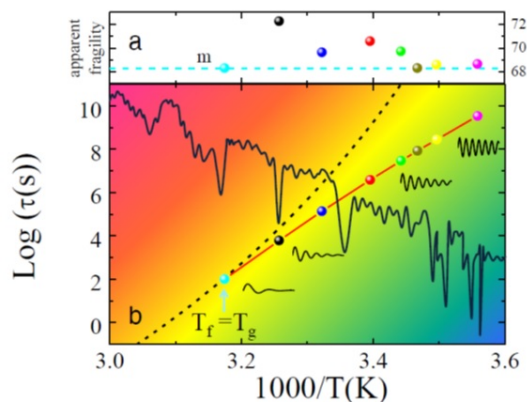


Figura 2: Flujo viscoso de un líquido y estabilidad de sus vidrios. a) Fragilidad aparente determinada a partir del salto en la velocidad del sonido en vidrios con diferente estabilidad (temperatura ficticia), lo que indica una transición 'fragile-to-strong' por debajo de T_g . b) Representación de Arrhenius para $T < T_g$ obtenida a partir del panel superior. La correlación obtenida en los vidrios ultraestables (línea roja) diverge del comportamiento esperado según el modelo VFT (línea punteada) ampliamente aceptado en la comunidad científica de los materiales vítreos.

en breves periodos de tiempo (minutos a horas) mediante deposición física de vapores. Estos vidrios, sintetizados por los investigadores del Departamento de Física de la UAB Cristian Rodríguez-Tinoco y Javier Rodríguez-Viejo, rivalizan en estabilidad con ámbar envejecidos de forma natural durante decenas de millones de años, permitiendo medidas de viscosidad del orden del exapoise, equivalentes a las que se encuentran en la astenosfera, la zona superior del manto terrestre.

Los resultados de este estudio eliminan la divergencia de los tiempos de difusión molecular (viscosidad) en un vidrio y dan soporte a una nueva corriente que pone en cuestión la validez de reglas empíricas como la VFT para describir la dinámica de los líquidos subenfriados.

Javier Rodríguez Viejo
Departamento de Física
Javier.Rodriguez@uab.cat

Referencias

Pogna, Eva Arianna Aurelia; Rodríguez-Tinoco, Cristian; Giulio Cerullo, Carino Ferrante, Javier Rodríguez-Viejo, and Tullio Scopigno. Probing equilibrium glass flow up to exapoise viscosities. PNAS. 2015, vol. 112, num. 8, p. 2331-2336. doi: 10.1073/pnas.1423435112.

[View low-bandwidth version](#)