

LBS 411357

T.S-105

R/P003

# Fenómenos dinámicos en modelos sencillos que muestran comportamiento vítreo

UNIVERSIDAD DE SEVILLA  
SECRETARÍA GENERAL

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Depositado en *Secretaría* - Dpto. FAUN  
de la Fac. de Física

Queda registrada esta Tesis Doctoral  
al tomo 180 número 112 del libro  
de correspondencia.

de esta Universidad desde el día 28-10-1993  
hasta el día 15-11-1993

Sevilla, 25 OCT. 1993

Secretaría 16 de noviembre de 1993

El Jefe del Negociado de Tesis,

EL DIRECTOR DE

Memoria presentada por Antonio Prados Montaña  
para optar al grado de Doctor en Física.

Director: Dr. José Javier Brey Abalo,  
Catedrático de Física Teórica de la Universidad de Sevilla.

Sevilla, Octubre de 1993



## Agradecimientos

El principal responsable de que este trabajo haya llegado a buen fin es mi Director de Tesis, J. Javier Brey Abalo. Prácticamente toda la Mecánica Estadística que sé la he aprendido de él, y sin sus ideas, su apoyo constante y su rigor científico los resultados expuestos en esta Memoria nunca hubieran sido posibles.

También debo gratitud al Prof. Luis L. Bonilla, con quien me inicié en la investigación. Ha sido fundamental en mi formación, y me ayudó a perder el miedo a los problemas. Además, inició mi afición por la ópera, algo que nunca podré agradecersele suficientemente.

Otras personas decisivas en estos años han sido mis compañeros, Bernardo, Jesús y María José. Tengo que hacer un punto y aparte con María José, que, aparte de obsequiarme con su amistad siempre, en estos últimos meses ha invertido muchas horas de su tiempo en ayudarme a resolver problemas con las "máquinas", ahorrándome aun más horas de una labor ingrata, pero imprescindible.

No puedo olvidar a toda mi familia. Sería especialmente injusto en el caso de mis padres, Antonio y María Dolores, que desde que era muy pequeño fomentaron mi gusto por el estudio, dándome todos los medios y facilidades. Mis dos hermanas, María Dolores y Chari, han tenido una influencia definitiva sobre mí en el aspecto personal, me han ayudado y soportado siempre, han marcado mis aficiones, ...

A mis amigos: Rafa, José María, Rafa y Mari, Lola y Goyo, Chari, ... por aguantar mis depresiones y escuchar el rollo subsiguiente, sin poner la cara de aburrimiento que se merecía, por animarme a continuar luchando y, sobre todo, por estar a mi lado.

Por último, sin duda la persona más importante para mí: Alicia. Desde que comencé a estudiar Física su respaldo ha sido absoluto, y gracias a ella y su cariño he podido pasar muchas situaciones difíciles. En estos últimos tiempos, cuando estaba totalmente absorbido por el trabajo, su comprensión ha llegado a límites sobrehumanos.

Sevilla, 21 de Octubre de 1993.



*Para Alicia, por su infinita paciencia.*



# Indice

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Vidrios estructurales</b>	<b>7</b>
2.1	Introducción . . . . .	7
2.2	Procesos de relajación . . . . .	10
2.3	Procesos de enfriamiento . . . . .	17
2.4	Procesos de calentamiento y ciclos térmicos . . . . .	21
<b>3</b>	<b>Procesos de relajación</b>	<b>28</b>
3.1	Introducción . . . . .	28
3.2	Algunos resultados previos . . . . .	29
3.3	El espectro de relajación . . . . .	33
3.4	Relajación KWW . . . . .	36
3.5	Modelo de Ising monodimensional con dinámica de Glauber . . . . .	40
3.5.1	Introducción . . . . .	40
3.5.2	Respuesta lineal a una perturbación de temperatura . . . . .	42
3.5.3	El tiempo medio de relajación . . . . .	45
3.5.4	Región de altas temperaturas . . . . .	49
3.5.5	Región de bajas temperaturas . . . . .	52
<b>4</b>	<b>Ecuaciones maestras con probabilidades de transición dependientes del tiempo</b>	<b>59</b>
4.1	Introducción . . . . .	59
4.2	Algunos resultados generales . . . . .	60
4.2.1	Introducción . . . . .	60
4.2.2	Límite de tiempos grandes . . . . .	62
4.2.3	Procesos de calentamiento continuo . . . . .	65



4.2.4	Entropías estadística y calorimétrica . . . . .	68
4.3	Un modelo sencillo: El sistema de dos niveles . . . . .	73
4.3.1	Solución normal y ciclos de histéresis . . . . .	74
4.3.2	Entropías residuales . . . . .	79
5	<b>Comportamiento dinámico de un modelo de Ising monodimensional sometido a procesos de enfriamiento y calentamiento</b> . . . . .	<b>83</b>
5.1	Introducción . . . . .	83
5.2	Descripción del modelo . . . . .	85
5.3	Procesos de enfriamiento continuo . . . . .	91
5.4	La transición vítrea de laboratorio . . . . .	97
5.5	Procesos de calentamiento continuo . . . . .	102
5.6	Calor específico aparente . . . . .	108
5.6.1	Procesos de enfriamiento . . . . .	108
5.6.2	Procesos de calentamiento . . . . .	111
5.7	Discusión . . . . .	119
6	<b>Conclusiones</b> . . . . .	<b>121</b>
A	<b>Función KWW en el límite asintótico de tiempos grandes</b> . . . . .	<b>124</b>
B	<b>Demostración de la Ecuación (3.24)</b> . . . . .	<b>127</b>
C	<b>Análisis cualitativo de distintos espectros de relajación en el caso <math>\lambda_1 = 0</math></b> . . . . .	<b>129</b>
D	<b>Análisis asintótico de la función de relajación de la energía en el modelo de Ising a bajas temperaturas</b> . . . . .	<b>133</b>
E	<b>Solución normal generada por el método de Hilbert</b> . . . . .	<b>137</b>
F	<b>Resolución del sistema de ecuaciones (5.9) cuando los coeficientes dependen del tiempo</b> . . . . .	<b>143</b>
G	<b>Deducción de la Ecuación (5.55)</b> . . . . .	<b>146</b>

# Capítulo 1

## Introducción

La pregunta ¿qué es un vidrio? no tiene una respuesta sencilla. En los experimentos reales se observa que cuando se disminuye la temperatura de una gran variedad de sustancias de un modo suficientemente rápido éstas vitrifican, es decir, quedan congeladas en un estado que es incapaz de relajarse sobre la escala de tiempos accesible experimentalmente. Muchas aleaciones metálicas, polímeros, compuestos simples como el  $SiO_2$  presentan un comportamiento sorprendentemente similar en este tipo de experimentos, y también en otros, como el recalentamiento desde el estado “vítreo” hasta altas temperaturas, relajación a temperatura constante, etc.

Las consideraciones hechas en el párrafo anterior señalan dos de los problemas básicos con que hay que enfrentarse al estudiar los vidrios. El primero y más fundamental es que el estado vítreo es un estado de no equilibrio, y como consecuencia no hay una teoría bien estructurada que le sea aplicable. En particular, las propiedades del vidrio dependen de toda la historia térmica del sistema. El segundo problema radica en la gran variedad de sustancias, muy diferentes desde el punto de vista de estructura, composición, propiedades físicas y químicas, que muestran el mismo tipo de comportamiento. Esto plantea la cuestión de si existe un único mecanismo, o varios, responsable de la conducta “anómala” de estos materiales, producida fundamentalmente por el rápido crecimiento del tiempo de relajación a bajas temperaturas.

El estudio de modelos “realistas” de vidrios es muy complicado desde un punto de vista teórico, aunque en principio son abordables mediante técnicas numéricas de dinámica molecular. Esto ha llevado al planteamiento de un gran número de modelos “sencillos” que emulan, al menos de modo parcial,

el comportamiento dinámico de los vidrios reales. Estos modelos suelen tener una dinámica relativamente simple, muchas veces basada en formulaciones de ecuación maestra, que sin embargo es muy distinta en cada modelo. Por ejemplo, algunos modelos introducen restricciones dinámicas en las reglas que definen las posibles transiciones entre estados del sistema, mientras que otros están basados en la presencia de una serie de barreras energéticas. No obstante, al igual que sucede en los vidrios reales, el comportamiento de todos estos modelos en experimentos de relajación, enfriamiento, calentamiento, etc. es cualitativamente el mismo.

A pesar de ello, el estudio de modelos sencillos es interesante. En primer lugar permite identificar mecanismos que conducen a un comportamiento dinámico similar al de los vidrios reales, lo que puede tener una correspondencia en el caso de estos últimos. Asimismo, también es posible extraer conclusiones a partir de las limitaciones de cada modelo, esto es, qué tipo de experimentos no puede describir. Por último, hay que hacer una consideración de orden práctico: son mucho más sencillos que cualquier modelo "realista" y, aun cuando no se puedan resolver analíticamente, su simulación en el ordenador es menos costosa. Por supuesto en esta Memoria analizaremos algunos modelos sencillos, que además pueden resolverse analíticamente.

Nuestro propósito a lo largo de toda esta Memoria será entender qué parte de la conducta "anómala" de los vidrios y los líquidos sobreenfriados es consecuencia de supuestos muy generales. Aun cuando estudiemos modelos concretos, siempre intentaremos resaltar qué comportamientos son previsiblemente "universales", comunes a muchos sistemas. Hemos diferenciado entre vidrios y líquidos sobreenfriados porque un vidrio, hablando con propiedad, es el estado de la materia en que el sistema está "congelado", no evoluciona sobre la escala de tiempos del experimento. Los experimentos de relajación, que muestran una fenomenología muy rica, se realizan en la región de líquido sobreenfriado para temperaturas cercanas, pero superiores, a la temperatura de transición al estado vítreo.

Dedicaremos una atención especial a los modelos cuya dinámica se formula en base a una ecuación maestra, utilizados con mucha frecuencia en la bibliografía. En particular, consideraremos la relajación del sistema a temperatura constante y también su dinámica en procesos tales que la temperatura varía en el tiempo. En el primer caso, la teoría existente para probabilidades de transición independientes del tiempo es aplicable, pero en el segundo no hay un cuerpo teórico bien estructurado, ya que las probabilidades de tran-

sición dependen del tiempo. Señalemos que en nuestro estudio la ecuación maestra será considerada como un punto de partida, esto es, no intentaremos en ningún caso deducirla a partir de primeros principios.

Antes de describir la organización de esta Memoria es necesario hacer un último comentario. Los sistemas que son el objeto de nuestra investigación no poseen desorden intrínseco, es decir, no consideramos los vidrios de espín sino vidrios estructurales. Estos últimos son desordenados desde un punto de vista configuracional, esto es, su estado no corresponde a un único mínimo del potencial de interacción en el espacio de configuración.

El Capítulo 2 de esta Memoria se dedica a revisar (brevemente) la fenomenología de los vidrios estructurales, en tres grandes apartados: relajación lineal, procesos de enfriamiento y, por último, procesos de calentamiento y ciclos térmicos. Por supuesto, existe una bibliografía muy extensa sobre estos puntos, pero aquí resumiremos los hechos que son fundamentales para el trabajo que se desarrollará posteriormente. El objetivo es dotar a esta Memoria de un carácter autocontenido, dentro de lo posible.

En el Capítulo 3 se analizarán más detenidamente los procesos de relajación. Concretamente, se prestará atención a la forma de la función de respuesta lineal, que suele ajustarse experimentalmente a una función biparamétrica, la exponencial extendida o función KWW. Primero revisaremos de modo conciso una serie de modelos que predicen este tipo de relajación analíticamente, indicando sus limitaciones. También se presenta un argumento sencillo que explica, en nuestra opinión, por qué la función KWW se observa con tanta generalidad. Finalmente estudiaremos analíticamente la relajación de la energía media en el modelo de Ising monodimensional con dinámica de Glauber. Veremos que el razonamiento sencillo antes desarrollado puede aplicarse, y demostraremos que la función respuesta está descrita por una exponencial extendida a bajas temperaturas, en un intervalo amplio de tiempos y de valores de la función de relajación.

El estudio de propiedades generales de una ecuación maestra general, con probabilidades de transición dependientes del tiempo, es el objeto de estudio del Capítulo 4. Este formalismo es habitual en aquellos sistemas descritos mediante ecuaciones maestras en los que la temperatura u otro parámetro intensivo depende del tiempo, como es el caso de los procesos de enfriamiento y calentamiento. En particular, se demostrará un teorema H para estas ecuaciones, lo que implica la existencia de una solución especial de la ecuación maestra, la solución normal, a la que se aproximan todas las demás. También





se analizará la vuelta del sistema al equilibrio en procesos de calentamiento, así como las dos posibles definiciones de entropía para estos sistemas. La entropía estadística se define como un funcional de la distribución de probabilidades del sistema, mientras que la entropía calorimétrica depende del intercambio de calor del mismo. Se probará que estas definiciones no son equivalentes pero que verifican una desigualdad análoga a la de Clausius, la cual permite acotar la entropía estadística de un estado dado. Finalmente, se aplicarán estos resultados a un sistema de dos niveles, el modelo más sencillo que presenta una transición vítrea cuando se enfría continuamente hasta  $T = 0K$ .

En el Capítulo 5 estudiamos el comportamiento dinámico del modelo de Ising cuando es sometido a procesos de enfriamiento y calentamiento. Se analiza la congelación del sistema durante el proceso de enfriamiento, así como la anchura de la transición desde la curva de equilibrio al estado "vítrea". También se considera el calentamiento del sistema desde el estado vítreo hasta altas temperaturas, observándose fenómenos de histéresis análogos a los vistos en los vidrios reales. En este modelo, como ya sucedía en el sistema de dos niveles, esto es consecuencia de que existe una solución normal para el proceso de calentamiento. Por último, se dedica un apartado al estudio del calor específico, cuyo comportamiento en procesos de enfriamiento y calentamiento es sorprendentemente similar al que exhiben los vidrios reales. A lo largo de todo el capítulo se intenta trabajar con razonamientos muy generales, que sean fácilmente trasladables a otros modelos.

Las principales conclusiones de esta Memoria se exponen en el Capítulo 6. Finalmente, los Apéndices se dedican al examen de algunas materias de interés que no se detallan en los capítulos anteriores.

# Capítulo 2

## Vidrios estructurales

### 2.1 Introducción

Un vidrio estructural es “un material cuyas propiedades mecánicas son similares a las de un sólido cristalino, pero cuya estructura se asemeja más a la de un líquido” [1]. En este sentido, los vidrios son materiales que presentan *desorden estructural*. Otra manera habitual de describir un vidrio es como un líquido muy viscoso (con valores de la viscosidad de hasta  $10^{13}$  Poise), de modo que en la escala de tiempo de los experimentos no fluye, ni tampoco muestra reordenamientos estructurales. En general, el tiempo de relajación experimental  $\tau$  está relacionado con la viscosidad tangencial  $\eta$  mediante la relación  $\tau = K\eta$ , siendo  $K$  una constante con unidades de presión y que depende del tipo de experimento. En experimentos de relajación mecánica  $K$  coincide con el módulo de cizalla, con valores típicos de  $10^{10}$  dinas/cm<sup>2</sup> [2]. En consecuencia, para un valor de la viscosidad de  $10^{13}$  P el tiempo de relajación es muy grande, del orden de horas. Para otro tipo de experimentos  $K$  toma valores similares, por lo que el resultado para el tiempo de relajación es análogo.

¿Cómo se prepara un vidrio en el laboratorio? Un procedimiento habitual es el enfriamiento rápido de un líquido, de modo que se evite la cristalización. Esto es necesario ya que viscosidades del orden de magnitud antes apuntado sólo se pueden obtener en la región de líquido sobreenfriado. Las velocidades de enfriamiento necesarias para evitar la cristalización varían mucho de unas sustancias a otras. Los materiales más adecuados para ser vitrificados son

aquellos cuyo estado cristalino es difícilmente accesible o no existe, de modo que incluso con velocidades de enfriamiento muy pequeñas no cristalizan. Este es el caso de ciertos líquidos poliméricos (atácticos). Por el contrario, los vidrios metálicos han de ser enfriados muy rápidamente para soslayar el problema de la cristalización. Existen otros métodos para conseguir vidrios en el laboratorio (electrodeposición, reacciones químicas en aleaciones), pero en esta Memoria nos centraremos en la obtención de vidrios mediante procesos de enfriamiento.

La transición vítrea que se observa experimentalmente es un fenómeno puramente cinético, consecuencia de que el tiempo de relajación del sistema se vuelve comparable al tiempo característico del programa de enfriamiento seguido (esto es, el inverso de la velocidad de enfriamiento) para un cierto valor de la temperatura,  $T_g$ . Para temperaturas superiores a  $T_g$  el sistema está en equilibrio termodinámico (metaestable) sobre la curva del líquido sobreenfriado, mientras que para temperaturas inferiores a  $T_g$  el sistema se sale del equilibrio y cesan los reordenamientos estructurales. En esta región, la dependencia de las magnitudes termodinámicas respecto de la temperatura puede explicarse básicamente a partir de la contribución de los grados de libertad vibracionales. Para  $T < T_g$  decimos que el material es un vidrio ya que, aunque su estructura es similar a la del líquido a partir del cual se ha formado, el coeficiente de dilatación, el calor específico, etc. toman valores comparables a los del sólido cristalino a la misma temperatura. Una representación esquemática de este fenómeno, para una cierta propiedad termodinámica  $p$ , se muestra en la Figura 2.1.

El fenómeno cinético descrito en el párrafo anterior se denomina transición vítrea de laboratorio (TVL) y, en principio, cualquier material puede vitrificarse si se enfría de un modo suficientemente rápido. Como ya hemos esbozado anteriormente, existen muchos materiales (polímeros, aleaciones metálicas, algunos líquidos orgánicos) que presentan una TVL para velocidades de enfriamiento accesibles en el laboratorio. Sin embargo, el ejemplo más conocido, la transición de  $SiO_2$  líquido a  $SiO_2$  vítreo es, en palabras de C. A. Angell [3], "un fenómeno casi sin ningún interés". Esto es debido a que el tiempo de relajación crece al disminuir la temperatura según una ley de tipo Arrhenius, y lo que se observa en el laboratorio es simplemente que el tiempo necesario para equilibrar el sistema se vuelve cada vez mayor al disminuir la temperatura. El origen del gran interés que existe actualmente en la transición vítrea se debe al comportamiento "anómalo" que presenta la

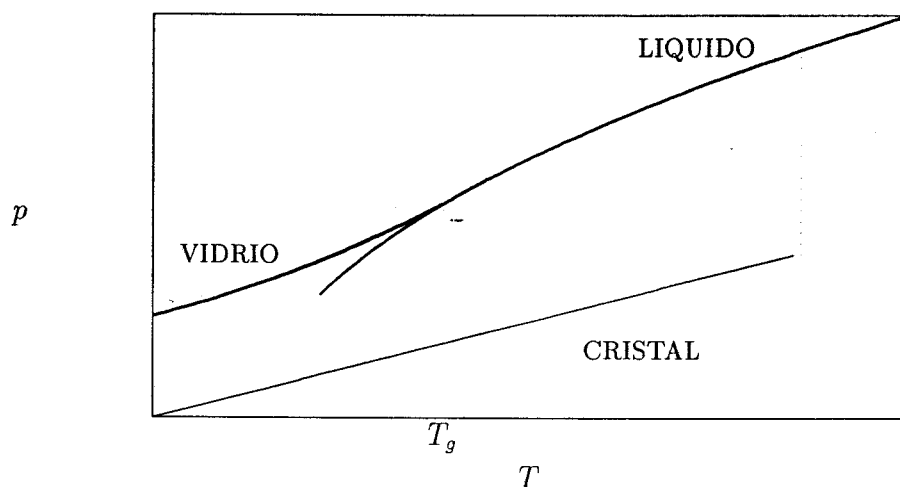


Figura 2.1: Representación esquemática del fenómeno de la transición vítrea de laboratorio discutido en el texto. La temperatura  $T_g$  es aquella para la cual se produce la transición desde el estado de equilibrio sobre la curva del líquido sobreenfriado al estado vítreo.

relajación de muchos materiales poliméricos, iónicos y metálicos a temperaturas cercanas, pero superiores, a aquella a la que vitrifican. Es importante señalar que la temperatura de transición vítrea no es en rigor única, sino que depende de la velocidad de enfriamiento. Sin embargo, se observa experimentalmente una variación suave con ésta, y a veces se define la temperatura de transición vítrea  $T_g$  como aquella para la cual la viscosidad es igual a  $10^{13}$  P [3].

En el resto de este capítulo, estudiaremos tres aspectos de la fenomenología de los vidrios estructurales: procesos de relajación, procesos de enfriamiento y procesos de calentamiento. En cada uno de ellos nos centraremos en los comportamientos que son prácticamente generales, comunes a una gran variedad de sustancias, y comentaremos brevemente algunas de las teorías fenomenológicas que se han propuesto en la bibliografía.

## 2.2 Procesos de relajación

Consideremos en primer lugar el comportamiento de los líquidos viscosos y vidrios tras una perturbación. Para ser concretos, nos ceñiremos al caso en que la perturbación consiste en un salto de temperatura. En otros tipos de experimentos de relajación (dieléctricos, dispersión cuasielástica de luz, etc.) los resultados son cualitativamente similares.

Nos centraremos en el estudio de la respuesta lineal del sistema, esto es, su respuesta tras un salto infinitesimal de temperatura. Sea una propiedad  $p$  tal como la densidad, la entalpía o la magnetización, cuyo valor de equilibrio (estable o metaestable)  $p_0(T)$  es función de la temperatura  $T$ . Habitualmente  $p_0(T)$  es una función suave de la temperatura en la región delimitada por la temperatura de fusión,  $T_F$ , y la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ . Típicamente  $p$  varía en un factor entre 2 y 4 en este rango, mientras que la viscosidad o el tiempo de relajación varían hasta 13 órdenes de magnitud en el mismo intervalo de temperaturas.

En la Figura 2.2 se muestra de modo cualitativo la evolución temporal de la propiedad  $p$  tras un salto instantáneo de temperatura  $\Delta T$  desde la temperatura  $T_1$  hasta la temperatura  $T_2$ . En una primera etapa se produce una variación muy rápida de la propiedad  $p$  (curva AB). El tiempo en el que se produce este cambio es pequeño comparado con el tiempo necesario para modificar la temperatura o con la resolución del aparato de medida. En esta etapa se produce la relajación de las vibraciones de la red a las amplitudes características de la nueva temperatura, pero también hay contribuciones estructurales que son demasiado rápidas para poder ser observadas experimentalmente, como, por ejemplo, fenómenos localizados de relajación de defectos. Dada la rapidez con que se produce esta primera relajación, suele denominarse etapa de variación “instantánea” de la propiedad  $p$ .

A continuación tiene lugar un cambio mucho más lento de  $p$  (curva BC de la Figura 2.2), que es lo que se denomina *relajación estructural*. Esta relajación, sobre una escala de tiempos mucho mayor, corresponde a reordenamientos estructurales más complejos y que requieren un cierto grado de cooperatividad. Si denominamos  $\Delta p(t)$  a la diferencia entre  $p(t)$ , el valor de  $p$  en el instante  $t$ , y el valor de equilibrio  $p_0(T_2)$ , la función de relajación  $\phi(t)$  se define como

$$\phi(t) = \frac{\Delta p(t)}{\Delta p(0^+)} = \frac{p(t) - p_0(T_2)}{p(0^+) - p_0(T_2)}, \quad (2.1)$$

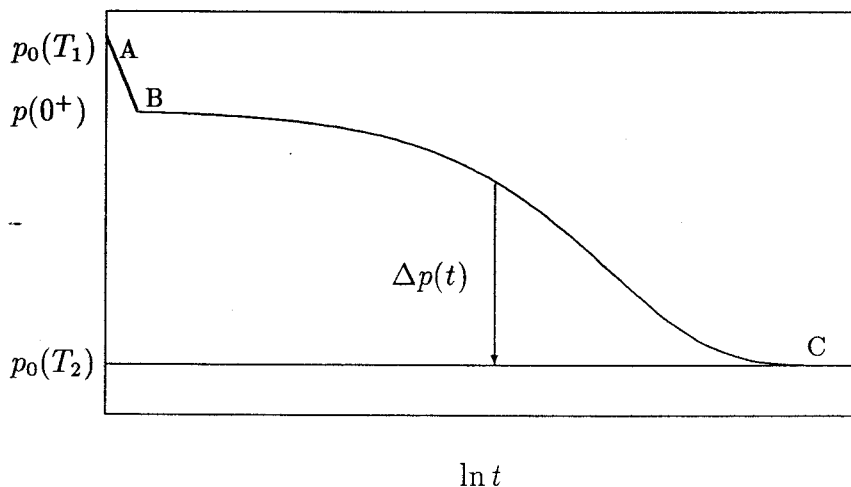


Figura 2.2: Imagen cualitativa de la relajación de una propiedad termodinámica  $p$  tras un salto de temperatura.

donde  $p(0^+)$  es el valor de  $p$  tras la variación “instantánea”, esto es, el valor de  $p$  en el punto B de la Figura 2.2. Los modelos sencillos que se utilizan para describir el comportamiento vítreo no muestran esta relajación instantánea inicial y, por tanto, en ellos  $p(0^+) = p(0)$ . Notemos que, aunque en la notación que hemos introducido no se hace explícito, la función respuesta  $\phi$  depende de la propiedad  $p$  que consideremos, y de las temperaturas inicial y final  $T_1$  y  $T_2$ , respectivamente (o, de un modo equivalente, de la temperatura final  $T_2$  y del salto de temperaturas  $\Delta T = T_2 - T_1$ ).

La función de relajación en respuesta lineal se define como el límite de la Ecuación (2.1) cuando el salto de temperatura  $\Delta T$  tiende a cero. Por consiguiente, la función respuesta sólo depende del tiempo y de la temperatura final  $T$  en ese límite, mientras que en el caso más general de respuesta no lineal sí será importante el signo y la magnitud de la perturbación  $\Delta T$ . Para temperaturas cercanas a la temperatura de fusión  $T_F$ , pero en la región de líquido sobreenfriado ( $T < T_F$ ), la función de respuesta lineal tiene generalmente la forma

$$\phi(t) = \exp(-t/\tau), \quad (2.2)$$

esto es, la relajación es exponencial, con un único tiempo característico  $\tau$ , que en este rango de temperaturas suele estar descrito por una ley de tipo Arrhenius,

$$\tau(T) \propto \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right), \quad (2.3)$$

con una energía de activación constante  $E$ . Los líquidos de bajo peso molecular se ajustan a la Ecuación (2.3) mejor que los poliméricos, pero esto no es un punto crucial en nuestra discusión.

Consideremos ahora una región de temperaturas más bajas, en la que el fluido puede considerarse ya realmente un líquido viscoso, pero superiores a la temperatura de transición vítrea, que aquí tomaremos como aquella para la que  $\eta = 10^{13}$  P. En base a distintos experimentos de relajación (relajación dieléctrica, dispersión de luz, saltos de temperatura) se ha establecido que la respuesta lineal de los líquidos viscosos en las proximidades de la transición vítrea es no exponencial [4]-[7]. Una función empírica, denominada función KWW (Kohlrausch-Williams-Watts) [1, 2, 8],

$$\phi(t) = \exp\left[-(t/\tau)^\beta\right], \quad (2.4)$$

describe bien los resultados de estos experimentos de respuesta lineal, con  $0 < \beta < 1$ . La Ecuación (2.4) no es, en general, válida en los límites para tiempos muy cortos o muy largos, pero representa un ajuste muy bueno en la ventana experimental de tiempos intermedios [1, 9].

Además de la Ecuación (2.4) existen otros ajustes empíricos para la función de relajación, como la función de Cole-Davidson [10], utilizada fundamentalmente en experimentos de relajación dieléctrica, que tiene la forma

$$\phi(t) = \frac{\Gamma(\beta_{CD}, t/\tau_{CD})}{\Gamma(\beta_{CD})}, \quad (2.5)$$

con  $0 < \beta_{CD} < 1$ . En el numerador,  $\Gamma$  representa la función Gamma incompleta [11], mientras que en el denominador es la función Gamma habitual. Aunque la forma funcional de las Ecuaciones (2.4) y (2.5) es muy diferente, se ha probado numéricamente su equivalencia [12] para describir datos experimentales, y se han obtenido relaciones entre los parámetros  $\beta$ ,  $\beta_{CD}$  y  $\tau$ ,  $\tau_{CD}$  presentes en ambas ecuaciones. Con todo, en la actualidad es más común representar los datos experimentales por una función KWW; y ésa será la opción que tomaremos en esta Memoria. De hecho, la magnitud de

los parámetros  $\beta$ ,  $\tau$  y su dependencia respecto de la temperatura se emplean para clasificar los líquidos sobreenfriados en diferentes categorías, tales como las de líquidos fuertes y frágiles propuesta por Angell [13, 14].

Los líquidos fuertes son materiales de tipo reticular, como el  $SiO_2$  o el  $GeO_2$ , que poseen una estructura tridimensional que es muy resistente frente a variaciones de temperatura y presión. La respuesta lineal de los líquidos fuertes está caracterizada por un tiempo de relajación de tipo Arrhenius, Ecuación (2.3), con una energía de activación  $E$  grande, pero independiente de la temperatura. El exponente  $\beta$  varía en el intervalo 0.8-1, y es una función muy suave de la temperatura, tomando valores muy próximos a la unidad en casi todo el rango de temperaturas, para disminuir ligeramente muy cerca de la transición vítrea. Por tanto, los líquidos sobreenfriados "fuertes" tienen propiedades de respuesta lineal bastante similares a los líquidos simples por encima de la temperatura de fusión, es decir relajación (casi) exponencial y comportamiento Arrhenius del tiempo de relajación.

En el otro extremo de la clasificación de Angell están los líquidos frágiles. Estos materiales poseen una estructura de corto alcance que es susceptible de modificarse en la región de la transición vítrea. Dos ejemplos típicos son el tolueno y el ortoterfenil. En los líquidos frágiles la dependencia respecto de la temperatura del tiempo de relajación es aproximadamente Arrhenius cerca de la temperatura de fusión, pero con una energía de activación mucho menor que la de un líquido fuerte. A medida que disminuye la temperatura, el tiempo de relajación muestra un comportamiento complejo, con una energía de activación efectiva

$$E_A(T) = -k_B T^2 \frac{d}{dT} \ln \tau(T), \quad (2.6)$$

que crece al decrecer la temperatura (la ley Arrhenius, Ecuación (2.3), predice  $E_A$  constante,  $E_A = E$ ). Hay cierta evidencia de que el tiempo medio de relajación en los líquidos frágiles sigue también una ley Arrhenius en la zona de líquido muy viscoso,  $\eta > 10^8$  P [1, 2], pero con una energía de activación muy grande, incluso mayor que la de los líquidos fuertes. Un valor típico del cociente entre las energías de activación cerca de la transición vítrea y en las proximidades del punto de fusión es mayor o igual que cinco.

Estos cambios en la dependencia respecto de la temperatura del tiempo de relajación van unidos a variaciones en el exponente  $\beta$ , que ya no es aproximadamente constante, como era el caso de los líquidos fuertes. En las



proximidades de la temperatura de fusión los líquidos frágiles presentan un comportamiento exponencial con buena aproximación, y por tanto  $\beta \simeq 1$ . Coincidiendo con la separación de la ley Arrhenius del tiempo de relajación  $\beta$  decrece hasta caer a un valor del orden de 0.3-0.5. Finalmente, a más bajas temperaturas,  $\beta$  parece ser aproximadamente constante. La dependencia de  $\beta$  respecto de la temperatura es una manifestación de la pérdida de la simplicidad termorreológica de los líquidos frágiles, es decir, la dependencia con la temperatura de la función respuesta lineal  $\phi$  no puede ser suprimida escalando el tiempo  $t$  con  $\tau$ . Con todo, sobre ciertas ventanas de valores de la temperatura la simplicidad termorreológica,  $\beta$  constante, puede ser una aproximación adecuada.

Un modo habitual de analizar la relajación de una propiedad es mediante la introducción del espectro de relajación  $\rho(\lambda)$ , tal que

$$\phi(t) = \int_0^{\infty} d\lambda \rho(\lambda) e^{-\lambda t}, \quad (2.7)$$

o sea,  $\phi(t)$  se expresa como una superposición de exponenciales con distintos tiempos de relajación  $\tau = \lambda^{-1}$ . La expresión (2.7) tiene la forma de una transformada de Laplace y, en consecuencia,  $\rho(\lambda)$  puede calcularse a partir de  $\phi(t)$  con la fórmula de inversión de las transformadas de Laplace,

$$\rho(\lambda) = \frac{1}{2\pi i} \int_C dt \phi(t) e^{\lambda t}, \quad (2.8)$$

en la que el contorno  $C$  es cualquier línea desde  $-i\infty$  hasta  $+i\infty$  a la derecha de todas las singularidades de  $\phi(t)$ .

La disminución del exponente  $\beta$  en los líquidos frágiles puede interpretarse en términos del espectro de relajación, como que éste se vuelve más ancho al **bajar** la temperatura (para el caso  $\beta = 1$ ,  $\rho(\lambda) = \delta(\lambda - \tau^{-1})$ ). Esto ha sido comprobado numéricamente [12], ya que excepto algunos casos muy particulares el espectro de relajación no puede obtenerse analíticamente, aunque sí existen algunos resultados asintóticos [15]. Un análisis más profundo del espectro de relajación se realizará en esta Memoria más adelante.

La mayoría de los líquidos que vitrifican tienen propiedades de respuesta lineal que no encajan exactamente en la clasificación anterior, sino que están en algún lugar intermedio entre el comportamiento frágil y el fuerte, habitualmente más cercanos al primero. Los alcoholes y polímeros amorfos

son ejemplos de estos materiales intermedios, con muchas características del comportamiento frágil, pero con una energía de activación  $E_A$ , definida en la Ecuación (2.6), que es una función más suave de la temperatura que en un líquido muy frágil, como el ortoterfenil. Asimismo, la distinción estructural entre líquidos frágiles y fuertes no es totalmente nítida, como tampoco lo son las razones para la clasificación de una sustancia determinada.

La dependencia respecto de la temperatura del tiempo medio de relajación para líquidos frágiles e "intermedios" se describe habitualmente mediante la ecuación empírica de Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) [1, 2, 3, 16],

$$\langle \tau \rangle = \tau_0 \exp \left( \frac{A}{T - T_0} \right), \quad (2.9)$$

en la que  $\tau_0$ ,  $A$ ,  $T_0$  son parámetros ajustables independientes de la temperatura. El tiempo medio de relajación se define como

$$\langle \tau \rangle = \int_0^\infty dt \phi(t), \quad (2.10)$$

y es una medida del tiempo en que decae la función de relajación. Para el caso de relajación exponencial  $\langle \tau \rangle = \tau$ , mientras que en el caso de la función KWW, la integración de la Ecuación (2.4) proporciona

$$\langle \tau \rangle = \tau \frac{\Gamma(1/\beta)}{\beta}. \quad (2.11)$$

La Ecuación (2.11) muestra claramente que la dependencia respecto de la temperatura de  $\langle \tau \rangle$  y  $\tau$  es distinta para los líquidos frágiles e intermedios, en los que la dependencia de  $\beta$  con la temperatura es importante. Por tanto, si ajustamos  $\tau$ , en lugar de  $\langle \tau \rangle$ , a la ecuación VTF, los parámetros  $A$  y  $T_0$  que obtendremos serán en general distintos.

La Ecuación (2.9) predice, si utilizamos el tiempo medio de relajación  $\langle \tau \rangle$  en la Ecuación (2.6), una energía de activación que crece al decrecer la temperatura y que diverge a la temperatura  $T_0$ , en la que  $\langle \tau \rangle$  es también infinito, indicando la imposibilidad de equilibrar el sistema a dicha temperatura. En todo caso, la Ecuación (2.9) es empírica, y la existencia real de la divergencia de  $\langle \tau \rangle$  no puede ser comprobada experimentalmente por su propia naturaleza. La temperatura  $T_0$  predicha en ajustes de diferentes sustancias es de 10 a 50 grados menor que la temperatura de transición vítrea  $T_g$ .

Otra expresión que se utiliza para describir el tiempo medio de relajación en los líquidos frágiles e intermedios es debida a Adam y Gibbs (AG) [17], y tiene la forma

$$\langle \tau \rangle = \tau_1 \exp \left( \frac{E_1}{TS_c} \right), \quad (2.12)$$

donde  $E_1$  y  $\tau_1$  son parámetros ajustables independientes de la temperatura. La magnitud  $S_c$  es la entropía configuracional del líquido sobreenfriado, esto es, la contribución no vibracional a la entropía. Aunque la obtención teórica de la Ecuación (2.12) no es rigurosa, predice el comportamiento correcto del tiempo medio de relajación en algunos materiales [14, 18].

La ecuación AG proporciona una solución dinámica a la paradoja de Kauzmann. Concretamente, en ciertos materiales Kauzmann [19] advirtió que la entropía configuracional, si se extrapolaba a temperaturas por debajo de  $T_g$ , se anulaba para una temperatura positiva  $T_K$ , denominada la temperatura de Kauzmann. Esta extrapolación sugiere que la entropía configuracional es negativa para  $T < T_K$ , esto es, la entropía del líquido sobreenfriado se hace menor que la del cristal. La ecuación AG hace esta zona, si existe, inaccesible y sólo podemos aproximarnos a  $S_c = 0$  asintóticamente. En el trabajo original, Kauzmann sugirió la existencia de alguna clase de transición de fase para  $T \geq T_K$  para evitar esta "violación" de la tercera ley de la termodinámica. Esta idea ha sido recogida en algunos modelos, como el de Gibbs y Di Marzio [20, 21], en el que se predice una transición de fase de segundo orden para  $T = T_K$ .

Las ecuaciones VTF y AG, aun cuando son diferentes, tienen en común la divergencia del tiempo medio de relajación para  $T_0$  y  $T_K$ , respectivamente. De hecho, ambas ecuaciones son equivalentes si la entropía configuracional depende de la temperatura en la forma

$$S_c \propto 1 - \frac{T_K}{T}, \quad (2.13)$$

lo que nos lleva a identificar  $T_0$  con  $T_K$ , si la Ecuación (2.13) es válida, como sucede aproximadamente en ciertos materiales [14, 16, 18].

En resumen, los líquidos sobreenfriados presentan un comportamiento dinámico complejo, en lo que se refiere a la respuesta lineal, en las cercanías de la transición vítrea. En general, se encuentran desviaciones significativas respecto del comportamiento de los líquidos simples, esto es, de la relajación

exponencial, Ecuación (2.2), y del tiempo medio de relajación de tipo Arrhenius, Ecuación (2.3). El carácter no exponencial de la relajación puede modelarse experimentalmente mediante la función KWW, Ecuación (2.4), y los parámetros que aparecen en ella se utilizan para clasificar los líquidos sobreenfriados. Cuando el tiempo medio de relajación se desvía significativamente de una ley Arrhenius crece más rápidamente que ella, y existen leyes empíricas que predicen dicho comportamiento, fundamentalmente las ecuaciones VTF y AG. Ambas leyes pronostican una divergencia del tiempo de relajación a temperatura finita, y se ha comprobado su equivalencia en algunos materiales. En el próximo apartado aprovecharemos las ideas expuestas aquí para estudiar procesos de enfriamiento. En ella aclararemos algunos conceptos que hasta ahora han sido inevitablemente vagos, como, por ejemplo, el de temperatura de transición vítrea.

## 2.3 Procesos de enfriamiento

Consideraremos ahora con más detalle el enfriamiento continuo de un líquido sobreenfriado. En la introducción de este capítulo definimos el concepto de transición vítrea de laboratorio (TVL), como la transición desde un estado de equilibrio metaestable a un estado de no equilibrio, que tiene lugar como consecuencia de que el tiempo medio de relajación se vuelve mucho mayor que el tiempo característico del proceso de enfriamiento.

En la Figura 2.3 se representa esquemáticamente la evolución de una propiedad termodinámica  $p(T)$  en un proceso de enfriamiento dado. Inicialmente el líquido sobreenfriado estaba en equilibrio a la temperatura  $T_A < T_F$ , la temperatura de fusión. Para fijar ideas, supongamos que enfriamos el sistema con una velocidad de enfriamiento constante, esto es,  $\dot{T} = -r$ . La temperatura  $T_2$ , en la que el sistema se separa del equilibrio para la velocidad de enfriamiento  $r_2$ , es menor que la temperatura  $T_1$ , aquella para la que se desvía de la curva de equilibrio cuando la velocidad es  $r_1$ , si  $r_2 < r_1$ . Esto indica simplemente que, debido a que el enfriamiento es más lento, el sistema puede relajar al equilibrio a temperaturas más bajas. Si consideramos el límite de velocidad de enfriamiento nula es posible que el sistema presente una transición vítrea ideal a una temperatura  $T_I$ . Esta transición puede ser una transición de fase estática, como la predicha en la teoría de Gibbs y Di-Marzio [20, 21], o una transición puramente dinámica, debido a que el tiempo



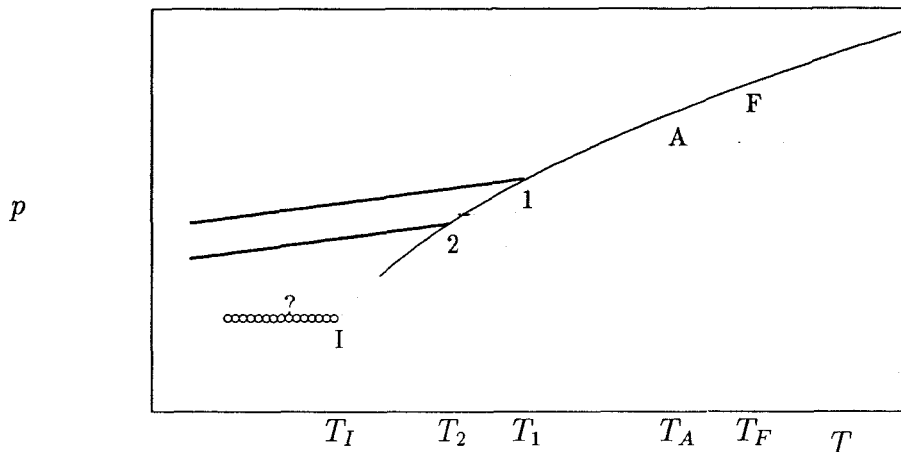


Figura 2.3: Variación de una propiedad termodinámica  $p$  para un líquido sobreenfriado típico en la región de la transición vítrea. Los puntos 1 y 2 sobre la curva de equilibrio metaestable indican las temperaturas para las que se produce la TVL, para dos velocidades de enfriamiento distintas. La temperatura  $T_I$  corresponde a la posible transición vítrea ideal.

medio de relajación diverge a esa temperatura. Esta última posibilidad es sustentada por las ecuaciones VTF y AG, que fueron discutidas en la sección anterior.

Consideremos ahora una velocidad de enfriamiento dada,  $r$ , y estudiemos en mayor profundidad el fenómeno cinético de la transición vítrea de laboratorio descrito en el párrafo anterior, con ayuda de la Figura 2.4. En ella vemos que la propiedad  $p$  se separa de la curva de equilibrio metaestable en  $T_1$ , y presenta una variación lenta con la temperatura a partir de  $T_2$ . Para  $T < T_2$  diremos que el sistema es un vidrio, y que está “congelado”, en el sentido de que no hay contribución configuracional al comportamiento de la propiedad  $p$  en esta región. Una prueba de esto es que la curva que representa la región vítrea de la propiedad  $p$  es paralela a la curva de equilibrio del cristal. En aquellos modelos sencillos, como los basados en ecuaciones maestras, que no incluyen vibraciones el sistema queda realmente congelado

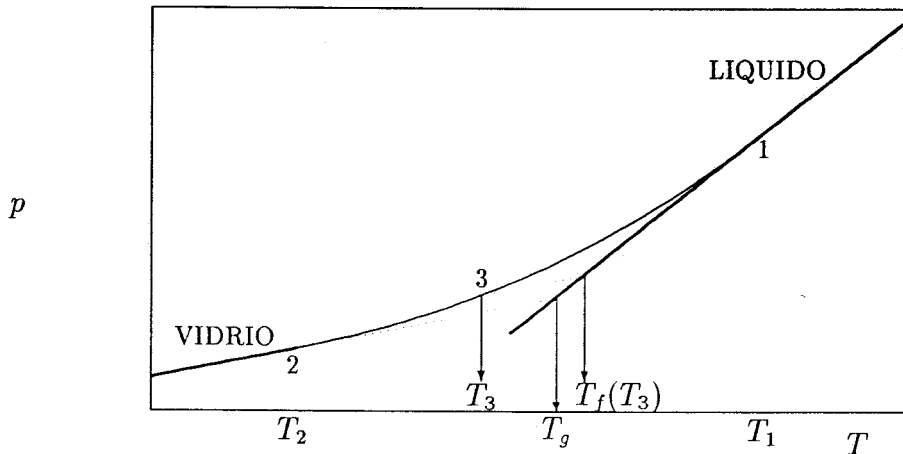


Figura 2.4: Estudio gráfico detallado del congelamiento de una propiedad  $p$ , para una velocidad de enfriamiento dada. La transición vítrea de laboratorio comienza a la temperatura  $T_1$  y finaliza a la temperatura  $T_2$ , y  $T_g$  es la temperatura de transición vítrea.

para  $T < T_2$ , y  $p(T)$  es constante en dicha zona de temperaturas. Este tipo de modelos han sido utilizados por diversos autores [21, 22, 23, 24, 25], y uno de ellos será objeto de estudio en esta Memoria.

La gráfica mostrada en la Figura 2.4 hace patente la vaguedad del concepto temperatura de transición vítrea, ya que lo que realmente existe es una zona de transición, que comienza en la temperatura  $T_1$ , y finaliza en la temperatura  $T_2$ . Tiene sentido pues hablar de la anchura de la transición vítrea  $\Delta T = T_2 - T_1$ . Experimentalmente se ha encontrado [26] que

$$\Delta T \propto \frac{1}{|\ln r|}. \quad (2.14)$$

Con todo, es útil introducir el concepto de temperatura de transición vítrea, de modo que contenga información sobre el estado en que queda “atrapada” la sustancia. El modo habitual de hacerlo se basa en la idea de temperatura ficticia,  $T_f$ . Sea  $p(T)$  el valor de la magnitud termodinámica  $p$  a la temperatura  $T$  en la curva real de evolución del sistema, y  $p_0(T)$  la curva del líquido

sobreenfriado. Entonces

$$p(T) = p_0(T_f) + \alpha_{pg}(T - T_f), \quad (2.15)$$

donde  $\alpha_{pg}$  es el valor en el vidrio del coeficiente  $\alpha_p$ , que mide la variación de la magnitud  $p$  con la temperatura,

$$\alpha_p = \frac{\delta p}{\delta T}. \quad (2.16)$$

Un ejemplo gráfico, para una temperatura  $T_3$  de la zona de transición se ha representado en la Figura 2.4. La Ecuación (2.15) puede reescribirse de la forma [26]

$$\frac{dT_f}{dT} = \frac{\alpha_p - \alpha_{pg}}{\alpha_{p0} - \alpha_{pg}}, \quad (2.17)$$

en la que  $\alpha_{p0}$  es el valor de equilibrio del coeficiente  $\alpha_p$ . A partir de la ecuación anterior se deduce de forma directa que cuando el sistema está en equilibrio ( $\alpha_p = \alpha_{p0}$ )  $T_f = T$ , mientras que en el estado vítreo  $T_f$  es constante, ya que  $dT_f/dT = 0$  ( $\alpha_p = \alpha_{pg}$ ). A ese valor constante al que tiende la temperatura ficticia es al que se denomina habitualmente temperatura de transición vítreo  $T_g$  en la bibliografía [26].

Merece la pena indicar que en aquellos modelos que no incluyen vibraciones  $\alpha_{pg} = 0$ , lo que simplifica el cálculo de la temperatura ficticia. También es importante señalar que para distintas propiedades termodinámicas la temperatura ficticia es en general diferente. Es decir,  $T_f$  depende de  $p$ . Esto se traduce lógicamente en que la temperatura de transición vítreo  $T_g$  depende no sólo de la velocidad de enfriamiento utilizada en el proceso, sino también de la propiedad considerada. De hecho, el estado del vidrio no está completamente determinado por una temperatura ficticia, como demuestran los experimentos de "crossover" [26]. Por otra parte, la dependencia respecto de la velocidad de enfriamiento de  $T_g$  se encuentra que obedece la ecuación [26, 27]

$$T_g \propto \frac{1}{|\ln r|}, \quad (2.18)$$

aunque recientemente se han realizado medidas en vidrios metálicos que parecen ajustarse mejor a otro tipo de leyes [28].

Otra magnitud de interés en los procesos de enfriamiento es el valor residual  $p_r$  de una propiedad termodinámica  $p$ . Este se define como la diferencia,

extrapolada a  $T = 0K$ , entre el valor de la propiedad  $p$  sobre la curva real de evolución del sistema y su valor de equilibrio metaestable (líquido sobreenfriado),

$$p_r = \lim_{T \rightarrow 0K} [p(T) - p_0(T)] . \quad (2.19)$$

El mayor interés del estudio de las propiedades residuales reside en su dependencia respecto de la velocidad de enfriamiento. Fundamentalmente se han encontrado dos dependencias [22], potencial,

$$p_r \propto r^\mu , \quad (2.20)$$

y logarítmica,

$$p_r \propto \frac{1}{|\ln r|^{\mu'}} . \quad (2.21)$$

Estas fórmulas fueron derivadas por primera vez en la Ref. [22], la Ecuación (2.20) para un sistema de dos niveles (TLS), y la (2.21) para un sistema compuesto por un conjunto de TLS con una distribución suave de energías de excitación y barreras de potencial. Aunque en dicha referencia se afirmaba su validez para procesos de enfriamiento arbitrarios ( $\dot{T} = -rf(T)$ , con  $f(T)$  una función positiva arbitraria de la temperatura), se ha demostrado recientemente que las propiedades residuales dependen fuertemente del proceso de enfriamiento [29]. Asimismo, en algunos casos prácticos no puede distinguirse numéricamente cuál de las expresiones representa mejor los datos, y pueden ser necesarios más de un valor de  $\mu$  o  $\mu'$  para ajustar todo el rango de velocidades de enfriamiento estudiadas [21, 25].

## 2.4 Procesos de calentamiento y ciclos térmicos

Una imagen cualitativa del comportamiento de un líquido sobreenfriado cuando es sometido a un ciclo térmico se representa en la Figura 2.5. Primero se enfría el líquido hasta temperaturas suficientemente bajas, de modo que queda “congelado” en un estado vítreo, como discutimos en la Sección 2.3. Cuando se calienta a continuación hasta altas temperaturas se observa histéresis en la curva  $p(T)$  frente a  $T$ . Fijémonos en la temperatura  $T_1$  de la Figura 2.5. En el proceso de enfriamiento, a la temperatura  $T_1$  la sustancia aún no ha



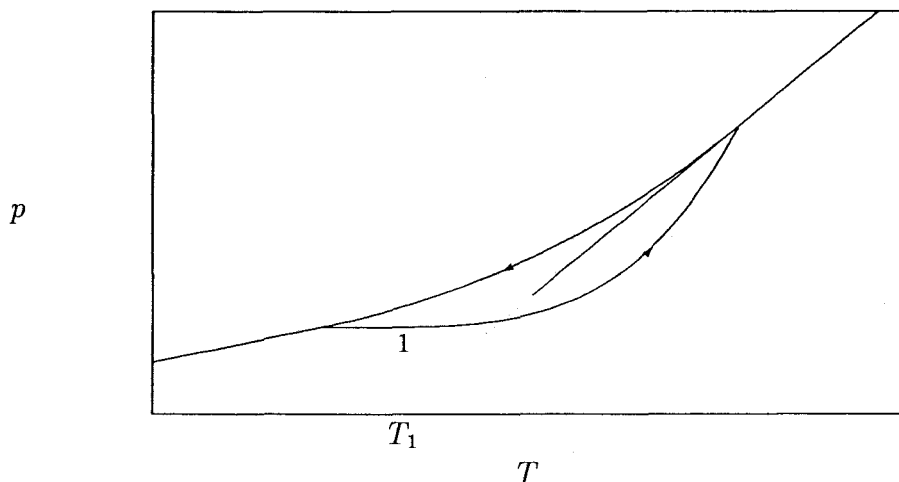


Figura 2.5: Representación esquemática de la evolución de una propiedad termodinámica  $p$  en un ciclo térmico.

quedado congelada y todavía se producen reordenamientos estructurales que la hacen relajar, aunque no con suficiente rapidez como para poder seguir la curva de equilibrio. Cuando el sistema alcanza la temperatura  $T_1$  en el proceso de calentamiento, su estructura es más compacta que antes, ya que inicialmente estaba congelado y, en consecuencia, relaja más lentamente que durante el enfriamiento. Posteriormente, el sistema cruza la curva de equilibrio del líquido sobreenfriado, para relajar rápidamente hacia ella para una temperatura superior.

La dependencia respecto de la temperatura del coeficiente  $\alpha_p$ , definido en la Ecuación (2.16), se muestra en la Figura 2.6. En el proceso de enfriamiento  $\alpha_p$  decrece monótonamente desde su valor en la curva de equilibrio  $\alpha_{p0}$  hasta su valor en la región vítrea  $\alpha_{pg}$ . Sin embargo, durante el proceso de calentamiento,  $\alpha_p$  no es una función monótona de la temperatura. Inicialmente, para bajas temperaturas,  $\alpha_p < \alpha_{pg}$ , presenta un mínimo para una cierta temperatura, para crecer posteriormente y sobrepasar el valor de equilibrio,  $\alpha_p > \alpha_{p0}$ , presentar un máximo y decaer de nuevo al valor estático  $\alpha_{p0}$  (ver Figura 2.6).

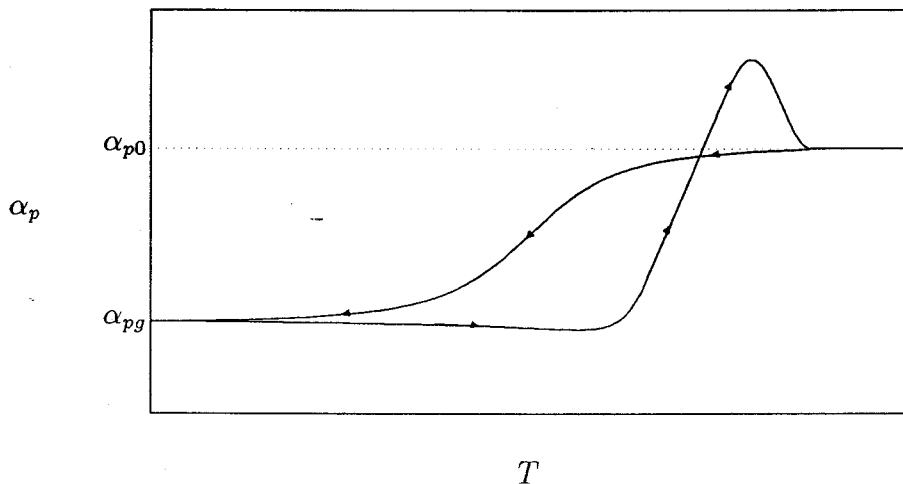


Figura 2.6: Comportamiento cualitativo del coeficiente  $\alpha_p$  durante un ciclo térmico. El valor de equilibrio es  $\alpha_{p0}$ , mientras que  $\alpha_{pg}$  es su valor en el estado vítreo. Nótese el carácter no monótono de  $\alpha_p$  durante el proceso de calentamiento y, en particular, el máximo que presenta a altas temperaturas.

Para los modelos sencillos que vamos a tratar en esta Memoria, y que no incluyen vibraciones, sabemos que  $\alpha_{pg} = 0$ , es decir, la propiedad  $p$  tiende a una constante a bajas temperaturas. A fin de comparar con los resultados experimentales es conveniente introducir el concepto de contribución estructural al coeficiente  $\alpha_p$ , que denominaremos  $\alpha_{ps}$ , definido por la siguiente ecuación,

$$\alpha_p = \alpha_{pg} + \alpha_{ps} . \quad (2.22)$$

En aquellos modelos que no tienen en cuenta las vibraciones  $\alpha_p = \alpha_{ps}$ . A fin de comprender mejor el significado de  $\alpha_{pg}$ ,  $\alpha_{ps}$  podemos recordar la Figura 2.2, en la que se representaba la respuesta de un líquido a un salto de temperatura. La relajación instantánea inicial, desde  $p_0(T_1)$  hasta  $p(0^+)$  es de magnitud  $\alpha_{pg}(T_2 - T_1)$ , mientras que la relajación estructural desde  $p(0^+)$  hasta  $p_0(T_2)$  es de magnitud  $\alpha_{ps,0}(T_2 - T_1)$ , en la que  $\alpha_{ps,0}$  es el valor de equilibrio del coeficiente estructural  $\alpha_{ps}$ . Por supuesto, el cambio total de la magnitud  $p$ ,  $p_0(T_2) - p_0(T_1) = \alpha_{p0}(T_2 - T_1)$ , ya que  $\alpha_{p0} = \alpha_{pg} + \alpha_{ps,0}$ .

El comportamiento de  $\alpha_{ps}$  como función de la temperatura es totalmente similar al esquematizado en la Figura 2.6, pero con  $\alpha_{pg} = 0$  y la sustitución de  $\alpha_{p0}$  por  $\alpha_{ps,0}$ . Es importante para el trabajo que desarrollaremos más adelante en esta Memoria señalar que la zona en que  $\alpha_p < \alpha_{pg}$  se transforma en que el coeficiente estructural  $\alpha_{ps} < 0$ . Para temperaturas altas  $\alpha_{ps}$  sobrepasa su valor de equilibrio  $\alpha_{ps,0}$  y tiene un máximo, un comportamiento totalmente similar al presentado por  $\alpha_p$ . De hecho, incluso en sistemas reales, podrían hacerse gráficas de  $p_s$  ó  $\alpha_{ps}$ , en lugar de  $p$  o de  $\alpha_p$ . Sin embargo, esto no es habitual y en la práctica se dibujan gráficos de  $p$ ,  $\alpha_p$  o de la temperatura ficticia  $T_f$  asociada a la propiedad  $p$ . Esta última sí tiene las características de una magnitud puramente estructural, en el sentido de que en el vidrio es  $dT_f/dT = 0$  (en el equilibrio  $dT_f/dT = 1$ ).

La Figura 2.7.(a) reproduce la dependencia respecto de la temperatura de  $T_f$  para un caso experimental concreto [26], aunque la forma cualitativa de las curvas es idéntica para todas las sustancias que vitrifican. En esta figura la velocidad de enfriamiento es variable, mientras que la velocidad de calentamiento es la misma para todos los procesos. Como se observa en la Figura 2.7.(a), a altas temperaturas  $T_f = T$ , ya que el líquido se encuentra en equilibrio termodinámico. En la gráfica se observa que  $T_f$  decae por debajo de  $T_g$ , siendo este efecto tanto más pronunciado cuanto mayor es la velocidad de enfriamiento. Por otra parte, la temperatura ficticia permanece congelada en su valor residual,  $T_g$ , en un rango más amplio de temperaturas y, por tanto, sobrepasa en mayor medida la curva de equilibrio  $T_f = T$  cuanto menor es la velocidad de enfriamiento  $r_c$ . Si se realizan gráficas a velocidad de enfriamiento constante, y variando la velocidad de calentamiento, se llega a la conclusión [26] de que la histéresis, esto es, la magnitud en que  $T_f$  rebasa la curva de equilibrio en un proceso de calentamiento crece con el cociente  $r_h/r_c$ , donde  $r_h$  es la velocidad de calentamiento. De igual modo, la región de temperaturas para la cual  $T_f$  decrece es mayor cuando  $r_h/r_c$  disminuye (siempre con una de las velocidades fija).

En la Figura 2.7.(b) se representa  $dT_f/dT$  frente a  $T$ , para distintas velocidades de enfriamiento e igual velocidad de calentamiento, para la misma sustancia que en la Figura 2.7.(a). En esta gráfica se aprecia que la zona en que  $dT_f/dT$  es negativa es tanto más relevante cuanto menor es  $r_h/r_c$ , y que el máximo crece al aumentar  $r_h/r_c$ . Un comportamiento similar se observa si mantenemos  $r_c$  fijo y variamos  $r_h$ .

La línea continua de la Figura 2.7.(b) corresponde al mejor ajuste de

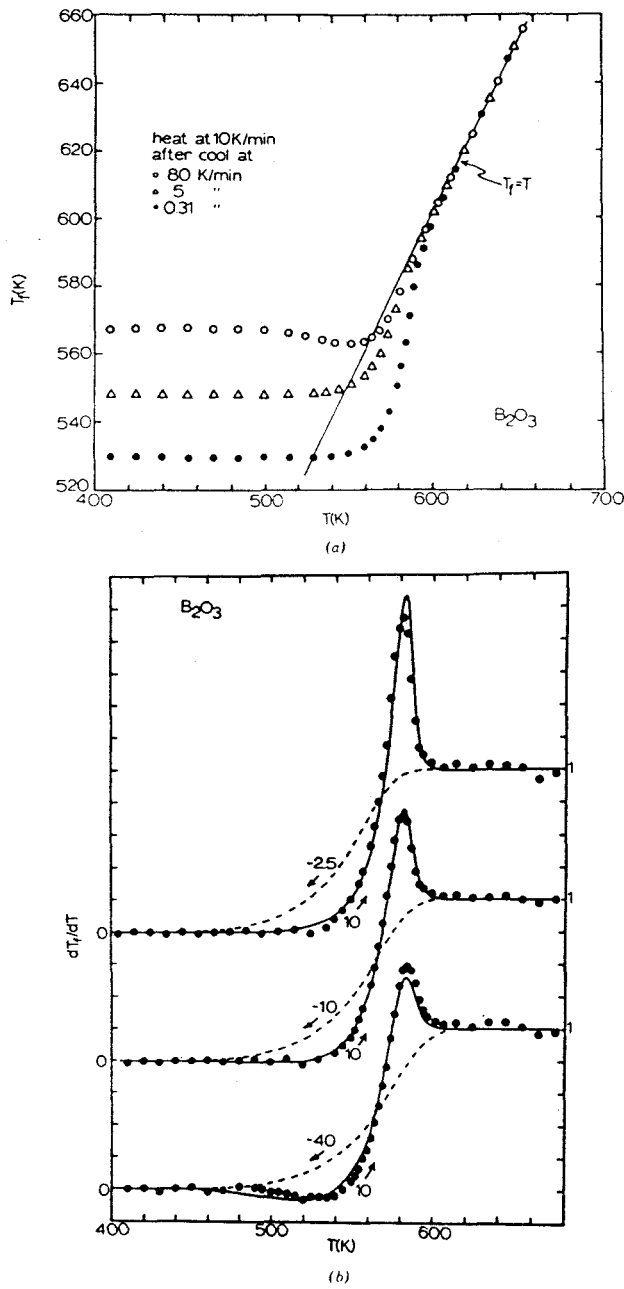


Figura 2.7: Curvas experimentales de: (a) la temperatura ficticia  $T_f$  y (b) el coeficiente  $dT_f/dT$ , para el  $B_2O_3$ . La velocidad de calentamiento es la misma en todas las curvas, mientras que la velocidad de enfriamiento es variable.

los datos experimentales al modelo fenomenológico de Narayanaswami [30]. Este modelo ha sido aplicado a una gran variedad de sustancias y tipos de experimentos, obteniéndose muy buenos resultados [26, 27, 30, 31]. Una excelente revisión, completa y extensa, del mismo puede encontrarse en el libro de Scherer (Ref. [26]). Nosotros vamos a limitarnos a transcribir las ecuaciones fundamentales, comentándolas brevemente.

La hipótesis básica del modelo de Narayanaswami es la de simplicidad termorreológica, esto es, la forma de la función de relajación no varía si escalamos convenientemente el tiempo al variar la temperatura, como ya discutimos al estudiar la clasificación en fuerte o frágil de los líquidos. Bajo esta hipótesis se puede deducir que [26, 30]

$$p(t) = p_0(T) - \alpha_{ps,0} \int_0^t dt' \frac{dT'}{dt'} M_p(\xi - \xi'), \quad (2.23)$$

en la que  $T = T(t)$  y  $T' = T(t')$ , en el proceso considerado. La función memoria  $M_p$  tiene la misma forma funcional que la función de respuesta lineal de la magnitud  $p$ , es decir,  $M_p(x) = \exp(-x^\beta)$  si la función KWW es una buena aproximación en el intervalo de temperaturas considerado. Notemos que el parámetro  $\beta$  es ahora constante, como consecuencia de la hipótesis de simplicidad termorreológica. El tiempo reducido  $\xi$  se define del modo siguiente,

$$\xi = \int_0^t dt' \frac{1}{\tau_p(t')}, \quad (2.24)$$

donde  $\tau_p$  es una generalización de la fórmula de Arrhenius, que incluye una cierta dependencia respecto del estado estructural de la sustancia, que se caracteriza por la temperatura ficticia  $T_f$ . En concreto,

$$\tau_p(t) = \tau_0 \exp \left[ \frac{x \Delta H}{RT} + \frac{(1-x) \Delta H}{RT_f(t)} \right]. \quad (2.25)$$

Aquí,  $\tau_0$  es un tiempo característico constante,  $\Delta H$  es una energía de activación y  $x$  es una constante,  $0 \leq x \leq 1$ . Si  $x = 1$ , la Ecuación (2.25) se reduce a la fórmula de Arrhenius. La dependencia del tiempo de relajación respecto de  $T_f$  está asociado a lo que se denomina no linealidad de la relajación, y es responsable de que la función de relajación dependa de la magnitud y signo de  $\Delta T$ , si éste es suficientemente grande. Existen formas alternativas a la Ecuación (2.25) para  $\tau_p$ , por ejemplo algunas basadas en la expresión

de Adam y Gibbs para el tiempo de relajación, Ecuación (2.12), en la que la dependencia respecto del estado configuracional del sistema aparece de un modo más natural [16].

Otra hipótesis necesaria para escribir la Ecuación (2.23) es que  $\alpha_{ps,0}$ , la contribución estructural al coeficiente  $\alpha_{p0}$ , sea independiente de la temperatura. Si esto no fuera correcto, habría que introducir  $\alpha_{ps,0}$  bajo el signo de integración [26]. Sin embargo, la dependencia de  $\alpha_{ps,0}$  respecto de la temperatura es mucho más suave que la del tiempo de relajación, y en la práctica considerar  $\alpha_{ps,0}$  constante es adecuado [26], dentro de los errores experimentales. De hecho, la hipótesis de que  $\alpha_{p0}$ ,  $\alpha_{pg}$ ,  $\alpha_{ps,0}$  son constantes ha estado implícita a lo largo de todo este capítulo, para una mayor sencillez de la exposición.

Resumiendo, en un ciclo térmico el sistema queda primero congelado en el proceso de enfriamiento en lo que denominamos estado vítreo. En el posterior proceso de calentamiento, el sistema presenta un fenómeno de histéresis, que es tanto más marcado cuanto mayor es el cociente,  $r_h/r_c$ , entre las velocidades de calentamiento y enfriamiento. La manifestación más evidente de la histéresis es el máximo que el coeficiente  $\alpha_p$  muestra en el proceso de calentamiento, en el que supera su valor de equilibrio,  $\alpha_{p0}$ . Cuando  $r_h/r_c$  es pequeño, se observa experimentalmente que el coeficiente estructural  $\alpha_{ps}$  es negativo en una región de temperaturas bajas. El modelo fenomenológico de Narayanaswami da cuenta de todas estas peculiaridades del comportamiento de los líquidos sobreenfriados. En este modelo, el estado de un material en un proceso concreto depende de toda la historia térmica anterior a través de la función memoria  $M_p$ , que tiene la misma forma funcional que la función de respuesta lineal de la magnitud  $p$ .

# Capítulo 3

## Procesos de relajación

### 3.1 Introducción

Como ya discutimos en el capítulo anterior, la función de relajación de los líquidos sobreenfriados y vidrios es no exponencial en una gran variedad de experimentos de respuesta lineal (relajación dieléctrica, relajación mecánica en vidrios y polímeros, magnetización remanente en vidrios de espín, etc.). La función respuesta  $\phi(t)$  puede representarse en general mediante la función KWW, Ecuación (2.4), esto es,

$$\phi(t) = \exp [-(t/\tau)^\beta] , \quad (3.1)$$

con  $0 < \beta < 1$ . La generalidad con que esta función describe los resultados experimentales explica el gran esfuerzo dedicado en los últimos años a identificar los mecanismos que conducen a un decaimiento KWW.

En este capítulo intentaremos clarificar las implicaciones teóricas de la respuesta observada en los vidrios y otros sistemas complejos. De un modo más preciso, mostraremos que la relajación KWW es una propiedad general de todo sistema con un espectro de relajación ancho. En nuestro análisis, la función KWW aparecerá como un ajuste conveniente en una ventana de tiempos intermedios, tal como se observa experimentalmente en los vidrios reales y en las simulaciones numéricas [1, 21, 32]. En nuestra opinión, la generalidad de los argumentos que se utilizarán explica el gran rango de aplicabilidad de la Ecuación (3.1).

A continuación detallamos la organización de este capítulo. En la Sección 3.2 revisaremos algunos resultados y modelos previos en los que se ha

obtenido una relajación KWW por métodos analíticos. El espectro de relajación es el objeto de estudio de la Sección 3.3, en la que se analizarán algunos resultados exactos, así como sus implicaciones en la relajación de los sistemas complejos. Concluiremos que, aunque interesantes desde un punto de vista matemático, estos resultados exactos no proporcionan mucha información sobre el espectro de relajación de los vidrios reales [33]. En la Sección 3.4 se desarrolla un argumento sencillo [34] que explica las características principales de la relajación KWW y, en particular, incluye los puntos esenciales del modelo desarrollado por Ngai y colaboradores [35, 36, 37] (“modelos de acoplamiento”). Finalmente, en la Sección 3.5 se analizará la relajación de un modelo de Ising monodimensional tras un salto infinitesimal de temperatura [38].

## 3.2 Algunos resultados previos

Debido a su ubicuidad, la función KWW ha llevado a la aparición de un gran número de modelos para tratar de entender su origen desde un punto de vista teórico. En lo que sigue vamos a intentar hacer una revisión, necesariamente breve, de algunos de los modelos que se han desarrollado con el objetivo de comprender ésta y otras características de la relajación en los vidrios, líquidos sobreenfriados y otros sistemas complejos. Discusiones más extensas pueden encontrarse en distintos artículos de revisión, por ejemplo los de Fredrickson [1], Scherer [16] o Ragajopal et al. [39].

Un primer grupo de modelos se debe a Ngai y colaboradores (modelos de acoplo) [35, 36]. En los modelos de Ngai se considera que la entidad que relaja, por ejemplo un dipolo, no está inicialmente acoplada con el resto del sistema, y por tanto relaja exponencialmente con su tiempo intrínseco de relajación,  $\tau_s$ . Para tiempos mayores, el acoplo entre las diferentes partes del sistema se vuelve importante, y se produce una ralentización de la relajación. Si la magnitud cuya relajación estamos estudiando es  $p$ , puede deducirse, bajo ciertas hipótesis [35], que

$$\frac{dp}{dt} = -W(t)p, \quad (3.2)$$

donde  $W(t)$  es la velocidad de relajación de la propiedad  $p$ , que, como consecuencia del acoplo, depende del tiempo. En concreto [35, 36], Ngai propone,





con justificaciones que consideramos bastante vagas,

$$W(t) = \begin{cases} W_0 & \text{si } w_c t < 1 \\ W_0 (w_c t)^{-n} & \text{si } w_c t > 1. \end{cases} \quad (3.3)$$

La frecuencia  $w_c$  es el inverso del tiempo de "corte"  $t_c$ ,  $w_c = t_c^{-1}$ , a partir del cual el acoplo comienza a actuar. Si se sustituye la Ecuación (3.3) en la (3.2) se obtiene que la magnitud  $p$  relaja del siguiente modo,

$$\phi(t) = \frac{p(t)}{p(0)} = \begin{cases} e^{-t/\tau_s} & \text{si } w_c t < 1 \\ e^{-(t/\tau^*)^{1-n}} & \text{si } w_c t > 1, \end{cases} \quad (3.4)$$

donde el tiempo característico de la exponencial inicial es  $\tau_s = W_0^{-1}$ . Para  $w_c t > 1$  el sistema relaja de acuerdo con una función KWW, con  $\beta = 1 - n$ . El tiempo característico de este régimen,  $\tau^*$ , está relacionado con  $\tau_s$  mediante la ecuación

$$\tau^* = [w_c^n \tau_s]^{1/(1-n)}. \quad (3.5)$$

En la Referencia [36] se resumen las predicciones de este modelo en los siguientes puntos:

1. La función de relajación es una función KWW para  $w_c t > 1$ , y está dominada por ella si  $w_c \tau_s \gg 1$ .
2. Los tiempos de relajación  $\tau^*$  y  $\tau_s$  están relacionados por la Ecuación (3.5).
3. La función de relajación es exponencial para  $w_c t < 1$ , y está dominada por éste régimen si  $w_c \tau_s \ll 1$ .

En la citada referencia las predicciones 1, 2, 3 se comparan con datos experimentales, encontrándose en general un acuerdo muy bueno. A pesar de ello todavía hoy no se ha publicado una versión definitiva de esta teoría, que por otra parte contiene puntos oscuros esenciales, como que no identifica el mecanismo que provoca la aparición de las probabilidades de transición dependientes del tiempo. Además, modelos que no encajan en el esquema anteriormente expuesto, por ejemplo el debido a Shore y Zwanzig [40], obtienen resultados análogos para la función de relajación. Por lo tanto, no parece necesaria la introducción explícita de probabilidades de transición dependientes del tiempo para explicar la relajación no exponencial de los vidrios

y otros sistemas complejos. De hecho, la Ecuación (3.5), considerada como el resultado más importante de los modelos de acoplo [41], no es más que la condición de continuidad de  $\phi(t)$  para  $t = t_c = w_c^{-1}$ , el tiempo en que se produce la transición entre la relajación exponencial inicial y la función KWW.

Otro modelo, completamente diferente, está basado en el estudio de la hipersuperficie de energía potencial de interacción  $\mathcal{U}(\underline{R})$ , donde  $\underline{R}$  denota las posiciones de todas las partículas del sistema. Este modelo tiene su origen en un trabajo de Goldstein [42], y ha sido desarrollado con posterioridad por Stillinger [43]. El espacio de configuración se divide en celdas, conteniendo cada una un mínimo de la energía potencial, y se construye una ecuación maestra que describe la dinámica del sistema, reducida a las transiciones entre diferentes celdas. La ecuación maestra se aproxima por una ecuación de Fokker-Planck, tras introducir algún tipo de grano grueso en la energía y demás magnitudes que clasifican los mínimos del potencial (por ejemplo, el volumen específico por partícula). De este modo [43], la relajación de las magnitudes físicas aparece como una suma de exponenciales con distintos tiempos de relajación,

$$\phi(t) = \int_0^{\infty} d\tau w(\tau) e^{-t/\tau}. \quad (3.6)$$

Stillinger trata de obtener información del espectro de relajación  $w(\tau)$  suponiendo que  $\phi(t)$  es una función KWW para todo tiempo. Esto lo discutiremos con más detalle en la próxima sección.

Otra aproximación diferente la constituyen los modelos de difusión de defectos, para la relajación dieléctrica en polímeros. En el trabajo original de Glarum [44] se considera un sistema monodimensional en el que un dipolo puede relajarse sólo cuando el defecto más próximo se difunde hasta su posición. Cada dipolo relaja exponencialmente, y los dipolos están distribuidos aleatoriamente a lo largo de todo el sistema. Para unos valores determinados de los parámetros, Glarum encontró que la relajación se ajustaba a una función de Cole-Davidson, Ecuación (2.5), con  $\beta_{CD} = 1/2$ . De acuerdo con Lindsey y Patterson [12], esto corresponde a una relajación KWW con un valor  $\beta = 0.63$ . Bordewijk [45] extendió los cálculos de Glarum, suponiendo que los defectos no interactúan, y halló que la relajación debida a todos los defectos (no sólo al más próximo) puede describirse por una función KWW con  $\beta = 1/2$ . Más tarde, Shlesinger y colaboradores generalizaron el modelo

[46, 47, 48], considerando el camino aleatorio de defectos no interaccionantes en una red. Al igual que Glarum y Bordewijk, supusieron que la relajación de un dipolo se produce cuando uno de estos defectos alcanza su posición, pero el tiempo de salto de los defectos no es constante en su modelo, sino que existe una distribución de tiempos de salto. Para una elección concreta de esta distribución, encontraron que la relajación es no exponencial, y que el comportamiento asintótico de la función de relajación en el límite de tiempos grandes es una función KWW, con  $0 < \beta \leq 1/2$  en el caso monodimensional, y  $0 < \beta \leq 1$  en el tridimensional. Aunque ellos afirman que este comportamiento asintótico se extiende a todo el rango de valores en que la función de relajación es relevante [48], otros autores [36] opinan que sólo reproduce la cola de tiempos largos.

Los modelos de Stillinger y Shlesinger asocian la relajación no exponencial con una imagen de relajación en “paralelo”, esto es, aparece como consecuencia de sumar sobre distintos modos independientes, cada uno relajando de forma exponencial. El mismo punto de vista es adaptado en otros trabajos, tales como el modelo de volumen libre de Cohen y Grest [49] y el modelo de Brawer [2]. Una aproximación diferente es adaptada por Palmer y colaboradores [50]. Aunque para ellos la relajación implica también la participación de muchos grados de libertad, éstos están ordenados jerárquicamente en niveles, de modo que un nivel dado sólo puede evolucionar si el anterior se encuentra en un subconjunto concreto de estados. Esto conduce a la idea de relajación en “serie” o secuencial, de modo que la vuelta al equilibrio es una sucesión de pasos correlacionados entre sí. A pesar de la diferente filosofía de los modelos jerárquicos, la función respuesta puede escribirse también en la forma dada por la Ecuación (3.6). En un modelo concreto, que se traduce en una elección concreta de  $w(\tau)$ , la función KWW es obtenida asintóticamente en el límite de tiempos grandes. Sin embargo, este comportamiento asintótico sólo es válido [32] cuando la función de relajación toma valores menores que  $10^{-14}$ . Este punto también será analizado más detenidamente en el próximo apartado.

Finalmente, vamos a revisar los resultados con algunas versiones de modelos de Ising. No consideraremos los modelos de espín facilitado [51, 52] ya que, aunque reproducen muchas de las características de la respuesta lineal de los líquidos sobreenfriados y vidrios [21, 23], la función KWW no ha sido derivada en ellos analíticamente. En el modelo de Ising monodimensional con interacciones a vecinos más próximos y dinámica de Glauber [53], Anderson

[54], y más tarde Bozdemir [55], encontraron que la susceptibilidad dinámica está bien descrita por la función de Cole-Davidson con  $\beta_{CD} = 1/2$ , que como ya indicamos corresponde a  $\beta = 0.63$  en la función KWW. Para otra elección de la dinámica, en la que transita un sólo espín pero la energía es constante, Skinner [56] demostró que la función de autocorrelación temporal de la polarización decae según una función KWW, con  $\beta = 1/2$ . De hecho, estos modelos de Ising parecen estar estrechamente relacionados con los basados en la difusión de defectos [57].

Un modelo que no puede clasificarse propiamente en ninguna de las categorías anteriores, pero en el que la obtención de la función KWW es particularmente "limpia", es el ya citado de Shore y Zwanzig [40]. En él se considera la dinámica de un conjunto de dipolos acoplados, mediante una ecuación de difusión rotacional. Los dipolos están situados en una red monodimensional, pero pueden girar libremente en el plano perpendicular al eje común. Un campo eléctrico  $E$  es aplicado para  $t = -\infty$  y se elimina para  $t = 0$ , estudiándose la respuesta lineal del sistema. Para temperaturas suficientemente bajas, la función de autocorrelación temporal de la polarización muestra tres regímenes temporales bien diferenciados. Para tiempos cortos es exponencial, para tiempos intermedios el decaimiento es KWW con  $\beta = 1/2$ , y para tiempos muy grandes vuelve a ser exponencial, con un tiempo de relajación mayor que el correspondiente a la etapa inicial de la respuesta. El tiempo de relajación de la exponencial inicial no depende del acoplo entre los diferentes dipolos, sino que en esta etapa la función respuesta es la de un dipolo aislado. Para tiempos intermedios las interacciones producen una relajación cooperativa y, en consecuencia, un decaimiento no exponencial. En este sentido, la imagen de la relajación es similar a la de los modelos de acoplo [35, 36], aunque en ningún momento se obtiene una ecuación para la función de autocorrelación que involucre una velocidad de relajación dependiente del tiempo.

### 3.3 El espectro de relajación

Una manera habitual de interpretar la relajación monótona  $\phi(t)$  de una propiedad dada consiste en introducir el concepto de espectro de relajación

$\rho(\lambda)$ , definido a partir de

$$\phi(t) = \int_0^{\infty} d\lambda \rho(\lambda) e^{-\lambda t}. \quad (3.7)$$

Esta ecuación ya la escribimos en la Sección 2.2, Ecuación (2.7), en la que revisamos algunos conceptos generales de los procesos de relajación en los vidrios estructurales. Como ya se indicó allí, esta ecuación tiene la forma de una transformada de Laplace, y por tanto puede invertirse, dando

$$\rho(\lambda) = \frac{1}{2\pi i} \int_C dt e^{\lambda t} \phi(t), \quad (3.8)$$

en la que el contorno  $C$  va desde  $-i\infty$  hasta  $+i\infty$ , a la derecha de todas las singularidades de  $\phi(t)$ .

La función de relajación aparece expresada de forma natural como una superposición de exponenciales en muy diferentes modelos. Algunos de ellos se basan en una formulación de tipo ecuación maestra [2, 21, 39, 51], [54]-[57]. Para probabilidades de transición independientes del tiempo que verifiquen la condición de balance detallado, la solución de la ecuación maestra puede expresarse como una combinación lineal de exponenciales decrecientes [58]. En el límite de espectro continuo esta suma se reduce a la Ecuación (3.7). Otros autores, aun cuando no resuelven explícitamente una ecuación maestra, también han utilizado la misma expresión [43, 50].

Es importante precisar algunos puntos acerca de los resultados experimentales. La función KWW ha demostrado ser un buen ajuste para la función respuesta en un rango que, generalmente, corresponde a la parte relevante de la relajación, es decir, cuando  $\phi(t)$  no es muy pequeña [1, 32]. No se trata de un resultado asintótico, obtenido mediante la extrapolación de los datos experimentales. Además, en algunos casos, se ha encontrado que la relajación es exponencial para tiempos cortos [36, 40], e incluso que esta exponencial se extiende a la mayor parte de la relajación. También es importante notar que la función KWW, a pesar de no ser válida en general para tiempos cortos, reproduce el valor correcto para  $t = 0$ , esto es,  $\phi(0) = 1$ . Finalmente, hay situaciones en las que una sola función KWW no basta para describir toda la relajación experimental [59].

Helfand [15] ha analizado la forma de la distribución de frecuencias  $\rho_k(\lambda)$  que conduce, al ser sustituida en la Ecuación (3.7), a la función KWW para

todo tiempo. Su resultado es una serie asintótica, cuyo término dominante en el límite de  $\lambda$  pequeño es

$$\rho_k(\lambda) \sim \lambda^{-(1+\frac{p}{2})} e^{-a\lambda^{-p}}, \quad (3.9)$$

en la que  $a$  y  $p$  son dos parámetros relacionados con  $\beta$  y  $\tau$  mediante

$$\beta = \frac{p}{p+1} \quad (3.10)$$

y

$$\tau = a^{\frac{1}{p}} p(1+p)^{\frac{1+p}{p}}. \quad (3.11)$$

Para poner el resultado de Helfand en su lugar parecen adecuados los siguientes comentarios:

1. La Ecuación (3.9) se deduce suponiendo que la función KWW es válida para todo tiempo.
2. Si olvidamos el carácter asintótico de la Ecuación (3.9) y tomamos  $\rho_k(\lambda)$ , normalizada adecuadamente, para todos los valores de  $\lambda$ , no se obtiene un decaimiento KWW, si exceptuamos el caso  $p = 1$  ( $\beta = 1/2$ ). El comportamiento asintótico para tiempos grandes sí es una función KWW, pero multiplicada para un factor  $\sqrt{2\beta}$  (Apéndice A).
3. El comportamiento para tiempos cortos de  $\phi(t)$  en ese caso no es exponencial.

El resultado de Helfand, Ecuación (3.9), ha sido utilizado frecuentemente en la bibliografía. Por ejemplo, Stillinger [43] lo ha empleado para suponer una forma del espectro de relajación en el límite de pequeñas velocidades de relajación  $\lambda$ , y obtener información de la hipersuperficie de energía potencial del sistema. Por otra parte, Palmer y colaboradores [50] construyen su modelo jerárquico de modo que el espectro de relajación es básicamente la Ecuación (3.9) para todo  $\lambda$  y, en consecuencia, obtienen una función KWW en el límite asintótico de tiempos grandes.

La conclusión fundamental de este apartado es que la validez de la Ecuación (3.9), incluso en el límite  $\lambda \rightarrow 0$ , se apoya en que la función KWW se mantiene para todo tiempo, mientras que lo que muestran los experimentos, insistimos otra vez, es un buen ajuste en una cierta ventana de tiempos. Por

otro lado, si la Ecuación (3.9) se admite en todo el rango de frecuencias la función KWW resulta en el límite asintótico de tiempos grandes (para valores de  $\phi(t)$  del orden de  $10^{-14}$  [32]), lo que no se puede relacionar directamente con los datos experimentales.

Por tanto, dado el valor limitado de la Ecuación (3.9), la pregunta natural es si será posible derivar el decaimiento KWW como una aproximación, válida en un cierto intervalo de tiempos, a partir de espectros de relajación más generales. O, si queremos verlo de otro modo, qué información podemos extraer acerca del espectro de relajación a partir de la respuesta lineal de los líquidos sobreenfriados y vidrios.

### 3.4 Relajación KWW

Consideremos de nuevo la descomposición espectral de  $\phi(t)$  dada por la Ecuación (3.7), pero supongamos ahora que  $\rho(\lambda) = 0$  para  $\lambda < \lambda_1$  y  $\lambda > \lambda_2$ . Los casos límite  $\lambda_1 = 0$  y  $\lambda_2 = \infty$  se analizarán a lo largo de la discusión. Entonces

$$\phi(t) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} d\lambda \rho(\lambda) e^{-\lambda t}. \quad (3.12)$$

Es estudiemos en primer lugar el comportamiento de esta expresión en el límite de tiempos cortos. Introducimos la velocidad de relajación (o frecuencia) media, definida como

$$\lambda_M = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} d\lambda \lambda \rho(\lambda), \quad (3.13)$$

donde hemos tenido en cuenta que la condición  $\phi(0) = 1$  implica que  $\rho(\lambda)$  está normalizada. Podemos reescribir la Ecuación (3.12) en la forma

$$\phi(t) = e^{-\lambda_M t} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} d\lambda \rho(\lambda) e^{-(\lambda - \lambda_M)t}, \quad (3.14)$$

y si desarrollamos en serie de Taylor la exponencial del integrando llegamos a que

$$\phi(t) = e^{-\lambda_M t} \left\{ 1 + \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n!} \mu_n t^n \right\}, \quad (3.15)$$

donde

$$\mu_n = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} d\lambda (\lambda - \lambda_M)^n \rho(\lambda) \quad (3.16)$$

es el  $n$ -ésimo momento central de  $\rho(\lambda)$ . En concreto, para  $n = 2$  tenemos que  $\mu_2 = \sigma^2$ , siendo  $\sigma$  la desviación cuadrática media de la distribución  $\rho(\lambda)$ . De la Ecuación (3.15) se sigue que, para espectros de relajación con momentos finitos, el comportamiento para tiempos cortos de  $\phi(t)$  es exponencial y está caracterizado por la frecuencia media, es decir

$$\phi(t) \sim e^{-\lambda_M t} \quad (3.17)$$

Para estimar el rango de validez de este resultado podemos considerar la primera corrección a la Ecuación (3.17) en el desarrollo en momentos de la Ecuación (3.15). La aproximación expresada por la Ecuación (3.17) debe ser legítima cuando  $\mu_2 t^2 \ll 1$ . Por tanto, si  $\sqrt{\mu_2} = \sigma \ll \lambda_M$  la parte relevante de la relajación será descrita con gran precisión por la exponencial. La condición  $\sigma \ll \lambda_M$  indica que esto sucederá para espectros de relajación muy agudos. Por otra parte, si la distribución de frecuencias  $\rho(\lambda)$  es ancha,  $\sigma/\lambda_M = \mathcal{O}(1)$  y es necesario un análisis más profundo.

El comportamiento de  $\phi(t)$  para tiempos largos puede realizarse de un modo sencillo. Si  $\rho(\lambda_1) \neq 0$  y  $\rho(\lambda)$  es una función que no es singular a la derecha de  $\lambda = \lambda_1$  se encuentra que

$$\phi(t) \sim \rho(\lambda_1) \frac{e^{-\lambda_1 t}}{t} \quad (3.18)$$

Si  $\rho(\lambda_1) = 0$ , pero  $\rho(\lambda)$  no se anula exponencialmente para  $\lambda \rightarrow \lambda_1$ , el comportamiento de  $\phi(t)$  en el régimen de tiempos largos es básicamente el mismo, exponencial con el tiempo de relajación más grande  $\tau_1 = \lambda_1^{-1}$ . Introduzcamos ahora la nueva variable

$$x = \ln t \quad (3.19)$$

y la nueva función

$$\psi = \ln(-\ln \phi) \quad (3.20)$$

La justificación para estas elecciones es que, en términos de las nuevas variables, la función KWW se reduce a que  $\psi$  es una función lineal de  $x$ , esto es,

$$\psi_{KWW} = \beta(x - \ln \tau) \quad (3.21)$$



Por tanto, nuestro interés se centrará en buscar una región en que  $\psi$  sea aproximadamente lineal.

En función de  $\psi$  y  $x$  el comportamiento asintótico de tiempos cortos se escribe

$$\psi \sim x + \ln \lambda_M, \quad x \rightarrow -\infty, \quad (3.22)$$

y el correspondiente a tiempos grandes, una vez que las correcciones algebraicas son despreciables,

$$\psi \sim x + \ln \lambda_1, \quad x \rightarrow +\infty. \quad (3.23)$$

Si comparamos las Ecuaciones (3.22) y (3.23) con la Ecuación (3.21) vemos que, efectivamente, ambas son exponenciales,  $\beta = 1$ , pero con distintos tiempos de relajación. La idea será buscar ahora otra región en que  $\psi$  sea lineal, pero  $\beta \neq 1$ . Para ello nos será útil la desigualdad, válida para todo tiempo (Apéndice B),

$$e^{-\lambda_M t} \leq \phi(t) \leq e^{-\lambda_1 t}. \quad (3.24)$$

Esta desigualdad, junto con las Ecuaciones (3.22) y (3.23), implica que la dependencia de  $\psi$  con  $x$  tiene la forma cualitativa que se muestra en la Figura 3.1. Hemos tenido en cuenta que  $\psi$  es una función monótona creciente de  $x$ , como consecuencia de que suponemos que  $\phi$  decrece monótonamente con  $t$ . En esta figura se ha dibujado el caso más sencillo, o sea, un único punto de inflexión, ya que la concavidad de  $\psi$  es distinta en los límites  $x \rightarrow \pm\infty$ . Por supuesto, para un espectro de relajación  $\rho(\lambda)$  arbitrario puede existir un número (impar) arbitrario de puntos de inflexión.

En las proximidades del punto de inflexión también será válida una aproximación lineal para  $\psi$ , ya que, si  $x_0$  es el punto de inflexión,  $\psi''(x_0) = 0$ . En consecuencia, podemos escribir en dicha región

$$\psi(x) \simeq \psi(x_0) + \psi'(x_0)(x - x_0). \quad (3.25)$$

El intervalo  $\Delta x = |x - x_0|$  para el cual la expresión anterior es una buena aproximación dependerá de los términos que no hemos considerado al escribir la Ecuación (3.25), más concretamente de  $\psi'''(x_0)$ . Si cotejamos las Ecuaciones (3.25) y (3.21), que nos proporciona  $\psi(x)$  cuando la función respuesta es una KWW, concluiremos que aquella es equivalente a la función KWW, con las identificaciones

$$\beta = \psi'(x_0) \quad (3.26)$$

$$-\beta \ln \tau = -\beta x_0 + \psi(x_0). \quad (3.27)$$

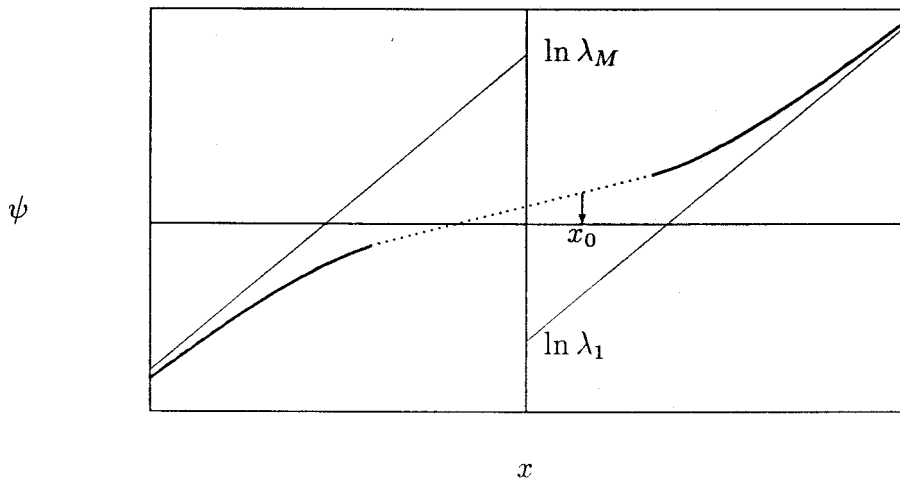


Figura 3.1: Esquema de la función  $\psi(x)$ , con el punto de inflexión  $x_0$  y la región KWW de tiempos intermedios (puntos). También se muestran las dos asíntotas correspondientes a los comportamientos de tiempos grandes y cortos.

El valor de  $\psi$  en el punto de inflexión,  $\psi(x_0)$ , o el correspondiente valor de la función de respuesta lineal  $\phi$ , determinará si la región KWW describe la parte relevante de la relajación. Asimismo, se verifica que  $0 < \beta < 1$ , ya que por una parte  $\psi(x)$  es creciente, lo que asegura la primera parte de la desigualdad. Por otro lado, si nos fijamos en la Figura 3.1 observamos que el punto de inflexión de  $\psi$  corresponde a un mínimo de la pendiente  $\psi'(x)$ . Por tanto, como sabemos que en los límites  $x \rightarrow \pm\infty$  se tiene que  $\psi'(x) = 1$  (basta derivar las Ecuaciones (3.22) y (3.23)), también se sigue que  $\beta < 1$ .

Es claro que los resultados anteriores son todavía válidos en el límite  $\lambda_2 \rightarrow \infty$ , siempre que  $\lambda_1 \neq 0$ . El caso  $\lambda_1 = 0$  se analiza en el Apéndice C y aquí resumiremos las conclusiones. Si  $\rho(0) \neq 0$  ó  $\rho(\lambda)$  se anula algebraicamente en ese límite  $\phi(t)$  presenta una cola larga, esto es, el comportamiento de tiempos grandes es  $\phi(t) \sim t^{-\nu}$ . La existencia de una región en la que la función de relajación puede aproximarse por una función KWW no puede asegurarse en ese caso. Si  $\rho(\lambda)$  se anula exponencialmente en el origen (caso

de la distribución de la Ecuación (3.9)),  $\psi(x)$  presenta una asíntota para tiempos largos con pendiente menor que uno, es decir, hay una KWW para tiempos grandes, como sucede en el modelo jerárquico de Palmer [50]. Si la distribución tiene momentos finitos, lo que no sucede en el modelo de Palmer, sigue existiendo un punto de inflexión, en cuyas proximidades la función respuesta será una KWW, pero con unos valores de los parámetros  $\beta$ ,  $\tau$  distintos de los asintóticos. Además, si se observa experimental o numéricamente una función KWW, corresponderá a esta última, ya que se refiere a valores mayores de la función de relajación.

Finalmente señalar que, por supuesto, la validez de los argumentos expuestos puede comprobarse en cada modelo concreto. En particular, la existencia o no de las frecuencias de corte  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$ , tales que  $\rho(\lambda) = 0$  para  $\lambda < \lambda_1$  y  $\lambda > \lambda_2$ , puede verificarse en cada caso, así como la validez de los resultados asintóticos, Ecuaciones (3.22) y (3.23). En la próxima sección consideraremos un modelo físico concreto, en el que revisaremos la aplicabilidad del esquema aquí desarrollado.

## 3.5 Modelo de Ising monodimensional con dinámica de Glauber

### 3.5.1 Introducción

En este apartado analizaremos la relajación lineal en el modelo de Ising monodimensional con dinámica de Glauber [53]. Como ya discutimos en la Sección 3.2, distintos modelos de Ising en una dimensión se han utilizado frecuentemente para describir la relajación dieléctrica en polímeros [54]-[57]. En particular, Budimir y Skinner [57] demostraron numéricamente que, para dinámica de Glauber, la función de autocorrelación temporal de un espín puede ajustarse sobre un amplio rango de valores a una ley KWW, aunque para tiempos muy grandes se comporta como  $t^{-1/2} \exp(-t/\tau)$ . Si tenemos esto en cuenta, y también que existen expresiones explícitas para la relajación de las correlaciones y de ciertas funciones de distribución en este modelo [53, 60], ¿cuál es la motivación del trabajo que vamos a desarrollar?

Una primera motivación es que todo el esfuerzo anterior se ha concentrado en el estudio de la función de autocorrelación temporal de un espín, debido a su relación con la relajación dieléctrica. Muy recientemente se ha

probado que una cadena monodimensional de partículas, con interacciones anarmónicas y que compiten entre sí, puede considerarse como una realización de un modelo de Ising monodimensional [61, 62]. Bajo procesos de enfriamiento, este modelo presenta un fenómeno análogo a la transición vítrea de laboratorio [63]. Desde este punto de vista, parece interesante estudiar la relajación de la energía tras una perturbación de la temperatura. La función respuesta correspondiente no está relacionada directamente con la función de autocorrelación de un espín, para la dinámica de Glauber normal. De hecho, veremos que la relajación de estas dos propiedades muestra diferencias significativas.

Una segunda motivación es más fundamental, y está conectada con los argumentos expuestos a lo largo de las Secciones 3.2, 3.3 y 3.4. Como hemos repetido, la función respuesta exacta no responde a la forma KWW para todo tiempo, pero existen cálculos numéricos que demuestran que la función KWW es una buena aproximación en una ventana de tiempos. Nosotros queremos investigar cómo surge este hecho analíticamente, en conexión con los razonamientos de la Sección 3.4, y obtener los valores de los parámetros  $\beta$  y  $\tau$ . La mayoría de los modelos propuestos para describir la relajación no exponencial derivan la función KWW en el límite asintótico  $t \rightarrow \infty$ , con la excepción del trabajo de Shore y Zwanzig [40]. Pero la función KWW se observa experimentalmente en una región de tiempos intermedios. En este contexto, el modelo de Ising monodimensional con dinámica de Glauber puede proporcionarnos información acerca de cómo tratar sistemas más complejos y realistas.

En la Sección 3.5.2 revisaremos de un modo breve la deducción de una expresión para la respuesta lineal de la energía. También analizaremos los comportamientos para tiempos muy cortos y muy grandes, y se demostrará que, de acuerdo con los razonamientos de la Sección 3.4, debe existir un régimen de decaimiento KWW para tiempos intermedios. La Sección 3.5.3 considera la influencia de la temperatura sobre la relajación del sistema. Esta discusión es cualitativa, y se basa en la dependencia respecto de la temperatura del tiempo medio de relajación. La región de altas temperaturas se estudia en la Sección 3.5.4, en la que se muestra que la relajación está dominada por un decaimiento exponencial. La Sección 3.5.5 investiga la región de bajas temperaturas. En este caso puede escribirse una expresión asintótica, válida para todo tiempo, que para una ventana bien definida de tiempos intermedios se reduce exactamente a una función KWW con  $\beta = 1/2$ .

La expresión asintótica y la función KWW se compararán con los resultados numéricos, obteniéndose un acuerdo muy bueno.

### 3.5.2 Respuesta lineal a una perturbación de temperatura

Consideremos un modelo de Ising monodimensional con interacciones a vecinos más próximos, en ausencia de campo externo y en el límite termodinámico. El Hamiltoniano del sistema es

$$\mathcal{H} = -J \sum_j \sigma_j \sigma_{j+1} , \quad (3.28)$$

en el que  $\sigma_j$  son variables de espín,  $\sigma_j = \pm 1$ , y la constante de acoplo  $J$  la supondremos positiva. La evolución temporal del modelo está regida por la dinámica de Glauber de saltos de un único espín [53], esto es, la probabilidad  $p(\sigma, t)$  satisface la ecuación maestra

$$\frac{d}{dt} p(\sigma, t) = \sum_j [W_j(F_j \sigma) p(F_j \sigma, t) - W_j(\sigma) p(\sigma, t)] . \quad (3.29)$$

En esta ecuación  $\sigma = \{\sigma_1, \dots, \sigma_j, \dots\}$  es una configuración arbitraria del sistema de espines, y  $F_j \sigma = \{\sigma_1, \dots, -\sigma_j, \dots\}$ , es decir, aquella configuración que se obtiene a partir de  $\sigma$  rotando el espín  $j$ -ésimo. Las probabilidades de transición vienen dadas por

$$W_j(\sigma) = \frac{\alpha}{2} \left[ 1 - \frac{\gamma}{2} \sigma_j (\sigma_{j-1} + \sigma_{j+1}) \right] , \quad (3.30)$$

con

$$\gamma(T) = \tanh \frac{2J}{k_B T} . \quad (3.31)$$

Las Ecuaciones (3.30) y (3.31) implican que las probabilidades de transición verifican la condición de balance detallado para  $\alpha$  arbitrario y, en consecuencia, la distribución de equilibrio canónica

$$p^{(0)}(\sigma) = \frac{e^{-\beta \mathcal{H}}}{\sum_{\sigma} e^{-\beta \mathcal{H}}} \quad (3.32)$$

es una solución estacionaria y estable de la ecuación maestra. Aunque en la bibliografía se han tomado elecciones concretas de  $\alpha$  [24], no es necesario hacerlo para el caso de la respuesta lineal a temperatura constante que vamos a considerar aquí. De hecho,  $\alpha$  sólo redefine la escala de tiempos del sistema, y puede eliminarse trabajando con una escala adimensional de tiempos  $\alpha t$ .

Nuestro propósito es calcular la respuesta lineal de la energía a una perturbación uniforme de la temperatura. La energía por partícula, en unidades adimensionales, es

$$e(t) = -\langle \sigma_j \sigma_{j+1} \rangle(t), \quad (3.33)$$

en la que los corchetes angulares indican el promedio con la función de distribución  $p(\sigma, t)$ , solución de la ecuación maestra (3.29). Introduzcamos el conjunto de funciones de correlación

$$C_n(t) = \langle \sigma_j \sigma_{j+n} \rangle(t). \quad (3.34)$$

Es claro que, en particular,

$$e(t) = -C_1(t), \quad (3.35)$$

y que  $C_0(t) = 1$  para todo tiempo. A partir de la ecuación maestra se deduce [53] que las funciones de correlación  $C_n$  verifican la jerarquía de ecuaciones

$$\frac{d}{dt} C_n = -2\alpha C_n + \alpha\gamma (C_{n-1} + C_{n+1}), \quad (3.36)$$

para  $n \neq 0$ , y  $C_0 = 1$ . Es bien conocido [53, 60] que todos los momentos  $C_n$  tienden en el límite de tiempos grandes a sus valores de equilibrio,

$$C_n^{(0)}(T) = \xi^n(T), \quad (3.37)$$

donde

$$\xi(T) = \tanh \frac{J}{k_B T}. \quad (3.38)$$

La Ecuación (3.37) se obtiene al promediar  $\sigma_i \sigma_{i+n}$  con la distribución canónica, Ecuación (3.32), o buscando la solución estacionaria de la jerarquía de ecuaciones (3.36). Es importante señalar que la Ecuación (3.37) es válida también para  $n = 0$ .

En esta parte de nuestro trabajo estamos interesados en la función respuesta de la energía  $\phi(t)$ , definida como sigue,

$$\phi(t) = \frac{e(t) - e(\infty)}{e(0) - e(\infty)} = \frac{C_1(t) - C_1^{(0)}}{C_1(0) - C_1^{(0)}}. \quad (3.39)$$

El sistema de espines se supone en equilibrio termodinámico a la temperatura  $T - \Delta T$  para  $t \leq 0$ . En el instante  $t = 0$ , la temperatura del baño térmico se cambia instantáneamente a  $T$ . Por tanto, las condiciones iniciales para la jerarquía de ecuaciones (3.36) son las de equilibrio a la temperatura  $T - \Delta T$ , o sea

$$C_n(0) = [\xi(T - \Delta T)]^n. \quad (3.40)$$

El conjunto de ecuaciones diferenciales en diferencias (3.36) puede resolverse mediante los métodos estándar para esta clase de ecuaciones [53, 60]. En el límite de respuesta lineal, lo que se denomina a veces en la bibliografía función respuesta de equilibrio [30], sólo tenemos que retener los términos de primer orden en  $\Delta T$ , y el resultado que se alcanza para  $\phi(t)$  es

$$\phi(t) = \frac{\eta(t)}{\eta(0)}, \quad (3.41)$$

en el cual

$$\eta(t) = \int_0^\pi dq \frac{\sin^2 q}{(1 - \gamma \cos q)^2} e^{-2\alpha(1 - \gamma \cos q)t}. \quad (3.42)$$

Un sencillo cambio de variables nos permite reescribir la Ecuación (3.41) en la forma

$$\phi(t) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} d\lambda \rho(\lambda) e^{-\lambda t}. \quad (3.43)$$

Si comparamos esta ecuación con la (3.12) vemos que son idénticas. El espectro de relajación de la energía es en este caso

$$\rho(\lambda) = \frac{(1 - \gamma^2)^{1/2}}{\pi [1 - (1 - \gamma^2)^{1/2}]} \frac{(\lambda - \lambda_1)^{1/2} (\lambda_2 - \lambda)^{1/2}}{\lambda^2}, \quad (3.44)$$

y las velocidades de relajación mínima y máxima son

$$\lambda_1 = 2\alpha(1 - \gamma) \quad (3.45)$$

y

$$\lambda_2 = 2\alpha(1 + \gamma), \quad (3.46)$$

respectivamente. En consecuencia, podemos aplicar a este modelo todo el esquema desarrollado en la Sección 3.4, y ver si es de esperar una región de relajación KWW. Merece la pena indicar que en este modelo los cortes  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  aparecen de un modo natural, como también sucede en otros modelos basados en el formalismo de ecuación maestra [2, 54, 55].

Todos los momentos de la distribución (3.44) son finitos y, por tanto, para tiempos cortos la relajación es exponencial y viene dada por la Ecuación (3.17),

$$\phi(t) \sim e^{-\lambda_M t}. \quad (3.47)$$

La frecuencia media  $\lambda_M$  puede obtenerse fácilmente:

$$\lambda_M = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} d\lambda \lambda \rho(\lambda) = 2\alpha(1 - \gamma^2)^{1/2} = (\lambda_1 \lambda_2)^{1/2}. \quad (3.48)$$

Para tiempos grandes, sin embargo, no puede aplicarse la Ecuación (3.18), ya que  $\rho(\lambda_1) = 0$ . Para derivar el comportamiento dominante en ese límite asintótico utilizamos el método de Laplace, y el resultado es

$$\phi(t) \sim \left[ \frac{\gamma(1 + \gamma)}{2\pi} \right]^{1/2} \frac{1}{1 - (1 - \gamma^2)^{1/2}} \frac{e^{-\lambda_1 t}}{(\lambda_1 t)^{3/2}}, \quad (3.49)$$

esto es, la función respuesta es básicamente exponencial, con un tiempo de relajación  $\lambda_1^{-1}$ , el mayor tiempo de relajación del sistema (véase la discusión a continuación de la Ecuación (3.18)).

A partir de aquí todo el esquema expuesto en la Sección 3.4 es aplicable, y es de esperar que exista una región de tiempos intermedios en los que  $\phi(t)$  pueda representarse por una función KWW. En qué límite será esto relevante es precisamente el hilo conductor de nuestro estudio a continuación.

### 3.5.3 El tiempo medio de relajación

Una magnitud esencial para caracterizar la relajación de  $\phi(t)$  es el tiempo medio de relajación (véase la Sección 2.2), definido como

$$\langle \tau \rangle = \int_0^{\infty} dt \phi(t). \quad (3.50)$$



Para una relajación exponencial,  $\phi(t) = \exp(-t/\tau)$ , se tiene que  $\langle \tau \rangle = \tau$ . En otro caso, y mientras  $\phi(t)$  sea monótona,  $\langle \tau \rangle$  proporciona una estimación del tiempo de decaimiento de la función respuesta. En el modelo que estamos considerando, el tiempo medio de relajación puede calcularse analíticamente a partir de la expresión exacta de  $\phi(t)$ , Ecuación (3.41), obteniéndose

$$\langle \tau \rangle = \frac{1}{4\alpha} \frac{\gamma^2}{(1 - \gamma^2) [1 - (1 - \gamma^2)^{1/2}]} . \quad (3.51)$$

A fin de saber cuando estará dominada la relajación de  $\phi(t)$  por la exponencial inicial, comparamos  $\langle \tau \rangle$  con  $\lambda_M^{-1}$ . Utilizando las Ecuaciones (3.48) y (3.51) se tiene que

$$\lambda_M \langle \tau \rangle = \frac{1}{2} \frac{\gamma^2}{(1 - \gamma^2)^{1/2} [1 - (1 - \gamma^2)^{1/2}]} . \quad (3.52)$$

En el límite de temperaturas altas ( $\gamma \rightarrow 0$ ), la Ecuación (3.52) se simplifica a

$$\lambda_M \langle \tau \rangle = 1 + \mathcal{O}(\gamma^2) , \quad (3.53)$$

esto es,  $\langle \tau \rangle \sim \lambda_M^{-1}$ , y podemos esperar que la relajación será exponencial en todo el rango de valores relevantes de la función respuesta. Por otro lado, en la región de bajas temperaturas ( $\gamma \rightarrow 1$ )

$$\lim_{\gamma \rightarrow 1} \lambda_M \langle \tau \rangle = \infty , \quad (3.54)$$

es decir,  $\tau \gg \lambda_M^{-1}$ . Esto puede interpretarse en el sentido de que la relajación ocurre sobre una escala de tiempos (del orden de  $\langle \tau \rangle$ ) que es mucho mayor que la definida por la exponencial inicial (del orden de  $\lambda_M^{-1}$ ), y la contribución de esa primera etapa al tiempo medio de relajación es despreciable.

Un razonamiento análogo puede llevarse a cabo en relación al comportamiento en el límite de tiempos grandes. En la zona de temperaturas altas  $\lambda_1 \langle \tau \rangle = 1 + \mathcal{O}(\gamma)$ , ya que para  $\gamma \rightarrow 0$  se tiene que  $\lambda_1 = \lambda_M + \mathcal{O}(\gamma)$ . Por otro lado, para temperaturas bajas

$$\lim_{\gamma \rightarrow 1} \lambda_1 \langle \tau \rangle = \frac{1}{4} , \quad (3.55)$$

lo que muestra la importancia de la escala de tiempos  $t^* = \lambda_1 t$  para la relajación del sistema a bajas temperaturas.

Resulta también interesante relacionar el comportamiento de la función de respuesta lineal con la forma del espectro de relajación. Una medida de la anchura de la distribución  $\rho(\lambda)$  es el cociente entre la dispersión  $\sigma$  y el valor medio  $\lambda_M$ . Un cálculo sencillo a partir de la Ecuación (3.44) da el resultado

$$\frac{\sigma}{\lambda_M} = \left[ \frac{1 - (1 - \gamma^2)^{1/2}}{2(1 - \gamma^2)^{1/2}} \right]^{1/2} \quad (3.56)$$

En el límite de altas temperaturas ( $\gamma \rightarrow 0$ ), resulta

$$\lim_{\gamma \rightarrow 0} \frac{\sigma}{\lambda_M} = 0, \quad (3.57)$$

y la distribución es muy estrecha alrededor del valor medio  $\lambda_M$ , que, en consecuencia, gobierna la relajación del sistema, como se discutió en la Sección 3.4. Para bajas temperaturas

$$\lim_{\gamma \rightarrow 1} \frac{\sigma}{\lambda_M} = \infty, \quad (3.58)$$

y la relajación no exponencial será dominante.

A temperaturas bajas es válido el desarrollo

$$2\alpha\langle\tau\rangle = \frac{1}{4\varepsilon} + \frac{2^{1/2}}{4\varepsilon^{1/2}} + \frac{1}{8} + \mathcal{O}(\varepsilon^{1/2}), \quad (3.59)$$

en la que hemos introducido

$$\varepsilon = 1 - \gamma, \quad (3.60)$$

que tiende a cero en ese límite. En el orden más bajo, las Ecuaciones (3.59) y (3.55) son equivalentes. El desarrollo anterior de potencias de  $\varepsilon^{1/2}$  puede relacionarse de un modo sencillo con la forma del espectro de relajación. Si tomamos el límite de bajas temperaturas en la Ecuación (3.56) se obtiene ( $\varepsilon \ll 1$ )

$$\left( \frac{\sigma}{\lambda_M} \right)^2 \sim \frac{1}{2^{3/2}\varepsilon^{1/2}}, \quad (3.61)$$

lo que demuestra que el desarrollo anterior en potencias de  $\varepsilon^{1/2}$  es equivalente a desarrollar en el inverso de la anchura de la distribución, medida por  $(\sigma/\lambda_M)^2$ .

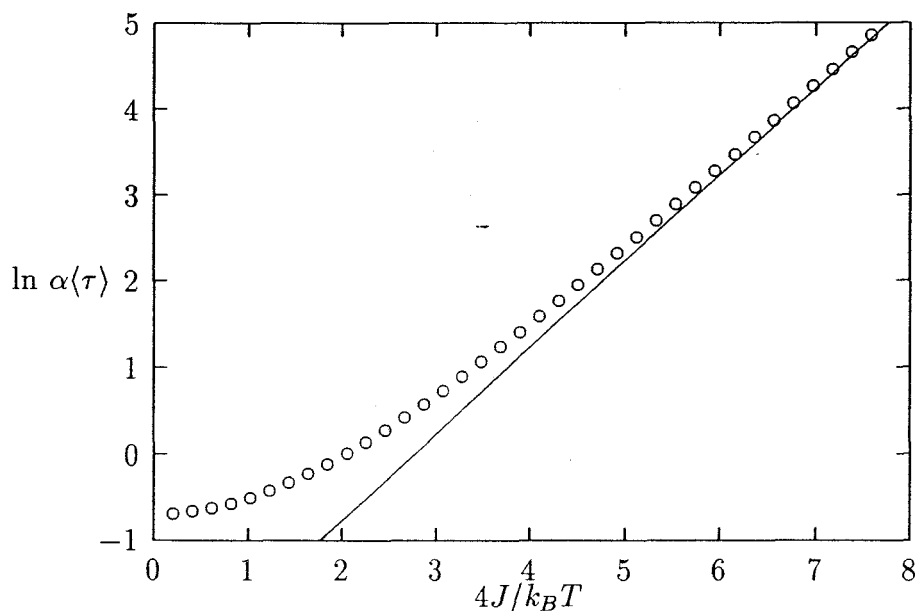


Figura 3.2: Tiempo medio de relajación de la energía media en el modelo de Ising, como función de la temperatura. La línea recta corresponde a la ley Arrhenius de la Ecuación (3.62).

En la Figura 3.2 se representa el logaritmo del tiempo medio de relajación del modelo de Ising, como función del inverso de la temperatura. Para temperaturas bajas la gráfica es con muy buena aproximación una línea recta, lo que corresponde a una ley Arrhenius, Ecuación (2.3). De hecho, en ese límite el término dominante de la Ecuación (3.59) es equivalente a

$$\alpha \langle \tau \rangle \sim \frac{1}{16} \exp \left( \frac{4J}{k_B T} \right), \quad (3.62)$$

que es precisamente una ecuación de tipo Arrhenius para el tiempo de relajación, con una energía de activación igual a  $4J$ . Para temperaturas más altas la Ecuación (3.62) ya no es válida, y esto se traduce en la curvatura que se aprecia en la figura. Sin embargo, ni la ecuación VTF (2.9) ni la ecuación de Adam y Gibbs (2.12) parecen adecuadas para describir la depen-

dencia del tiempo medio de relajación del modelo de Ising en todo el rango de temperaturas.

### 3.5.4 Región de altas temperaturas

Para realizar el análisis de la función de relajación, es conveniente reescribir la Ecuación (3.41) de un modo ligeramente distinto,

$$\phi(t) = e^{-2\alpha t} \frac{\int_0^\pi dq \frac{\sin^2 q}{(1-\gamma \cos q)^2} e^{2\alpha\gamma t \cos q}}{\int_0^\pi dq \frac{\sin^2 q}{(1-\gamma \cos q)^2}}. \quad (3.63)$$

En el límite de altas temperaturas  $\gamma \ll 1$  y podemos despreciar el término  $\gamma \cos q$  en el denominador de los integrandos de la ecuación anterior. Sin embargo, tenemos que retener la exponencial, ya que el tiempo  $t$  puede ser arbitrariamente grande, y  $2\alpha\gamma t$  del orden de la unidad. Con esto se obtiene

$$\phi(t) \sim e^{-2\alpha t} \frac{I_1(2\alpha\gamma t)}{\alpha\gamma t}, \quad (3.64)$$

en la que  $I_1$  es la función de Bessel modificada. La Ecuación (3.64) es válida para todo tiempo, y para  $\gamma = 0$  se simplifica a  $\phi(t) \sim \exp(-2\alpha t)$ . Este resultado está de acuerdo con el comportamiento derivado en la Sección 3.5.2 para la zona de tiempos cortos, que en este caso se extiende a todo el rango de valores de la función de relajación.

En el límite de tiempos largos,  $\alpha\gamma t \gg 1$ , la Ecuación (3.64) puede evaluarse con ayuda de las expresiones asintóticas de las funciones de Bessel para argumentos grandes, esto es [11]

$$I_1(z) \sim \frac{e^z}{\sqrt{2\pi z}}, \quad z \rightarrow \infty. \quad (3.65)$$

Por consiguiente,

$$\phi(t) \sim \frac{e^{-2\alpha(1-\gamma)t}}{2\pi^{1/2}(\alpha\gamma t)^{3/2}}, \quad (3.66)$$

que es la particularización del resultado general, Ecuación (3.49), en este límite.

El comportamiento dado por la Ecuación (3.66) no es, sin embargo, significativo para lo que realmente se observa en la relajación de  $\phi(t)$ , ya que la



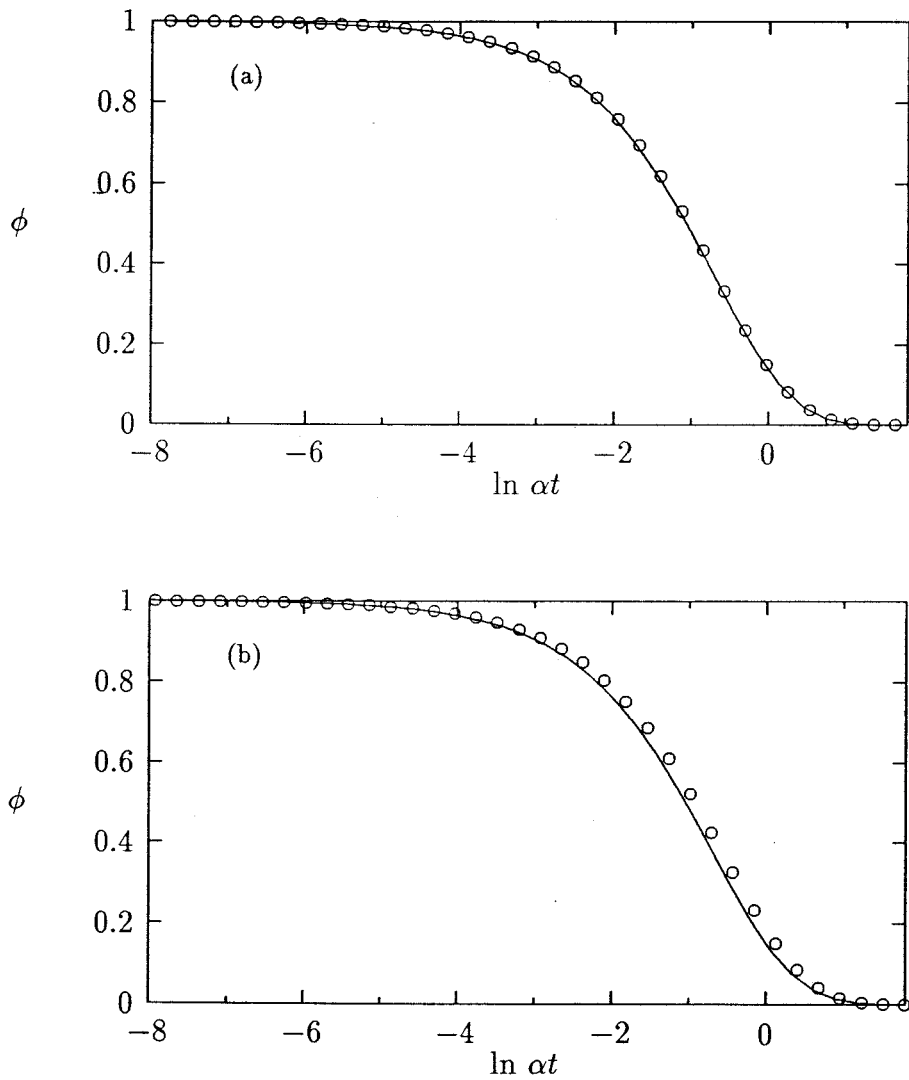


Figura 3.3: Función de relajación de la energía en la región de temperaturas altas, para  $\gamma = 0.1974$  (a) y  $\gamma = 0.4621$  (b). Los círculos corresponden a la integración numérica de la Ecuación (3.41), y la línea continua a la aproximación de altas temperaturas, Ecuación (3.64).

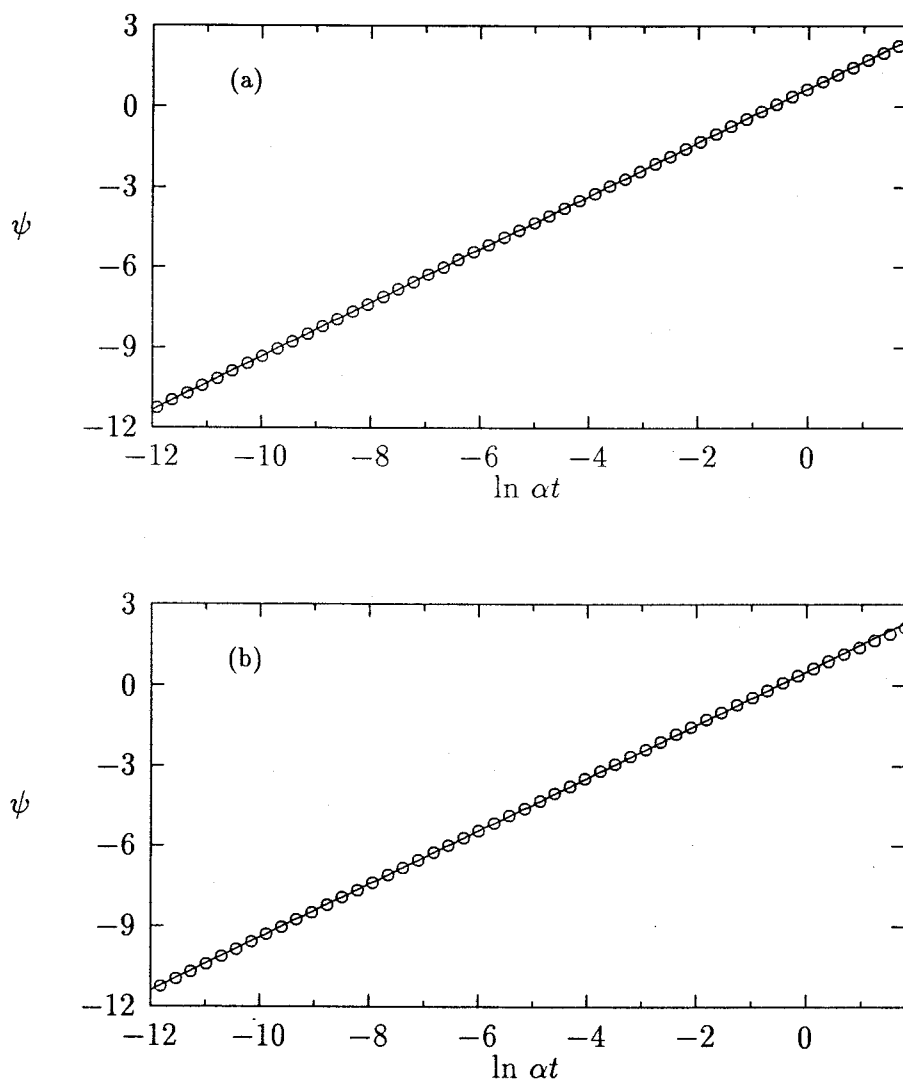


Figura 3.4: Ajuste a una función KWW (línea continua) de la función de relajación del modelo de Ising en la zona de altas temperaturas (círculos). Para  $\gamma = 0.1974$  (a) los parámetros de la KWW son  $\beta = 0.9986$  y  $\alpha\tau = 0.515$ , mientras que para  $\gamma = 0.4621$  (b) se tiene que  $\beta = 0.9926$  y  $\alpha\tau = 0.595$ .

parte relevante de la relajación está descrita por la exponencial de tiempos cortos. Podemos estimar que  $\phi(t)$  ha decaído cuando  $\lambda_M t = 4$  (el valor exacto no es importante, usamos 4 por dar un valor concreto). Para tiempos de este orden tenemos que

$$\phi(t) = e^{-\lambda_M t} [1 + \mathcal{O}(\gamma^2)] , \quad (3.67)$$

ya que  $\sigma/\lambda_M = \mathcal{O}(\gamma)$ . La corrección a la exponencial es todavía despreciable, si  $\gamma$  es suficientemente pequeño. De hecho, la región de altas temperaturas, definida como aquella en la que la Ecuación (3.64) es una buena aproximación para la función respuesta, se extiende hasta valores bastante grandes de  $\gamma$ . Como ejemplo, en la Figura 3.3 comparamos las Ecuaciones (3.41), integrada numéricamente, y (3.64) para  $\gamma = 0.1974$  y  $\gamma = 0.4621$ . El acuerdo es sorprendente, si tenemos en cuenta que los valores de  $\gamma$  no son muy pequeños.

La Figura 3.4 muestra el mejor ajuste KWW numérico para los mismos valores de  $\gamma$  considerados en la Figura 3.3. La función  $\psi$  está definida por la Ecuación (3.20). Lógicamente, los valores de  $\beta$  encontrados son muy próximos a la unidad, ya que hemos visto antes que el comportamiento es básicamente exponencial. Las estimaciones del tiempo de relajación  $\tau$  de la función KWW son iguales a  $\lambda_M^{-1}$ , con errores menores que el 5%, incluso para  $\gamma = 0.4621$ . Estos resultados confirman la validez de los argumentos anteriormente expuestos sobre la dominancia de la exponencial inicial en este límite.

### 3.5.5 Región de bajas temperaturas

En el límite de bajas temperaturas  $\gamma \rightarrow 1$  y es conveniente utilizar el parámetro pequeño  $\varepsilon \ll 1$ , definido en la Ecuación (3.60). Si introducimos este parámetro en la expresión para la función de relajación  $\phi(t)$ , Ecuación (3.63), obtenemos

$$\phi(t) = \frac{\int_0^\pi dq \frac{\text{sen}^2 q}{(1 - \cos q + \varepsilon \cos q)^2} e^{-2\alpha t(1 - \cos q)} e^{-2\alpha \varepsilon t \cos q}}{\int_0^\pi dq \frac{\text{sen}^2 q}{(1 - \cos q + \varepsilon \cos q)^2}} . \quad (3.68)$$

La Ecuación (3.68) apunta la existencia de dos escalas de tiempo naturales, definidas mediante los límites  $2\alpha \varepsilon t \ll 1$ , por una parte, y  $2\alpha \varepsilon t = \mathcal{O}(1)$ , por otra. El análisis asintótico riguroso de la Ecuación (3.68) es por tanto complejo, y se detalla en el Apéndice D, de modo que en lo que sigue escribiremos

los resultados directamente. En la región en que  $\varepsilon \ll 1$ ,  $2\alpha\varepsilon t \ll 1$ , el análisis de la Ecuación (3.68) proporciona, hasta segundo orden,

$$\phi(t) \sim 1 - (2\varepsilon)^{1/2} \{4\alpha t e^{-2\alpha t} [I_0(2\alpha t) - I_1(2\alpha t)] + e^{-2\alpha t} I_0(2\alpha t) - 1\} . \quad (3.69)$$

En el otro límite de interés,  $\varepsilon \ll 1$ ,  $2\alpha\varepsilon t = \mathcal{O}(1)$ , se tiene que

$$\phi(t) \sim \pi^{-1/2} \left[ (1 + 4\alpha\varepsilon t) \Gamma\left(\frac{1}{2}, 2\alpha\varepsilon t\right) - 2(2\alpha\varepsilon t)^{1/2} e^{-2\alpha\varepsilon t} \right] , \quad (3.70)$$

siendo  $\Gamma$  la función gamma incompleta [11]. La Ecuación (3.70) representa el orden más bajo en  $\varepsilon = 1 - \gamma$ .

Para construir una solución válida para todo tiempo podemos intentar empalmar las dos expresiones, Ecuaciones (3.69) y (3.70), en una escala de tiempos intermedia, como es habitual [64]. La Ecuación (3.70) reproduce el valor de  $\phi$  para  $t = 0$  ( $\phi(0) = 1$ ) y, en consecuencia, ambas expresiones empalman al orden más bajo. No obstante, si se tiene en cuenta la corrección de orden  $\varepsilon^{1/2}$  de la Ecuación (3.69), el empalme obtenido no es correcto, y la solución "uniforme" para todo tiempo no verifica la condición de contorno  $\phi(\infty) = 0$ . Esta condición la cumple la expresión exacta, Ecuación (3.68), de modo que esto es una consecuencia de que estamos quedándonos con órdenes diferentes en las Ecuaciones (3.69) y (3.70). Mientras que la última sólo retiene el orden más bajo de aproximación, en la primera hemos guardado la primera corrección. Un modo correcto de proceder consiste en explotar el hecho de que  $\phi(t)$  es una constante en el orden más bajo (a temperatura  $T = 0\text{K}$ , el sistema no relaja y, por tanto, si  $\varepsilon = 0$  tendremos  $\phi(t) = 1$ ). Definimos la función

$$\chi = \ln \phi , \quad (3.71)$$

que verifica

$$\chi(t) \sim -(2\varepsilon)^{1/2} \{4\alpha t e^{-2\alpha t} [I_0(2\alpha t) - I_1(2\alpha t)] + e^{-2\alpha t} I_0(2\alpha t) - 1\} \quad (3.72)$$

para  $\varepsilon \ll 1$ ,  $2\alpha\varepsilon t \ll 1$ , y

$$\chi(t) \sim \ln \left\{ \pi^{-1/2} \left[ (1 + 4\alpha\varepsilon t) \Gamma\left(\frac{1}{2}, 2\alpha\varepsilon t\right) - 2(2\alpha\varepsilon t)^{1/2} e^{-2\alpha\varepsilon t} \right] \right\} \quad (3.73)$$

para  $\varepsilon \ll 1$ ,  $2\alpha\varepsilon t = \mathcal{O}(1)$ . Las Ecuaciones (3.72) y (3.73) son válidas al orden más bajo en  $\varepsilon$ , y por tanto deben empalmar correctamente. En particular,



han de llevar a las condiciones de contorno correctas,

$$\chi(t=0) = 0 \quad (3.74)$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \chi(t) = -\infty. \quad (3.75)$$

Otra ventaja de trabajar con la función  $\chi$  es que errores absolutos en ella corresponden a errores relativos en la función de relajación  $\phi$ .

La zona de empalme está definida por las condiciones  $2\alpha t \gg 1$ ,  $2\alpha\epsilon t \ll 1$ . En esa región, ambas ecuaciones (3.72) y (3.73) se comportan de acuerdo con el límite común

$$\chi(t) \sim -\frac{4}{\pi^{1/2}}(2\alpha\epsilon t)^{1/2}. \quad (3.76)$$

Si tenemos en cuenta la definición de  $\chi(t)$ , Ecuación (3.71), se sigue que la función respuesta en esta ventana de tiempos intermedios está descrita de modo aproximado por una función KWW, Ecuación (3.1), con

$$\beta = \frac{1}{2} \quad (3.77)$$

y

$$\tau = \frac{\pi}{32\alpha\epsilon}. \quad (3.78)$$

A partir de las Ecuaciones (3.72), (3.73) y (3.76) puede deducirse una expresión uniformemente válida en  $t$ , y que verifica por tanto las condiciones de contorno, Ecuaciones (3.74) y (3.75),

$$\begin{aligned} \chi(t) \sim & \ln \left\{ \pi^{-1/2} \left[ (1 + 4\alpha\epsilon t) \Gamma\left(\frac{1}{2}, 2\alpha\epsilon t\right) - 2(2\alpha\epsilon t)^{1/2} e^{-2\alpha\epsilon t} \right] \right\} \\ & - (2\epsilon)^{1/2} \{ 4\alpha t e^{-2\alpha t} [I_0(2\alpha t) - I_1(2\alpha t)] + e^{-2\alpha t} I_0(2\alpha t) - 1 \} \\ & + \frac{4}{\pi^{1/2}} (2\alpha\epsilon t)^{1/2}. \end{aligned} \quad (3.79)$$

Esta expresión es muy complicada, pero se puede dar una descripción simplificada de la relajación de la energía en cada uno de los tres regímenes relevantes de tiempo que han surgido en nuestro análisis, concretamente

$$\phi(t) = \begin{cases} \exp[-2\alpha(2\epsilon)^{1/2}t] & \text{para } 2\alpha t \ll 1 \\ \exp[-(32\alpha\epsilon t/\pi)^{1/2}] & \text{para } 1 \ll 2\alpha t \ll \epsilon^{-1} \\ \pi^{-1/2}(2\alpha\epsilon t)^{-3/2} \exp(-2\alpha\epsilon t) & \text{para } 2\alpha t \gg \epsilon^{-1}. \end{cases} \quad (3.80)$$

Un comportamiento similar fue obtenido por Shore y Zwanzig en la referencia [40] para un modelo reticular monodimensional. La imagen cualitativa de la relajación que emana de la Ecuación (3.80) coincide con la derivada en los modelos de acoplo [35] para la relajación en sistemas complejos (veáse la Ecuación (3.3)). En este contexto, los modelos de acoplo pueden entenderse como una aproximación para la Ecuación (3.80), que consiste en empalmar directamente la exponencial inicial y la función KWW que aparece a tiempos intermedios.

A continuación presentamos un razonamiento sencillo para estimar el rango de validez de la función KWW, esto es, el rango de valores de  $\phi(t)$  que pueden aproximarse por ella. Estimamos que la KWW es una buena descripción de la función de relajación para tiempos  $t$  tales que  $t_i \leq t \leq t_f$ , donde  $t_i$  y  $t_f$  son los tiempos para los que la función KWW corta a las exponenciales inicial y final de la Ecuación (3.80), respectivamente. Con estas definiciones se encuentra que  $\alpha t_i \simeq 1.27$  y  $2\alpha\epsilon t_f \simeq 1.57$ . A este intervalo de tiempos le corresponde un rango de valores de la función respuesta  $\phi_i \geq \phi \geq \phi_f$ , en donde  $\phi_f \simeq 0.06$ , mientras que  $\phi_i$  depende del valor del parámetro  $\epsilon$ . Para  $\epsilon = 10^{-4}$  tenemos que  $\phi_i \simeq 0.96$ , y si disminuimos  $\epsilon$ ,  $\phi_i$  es cada vez más próximo a la unidad. Esto demuestra lo que ya discutimos cualitativamente en la Sección 3.5.3, que la región exponencial inicial se vuelve despreciable en el límite de temperaturas bajas,  $\epsilon \rightarrow 0$ . La conclusión fundamental de este argumento es que la parte relevante de la relajación de  $\phi(t)$  a bajas temperaturas puede ajustarse con mucha precisión a una función KWW, con los parámetros  $\beta$  y  $\tau$  dados por las Ecuaciones (3.77) y (3.78), respectivamente.

En consecuencia, aunque la función respuesta no es una KWW para todo tiempo y, en particular, es exponencial tanto en el límite de tiempos cortos como en el límite de tiempos grandes, puede aproximarse muy bien por una función KWW en una ventana bien definida de tiempos intermedios. Además el rango de valores de  $\phi(t)$  que se ajusta aumenta cuando disminuimos la temperatura. Con el fin de ilustrar este punto hemos representado la función respuesta  $\phi(t)$  para cuatro valores distintos de  $\epsilon$  en la Figura 3.5. También se muestra el comportamiento asintótico uniforme en el tiempo, Ecuación (3.79), y la función KWW de la Ecuación (3.80). En todos los casos se observa un acuerdo excelente entre los resultados numéricos y la expresión asintótica. Asimismo las curvas indican la tendencia de  $\phi(t)$  a adoptar la forma KWW cuando  $\epsilon$  decrece.

En conclusión, a lo largo de esta sección se ha demostrado la relevancia

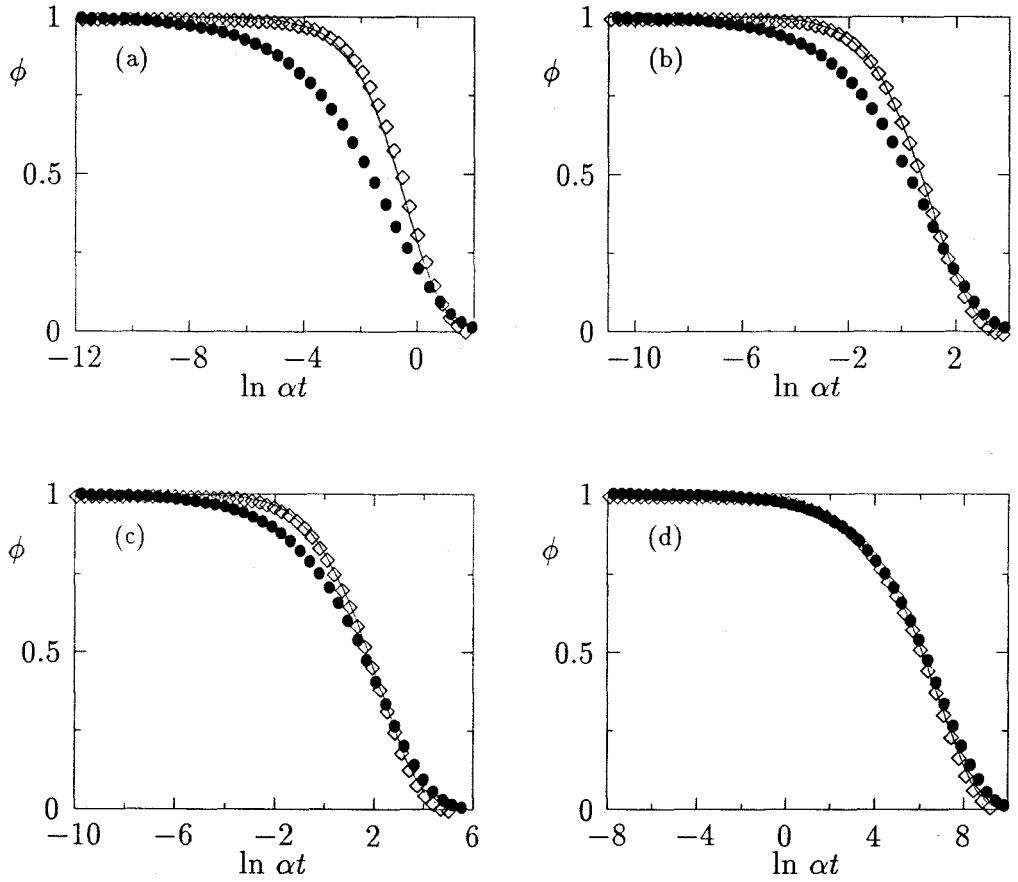


Figura 3.5: Función de relajación de la energía en la región de bajas temperaturas, para  $\epsilon = 0.2384$  (a),  $\epsilon = 0.0360$  (b),  $\epsilon = 0.0096$  (c) y  $\epsilon = 0.0001$  (d). Los rombos corresponden a la integración numérica de la Ecuación (3.41), la línea continua a la aproximación de temperaturas bajas, Ecuación (3.79), y los círculos en negro a la función KWW de la Ecuación (3.80).

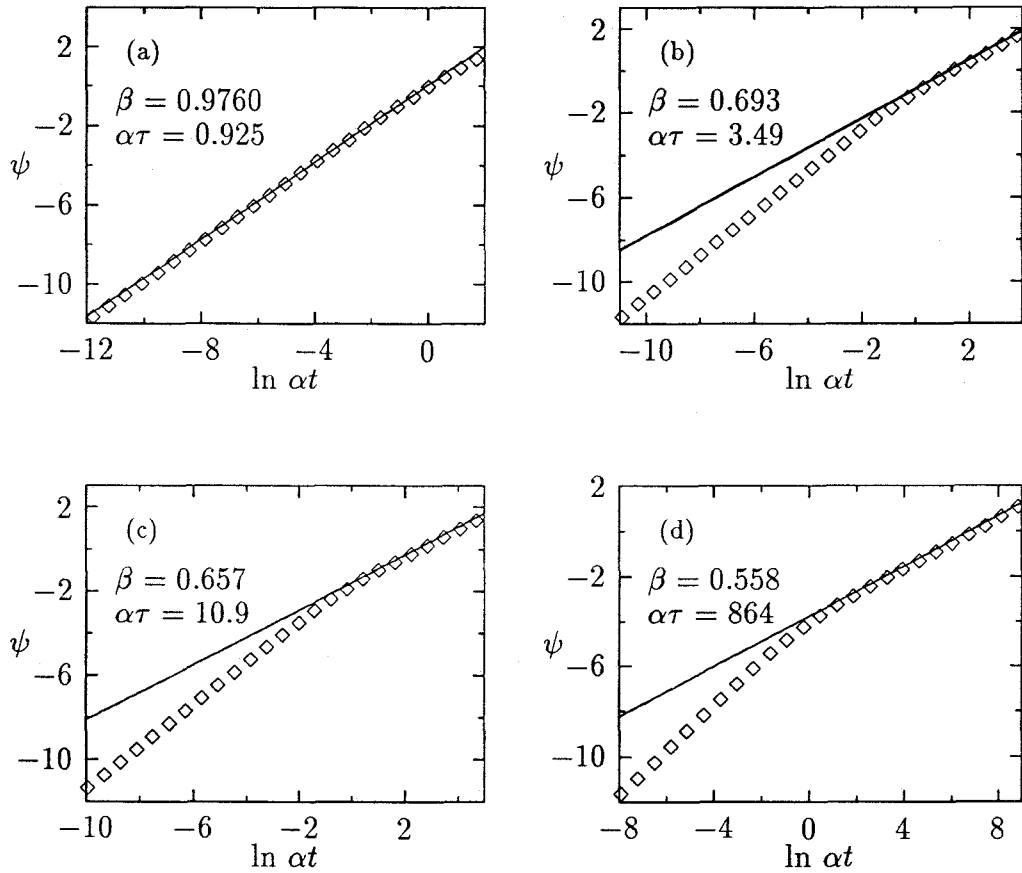


Figura 3.6: Ajuste a una función KWW (línea continua) de la función de la relajación del modelo de Ising en la zona de temperaturas bajas (rombos). Nótese que para tiempos cortos la relajación es exponencial, y por tanto la KWW de tiempos intermedios no describe bien esa región. Los valores de  $\epsilon$  considerados son los mismos de la Figura 3.5.

de la función KWW para describir la relajación lineal de la energía en el modelo de Ising monodimensional, especialmente a bajas temperaturas. Aparece como una expresión asintótica válida en un rango bien determinado de tiempos intermedios, y como un función de ajuste adecuada para todo tiempo. En este sentido creemos que no se puede derivar nada más profundo, desde un punto de vista físico, del hecho de que la relajación en muchos modelos muestre un decaimiento KWW. Al mismo tiempo, pensamos que el cálculo realizado aquí puede servir para mostrar cómo deducir en modelos más complejos la función KWW para tiempos intermedios, y no sólo en el límite de tiempos grandes, como se hace habitualmente.

Es interesante comparar nuestro trabajo con otros resultados teóricos previos para el modelo de Ising monodimensional con dinámica de Glauber. Anderson [54] y Bozdemir [55] estudiaron la función de autocorrelación temporal de un espín. En el límite de temperaturas bajas, encontraron que la relajación es aproximadamente de la forma KWW con  $\beta = 0.63$ . Al aumentar la temperatura, la función de relajación tiende a ser exponencial y, por tanto, el valor  $\beta = 0.63$  puede entenderse como una cota inferior para  $\beta$ , al ajustar la relajación a una función KWW. Entonces, aunque la dependencia cualitativa respecto de la temperatura es similar para la función de autocorrelación temporal de un espín y la función de relajación de la energía, el valor límite de  $\beta$  es diferente, ya que hemos encontrado que es  $1/2$  para esta última.

En la Figura 3.6 se presentan los mejores ajustes KWW para los cuatro valores de  $\varepsilon$  considerados en la Figura 3.5. De nuevo, la función  $\psi$  es la definida en la Ecuación (3.20). Se observa que, aunque el ajuste de la expresión asintótica uniforme es excelente en los cuatro casos (ver Figura 3.5), el valor de  $\beta$  que proporciona el mejor ajuste decrece desde  $\beta = 0.9760$  para  $\varepsilon = 0.2384$  hasta  $\beta = 0.558$  para  $\varepsilon = 10^{-4}$  (en este caso  $0.96 \geq \phi(t) \geq 0.01$ ). En consecuencia parece lícito considerar el valor  $\beta = 1/2$  como un límite para  $\varepsilon \rightarrow 0$ , como se discutió en el párrafo anterior.

# Capítulo 4

## Ecuaciones maestras con probabilidades de transición dependientes del tiempo

### 4.1 Introducción

El interés del estudio de procesos en que la temperatura depende del tiempo es evidente en el contexto de los líquidos sobreenfriados y vidrios. En el Capítulo 2 de esta Memoria discutimos la fenomenología de estos sistemas en este tipo de procesos. En particular, la denominada transición vítrea de laboratorio aparece como consecuencia de enfriar un líquido sobreenfriado en equilibrio con una velocidad finita, de modo que a temperaturas suficientemente bajas éste se separa de la curva de equilibrio y queda “congelado” en un estado de no equilibrio. Para un estudio más detallado de la fenomenología de estos sistemas pueden consultarse las Referencias [26] y [27].

El presente capítulo consta de dos grandes apartados; en el primero, Sección 4.2, se analizan [65] una serie de resultados generales para ecuaciones maestras con probabilidades de transición dependientes del tiempo, un formalismo que es utilizado con frecuencia para modelar este tipo de procesos [1], [21]-[25], [66]. Las probabilidades de transición dependen del tiempo ya que son funciones de la temperatura, y ésta depende del tiempo. Analizaremos el límite de tiempos grandes, así como la vuelta al equilibrio a altas temperaturas en procesos de calentamiento. También estudiaremos [67] las

entropías estadística y calorimétrica [68, 69] para esta clase de sistemas. En el segundo apartado, Sección 4.3, se considerará un modelo sencillo, el sistema de dos niveles, que ha sido utilizado frecuentemente en la bibliografía para estudiar las propiedades estáticas [70, 71] y dinámicas [22, 29, 68, 69, 72, 73] de los vidrios. En este modelo se concretarán todos los resultados obtenidos en general en la Sección 4.2, ya que su ecuación maestra es particularmente sencilla [65, 67]. Asimismo se discutirán las particularidades de este modelo, a fin de extraer los comportamientos que, previsiblemente, también se observarán en sistemas más complejos, tal como el que se investigará en el Capítulo 5.

## 4.2 Algunos resultados generales

### 4.2.1 Introducción

Para modelar muchos procesos físicos mediante el formalismo de ecuación maestra es necesario considerar probabilidades de transición dependientes del tiempo. Este es el caso cuando, por ejemplo, se supone que la variación de algún parámetro intensivo del sistema (como la temperatura o la presión) se controla externamente. Como hemos dicho antes, un buen número de los modelos propuestos para explicar el comportamiento peculiar de los líquidos sobreenfriados y vidrios en procesos de enfriamiento y calentamiento se han formulado de este modo.

Mientras que para el caso de probabilidades de transición independientes del tiempo existe una teoría bien estructurada [58], son escasos los resultados para la situación más general en que éstas dependen del tiempo. Sin embargo, una revisión de la bibliografía muestra que modelos aparentemente muy distintos conducen a resultados análogos, y no puede evitarse la sensación de que la misma propiedad general está siendo derivada muchas veces. Esta situación es desagradable desde un punto de vista formal, pero además dificulta el progreso hacia la comprensión de los fenómenos físicos que intentamos describir. Debemos de ser capaces de separar los comportamientos generales de aquellos otros que son específicos del modelo concreto con que trabajemos.

Una de las propiedades más importantes de la ecuación maestra con probabilidades de transición constantes es que todas las soluciones de dicha ecuación tienden, en el límite de tiempos grandes, a la solución de equilibrio.

Este teorema se verifica cuando el proceso de Markov definido por la ecuación maestra es irreducible, es decir, todas las configuraciones del sistema pueden alcanzarse desde una dada mediante una cadena de transiciones con probabilidad no nula.

El primer punto que estudiaremos es si existe una generalización de la propiedad anterior cuando las probabilidades de transición dependen del tiempo. Se demostrará que, bajo condiciones similares a las necesarias cuando son constantes, todas las soluciones de la ecuación maestra convergen. Para procesos de enfriamiento este resultado está limitado por el (posible) congelamiento del sistema y la pérdida de la irreducibilidad. En los demás casos, habrá una solución especial de la ecuación maestra a la que tienden a aproximarse todas las demás soluciones. A esta solución especial la denominaremos solución "normal" para el proceso considerado, esto es, para las probabilidades de transición correspondientes.

Es importante hacer énfasis en el carácter general del resultado anterior, que no se restringe a situaciones cercanas al equilibrio o a procesos en que únicamente varíe la temperatura. Además, dada la arbitrariedad de los procesos para los que es aplicable, el límite de tiempos grandes no conlleva necesariamente que alguno de los parámetros físicos que aparecen en las probabilidades de transición tienda a infinito. La evolución del sistema puede ser tal que estos parámetros estén acotados en todo tiempo, como sucede si se consideran ciclos de algún tipo, en los que las probabilidades de transición sean periódicas. En consecuencia, la solución normal para un sistema dado no representa sólo un comportamiento asintótico para cierto valor límite de algún parámetro, sino que estará definida para todo el intervalo de variación de los mismos. La situación es similar a la que se encuentra en Teoría Cinética, de la cual se ha tomado el nombre de solución normal. La existencia de la solución normal es el resultado más importante de esta sección.

La existencia de la solución normal tiene consecuencias importantes para los sistemas sometidos a procesos de calentamiento. Asimismo, explica los fenómenos de histéresis que se observan cuando un sistema es enfriado hasta temperaturas bajas, para después ser calentado de nuevo, como se discutió en la Sección 2.4. Por lo tanto, la construcción de la solución normal es un paso fundamental para entender el comportamiento de los sistemas cuya dinámica se describe mediante una ecuación maestra con probabilidades de transición dependientes del tiempo. Esto puede ser una tarea difícil en modelos complejos, requiriendo el uso de técnicas aproximadas o perturbativas. No obstante,



para modelos sencillos (pero relevantes) la solución normal puede calcularse exactamente, como veremos en la Sección 4.3.

Conectado con los resultados anteriores aparece el concepto de entropía para esta clase de sistemas. Recientemente, Langer y Sethna [68] han indicado que las entropías estadística y calorimétrica de los vidrios no son equivalentes, ya que éstos no están en equilibrio termodinámico. La entropía estadística se define como un funcional de la distribución de probabilidades del sistema, mientras que la entropía calorimétrica está relacionada con el intercambio de calor del mismo. En la Referencia [68] se razonó, mediante la extensión de argumentos de equilibrio, que las entropías calorimétricas medidas en procesos de enfriamiento y calentamiento proporcionan una cota inferior y superior, respectivamente, a la entropía estadística. Aquí veremos que este resultado se deduce directamente a partir de la ecuación maestra.

Es necesario puntualizar la clase de procesos que vamos a considerar. Se supondrá que las probabilidades de transición son controladas externamente, y que su evolución temporal es independiente por tanto del estado del sistema. En ese sentido, aquellos modelos para los que las probabilidades de transición dependen del tiempo a través de algún funcional de la función de distribución se excluyen de nuestra discusión. En consecuencia, las deducciones que se presentan aquí no son aplicables a las teorías de campo medio habituales ni al caso en que existan fuerzas que controlen el estado del sistema (por ejemplo, fuerzas termostáticas).

Esta sección se ajustará al siguiente esquema: en el próximo apartado analizaremos el límite de tiempos grandes de las soluciones de la ecuación maestra con probabilidades de transición dependientes del tiempo. El caso particular de procesos de calentamiento se estudiará en la Sección 4.2.3. Finalmente, las entropías estadística y calorimétrica serán el objeto de estudio del último apartado, Sección 4.2.4.

## 4.2.2 Límite de tiempos grandes

Nuestro punto de partida será la ecuación maestra que describe la dinámica del sistema,

$$\frac{dp_i(t)}{dt} = \sum_j [W_{ij}(t)p_j(t) - W_{ji}(t)p_i(t)] . \quad (4.1)$$

Aquí  $p_i(t)$  es la probabilidad de encontrar el sistema en el estado  $i$  en el instante  $t$ , y las probabilidades de transición  $W_{ij}$  para cambios desde el estado  $j$  al estado  $i$  dependen del tiempo, según una ley dada. Definamos una cantidad  $H(t)$  mediante la expresión

$$H(t) = \sum_i p_i(t) \ln \frac{p_i(t)}{p'_i(t)}, \quad (4.2)$$

en la que  $p_i(t)$  y  $p'_i(t)$  son dos soluciones de la Ecuación (4.1), que corresponden a condiciones iniciales diferentes. La definición anterior requiere que  $p'_i(t)$  sea positiva para todo  $i$ . Si el proceso de Markov definido por la Ecuación (4.1) es irreducible, esta condición se verificará tras un período transitorio inicial, aun cuando en el instante  $t = 0$  algunas de las probabilidades  $p'_i$  fueran cero. La evolución temporal de  $H(t)$  está dada por

$$\frac{dH(t)}{dt} = \sum_i \frac{dp_i}{dt} \ln \frac{p_i(t)}{p'_i(t)} - \sum_i \frac{p_i(t)}{p'_i(t)} \frac{dp'_i(t)}{dt}. \quad (4.3)$$

Si utilizamos la Ecuación (4.1) para  $p_i(t)$ , esta expresión puede transformarse mediante un cálculo sencillo hasta obtener

$$\frac{dH(t)}{dt} = A(t) - \sum_i \frac{p_i}{p'_i} \left[ \frac{dp'_i}{dt} - \sum_j (W_{ij} p'_j - W_{ji} p'_i) \right], \quad (4.4)$$

donde

$$A(t) = \sum_{i,j} W_{ij} p'_j \left[ \left( \frac{p_j}{p'_j} - \frac{p_i}{p'_i} \right) \left( \ln \frac{p_i}{p'_i} + 1 \right) + \frac{p_i}{p'_i} \ln \frac{p_i}{p'_i} - \frac{p_j}{p'_j} \ln \frac{p_j}{p'_j} \right]. \quad (4.5)$$

Hasta este momento no hemos tenido en cuenta que  $p'_i(t)$  es una solución de la ecuación maestra, y que por tanto verifica la Ecuación (4.1). Hemos escrito la Ecuación (4.4) porque nos será de utilidad más adelante, pero en el caso que estamos estudiando ahora es claro que el segundo término de  $\dot{H}(t)$  en la Ecuación (4.4) se anula idénticamente. Por tanto, queda

$$\frac{dH(t)}{dt} = A(t). \quad (4.6)$$

Se puede comprobar fácilmente [58] que  $A(t) \leq 0$ , con el signo de igualdad válido solamente si

$$\frac{p_j(t)}{p'_j(t)} = \frac{p_i(t)}{p'_i(t)}, \quad (4.7)$$

para todas las parejas de estados  $i, j$  tales que  $W_{ij}(t) \neq 0$ .

Además,  $H(t)$  está acotado inferiormente, lo que, junto con la Ecuación (4.6), implica que tiene un límite. En consecuencia

$$\frac{p_j(\infty)}{p'_j(\infty)} = \frac{p_i(\infty)}{p'_i(\infty)}, \quad (4.8)$$

si  $W_{ij}(\infty) \neq 0$ . Cuando el comportamiento para tiempos grandes de las probabilidades de transición define un proceso de Markov irreducible la ecuación anterior implica

$$p_i(\infty) = p'_i(\infty) \quad (4.9)$$

para todo  $i$ , esto es, todas las soluciones de la ecuación maestra convergen hacia un mismo límite.

El resultado antes demostrado no puede aplicarse cuando, para  $t \rightarrow \infty$ , el sistema pierde la ergodicidad. Esto excluye, en particular, el enfriamiento continuo de un sistema físico hasta  $T = 0\text{K}$ , donde todas las probabilidades de transición se anulan, y el estado del sistema se congela. Esto está relacionado con la existencia de propiedades residuales en aquellos modelos propuestos para imitar el comportamiento dinámico de los vidrios a bajas temperaturas [21, 22, 24, 29, 69, 72]. Por otra parte, en procesos de calentamiento continuo o en ciclos térmicos (variación periódica de la temperatura) se cumplirán, en general, las condiciones necesarias para que la Ecuación (4.9) sea válida. En esos casos, dicha ecuación puede entenderse como la demostración de la existencia de un régimen de tiempos grandes, en el cual la influencia de las condiciones iniciales se pierde, y en el que el estado del sistema y su dinámica están completamente determinados por la ley de variación de la temperatura. Por supuesto, puede hacerse una discusión análoga si el parámetro que se controla externamente no es la temperatura.

### 4.2.3 Procesos de calentamiento continuo

Supongamos que, para todo tiempo, la ecuación

$$\sum_j W_{ij}(t)p_j^0(t) = \sum_j W_{ji}(t)p_i^0(t) \quad (4.10)$$

tiene la solución canónica,

$$p_j^0(t) = \frac{1}{Z(t)} \exp \left[ -\frac{\varepsilon_j}{k_B T(t)} \right], \quad (4.11)$$

en la que  $\varepsilon_j$  es la energía del estado  $j$ ,  $T(t)$  es la temperatura, que depende del tiempo, y

$$Z(t) = \sum_j \exp \left[ -\frac{\varepsilon_j}{k_B T(t)} \right] \quad (4.12)$$

es la función de partición dependiente del tiempo. Toda la dependencia de  $p_j^0$  respecto del tiempo se debe a que la temperatura varía, como se ha indicado explícitamente en las Ecuaciones (4.11) y (4.12). La existencia de  $p_j^0(t)$  está garantizada por la irreducibilidad del proceso de Markov para todo tiempo, pero la forma explícita asumida en la Ecuación (4.11) no es esencial, y sólo ha sido supuesta por concreción. Un análisis similar al que se va a realizar aquí puede llevarse a cabo para otras distribuciones físicas, por ejemplo, la correspondiente al colectivo isoterma-isobárico.

Por supuesto, la distribución de equilibrio (dependiente del tiempo)  $p_j^0$  no es una solución de la ecuación maestra, ya que la temperatura varía en el tiempo. Por lo tanto, la Ecuación (4.11) anula el segundo miembro de la ecuación maestra (4.1), pero no el primero. Definamos la cantidad

$$H^0(t) = \sum_i p_i(t) \ln \frac{p_i(t)}{p_i^0(t)}, \quad (4.13)$$

en la que  $p_i(t)$  es una solución de la ecuación maestra. Ahora analizaremos la evolución temporal de  $H^0(t)$  y, para ello, retomamos la Ecuación (4.4) que es válida para  $p_i'$  arbitrario. En el caso particular que nos ocupa

$$\frac{dH^0(t)}{dt} = A^0(t) - \sum_i \frac{p_i}{p_i^0} \frac{dp_i^0}{dt}, \quad (4.14)$$

con

$$A^0(t) = \sum_{i,j} W_{ij} p_j^0 \left[ \left( \frac{p_j}{p_j^0} - \frac{p_i}{p_i^0} \right) \left( \ln \frac{p_i}{p_i^0} + 1 \right) + \frac{p_i}{p_i^0} \ln \frac{p_i}{p_i^0} - \frac{p_j}{p_j^0} \ln \frac{p_j}{p_j^0} \right] \leq 0, \quad (4.15)$$

esto es, es igual que  $A(t)$ , Ecuación (4.5), con el cambio de  $p'_i$  por  $p_i^0$ . La igualdad  $A^0(t) = 0$  se produce si y sólo si  $p_i(t) = p_i^0(t)$  para todo  $i$  [58], es decir, el sistema se encuentra en equilibrio en el instante  $t$ . Ahora derivamos la Ecuación (4.11), que nos da  $p_i^0$ , y la sustituimos en la Ecuación (4.14), obteniéndose

$$\sum_i p_i \frac{d \ln p_i^0}{dt} = \frac{1}{k_B T^2} \frac{dT}{dt} [\langle E(t) \rangle - \langle E(t) \rangle_0], \quad (4.16)$$

en la que

$$\langle E(t) \rangle = \sum_i p_i(t) \varepsilon_i, \quad (4.17)$$

$$\langle E(t) \rangle_0 = \sum_i p_i^0(t) \varepsilon_i. \quad (4.18)$$

Esto es,  $\langle E(t) \rangle$  es la energía del sistema en el proceso considerado en el instante  $t$ , mientras que  $\langle E(t) \rangle_0$  denota la energía que tendría el sistema en equilibrio a la temperatura  $T(t)$ .

Si sustituimos la Ecuación (4.16) en la (4.14) se tiene que

$$\frac{dH^0}{dt} = A^0(t) - \frac{1}{k_B T^2} \frac{dT}{dt} \langle E(t) \rangle + \frac{1}{k_B T^2} \frac{dT}{dt} \langle E(t) \rangle_0. \quad (4.19)$$

Para leyes arbitrarias de variación de la temperatura no se puede extraer mucha información de la Ecuación (4.19), ya que  $\dot{H}^0(t)$  no tiene un signo bien definido. En particular, la condición inicial puede escogerse siempre de modo que  $\dot{H}^0(t)$  sea positivo y, por lo tanto,  $H^0(t)$  no es una función monótonamente decreciente del tiempo. Esto es equivalente a decir que las soluciones de la ecuación maestra no tienen por qué tender monótonamente a la solución de equilibrio. No obstante, si nos restringimos a procesos de calentamiento continuo, el término

$$B(t) = \frac{1}{k_B T^2} \frac{dT}{dt} \langle E(t) \rangle_0 \quad (4.20)$$

tiende a cero bajo condiciones muy generales. De un modo más preciso, si la energía de equilibrio se comporta como  $T^\alpha$  en el límite de altas temperaturas,  $B(t)$  se anula si la velocidad de variación de la temperatura se vuelve despreciable comparada con  $T^{2-\alpha}$ . Para los sistemas físicos habituales  $\alpha = 0$  ó  $\alpha = 1$ , es decir, la energía está acotada o diverge linealmente con la temperatura (calor específico constante) para  $T \rightarrow \infty$ . En el primer caso,  $\alpha = 0$ , la condición es

$$\lim_{t \rightarrow \infty} T^{-2} \frac{dT}{dt} = 0, \quad (4.21)$$

mientras que en el segundo,  $\alpha = 1$ , debe verificarse que

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d \ln T}{dt} = 0. \quad (4.22)$$

Todos los procesos de calentamiento en los que alcanzar temperatura infinita requiere un tiempo infinito satisfacen la Ecuación (4.22) y, en consecuencia, la Ecuación (4.21).

El término  $B(t)$  es la única contribución positiva a  $\dot{H}^0(t)$ , ya que  $A^0(t)$  es semidefinido negativo. Entonces llegamos a la conclusión de que

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{dH^0(t)}{dt} \leq 0. \quad (4.23)$$

Pero, si tenemos en cuenta que  $H^0(t)$  está acotado inferiormente, se deduce que la única posibilidad es la igualdad. Por consiguiente, debemos tener que

$$\lim_{t \rightarrow \infty} A^0(t) = 0 \quad (4.24)$$

y

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{k_B T^2} \frac{dT}{dt} \langle E(t) \rangle = 0 \quad (4.25)$$

En el límite de tiempos largos hemos supuesto que la ecuación maestra es irreducible, y de la Ecuación (4.24) se sigue entonces que

$$p_i(\infty) = p_i^0(\infty), \quad (4.26)$$

y la Ecuación (4.25) es equivalente a que  $B(t)$ , definido en la Ecuación (4.20), se anula para  $t \rightarrow \infty$ .

Con la discusión precedente hemos establecido las condiciones bajo las que las soluciones de la ecuación maestra (4.1) tienden asintóticamente a la

distribución de equilibrio dependiente del tiempo. La demostración presentada requiere que el proceso definido por la ecuación maestra sea irreducible para todos los valores de la temperatura (o, al menos, en el límite  $T \rightarrow \infty$ ), y que la ley de variación de la temperatura no sea muy rápida, en el sentido de que  $B(t)$ , definido en la Ecuación (4.20), se anule en el límite  $t \rightarrow \infty$ . Esta última condición se verifica en los experimentos reales y numéricos habituales, ya que en esos casos  $dT/dt = r$ , con  $r$  constante.

Si ponemos juntos los resultados de esta sección y los de la anterior, llegamos a la siguiente imagen de la evolución de un sistema cuya temperatura se aumenta de un modo monótono. A partir de una condición inicial arbitraria, el sistema tiende en primer lugar a un régimen determinado únicamente por la ley de calentamiento, y en el que se ha perdido la influencia de la condición inicial. Más tarde, la curva que describe el estado del sistema en ese régimen tiende monótonamente a la curva de equilibrio (dependiente del tiempo). El resultado principal de la descripción anterior es la existencia de una solución especial de la ecuación maestra para cada ley de calentamiento, tal que todas las demás soluciones tienden a ella tras un período transitorio inicial. De acuerdo con la terminología que es habitual en Teoría Cinética, nos referiremos a esta solución especial como la solución “normal” de la ecuación maestra, para una ley de calentamiento dada.

La existencia de una solución normal para procesos de calentamiento juega un papel fundamental en la explicación de los fenómenos de histéresis observados en sistemas sometidos a ciclos térmicos de enfriamiento y posterior calentamiento. Estos efectos se han estudiado de un modo extenso en los líquidos sobreenfriados y vidrios [26], pero los resultados obtenidos aquí son aplicables a cualquier sistema.

Al igual que sucede en Teoría Cinética, la construcción de la solución normal puede ser una tarea formidable. Nosotros hemos investigado la posibilidad de generar la solución normal mediante el método de Hilbert, pero sólo hemos conseguido resultados parciales que presentamos en el Apéndice E. Con todo, en la Sección 4.3 consideramos un modelo sencillo, para el que puede encontrarse explícitamente la solución normal.

#### 4.2.4 Entropías estadística y calorimétrica

Consideremos ahora el problema de la definición de la entropía en sistemas cuya dinámica está determinada por una ecuación maestra con probabilidad-

des de transición dependientes del tiempo, Ecuación (4.1). Como fue apuntado por Langer y Sethna en la Referencia [68], la entropía estadística, definida en la forma habitual,

$$S(t) = -k_B \sum_i p_i(t) \ln p_i(t), \quad (4.27)$$

no coincide con la entropía calorimétrica, definida a partir del intercambio de calor del sistema,

$$\frac{\delta S^{cal}}{\delta t} = \frac{1}{T} \frac{\delta Q}{\delta t}, \quad (4.28)$$

para estados de no equilibrio, como es el caso de los vidrios. La definición de la Ecuación (4.27) para la entropía estadística es razonable, ya que es una magnitud extensiva (esto es, para dos sistemas no interaccionantes  $I$  y  $II$ ,  $S = S_I + S_{II}$ ), es igual a la entropía definida en termodinámica en el caso de un sistema en equilibrio y, finalmente, aumenta en el tiempo para un sistema aislado.

La entropía estadística  $S$  está relacionada de un modo directo con la magnitud  $H^0$  que introdujimos en el apartado 4.2.3. Sin más que comparar las Ecuaciones (4.27) y (4.13) se obtiene

$$H^0(t) = -s(t) - \sum_i p_i(t) \ln p_i^0(t), \quad (4.29)$$

tras definir una entropía adimensional

$$s(t) = \frac{S(t)}{k_B}. \quad (4.30)$$

La evolución temporal de la entropía estadística  $s(t)$  puede entonces obtenerse fácilmente a partir de la Ecuación (4.29). Derivando esta ecuación respecto al tiempo tenemos que

$$\frac{ds(t)}{dt} = -\frac{dH^0(t)}{dt} - \sum_i \frac{p_i(t)}{p_i^0(t)} \frac{dp_i^0(t)}{dt} - \sum_i \frac{dp_i(t)}{dt} \ln p_i^0(t). \quad (4.31)$$

Ahora podemos hacer uso de la Ecuación (4.14), para llegar a que

$$\frac{ds(t)}{dt} = -A^0(t) - \sum_i \frac{dp_i(t)}{dt} \ln p_i^0(t), \quad (4.32)$$





donde  $A^0(t)$  es la función definida en la Ecuación (4.15), y es semidefinida negativa.

La Ecuación (4.32) es válida con independencia de la forma concreta de la distribución de equilibrio (dependiente del tiempo)  $p_i^0(t)$ . Si ahora admitimos que  $p_i^0(t)$  tiene la forma canónica, Ecuación (4.11), resulta

$$\begin{aligned} - \sum_i \frac{dp_i}{dt} \ln p_i^0 &= \frac{1}{k_B T} \sum_i \frac{dp_i}{dt} \varepsilon_i \\ &= \frac{1}{k_B T} \sum_i \left[ \frac{d}{dt} (p_i \varepsilon_i) - p_i \frac{d\varepsilon_i}{dt} \right] \\ &= \frac{1}{k_B T} \left[ \frac{d\langle E \rangle}{dt} + \sum_\alpha Y_\alpha \frac{dX_\alpha}{dt} \right], \end{aligned} \quad (4.33)$$

en la que  $\langle E \rangle$  es la energía media del sistema, Ecuación (4.17),  $\{X_\alpha\}$  denota el conjunto de parámetros externos del sistema (volumen, número de partículas, etc.), e  $Y_\alpha$  es la fuerza generalizada conjugada de  $X_\alpha$ , promediada con la distribución  $p_i(t)$ ,

$$Y_\alpha(t) = - \sum_i \frac{d\varepsilon_i}{dX_\alpha} p_i(t). \quad (4.34)$$

Si introducimos la Ecuación (4.33) en la (4.32) encontramos, tras identificar  $\sum_\alpha Y_\alpha dX_\alpha$  como el trabajo realizado por el sistema,

$$\frac{ds(t)}{dt} = -A^0(t) + \frac{1}{k_B T(t)} \frac{\delta Q}{\delta t}, \quad (4.35)$$

donde  $Q$  representa el flujo de calor hacia el sistema. Teniendo en cuenta la desigualdad de la Ecuación (4.15), se concluye que ( $s^{cal} = S^{cal}/k_B$ ),

$$\frac{ds(t)}{dt} \geq \frac{\delta s^{cal}}{\delta t} = \frac{1}{k_B T(t)} \frac{\delta Q}{\delta t}. \quad (4.36)$$

El signo de igualdad es válido cuando  $A^0(t) = 0$ , que como ya razonamos sucede si y sólo si  $p_i(t) = p_i^0(t)$ , para todo  $i$ . Si esto fuera cierto en un intervalo de tiempos  $t_1 \leq t \leq t_2$ , se tendría que

$$S(t_2) - S(t_1) = \int_{t_1}^{t_2} \delta Q \frac{1}{T(t)}, \quad (4.37)$$

siendo nuevamente  $S = k_B s$ . Es importante advertir que no hemos afirmado que sea posible un proceso para el que se verifique la condición anterior, solamente hemos establecido una condición necesaria y suficiente para que la Ecuación (4.37) sea válida. No obstante, para procesos de calentamiento muy generales se ha demostrado en la sección anterior que  $p_i(t) \sim p_i^0(t)$ , para temperaturas suficientemente altas. En ese límite es de esperar que la Ecuación (4.37) se verifique, al menos asintóticamente. También hay que hacer notar que, al igual que en las secciones precedentes, nuestro análisis no está restringido a situaciones cercanas al equilibrio, y es aplicable para una dependencia temporal arbitraria de las probabilidades de transición.

Supongamos que conocemos la entropía estadística  $S_a$  de un sistema, en un macroestado dado  $a$ . Aunque no es necesario, podemos pensar que  $a$  es un estado de equilibrio. Cuando variamos la temperatura del sistema, hasta alcanzar otro estado  $b$ , la Ecuación (4.36) implica

$$S_b - S_a \geq \int_a^b \delta Q \frac{1}{T}, \quad (4.38)$$

esto es,

$$S_b \geq S_a + \int_a^b \delta Q \frac{1}{T}. \quad (4.39)$$

Si recordamos ahora la Ecuación (4.28) que define la variación de la entropía calorimétrica, tendremos que

$$S_b \geq S_b^{cal} = S_a + \int_a^b \delta Q \frac{1}{T}. \quad (4.40)$$

Estudiemos ahora un proceso que comience en el estado  $b$  y finalice en el estado  $a$ . En este caso,

$$S_a - S_b \geq \int_b^a \delta Q \frac{1}{T}, \quad (4.41)$$

y

$$S_b \leq S_b'^{cal} = S_a - \int_b^a \delta Q \frac{1}{T}, \quad (4.42)$$

es decir,  $S_b'^{cal}$  es la entropía del estado  $b$  medida caloriméricamente en este proceso. De este modo, hemos probado que

$$S_b^{cal} \leq S_b \leq S_b'^{cal}. \quad (4.43)$$

Este resultado es consistente con el derivado por Langer y Sethna [68], si consideramos que  $S_b^{cal}$  y  $S_b'^{cal}$  se miden durante procesos de enfriamiento y calentamiento, respectivamente. Sin embargo, la Ecuación (4.43) que se ha demostrado aquí es válida para procesos más generales. La única restricción para  $S_b^{cal}$  es que debe ser medida en un proceso que finalice en el estado  $b$ , mientras que  $S_b'^{cal}$  corresponde a un proceso que comience en dicho estado. Por lo demás ambos procesos son totalmente arbitrarios.

Finalmente, indicar que la desigualdad de Clausius general, Ecuación (4.36), y por tanto el resultado final de esta sección, Ecuación (4.43), son independientes del colectivo que describa la distribución de equilibrio dependiente del tiempo,  $p_i^0(t)$ . Por ejemplo, si en lugar del colectivo canónico se utiliza el colectivo isoterma-isobárico, la expresión análoga a la Ecuación (4.33) es

$$-\sum_i \frac{dp_i}{dt} \ln p_i^0 = \frac{1}{k_B T} \left[ \frac{d\langle H \rangle}{dt} - \langle V \rangle \frac{dp}{dt} + \sum'_\alpha Y_\alpha \frac{dX_\alpha}{dt} \right], \quad (4.44)$$

en la que

$$\langle H(t) \rangle = \sum_i h_i p_i(t) \quad (4.45)$$

y

$$\langle V(t) \rangle = \sum_i v_i p_i(t) \quad (4.46)$$

son los valores medios de la entalpía y el volumen, respectivamente. El sumatorio  $\sum'$  indica que se suma sobre todos los parámetros externos excepto el volumen, y la fuerza generalizada  $Y_\alpha$  es ahora

$$Y_\alpha(t) = - \sum_i \frac{\partial h_i}{\partial X_\alpha} p_i(t), \quad (4.47)$$

donde la derivada se hace a presión y resto de parámetros  $X_{\alpha'}$  ( $\alpha' \neq \alpha$ ) constantes. El corchete del segundo miembro de la Ecuación (4.44) no es más que el flujo de calor  $\dot{Q}$ , de modo que la Ecuación (4.36) sigue siendo válida.

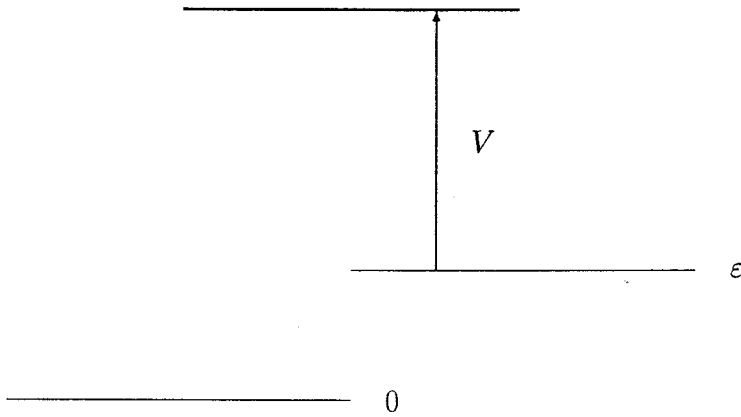


Figura 4.1: Esquema de un sistema de dos niveles.

### 4.3 Un modelo sencillo: El sistema de dos niveles

El sistema de dos niveles (TLS) ha sido utilizado como un modelo sencillo para estudiar las propiedades estáticas [70, 71], y también sus propiedades dinámicas en procesos de enfriamiento [22, 29, 68, 69, 72, 73]. El TLS tiene solamente dos estados, un estado fundamental que tomaremos como origen de energías, y un estado excitado de energía  $\epsilon$ . Las transiciones directas entre los dos estados están prohibidas y sólo son posibles a través de una barrera de potencial de energía  $V$ , medida desde el estado excitado, mediante procesos de activación térmica (véase la Figura 4.1).

La probabilidad de transición por unidad de tiempo desde el estado excitado al estado fundamental, a través de la barrera, es

$$\gamma(t) = \alpha \exp \left[ -\frac{V}{k_B T(t)} \right], \quad (4.48)$$

en la que  $\alpha$  es una constante con dimensiones de frecuencia. Nosotros trabajaremos con una escala de tiempos adimensional, es decir, tomamos formal-

mente  $\alpha = 1$ .

Este modelo tiene un único grado de libertad y, en consecuencia, la ecuación maestra se puede escribir como una ecuación cerrada para la probabilidad  $p(t)$  de encontrar al sistema en el estado excitado. Si introducimos el parámetro de asimetría

$$\mu = \frac{\varepsilon}{V}, \quad (4.49)$$

la ecuación maestra resulta

$$\frac{dp(t)}{dt} = \gamma(t)^{1+\mu} [1 - p(t)] - \gamma(t)p(t), \quad (4.50)$$

ya que la probabilidad de transición desde el estado fundamental al excitado está determinada por la condición de balance detallado.

Supongamos que la temperatura es una función monótona del tiempo, y que su variación viene descrita por la ley

$$\frac{d\gamma(t)}{dt} = \rho g[\gamma(t)], \quad (4.51)$$

donde  $\rho = -\rho_c < 0$  para procesos de enfriamiento, y  $\rho = \rho_h > 0$  para procesos de calentamiento, mientras que la función  $g(\gamma)$  la tomaremos siempre positiva. En ese caso, la solución general de la ecuación maestra para el TLS, Ecuación (4.50), es [29]

$$p(\gamma) = p_0 \exp \left[ -\frac{1}{\rho} \int_{\gamma_0}^{\gamma} dy \frac{y + y^{1+\mu}}{g(y)} \right] + \int_{\gamma_0}^{\gamma} dy \frac{y^{1+\mu}}{g(y)} \exp \left[ -\frac{1}{\rho} \int_{\gamma}^y dz \frac{z + z^{1+\mu}}{g(z)} \right], \quad (4.52)$$

en la que  $p_0 = p(\gamma_0)$ , siendo  $\gamma_0$  el valor de  $\gamma$  correspondiente a la temperatura inicial. A continuación aplicamos a este modelo los resultados obtenidos en las Secciones 4.2.2 y 4.2.3, por un lado, y en la Sección 4.2.4, por otro.

### 4.3.1 Solución normal y ciclos de histéresis

Consideremos procesos de calentamiento del TLS. Para ello es conveniente introducir una variable  $x$ ,

$$x = \frac{1}{\rho_h} \int_0^{\gamma} dy \frac{y + y^{1+\mu}}{g(y)}, \quad (4.53)$$

que es una función estrictamente creciente de la temperatura, y verifica los siguientes límites:

$$\lim_{\gamma \rightarrow 0} x = 0, \quad (4.54)$$

$$\lim_{\gamma \rightarrow 1} x = \infty. \quad (4.55)$$

Nótese que los límites  $\gamma \rightarrow 0$  y  $\gamma \rightarrow 1$  corresponden a  $T \rightarrow 0$  y  $T \rightarrow \infty$ , respectivamente. La Ecuación (4.55) es equivalente a la Ecuación (4.21), que aseguraba la vuelta al equilibrio para  $T \rightarrow \infty$  si la energía está acotada. La variable  $x$  definida en la Ecuación (4.53) es una medida del número medio de transiciones efectuadas por el TLS desde la temperatura  $T = 0\text{K}$  hasta la temperatura  $T$ . Esto se ve claramente si la reescribimos como sigue ( $T(t_0) = 0\text{K}$ ),

$$x = \int_{t_0}^t dt' \frac{1}{\tau [T(t')]} , \quad (4.56)$$

en la que  $\tau$  es el tiempo de relajación de la función respuesta del TLS a temperatura constante,  $\phi(t) = \exp[-\gamma(1 + \gamma^\mu)t]$ , esto es,  $\tau = [\gamma(1 + \gamma^\mu)]^{-1}$ .

En la nueva variable  $x$ , la Ecuación (4.52) se escribe del modo siguiente,

$$p(x) = p_0 e^{-(x-x_0)} + \int_{x_0}^x dx' p^{(0)}(x') e^{-(x-x')} , \quad (4.57)$$

donde  $x_0$  es el valor de  $x$  correspondiente a  $\gamma_0$ , y  $p^{(0)}(x)$  es la distribución de equilibrio del TLS como función de  $x$ , o sea

$$p^{(0)}(x) = \frac{\gamma(x)^\mu}{1 + \gamma(x)^\mu} . \quad (4.58)$$

Para  $x \gg x_0$  y  $x - x_0 \gg 1$  la Ecuación (4.57) se reduce a

$$p_N(x) = \int_0^x dx' p^{(0)}(x') e^{-(x-x')} . \quad (4.59)$$

Los límites que llevan desde la Ecuación (4.57) a la (4.59) corresponden a un límite de tiempos grandes, en el que la condición inicial se ha olvidado. Por lo tanto, la Ecuación (4.59) es la solución normal, cuya existencia fue discutida en la Sección 4.2. Desde un punto de vista formal también puede obtenerse a

partir de la Ecuación (4.57), si se supone que para  $T = 0\text{K}$  ( $x = 0$ ) el sistema se encontraba en equilibrio ( $p_0 = 0$ ).

Si integramos por partes la Ecuación (4.59) la solución normal se puede expresar de la forma

$$p_N(x) = p^{(0)}(x) - \int_0^x dx' \frac{dp^{(0)}(x')}{dx'} e^{-(x-x')}, \quad (4.60)$$

y la condición expuesta en la Ecuación (4.55) implica que para  $T \rightarrow \infty$  la solución normal, Ecuación (4.60), tiende a la distribución de equilibrio. Aun en el caso de que el proceso de calentamiento sea tan rápido que las Ecuaciones (4.21) y (4.55) no se cumplan, todavía hay una solución normal dada por la Ecuación (4.59) ó (4.60). No obstante, en ese caso no puede asegurarse que la solución normal se aproxima a la curva de equilibrio en el límite de temperaturas muy altas,  $T \rightarrow \infty$ .

Con el propósito de ilustrar los resultados anteriores presentamos en la Figura 4.2 tres evaluaciones numéricas de la solución de la ecuación maestra del TLS, Ecuación (4.52), con asimetría  $\mu = 0.5$ . La variación de la temperatura es

$$\dot{\gamma} = \rho\gamma, \quad (4.61)$$

con  $\rho = \rho_h = 10^{-4}$ . El sistema se encontraba inicialmente en equilibrio a tres temperaturas diferentes, correspondientes a  $\gamma_0 = 10^{-10}$ ,  $10^{-8}$  y  $10^{-5}$ , respectivamente. También se representan en la figura la distribución de equilibrio, Ecuación (4.58), y la solución normal, Ecuación (4.60). A bajas temperaturas se observa que la separación entre la distribución de equilibrio y la solución normal es nítida, mientras que ambas convergen a temperaturas suficientemente altas, como se ha discutido con anterioridad.

La gráfica anterior muestra uno de los resultados principales de este capítulo, que no es otro sino que las curvas que describen la evolución del sistema en procesos de calentamiento tienden a la solución normal, no a la curva de equilibrio. Como consecuencia de ello, si el sistema se calienta partiendo de una condición inicial que está a la izquierda de la curva de equilibrio,  $p(x_0) > p^{(0)}(x_0)$ , en su evolución cruzará ésta al tratar de alcanzar la solución normal, que verifica  $p_N(x) < p^{(0)}(x)$  para todo  $x$ . Cuando el TLS se enfría de modo continuo desde un estado de equilibrio, se separa de la curva de equilibrio a temperaturas suficientemente bajas con valores  $p(x) > p^{(0)}(x)$ , es decir, la curva de enfriamiento se encuentra a la izquierda

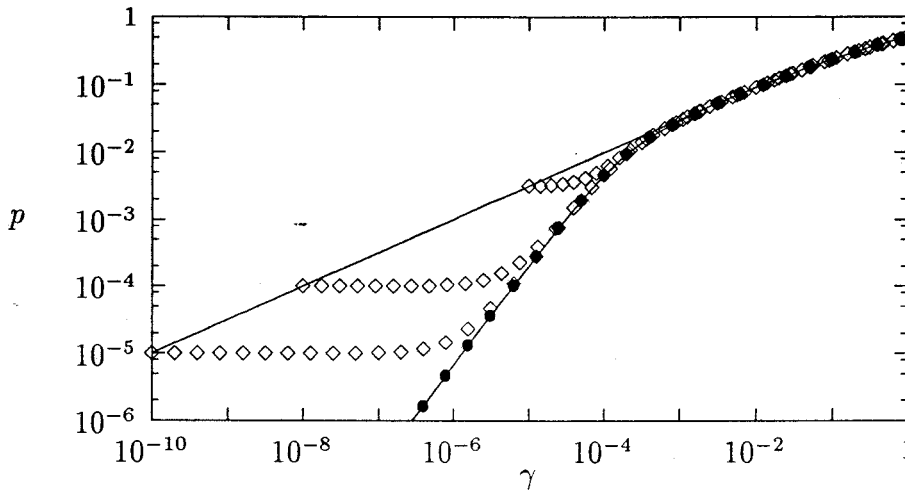


Figura 4.2: Evolución de la población del nivel excitado del TLS como función de la probabilidad de transición  $\gamma$ , para la ley de calentamiento de la Ecuación (4.61). Las tres curvas (rombos) corresponden a  $\rho_c = 10^{-4}$  y  $\mu=0.5$ , para tres condiciones iniciales diferentes para la probabilidad de transición. La línea continua es la solución de equilibrio y la línea con círculos es la solución normal, Ecuación (4.60).

de la curva de equilibrio [29, 72, 73]. Supongamos ahora que el sistema se calienta a la misma velocidad con que fue enfriado, esto es,  $\rho_h = \rho_c$ . Sabemos que no volverá al equilibrio por la misma trayectoria de enfriamiento, ya que se aproximará a la solución normal, lo que origina el fenómeno de histéresis observado numéricamente en distintas ocasiones [21, 63, 66, 73]. En la Figura 4.3 se ofrece un ejemplo, correspondiente a la ley dada en la Ecuación (4.61). Los círculos pertenecen al proceso de enfriamiento ( $\rho = -\rho_c$ ), mientras que los rombos corresponden al proceso de calentamiento ( $\rho = \rho_h$ ), tras evaluar numéricamente la Ecuación (4.52) en cada caso. Las velocidades elegidas fueron  $\rho_c = \rho_h = 10^{-4}$ .

Si tenemos en cuenta que la energía media del TLS es simplemente proporcional a  $p$ ,  $\langle E \rangle = \epsilon p$ , la Figura 4.3 es equivalente a un ciclo de histéresis de la energía media. Podemos entonces comparar dicho ciclo de histéresis con



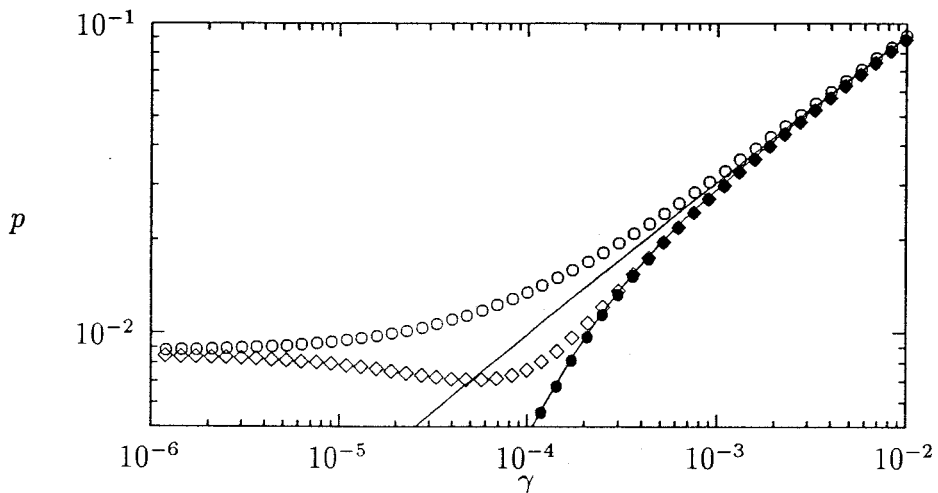


Figura 4.3: Ciclo de histéresis de la población del nivel excitado del TL-S cuando primero se enfría (círculos) y después se calienta (rombos). La asimetría es  $\mu = 0.5$ , y la ley de variación de  $\gamma$  es la Ecuación (4.61), con  $|\rho| = 10^{-4}$  tanto para el proceso de enfriamiento como para el de calentamiento. La línea continua es la distribución de equilibrio, y la línea con círculos en negro es la solución normal.

los observados experimentalmente en vidrios reales (veáse la Figura 2.5 del Capítulo 2), y la conclusión es que es totalmente similar a éstos. En consecuencia, a pesar de que la relajación de un único TLS es exponencial, presenta un comportamiento dinámico durante ciclos térmicos que es análogo al de los vidrios estructurales. Sin embargo, no puede explicar efectos de memoria más complejos observados en vidrios reales, como que distintas muestras con la misma temperatura ficticia (esto es, la misma energía en nuestro caso), pero preparados de forma distinta, presentan un comportamiento dinámico muy diferente en un proceso de relajación posterior [26, 74]. Esto es consecuencia directa de que en el TLS sólo existe un grado de libertad, lo que es insuficiente para dar cuenta de la no linealidad de la relajación en los vidrios reales [26].

### 4.3.2 Entropías residuales

En este apartado vamos a analizar brevemente el valor residual de las entropías estadística y calorimétrica definidas en la Sección 4.2.4, en el caso particular del TLS. Un cálculo más detallado puede encontrarse en las Referencias [29] y [67].

La expresión correspondiente a la desigualdad de Clausius, Ecuación (4.35), para este modelo es ( $s(t)$  es la entropía estadística para el TLS en unidades adimensionales)

$$\frac{ds(t)}{dt} = -A^0(t) + \frac{dp(t)}{dt} \frac{\varepsilon}{k_B T(t)}, \quad (4.62)$$

ya que la energía  $\varepsilon$  del estado excitado no varía en el tiempo, y por tanto el sistema no realiza trabajo. La función  $A^0(t)$ , definida en la Ecuación (4.15), es ahora

$$A^0(t) = [\gamma^{1+\mu}(1-p) - \gamma p] \ln \frac{p}{\gamma^\mu(1-p)}. \quad (4.63)$$

La variación de la entropía calorimétrica está conectada con el intercambio de calor del sistema mediante

$$\frac{ds^{cal}}{dt} = \frac{dp(t)}{dt} \frac{\varepsilon}{k_B T(t)}, \quad (4.64)$$

que no es más que la particularización de la Ecuación (4.28) para el TLS, con  $s^{cal} = S^{cal}/k_B$ , la entropía calorimétrica en unidades adimensionales.

Nuestro objetivo en esta sección es obtener las entropías residuales estadística y calorimétrica para el TLS, esto es, sus valores para  $T = 0K$ , cuando éste se enfría lentamente desde un estado inicial de equilibrio a altas temperaturas. En particular, utilizaremos la misma ley de variación de la temperatura del apartado anterior, Ecuación (4.61), con  $\rho = -\rho_c$  ( $\rho_c > 0$ ), ya que en un proceso de enfriamiento la probabilidad de transición  $\gamma$  es una función decreciente del tiempo. En el límite de enfriamiento lento,  $\rho_c \ll 1$ , se obtienen las siguientes expresiones, uniformes en el parámetro de asimetría  $\mu$  [29, 67],

$$s_r = -p_r \ln \rho_c^\mu + \ln(1 + \rho_c^\mu) - \rho_c^\mu - \Gamma(1 + \mu) \rho_c^\mu [\ln \Gamma(1 + \mu) - 1] \quad (4.65)$$

y

$$s_r^{cal} = -p_r \ln \rho_c^\mu + \ln(1 + \rho_c^\mu) - \rho_c^\mu - \Gamma(1 + \mu) \rho_c^\mu [\mu \psi(1 + \mu) - 1] \\ + \mu^2 \rho_c^\mu \int_0^\infty dz z^\mu \int_0^1 du \ln(1 - u) e^{-zu} . \quad (4.66)$$

Aquí  $p_r$  es el valor residual de la población del nivel excitado del TLS [29, 72],

$$p_r = \rho_c^\mu \Gamma(1 + \mu) - \frac{\rho_c^{2\mu}}{1 + \rho_c^\mu} . \quad (4.67)$$

En la Ecuación (4.66)  $\Gamma$  representa la función Gamma, y  $\psi$  es la función digamma [11].

Es interesante comprobar si las expresiones asintóticas para las entropías residuales estadística y calorimétrica, Ecuaciones (4.65) y (4.66), verifican la desigualdad general, Ecuación (4.40),

$$s_r \geq s_r^{cal} , \quad (4.68)$$

ya que  $T = 0K$  es el final del proceso de enfriamiento. Si restamos la Ecuación (4.66) a la (4.65) tenemos

$$s_r - s_r^{cal} = -\mu^2 \rho_c^\mu \int_0^\infty dz z^\mu \int_0^1 du \ln(1 - u) e^{-zu} \\ + \Gamma(1 + \mu) \rho_c^\mu [\mu \psi(1 + \mu) - \ln \Gamma(1 + \mu)] , \quad (4.69)$$

que debe ser positiva si la Ecuación (4.68) se cumple. El primer término es positivo debido al rango de integración de la variable  $u$ , y en lo que respecta al segundo,

$$\mu \psi(1 + \mu) - \ln \Gamma(1 + \mu) = \int_0^\mu dx x \psi^{(1)}(1 + x) > 0 , \quad (4.70)$$

ya que  $\psi^{(1)}$ , la función trigamma, es definida positiva [11]. De este modo queda probado que  $s_r - s_r^{cal} \geq 0$ , la Ecuación (4.68).

En la Figura 4.4 se representan las entropías residuales estadística y calorimétrica, Ecuaciones (4.65) y (4.66), como funciones de la asimetría  $\mu$ , para un valor de  $\rho_c = 10^{-2}$ . La entropía estadística es siempre mayor que la calorimétrica, como se concluye de la Ecuación (4.69), y su diferencia

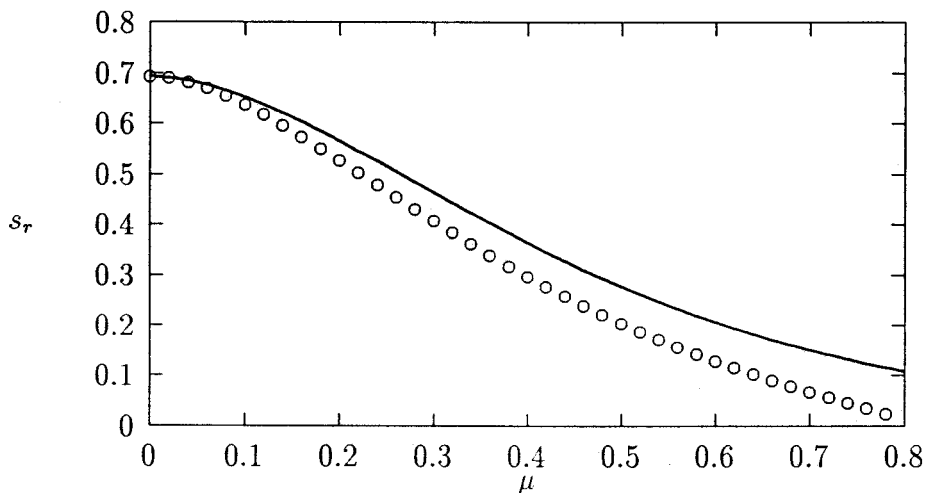


Figura 4.4: Entropía residual de un TLS como función de la asimetría  $\mu$ . La ley de enfriamiento es la definida en la Ecuación (4.61), con  $\rho_c = 10^{-2}$ . La línea continua es la entropía estadística, mientras que los círculos representan la entropía calorimétrica. Ambas curvas se han obtenido a partir de las expresiones asintóticas, Ecuaciones (4.65) y (4.66).

aumenta con el valor de  $\mu$ . En el límite de asimetría pequeña,  $\mu \rightarrow 0$ , ambas entropías tienden al mismo valor. De hecho, para  $\mu = 0$  la entropía calorimétrica no varía a lo largo del proceso de enfriamiento del TLS, ya que no hay diferencia de energía entre ambos estados y por tanto no hay intercambio de calor. Además, si la distribución inicial es de equilibrio, como hemos supuesto, la población de los estados y la entropía estadística permanecen constantes en el proceso. En particular, la entropía estadística  $S$  es  $k_B \ln 2$ , valor que reproducen las Ecuaciones (4.65) y (4.66) para  $\mu = 0$ .

El estudio de las entropías residuales es interesante en los vidrios estructurales reales porque puede proporcionar información acerca del número de estados accesibles al sistema en  $T = 0\text{K}$ . Es importante señalar que en los experimentos reales sólo se puede medir la entropía calorimétrica, ya que la función de distribución es inaccesible. En este sentido, puede ser interesante el resultado que se deduce de la Ecuación (4.69) para el TLS, esto es, que

la diferencia entre  $s_r$  y  $s_r^{cal}$  tiende a anularse para valores de la velocidad de enfriamiento pequeños. En principio, éste sería el caso de los vidrios en el laboratorio, ya que las velocidades de enfriamiento experimentales corresponden a  $\rho_c \ll 1$ . No obstante, también hay que indicar que la diferencia  $s_r - s_r^{cal}$  en el TLS es del mismo orden que la energía residual  $\varepsilon_r = \varepsilon p_r$ . Si esto es así en modelos más realistas y en los vidrios reales, la entropía residual calorimétrica puede diferir apreciablemente de la estadística, y la información que se podría obtener de ella en ese caso sería limitada.

## Capítulo 5

# Comportamiento dinámico de un modelo de Ising monodimensional sometido a procesos de enfriamiento y calentamiento

### 5.1 Introducción

Este capítulo lo vamos a dedicar a estudiar la evolución de un modelo de Ising monodimensional con dinámica de Glauber sometido a procesos de enfriamiento y calentamiento [75]. El modelo de Ising es básicamente igual al considerado en la Sección 3.5, donde estudiamos su relajación a temperatura constante, pero ahora introduciremos una barrera energética externa. Este estudio es interesante porque, aunque existen muchos modelos que muestran comportamiento vítreo, el análisis de procesos en que varía la temperatura se ha limitado casi en forma exclusiva a procesos de enfriamiento, y las correspondientes propiedades residuales [21, 22, 24, 25, 29]

Sin embargo, la fenomenología de los líquidos sobreenfriados y vidrios es muy rica [1], [3]-[7], [26, 27] y muestra una serie de características que deben entenderse conjuntamente, si queremos profundizar en nuestro conocimiento acerca de los mecanismos responsables del complejo comportamiento diná-

mico de los vidrios. Dentro de esta perspectiva, en este capítulo abordamos el estudio global de procesos de calentamiento, procesos de enfriamiento y ciclos térmicos en el modelo de Ising.

Para aquellos sistemas descritos por ecuaciones maestras, tales que la variación de la temperatura del baño térmico se traduce en probabilidades de transición dependientes del tiempo, hemos demostrado en el capítulo anterior la existencia de una clase especial de soluciones de la ecuación maestra, que denominamos "normales", bajo condiciones muy generales. Estas soluciones dependen sólo del programa de variación de la temperatura y tienen la propiedad de que cualquier otra solución de la ecuación maestra, para un programa de variación de la temperatura determinado, tiende a la solución normal correspondiente.

En el estudio que vamos a realizar ahora podremos comprobar la importancia de la solución normal para explicar el comportamiento de un sistema que es sometido a un proceso de calentamiento. Volveremos a ver cómo el hecho de que el sistema tienda a situarse sobre la curva normal, en el límite de tiempos grandes, es lo que implica que la energía presente los efectos de histéresis tan característicos de los vidrios. Asimismo, la estructura de la solución normal es la responsable de que la capacidad calorífica tenga un máximo durante el proceso de calentamiento de un ciclo térmico, una de las características más relevantes del comportamiento vítreo. También explicará la influencia cualitativa que tienen las velocidades de enfriamiento y calentamiento sobre la altura de este máximo.

En la exposición se intentará hacer un esfuerzo para subrayar la generalidad de los resultados a un nivel cualitativo, en el sentido de que una gran variedad de sistemas mostrará, previsiblemente, un comportamiento análogo. Por ello se presentarán argumentos físicos, fácilmente trasladables a otros sistemas, para explicar lo que se desprende de los cálculos numéricos y asintóticos. Nuestra opinión es que prácticamente cualquier modelo sensato presentará a bajas temperaturas muchas de las propiedades dinámicas que se consideran como propias de los vidrios. En otras palabras, mecanismos microscópicos muy diferentes son capaces de explicar las peculiaridades del comportamiento dinámico de los líquidos sobreenfriados y vidrios.

La organización de este capítulo será la siguiente: en la Sección 5.2 se describe el modelo y se deriva una expresión general para la evolución de la energía media en el caso de temperatura variable. El enfriamiento continuo del sistema se analiza en la Sección 5.3, en la cual se obtienen expresiones

para la energía residual en el límite de enfriamiento lento. La forma funcional de la energía residual depende tanto de la velocidad de enfriamiento como de la ley de enfriamiento, al igual que sucede en un sistema de dos niveles [29]. La Sección 5.4 se dedica a una investigación más profunda del congelamiento del sistema. En particular, se determinará la dependencia de la anchura de la transición respecto de la velocidad de enfriamiento. En la Sección 5.5 consideraremos procesos de calentamiento, tras un enfriamiento previo. Se definirá la solución normal asociada a un programa de calentamiento dado, discutiéndose su relación con la evolución real de la energía y la curva de equilibrio. En términos de la solución normal se entenderán claramente los efectos de histéresis de la energía en un ciclo térmico. Finalmente, el calor específico aparente es el objeto de estudio de la Sección 5.6, en la cual se determina el origen del máximo característico en la curva de calentamiento. También se analizará la dependencia de dicho máximo respecto de las velocidades de los procesos de enfriamiento y calentamiento.

## 5.2 Descripción del modelo

Aunque el modelo que vamos a utilizar es básicamente el mismo que consideramos en la Sección 3.5, lo describiremos de nuevo brevemente, para no tener que estar haciendo constantemente referencia a ecuaciones del Capítulo 3. Consideramos un modelo de Ising monodimensional con interacciones a vecinos más próximos y en ausencia de campo externo, es decir, su Hamiltoniano será

$$\mathcal{H} = -J \sum_j \sigma_j \sigma_{j+1}, \quad (5.1)$$

en la que  $J > 0$  es la constante de acoplo y  $\{\sigma_j\}$  son las variables de espín,  $\sigma_j = \pm 1$ .

La dinámica del modelo está determinada por la ecuación maestra para la probabilidad  $p(\sigma, t)$ ,

$$\frac{d}{dt} p(\sigma, t) = \sum_j [W_j(F_j \sigma) p(F_j \sigma, t) - W_j(\sigma) p(\sigma, t)], \quad (5.2)$$

en la que  $\sigma = \{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_j, \dots\}$  es una configuración arbitraria del sistema de espines y  $F_j \sigma = \{\sigma_1, \sigma_2, \dots, -\sigma_j, \dots\}$  es la configuración que se obtiene a



partir de  $\sigma$  cambiando el signo de  $\sigma_j$ . Las probabilidades de transición tienen la siguiente expresión,

$$W_j(\sigma) = \frac{\alpha(T)}{2} \left[ 1 - \frac{\gamma(T)}{2} \sigma_j (\sigma_{j-1} + \sigma_{j+1}) \right], \quad (5.3)$$

donde

$$\gamma(T) = \tanh \frac{2J}{k_B T}. \quad (5.4)$$

La definición precedente conlleva que las probabilidades de transición cumplen la condición de balance detallado, independientemente de la elección de  $\alpha(T)$ . Por consiguiente, la distribución canónica  $p^{(0)}(\sigma)$  será una solución de la ecuación

$$\sum_j [W_j(F_j\sigma)p^{(0)}(F_j\sigma) - W_j(\sigma)p^{(0)}(\sigma)] = 0. \quad (5.5)$$

Sin embargo, si la temperatura depende del tiempo como vamos a considerar aquí,  $p^{(0)}(\sigma)$  no es una solución de la ecuación maestra, Ecuación (5.2).

La elección de  $\alpha(T)$  que tomaremos nosotros es

$$\alpha(T) = \alpha_0 \exp \left( -\frac{B}{k_B T} \right). \quad (5.6)$$

El significado físico de  $\alpha(T)$  es claro, introduce una energía de activación  $B$  para las transiciones de todos los espines, que es independiente del estado del sistema. La constante  $\alpha_0$  redefine la escala de tiempos del sistema, y se tomará formalmente  $\alpha_0 = 1$  en todo lo que sigue.

Podemos imaginar que las variables de espín definen las celdas del espacio de configuración de un sistema dado, con la energía del mínimo del potencial de interacción correspondiente a cada celda dada por la Ecuación (5.1). La evolución del sistema es tal que sólo se permiten transiciones entre celdas cuyas configuraciones de espines asociadas difieran únicamente en el valor de uno de ellos, y la barrera de potencial que separa cada pareja de celdas conectadas es  $B$ . De hecho, ésta es la imagen que encontraron Schilling y colaboradores [24, 61, 62, 63] en su análisis de una cadena de partículas con interacciones anarmónicas y que compiten entre sí. Otra interpretación posible es que el modelo de Ising representa realmente un sistema magnético, y  $B$  es la energía que es necesaria para rotar el espín  $180^\circ$ , debido a la anisotropía de la energía, que impide que el espín tenga otra dirección que la

considerada [76]. Por lo tanto, nuestra elección de  $\alpha(T)$ , aun cuando no es la única posible, tiene una interpretación física sencilla y además no afecta a la ergodicidad del sistema (esto es, la irreducibilidad del proceso de Markov) para  $T \neq 0K$ . Por otra parte, los resultados de respuesta lineal derivados en la Sección 3.5 no se ven afectados, es decir, la relajación pasa de ser exponencial para temperaturas altas a KWW para temperaturas bajas; y el tiempo de relajación continúa siendo descrito por una ley Arrhenius en esta zona de bajas temperaturas, con la energía de activación  $4J$  incrementada en  $B$ , como se deduce con la Ecuación (3.62).

Al igual que cuando estudiamos la relajación a temperatura constante nos centraremos en el estudio de la energía media por partícula, dada por

$$e(t) = -\langle \sigma_j \sigma_{j+1} \rangle(t), \quad (5.7)$$

en unidades adimensionales. El promedio indicado en la Ecuación (5.7) se realiza sobre la solución de la ecuación maestra  $p(\sigma, t)$  correspondiente. Si definimos el conjunto de funciones de correlación

$$C_n(t) = \langle \sigma_j \sigma_{j+n} \rangle(t), \quad (5.8)$$

se deduce de la ecuación maestra (5.2) que las  $C_n$  satisfacen la jerarquía de ecuaciones

$$\frac{d}{dt} C_n = -2\alpha C_n + \alpha\gamma (C_{n-1} + C_{n+1}) \quad (5.9)$$

para  $n \neq 0$ , y

$$C_0(t) = 1. \quad (5.10)$$

El sistema de ecuaciones anterior es igual que en el caso de temperatura constante, pero ahora los coeficientes  $\alpha$  y  $\gamma$  dependen del tiempo. Por lo tanto, las funciones de correlación de equilibrio,

$$C_n^{(0)}(T) = \xi^n(T), \quad (5.11)$$

con

$$\xi(T) = \tanh \frac{J}{k_B T}, \quad (5.12)$$

no son solución de la Ecuación (5.9), aun cuando verifican la condición de contorno (5.10).

Nosotros estamos interesados en calcular la evolución de la energía media  $e(t)$  en un proceso general, en el que la temperatura del baño térmico varía en el tiempo según un programa dado. En consecuencia, tenemos que resolver el sistema de ecuaciones diferenciales en diferencias (5.9), con coeficientes que dependen del tiempo,  $\alpha = \alpha[T(t)]$  y  $\gamma = \gamma[T(t)]$ . Aunque esto ya ha sido hecho con anterioridad [77], en el Apéndice F se presenta un método alternativo, que conduce a una forma de la solución más conveniente para nuestros estudios posteriores. La solución general es

$$C_n(t) = C_n^{(0)}(T) + \int_0^\pi dq a(q) \phi_n(q) \exp \left[ - \int_0^t dt' \lambda(q, T') \right] - \int_0^\pi dq \int_0^t dt' \frac{dT'}{dt'} \chi(q, T') \phi_n(q) \exp \left[ - \int_{t'}^t dt'' \lambda(q, T'') \right], \quad (5.13)$$

donde hemos utilizado la notación  $T = T(t)$ ,  $T' = T(t')$ , etc. En la expresión anterior

$$\lambda(q, T) = 2 \alpha(T) [1 - \gamma(T) \cos q], \quad (5.14)$$

es la velocidad de relajación asociada al modo  $q$ , cuya autofunción es

$$\phi_n(q) = \left( \frac{2}{\pi} \right)^{1/2} \text{sen } nq. \quad (5.15)$$

Los coeficientes  $\chi(q, T)$  y  $a(q)$  están definidos por las fórmulas ( $T_0$  es la temperatura para  $t = 0$ ):

$$\frac{dC_n^{(0)}(T)}{dT} = \int_0^\pi dq \chi(q, T) \phi_n(q) \quad (5.16)$$

y

$$C_n(0) = C_n(t=0) = C_n^{(0)}(T_0) + \int_0^\pi dq a(q) \phi_n(q), \quad (5.17)$$

es decir,

$$\chi(q, T) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{dC_n^{(0)}(T)}{dT} \phi_n(q) \quad (5.18)$$

y

$$a(q) = \sum_{n=0}^{\infty} [C_n(0) - C_n^{(0)}(T_0)] \phi_n(q). \quad (5.19)$$

Un cálculo sencillo a partir de las Ecuaciones (5.11) y (5.15) nos proporciona que

$$\chi(q, T) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\text{sen } q}{(1 - \gamma(T) \cos q)^2} \frac{d\gamma(T)}{dT}. \quad (5.20)$$

A partir de la Ecuación (5.13) podemos dar una expresión para la energía  $e(t)$ , utilizando que  $e(t) = -C_1(t)$ :

$$e(t) = e^{(0)}(T) - \int_0^\pi dq a(q) \phi_1(q) \exp \left[ - \int_0^t dt' \lambda(q, T') \right] + \int_0^\pi dq \int_0^t dt' \frac{dT'}{dt'} \chi(q, T') \phi_1(q) \exp \left[ - \int_{t'}^t dt'' \lambda(q, T'') \right], \quad (5.21)$$

donde  $e^{(0)}(T) = -C_1^{(0)}(T)$  es la energía de equilibrio por partícula y en unidades adimensionales,

$$e^{(0)}(T) = - \tanh \frac{J}{k_B T}. \quad (5.22)$$

Como una primera aplicación de la Ecuación (5.21) consideremos la relajación del sistema a temperatura constante tras una perturbación infinitesimal de la misma (en ese caso debemos de recuperar los resultados de la Sección 3.5). Supondremos que el sistema estaba en equilibrio para  $t \leq 0$  a la temperatura  $T - \Delta T$ , y que en  $t = 0$  la temperatura se cambia instantáneamente a  $T$ , manteniéndose constante a partir de ese instante. En el primer orden en  $\Delta T$  tenemos

$$C_n(0) = C_n^{(0)}(T - \Delta T) = C_n^{(0)}(T) - \frac{dC_n^{(0)}(T)}{dT} \Delta T, \quad (5.23)$$

lo que proporciona, si usamos la Ecuación (5.19), que  $a(q) = -\chi(q, T)\Delta T$ . Si, además, tenemos en cuenta que la temperatura es constante para  $t > 0$ , la Ecuación (5.21) se reduce a

$$e(t) = e^{(0)}(T) + \Delta T \int_0^\pi dq \chi(q, T) \phi_1(q) e^{-t\lambda(q, T)}. \quad (5.24)$$

La función de respuesta lineal será

$$\varphi(t) \equiv \frac{e(t) - e^{(0)}(T)}{e(0) - e^{(0)}(T)} = \int_0^\pi dq g(q, T) e^{-t\lambda(q, T)}, \quad (5.25)$$



con la distribución de velocidades de relajación a la temperatura  $T$

$$g(q, T) = \frac{\frac{\text{sen}^2 q}{(1-\gamma(T)\cos q)^2}}{\int_0^\pi dq \frac{\text{sen}^2 q}{(1-\gamma(T)\cos q)^2}} > 0. \quad (5.26)$$

La Ecuación (5.25) es equivalente, como era previsible, a la expresión para la función respuesta lineal derivada en la Sección 3.5, Ecuación (3.41). En el análisis que se hará a lo largo del presente capítulo nos será necesario el tiempo medio de relajación  $\tau(T)$ , que hemos definido como

$$\tau(T) = \int_0^\infty dt \varphi(t) = \int_0^\pi dq g(q, T) [\lambda(q, T)]^{-1}. \quad (5.27)$$

Utilizando la Ecuación (5.26) resulta

$$\tau(T) = \frac{1}{4\alpha(T)[1-\gamma^2(T)]} \frac{\gamma^2(T)}{1-[1-\gamma^2(T)]^{1/2}}. \quad (5.28)$$

Consideramos ahora un proceso en que la temperatura se varía en el tiempo de modo arbitrario, a partir de un estado inicial de equilibrio. En este caso, se deduce de la Ecuación (5.19) que  $a(q) = 0$  para todo  $q$ , y la expresión para la energía media será, utilizando la Ecuación (5.21),

$$e(t) = e^{(0)}(T) - \int_0^t dt' \frac{dT'}{dt'} c(T') M(T, T'), \quad (5.29)$$

en la que  $c(T)$  es el calor específico del modelo de Ising,

$$c(T) = \frac{de^{(0)}(T)}{dT} = \frac{J}{k_B T^2} \frac{1}{\cosh^2 \frac{J}{k_B T}} \quad (5.30)$$

y  $M(T, T')$  es la función memoria

$$M(T, T') = \int_0^\pi dq g(q, T') e^{-\int_{t'}^t dt'' \lambda(q, T'')}, \quad (5.31)$$

que es definida positiva. La Ecuación (5.29), junto con la (5.31), puede considerarse como una generalización de la ecuación de Narayanaswami [30] para la relajación estructural en vidrios (Capítulo 2, Ecuación (2.23)). Esta ecuación no puede, sin embargo, reducirse a la forma propuesta por Narayanaswami ya que las velocidades de relajación  $\lambda(q, T)$  no se comportan de modo que se pueda introducir una escala de tiempos válida para todo el conjunto, es decir, el sistema no es termorreológicamente simple.

### 5.3 Procesos de enfriamiento continuo

A continuación vamos a estudiar el enfriamiento continuo del sistema desde un estado de equilibrio a altas temperaturas hasta  $T = 0K$ . Es conveniente describir la variación de la temperatura del baño térmico en términos de la variable

$$\zeta = \exp\left(-\frac{4J}{k_B T}\right). \quad (5.32)$$

El programa de enfriamiento estará definido mediante la ecuación

$$\frac{d\zeta}{dt} = -\rho_c h(\zeta), \quad (5.33)$$

en la que  $\rho_c > 0$  es la velocidad de enfriamiento y  $h(\zeta)$  es una función, positiva y adimensional, de  $\zeta$  que define la ley de enfriamiento. Por supuesto, cualquier proceso dado como una ley de variación de la temperatura puede escribirse de la forma anterior. Más concretamente, la Ecuación (5.33) es equivalente a

$$\frac{dT}{dt} = -r_c f(T), \quad (5.34)$$

con

$$r_c = \frac{4J}{k_B} \rho_c, \quad (5.35)$$

y

$$f(T) = \frac{h(\zeta)}{\zeta(\ln \zeta)^2}. \quad (5.36)$$

Nos proponemos obtener la dependencia de la energía residual respecto al programa de enfriamiento, en el límite de enfriamiento lento. La energía residual se define como el exceso de energía respecto a su valor de equilibrio en el límite  $T \rightarrow 0K$ . Primero presentaremos un argumento físico sencillo e intuitivo, que conduce al resultado correcto para la población residual, salvo constantes del orden de la unidad. Este argumento está íntimamente relacionado con otro desarrollado con anterioridad para el caso más simple de un sistema de dos niveles [29]. La idea es que la escala de tiempos relevante está determinada por el tiempo medio de respuesta lineal  $\tau(T)$ . Consecuentemente, definimos una escala adimensional de tiempos mediante la ecuación

$$ds = -dt \tau^{-1}(T). \quad (5.37)$$

El origen del “tiempo”  $s$  lo tomamos por conveniencia tal que  $s = 0$  para  $T = 0K$ , o sea

$$s = \int_t^{t_0} dt' \tau^{-1}(T') = \frac{1}{\rho_c} \int_0^\zeta \frac{d\zeta'}{h(\zeta')} \frac{1}{\tau(\zeta')}, \quad (5.38)$$

donde  $t_0$  es el instante de tiempo para el que se anula la temperatura, y por tanto también  $\zeta$ . La Ecuación (5.38) permite una interpretación directa de  $s$  como el número efectivo de transiciones que le restan al sistema antes de alcanzar  $T = 0K$ . Mientras sea  $s \gg 1$  el sistema será capaz de seguir la curva de equilibrio, ya que puede continuar relajando, mientras que cuando  $s$  se vuelva del orden de la unidad la energía no tendrá tiempo para relajarse y se quedará congelada.

La introducción de la escala  $s$  permite definir también de un modo preciso el concepto de enfriamiento lento: un proceso de enfriamiento que comience a una temperatura  $T$  se dice que es lento si el sistema tiene tiempo de alcanzar la curva de equilibrio antes de quedar congelado, con independencia de su estado inicial. De acuerdo con la discusión del párrafo anterior, la condición de enfriamiento lento es equivalente a

$$s(t = 0) \gg 1. \quad (5.39)$$

En función de la variable  $\zeta$  el tiempo medio de relajación, Ecuación (5.28), puede escribirse como

$$\tau(\zeta) = \frac{1}{16} \frac{(1 + \zeta^{1/2})^2 (1 + \zeta)}{\zeta^{(\delta+1)/\delta}}, \quad (5.40)$$

en la que hemos definido  $\delta = 4J/B$ . Queremos estudiar el congelamiento del sistema, y por tanto estamos interesados en la región en que  $s = \mathcal{O}(1)$ . Si tenemos en cuenta que  $\zeta \leq 1$ , es claro que la dependencia respecto a la temperatura dominante en  $\tau$  proviene del término del denominador de la Ecuación (5.40), especialmente a bajas temperaturas. Entonces tendremos

$$s = \frac{16}{\rho_c} \int_0^\zeta \frac{d\zeta'}{h(\zeta')} \zeta'^{\frac{\delta+1}{\delta}}. \quad (5.41)$$

Supongamos ahora las leyes de enfriamiento de la forma  $h(\zeta) = \zeta^k$ . El tiempo  $t_0$  necesario para alcanzar  $T = 0K$  depende del valor de  $k$ . Si  $k > 1$  tenemos

que  $t_0 = \infty$ , mientras que para  $k < 1$  es finito. En el caso  $k = 1$ ,  $\zeta$  decae exponencialmente en el tiempo. Para estas leyes

$$s = \frac{16}{\rho_c} \int_0^\zeta d\zeta' \zeta'^{\frac{\delta+1}{\delta}-k}. \quad (5.42)$$

Si  $k > \frac{2\delta+1}{\delta}$ ,  $s$  diverge para todos los valores de  $\zeta$ . Esto significa que el sistema permanece siempre en equilibrio y, por tanto, la energía residual es cero. Por otra parte, si  $k < \frac{2\delta+1}{\delta}$  tenemos

$$s = \frac{16m}{\rho_c} \zeta^{1/m}, \quad (5.43)$$

donde

$$m = \frac{\delta}{(2-k)\delta+1}. \quad (5.44)$$

En este caso  $s$  tiende a cero al disminuir la temperatura, y el sistema quedará congelado a una temperatura dada. La condición de enfriamiento lento es, teniendo en cuenta que  $\zeta \leq 1$  para temperaturas positivas,

$$\frac{\rho_c}{16m} \ll 1. \quad (5.45)$$

De acuerdo con los argumentos desarrollados en el párrafo que sigue a la Ecuación (5.38), podemos estimar que el sistema quedará congelado para un valor de  $\zeta$ ,  $\zeta_f$ , tal que  $s = 1$ , esto es,

$$\zeta_f = \zeta(s = 1) = \left( \frac{\rho_c}{16m} \right)^m. \quad (5.46)$$

La energía residual  $e_r$  la aproximamos por el valor de equilibrio para  $\zeta = \zeta_f$  menos el valor de equilibrio a  $T = 0K$ ,

$$e_r \sim \frac{2\zeta_f^{1/2}}{1 + \zeta_f^{1/2}}, \quad (5.47)$$

que para  $m$  no muy pequeño se reduce a

$$e_r \sim 2 \left( \frac{\rho_c}{16m} \right)^{m/2}. \quad (5.48)$$



Los resultados muestran que la ley concreta de enfriamiento, en nuestro caso el valor de  $k$ , influye decisivamente en la existencia o no de energía residual, al igual que sucede en un sistema de dos niveles [29]. Además, para aquellas leyes que conducen a la existencia de energía residual, su dependencia respecto de  $\rho_c$  depende también de  $k$ . De hecho, en el límite  $k \rightarrow \frac{2\delta+1}{\delta}$  la energía residual tiende a anularse para todo  $\rho_c$ .

En los experimentos reales y numéricos suele utilizarse una variación lineal de la temperatura, que corresponde a  $h(\zeta) = \zeta(\ln \zeta)^2$ , es decir, a tomar  $f(T) = 1$  en la Ecuación (5.36). En ese caso

$$s = \frac{16 \zeta^{1/n}}{\rho_c (\ln \zeta)^2} \int_0^1 dx \frac{x^{1/\delta}}{\left(1 + \frac{\ln x}{\ln \zeta}\right)^2}, \quad (5.49)$$

donde hemos introducido la variable  $x = \zeta'/\zeta$ , y

$$n = \frac{\delta}{\delta + 1}. \quad (5.50)$$

Bajo la condición de enfriamiento lento, que escribiremos más adelante, la integral de la Ecuación (5.49) puede aproximarse por  $n$ , y

$$s = \frac{16n}{\rho_c} \frac{\zeta^{1/n}}{(\ln \zeta)^2}. \quad (5.51)$$

La temperatura de congelamiento  $\zeta_f$  la calculamos igual que en el caso anterior, haciendo  $s = 1$ , es decir,

$$\zeta_f = \left[ \frac{n}{16} \rho_c (\ln \rho_c)^2 \right]^n. \quad (5.52)$$

La Ecuación (5.47) para la energía residual nos proporciona, si  $n$  no es muy pequeño,

$$e_r \sim 2 \left[ \frac{n}{16} \rho_c (\ln \rho_c)^2 \right]^{n/2}, \quad (5.53)$$

y la condición de enfriamiento lento para la ley lineal resulta

$$\frac{n}{16} \rho_c (\ln \rho_c)^2 \ll 1. \quad (5.54)$$

El resultado anterior vuelve a mostrar el papel fundamental jugado por la ley de enfriamiento para determinar la dependencia de la energía residual

respecto de la velocidad de enfriamiento  $\rho_c$ . En este contexto, queremos hacer énfasis en que la imagen según la cual el sistema queda congelado cuando alguna probabilidad de transición característica se hace igual a la velocidad de enfriamiento conduce a resultados incorrectos, ya que no tiene en cuenta la ley  $h(\zeta)$  concreta que se utiliza para enfriar el sistema [29].

Para una ley de enfriamiento dada, se puede efectuar fácilmente al análisis asintótico de la Ecuación (5.29), particularizada para  $T = 0K$ , en el límite de enfriamiento lento. En el Apéndice G presentamos dicho análisis para  $h(\zeta) = \zeta$ , con el resultado

$$e_r \sim \frac{2^{\frac{2+\delta}{1+\delta}}}{\pi} \frac{A(\delta)}{\delta^{n/2}} \Gamma\left(1 + \frac{n}{2}\right) \rho_c^{n/2}. \quad (5.55)$$

En la ecuación anterior  $\Gamma$  es la función Gamma,  $n$  es el parámetro que se definió en la Ecuación (5.50), y

$$A(\delta) = \int_0^\infty du \frac{u^{1/2}}{(1+u)^2 \left(u + \frac{1}{1+\delta}\right)^{n/2}}. \quad (5.56)$$

Una expresión similar a la Ecuación (5.55) fue derivada por Schilling en la Referencia [24]. Aunque dicho autor obtuvo la misma dependencia respecto de la velocidad de enfriamiento, creemos que los prefactores de su ecuación no son correctos. Además, es claramente falsa su argumentación de que esta dependencia de  $e_r$  respecto de  $\rho_c$  era válida para cualquier ley de enfriamiento.

Si comparamos las Ecuaciones (5.55) y (5.48) para  $k = 1$  vemos que ambas expresiones proporcionan el mismo comportamiento potencial. Pero, además, puede verificarse que el razonamiento sencillo que condujo a las Ecuaciones (5.47) y (5.48) reproduce con buena precisión los valores numéricos de  $e_r$ . Como ejemplo, hemos representado en la Figura 5.1 la energía residual como función de la velocidad de enfriamiento  $\rho_c$  para  $\delta = 1$ , utilizando las Ecuaciones (5.47) y (5.55). También se muestran los resultados "exactos", obtenidos mediante la integración numérica de la Ecuación (5.29), particularizada para  $T = 0K$ . El acuerdo es sorprendente, si tenemos en cuenta la sencillez de los argumentos que condujeron a la Ecuación (5.47).

Aunque los cálculos explícitos que hemos presentado se han realizado para el modelo de Ising, creemos que el esquema cualitativo desarrollado en esta sección es aplicable a una gran variedad de modelos. Un resultado de nuestro modelo que merece la pena comentar es que, para todas las leyes

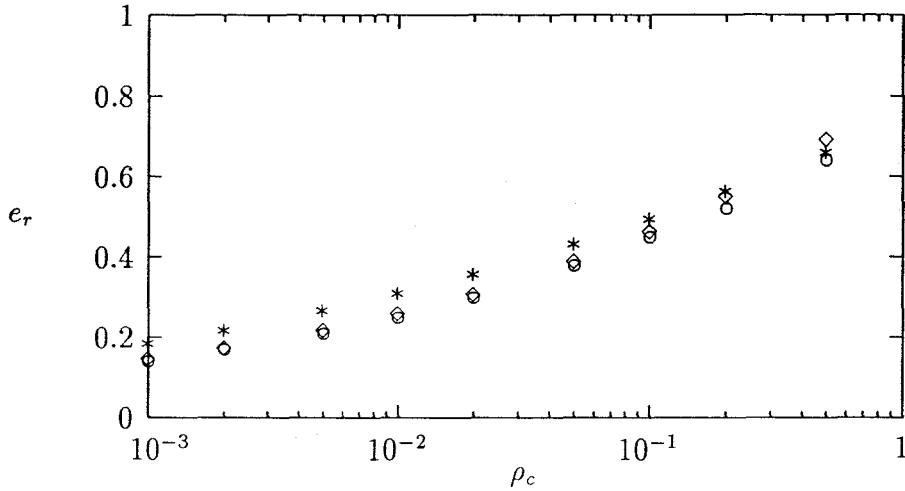


Figura 5.1: Energía residual como función de la velocidad de enfriamiento, para la ley de enfriamiento  $h(\zeta) = \zeta$ , y  $\delta = 1$ . Los círculos son la evaluación numérica de la expresión exacta, Ecuación (5.29), los rombos corresponden a la Ecuación (5.55), y los asteriscos a la aproximación sencilla de la Ecuación (5.47).

de enfriamiento que se han considerado, la dependencia de  $e_r$  frente a  $\rho_c$  es básicamente potencial, esto es, la gráfica  $\ln e_r$  frente a  $\ln \rho_c$  es una recta. Este resultado también es válido para un TLS, y esto ha llevado a afirmar a algunos autores que el modelo de Ising [24], y otros que presentan el mismo comportamiento [21], son equivalentes a un TLS a bajas temperaturas. Sin embargo, en nuestra imagen la dependencia potencial respecto de  $\rho_c$  aparece como consecuencia de dos hechos:

1. Para todas las leyes de enfriamiento consideradas la temperatura  $T_f$  a la cual el sistema se congela (o sea, la correspondiente a  $\zeta_f$ ) verifica

$$T_f \propto \frac{4J}{k_B} \frac{1}{|\ln \rho_c|}, \quad (5.57)$$

lo que es una consecuencia directa de que el tiempo medio de relajación sigue una ley Arrhenius a bajas temperaturas.

2. La energía de equilibrio se anula exponencialmente para  $T \rightarrow 0K$ , esto es

$$e^{(0)}(T) - e^{(0)}(T = 0K) \propto e^{-\frac{A}{T}}, \quad (5.58)$$

con  $A$  una constante, que en el modelo de Ising es igual a  $2J/k_B$ .

Si tenemos en cuenta que  $e_r \simeq e^{(0)}(T_f) - e^{(0)}(T = 0K)$ , la ley potencial se sigue directamente de las Ecuaciones (5.57) y (5.58). Todo sistema cuyo tiempo medio de relajación siga una ley Arrhenius a bajas temperaturas verifica la Ecuación (5.57), y si además su energía media escala a bajas temperaturas según la Ecuación (5.58), la energía residual seguirá una ley potencial para el tipo de leyes consideradas en esta sección, que incluye la ley lineal. No obstante, si la Ecuación (5.57) permanece válida pero la energía media de equilibrio escala de modo distinto, por ejemplo

$$e^{(0)}(T) - e^{(0)}(T = 0K) \propto T^\alpha, \quad (5.59)$$

tendremos que

$$e_r \propto \frac{1}{|\ln \rho_c|^\alpha}, \quad (5.60)$$

que es la otra dependencia que se ha encontrado en la bibliografía para las propiedades residuales [29]. En consecuencia, ambas dependencias, potencial y logarítmica, de la energía y otras propiedades residuales se derivan de un modo muy sencillo si el tiempo medio de relajación a bajas temperaturas es Arrhenius, según que las propiedades de equilibrio escalen de acuerdo con las Ecuaciones (5.58) ó (5.59), respectivamente.

## 5.4 La transición vítrea de laboratorio

Los razonamientos expuestos en la sección anterior pueden refinarse, a fin de obtener una información más detallada acerca de cómo se separa el sistema del equilibrio, y finalmente queda congelado, cuando se enfría de modo continuo. Dadas las analogías que presenta este proceso de congelamiento con la transición vítrea observada experimentalmente, nos referiremos a él como la transición vítrea de laboratorio del modelo de Ising.

Consideraremos que el proceso de enfriamiento está descrito por la Ecuación (5.33), al igual que en el apartado anterior. La evolución de la energía

vendrá dada por la Ecuación (5.29), que escribimos de modo compacto como sigue,

$$e(t) = e^{(0)}(\zeta) + \int_0^\pi dq e(q, t), \quad (5.61)$$

o sea, descomponemos la desviación de la energía respecto de la curva de equilibrio en las componentes asociadas a cada uno de los modos  $q$ . La expresión explícita de  $e(q, t)$  puede obtenerse fácilmente comparando las Ecuaciones (5.61) y (5.29), pero no la necesitaremos en la discusión posterior y por tanto no la damos. Simplemente hacemos notar que la Ecuación (5.29) implica que  $e(q, t) > 0$  para todo  $q$ , y el sistema se separa del equilibrio de modo que su energía es mayor que el valor de equilibrio correspondiente a esa temperatura.

La velocidad de relajación del modo  $q$  a la temperatura  $T$  es  $\lambda(q, T)$ , Ecuación (5.14). Entonces podemos asociar a cada uno de los modos una escala de tiempos efectiva,

$$s(q) = \int_t^{t_0} dt' \lambda(q, T'), \quad (5.62)$$

en la que  $t_0$  tiene el mismo significado que en la Ecuación (5.38), es decir, el instante de tiempo para el que  $T = 0K$ . La magnitud  $s(q)$  representa el número medio de transiciones que le restan al modo  $q$  hasta  $T = 0K$ . En consecuencia, nuestra imagen del congelamiento del sistema es que, a una temperatura dada  $T$ , aquellos modos para los que

$$s(q) < 1 \quad (5.63)$$

se habrán desviado del equilibrio, no evolucionando más hasta  $T = 0K$  (están "congelados"). Como  $\lambda(q, T)$  es una función creciente de  $q$ , podemos asociar a cada temperatura durante el proceso de enfriamiento un valor característico  $q_D$ , definido mediante  $s(q_D) = 1$ . Los modos con  $q < q_D$  están congelados, mientras que aquellos con  $q > q_D$  todavía pueden relajarse. El modo  $q_D$  es el modo de demarcación, según la terminología que se utiliza en semiconductores amorfos [78]. Un concepto análogo, la energía de demarcación, fue utilizado por Dyre para estudiar la distribución de energías en un modelo para la transición vítrea [79].

La separación del equilibrio de nuestro sistema comenzará a aquella temperatura  $T_1$  (ó  $\zeta_1$ ) tal que el modo de demarcación coincide con el modo de

relajación más lento, esto es,  $s(0) = 1$ , ó

$$\frac{4}{\rho_c} \int_0^{\zeta_1} d\zeta \frac{1}{h(\zeta)} \frac{\zeta^{(1+\delta)/\delta}}{1+\zeta} = 1. \quad (5.64)$$

De un modo análogo, podemos considerar que el sistema está totalmente congelado cuando el modo de demarcación coincide con el modo más rápido,  $q_D = \pi$ . Esto sucederá a una temperatura  $T_2$  (ó  $\zeta_2$ ) tal que

$$\frac{4}{\rho_c} \int_0^{\zeta_2} d\zeta \frac{1}{h(\zeta)} \frac{\zeta^{1/\delta}}{1+\zeta} = 1. \quad (5.65)$$

Para poder ser más explícitos, necesitamos concretar la ley de enfriamiento  $h(\zeta)$ . Consideremos, al igual que la sección anterior, una familia de leyes de enfriamiento  $h(\zeta) = \zeta^k$ . Si suponemos que tanto  $\zeta_1$  como  $\zeta_2$  son pequeños (enfriamiento lento) se obtiene

$$\zeta_1 = \left( \frac{\rho_c}{4m} \right)^m \quad (5.66)$$

para  $k < \frac{2\delta+1}{\delta}$ , y

$$\zeta_2 = \left( \frac{\rho_c}{4} \frac{1-m}{m} \right)^{\frac{m}{1-m}} \quad (5.67)$$

para  $k < \frac{\delta+1}{\delta}$ . En las dos fórmulas precedentes  $m$  es el parámetro que se definió en la Ecuación (5.44). Fuera de los rangos indicados de  $k$  no pueden encontrarse unos valores  $\zeta_1$  ó  $\zeta_2$  que sean solución de las Ecuaciones (5.64) ó (5.65), respectivamente.

¿Qué sucede para  $(\delta+1)/\delta < k < (2\delta+1)/\delta$ ? En el apartado anterior vimos que en este rango de valores era previsible que el sistema se separara del equilibrio y la energía residual fuera distinta de cero. Sin embargo, el resultado anterior demuestra que algunos de los modos permanecen prácticamente en equilibrio para  $T = 0K$ , aun cuando el sistema se encuentre en un estado de no equilibrio.

En la Figura 5.2 representamos la evolución de la energía para  $\delta = 1$ , una velocidad de enfriamiento  $\rho_c = 10^{-2}$  y la ley

$$h(\zeta) = \frac{\zeta}{1+\zeta}, \quad (5.68)$$

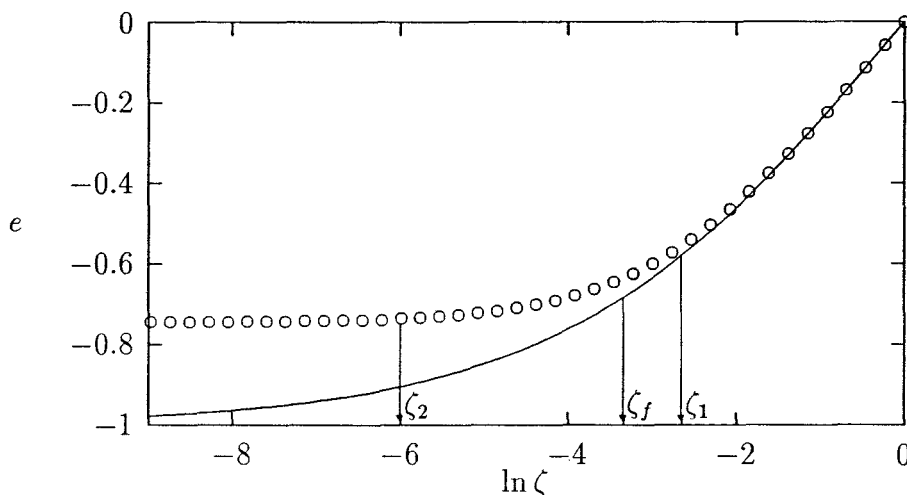


Figura 5.2: Evolución de la energía en un proceso de enfriamiento, descrito por la ley dada en la Ecuación (5.68), y  $\rho_c = 10^{-2}$ . La altura de la barrera energética externa corresponde a  $\delta = 1$ . La línea continua es la curva de equilibrio de la energía. En la figura se indican las temperaturas  $\zeta_1$ ,  $\zeta_2$  y  $\zeta_f$  definidas en el texto.

que posibilita una mayor eficacia en los cálculos numéricos. A bajas temperaturas,  $\zeta \ll 1$ , la ley de enfriamiento anterior es equivalente a  $h(\zeta) = \zeta$ , y podemos aplicar los resultados anteriores con  $k = 1$ . De hecho, si consideramos esta elección de  $h(\zeta)$ , las Ecuaciones (5.66) y (5.67) se deducen directamente de las Ecuaciones (5.64) y (5.65), respectivamente, sin la condición de enfriamiento lento. La curva de enfriamiento se ha obtenido mediante la integración numérica de la solución exacta, Ecuación (5.29). Sobre esta curva se indican las temperaturas  $\zeta_1$  y  $\zeta_2$ , además de la temperatura  $\zeta_f$  definida en la Ecuación (5.46), viéndose que sus posiciones coinciden con la interpretación que les hemos asignado: el congelamiento del sistema comienza aproximadamente para  $\zeta \simeq \zeta_1$  y finaliza para  $\zeta \simeq \zeta_2$ . Además,  $\zeta_f$  da una buena estimación de la temperatura a la cual la energía de equilibrio es igual a la energía a  $T = 0\text{K}$ , sobre la curva de evolución real del sistema. Esto es, la temperatura  $T_f$  correspondiente a  $\zeta_f$  es la temperatura ficticia asociada a

la energía de nuestro sistema a  $T = 0K$ , y que en la bibliografía se denomina frecuentemente temperatura de transición vítrea  $T_g$  [26].

Una medida de la anchura de la transición vítrea de laboratorio es la cantidad

$$\Delta T = T_1 - T_2, \quad (5.69)$$

es decir, el intervalo de temperaturas entre el comienzo y el final del proceso de congelamiento. Si utilizamos las Ecuaciones (5.66) y (5.67) para  $\zeta_1$  y  $\zeta_2$ , tenemos que para la ley de enfriamiento definida en la Ecuación (5.68)

$$\Delta T = -\frac{4J}{k_B} \left[ \frac{1 + \delta}{\delta \ln \frac{\rho_c(\delta+1)}{4\delta}} - \frac{1}{\delta \ln \frac{\rho_c}{4\delta}} \right] \simeq -\frac{4J}{k_B} \frac{1}{\ln \rho_c}. \quad (5.70)$$

Para las otras leyes que hemos considerado en esta sección y la precedente ( $k \neq 1$  y la ley lineal) se encuentra la misma dependencia de  $\Delta T$  respecto de  $\ln \rho_c$ . Por tanto, es una propiedad bastante general de nuestro modelo que la anchura de la transición vítrea de laboratorio se comporta como la inversa del logaritmo de la velocidad de enfriamiento. Una ley similar para la temperatura ficticia  $T_f$  se obtuvo en la Sección 5.3, Ecuación (5.57), y el mismo tipo de dependencia ha sido observada en los vidrios reales [26, 27].

De la Ecuación (5.70) se deduce que

$$\lim_{\rho_c \rightarrow 0} \Delta T = 0. \quad (5.71)$$

No obstante, esto no implica que nuestro modelo presente una transición vítrea ideal a una temperatura finita, a la cual todos los modos se quedarían congelados de modo instantáneo y se perdería la ergodicidad del sistema, ya que

$$\lim_{\rho_c \rightarrow 0} T_1 = \lim_{\rho_c \rightarrow 0} T_2 = \lim_{\rho_c \rightarrow 0} T_f = 0, \quad (5.72)$$

y la temperatura de transición es cero cuando la velocidad de enfriamiento se anula.

En consecuencia, el modelo de Ising estudiado muestra muchos de los hechos característicos de la transición vítrea de laboratorio cuando se enfría continuamente hasta temperaturas bajas, de modo análogo a lo que sucede en los sistemas reales. Hay que señalar, no obstante, que este modelo es puramente configuracional (no incluye vibraciones), de modo que las propiedades del sistema quedan congeladas con tangente horizontal para  $T = 0K$ , es decir,



el coeficiente  $\alpha_{pg}$  definido en el Capítulo 2 es nulo. Otro punto importante es que, debido a que es un modelo unidimensional con interacciones de corto alcance, no tiene una transición de fase estática a temperatura finita  $T \neq 0K$ . En particular, no existe estado cristalino, lo que hace posible “vitrificar” el sistema de espines con velocidades de enfriamiento arbitrariamente lentas.

## 5.5 Procesos de calentamiento continuo

Aunque se pueden analizar fácilmente procesos de calentamiento a partir de condiciones iniciales arbitrarias, nos vamos a restringir a procesos de calentamiento continuo realizados tras un enfriamiento previo a muy bajas temperaturas, formalmente  $T = 0K$ . Además supondremos que la ley de variación de la temperatura en el proceso de calentamiento viene dada por

$$\frac{d\zeta}{dt} = \rho_h h(\zeta), \quad (5.73)$$

en la que la ley de calentamiento  $h(\zeta)$  es la misma que se utilizó en el enfriamiento previo del sistema. Sin embargo, la velocidad de calentamiento  $\rho_h$  puede ser diferente de la velocidad de enfriamiento  $\rho_c$ . Este esquema corresponde a la situación más habitual en los experimentos reales, en los cuales un líquido sobreenfriado se enfría y calienta linealmente, pero con distintas velocidades. La Ecuación (5.73) es equivalente a

$$\frac{dT}{dt} = r_h f(T), \quad (5.74)$$

donde

$$r_h = \frac{4J}{k_B} \rho_h, \quad (5.75)$$

y  $f(T)$  es la función que se definió en la Ecuación (5.36).

El proceso de calentamiento no comienza desde un estado de equilibrio, y por tanto tendríamos que retener todos los términos en la Ecuación (5.21), que nos proporciona la evolución de la energía media en un proceso arbitrario. En otras palabras, necesitaríamos la función  $a(q)$ , que se determina a partir de las condiciones iniciales mediante la Ecuación (5.19). Sin embargo, es lícito utilizar la Ecuación (5.29) si consideramos el proceso de enfriamiento y el posterior proceso de calentamiento como un único proceso, ya que entonces

la condición inicial sí es de equilibrio. La única precaución que tenemos que tomar es dividir al intervalo temporal  $(0, t)$  en dos subintervalos,  $(0, t_0)$  y  $(t_0, t)$ , si  $t_0$  es el tiempo para el que se alcanza  $T = 0K$  y se invierte el signo de  $dT/dt$  (esto es válido aun cuando  $t_0 = \infty$ ). Si hacemos esto, e integramos respecto de la temperatura en cada intervalo de tiempos tenemos que

$$e(T) = e_N(T) + e_i(T), \quad (5.76)$$

con

$$e_N(T) = e^{(0)}(T) - \int_0^T dT' c(T') \int_0^\pi dq g(q, T') \exp \left[ -\frac{1}{r_h} \int_{T'}^T dT'' \frac{\lambda(q, T'')}{f(T'')} \right] \quad (5.77)$$

y

$$e_i(T) = \int_0^\infty dT' c(T') \int_0^\pi dq g(q, T') \exp \left[ -\frac{1}{r_c} \int_0^{T'} dT'' \frac{\lambda(q, T'')}{f(T'')} \right] \\ \times \exp \left[ -\frac{1}{r_h} \int_0^T dT'' \frac{\lambda(q, T'')}{f(T'')} \right]. \quad (5.78)$$

La contribución  $e_i(T)$  contiene toda la información sobre las condiciones iniciales del proceso de calentamiento o, de un modo equivalente, toda la información acerca del proceso de enfriamiento previo, cuya temperatura inicial hemos supuesto igual a infinito, aunque esto es irrelevante en el límite de enfriamiento lento. Por otra parte,  $e_N(T)$  depende solamente del programa de calentamiento seguido.

De la expresión para  $e_i(T)$  se sigue que

$$e_i(T) > 0 \quad (5.79)$$

para toda  $T$ , y en particular  $e_i(0) = e_r$ , la energía residual del proceso de enfriamiento. La componente  $e_N(T)$  está acotada inferiormente por el valor de equilibrio para  $T = 0K$ , pero además

$$e_N(T) < e^{(0)}(T), \quad (5.80)$$

para  $T \neq 0K$ , y  $e_N(0) = e^{(0)}(0)$ . De hecho, el término  $e_N(T)$  describiría la evolución real de la energía media del sistema si éste se encontrara inicialmente en equilibrio a  $T = 0K$ . Por otro lado, para aquellos procesos de

calentamiento que requieren un tiempo infinito para alcanzar  $T = \infty$  se tiene que

$$\frac{1}{r_h} \int_{T'}^{\infty} dT'' \frac{\lambda(q, T'')}{f(T'')} = \int_{t'}^{\infty} dt'' \lambda(q, T(t'')) \rightarrow \infty, \quad (5.81)$$

y

$$\lim_{T \rightarrow \infty} e_N(T) = \lim_{T \rightarrow \infty} e^{(0)}(T). \quad (5.82)$$

Además, un cálculo sencillo (basta aplicar la regla de L'Hopital) permite demostrar que

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{e_i(T)}{|e_N(T) - e^{(0)}(T)|} = 0, \quad (5.83)$$

lo que implica que

$$e(T) \sim e_N(T) < e^{(0)}(T), \quad (5.84)$$

para temperaturas suficientemente altas.

En consecuencia podemos distinguir tres regímenes en la evolución temporal de la energía media en un proceso de calentamiento, tras un proceso de enfriamiento previo. En el régimen inicial,  $e(T)$  depende fuertemente de la condición inicial (esto es, depende de  $\rho_c$ ) y todos los términos de la Ecuación (5.76) son relevantes. La influencia de la condición inicial va decreciendo gradualmente, y el sistema tiende a un régimen en que la energía está completamente determinada por el proceso de calentamiento, siendo independiente de la historia térmica anterior. Este régimen viene descrito por  $e_N(T)$ , que es menor que la energía de equilibrio  $e^{(0)}(T)$ . Finalmente, si el calentamiento no es muy rápido, es decir, se verifica la Ecuación (5.81),  $e_N(T)$  tiende asintóticamente a la curva de equilibrio  $e^{(0)}(T)$ . La curva  $e_N(T)$  es la curva normal para la energía media en el programa de calentamiento considerado, y aparece como consecuencia de que existe una solución normal de la ecuación maestra del modelo de Ising, Ecuación (5.2). Esto no es una peculiaridad de este modelo, ya que en el Capítulo 4 se demostró la existencia de soluciones normales para una clase muy general de sistemas, descritos mediante ecuaciones maestras con probabilidades de transición dependientes del tiempo.

Si analizamos el proceso de enfriamiento y el proceso de calentamiento conjuntamente, podemos describir la evolución de la energía en un ciclo térmico del modo siguiente. En el proceso de enfriamiento, la energía del sistema es mayor que su correspondiente valor de equilibrio, y a temperaturas suficientemente bajas queda congelado. Cuando el sistema se calienta de

nuevo la energía tiende a aproximarse a la curva normal, lo que hace necesario que se cruce la curva de equilibrio, ya que  $e_N(T) < e^{(0)}(T)$ . En conclusión, la energía media describe un ciclo de histéresis similar al que se observa en los vidrios reales y en otros modelos, y que analizamos en la Sección 4.3. En la Figura 5.3 se representan dos ciclos de histéresis, correspondientes a distintas velocidades de calentamiento y la misma velocidad de enfriamiento. Esta gráfica se comentará con más detalle al final de este apartado.

En la zona de altas temperaturas, definida mediante la condición

$$r_h \frac{f(T)}{T} [\lambda(q, T)]^{-1} \ll 1 \quad (5.85)$$

para todo  $q$ , un análisis de Laplace de la Ecuación (5.77) nos proporciona

$$e_N(T) \simeq e^{(0)}(T) - r_h f(T) c(T) \tau(T), \quad (5.86)$$

donde  $\tau(T)$  es el tiempo medio de relajación de respuesta lineal que se definió en la Ecuación (5.27). De hecho, la estructura de la Ecuación (5.86) no es una propiedad particular del modelo considerado aquí, sino un resultado general que puede deducirse directamente de la ecuación maestra mediante el método de Hilbert (Apéndice E). Si introducimos en la ecuación anterior las formas explícitas de  $\tau(T)$  y  $c(T)$  para nuestro modelo, Ecuaciones (5.28) y (5.30), llegamos a que

$$e_N(\zeta) = e^{(0)}(\zeta) - \frac{1}{16} \rho_h \frac{(1 + \zeta)}{\zeta^{\frac{3}{2} + \frac{1}{\delta}}} h(\zeta). \quad (5.87)$$

Consideremos ahora una ley tal que la Ecuación (5.81) no se verifica, esto es, la temperatura  $T = \infty$  se alcanza en un tiempo finito. En ese caso la Ecuación (5.82) no es válida, ni tampoco lo es la Ecuación (5.83). Como ejemplo podemos tomar la ley definida en la Ecuación (5.68), que sustituida en la ecuación precedente conduce a

$$e_N(\zeta) = -\frac{1 - \zeta^{1/2}}{1 + \zeta^{1/2}} - \frac{1}{16} \rho_h \frac{1}{\zeta^{\frac{1}{2} + \frac{1}{\delta}}}, \quad (5.88)$$

y, en el límite  $T \rightarrow \infty$ ,  $\zeta \rightarrow 1$ ,

$$e_N - e^{(0)} \rightarrow -\frac{\rho_h}{16}. \quad (5.89)$$

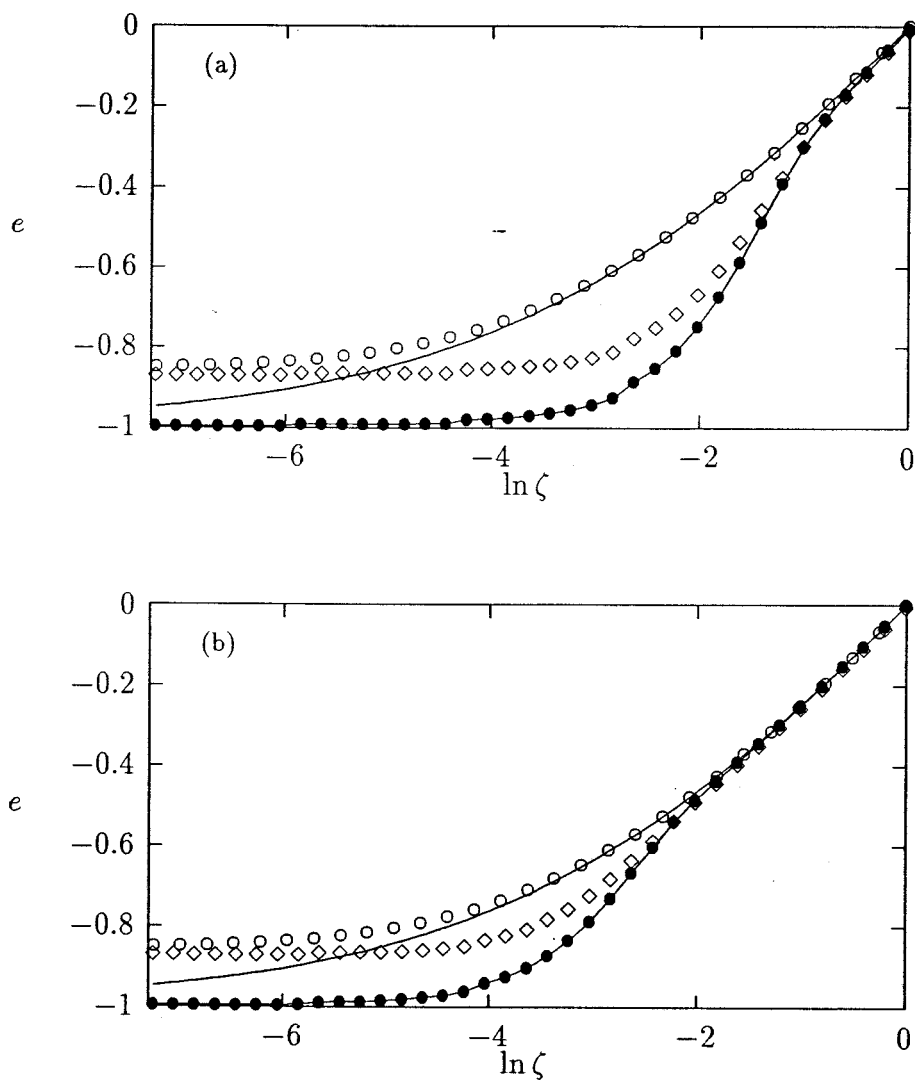


Figura 5.3: Dos ciclos de histéresis de la energía media, cuando el sistema se somete a un ciclo térmico. En todos los procesos la ley de variación de la temperatura es la dada por la Ecuación (5.68). En el caso a),  $\rho_c = 10^{-3}$  y  $\rho_h = 10^{-1}$ , mientras que en el caso b)  $\rho_c = 10^{-3}$  y  $\rho_h = 10^{-2}$ . La línea continua es la curva de equilibrio y la línea con círculos en negro la solución normal.

En consecuencia, aunque las curvas normal y de equilibrio no coinciden exactamente para  $T \rightarrow \infty$ , su diferencia es proporcional a la velocidad de calentamiento  $\rho_h$ . Por lo tanto, para velocidades de calentamiento suficientemente pequeñas, toda la discusión anterior acerca de la existencia de fenómenos de histéresis y la vuelta al equilibrio para temperaturas muy altas continúa siendo válida. Por ejemplo, para  $\rho_h = 0.1$ , que no es muy pequeño, la diferencia entre las energías normal y de equilibrio en el límite  $T \rightarrow \infty$  ( $e^{(0)} = 0$ ) es inferior a 0.01, para la ley de variación de la temperatura que estamos analizando.

De la Ecuación (5.87) se deriva otro resultado interesante. Como la energía del sistema en el proceso de calentamiento se aproxima a la curva normal se deduce que el efecto de histéresis, medido por la cantidad en que la energía sobrepasa su valor de equilibrio, será una función creciente de la velocidad de calentamiento. Este comportamiento cualitativo también se ha observado en vidrios reales [26].

Volvamos a la Figura 5.3, que presenta dos ciclos de histéresis, evaluados numéricamente a partir de la Ecuación (5.29). El sistema fue enfriado (círculos) y calentado (rombos) de acuerdo con la ley dada en la Ecuación (5.68). En el primer caso la velocidad de enfriamiento fue  $\rho_c = 10^{-3}$  y la velocidad de calentamiento  $\rho_h = 10^{-1}$ , mientras que en el segundo  $\rho_c = 10^{-3}$  y  $\rho_h = 10^{-2}$ . También se representan en la gráfica la energía de equilibrio y la curva normal correspondiente a cada uno de los procesos de calentamiento. Se observa claramente que las curvas que describe el sistema tienden a la curva normal, no a la energía de equilibrio. Esto es el origen del fenómeno de histéresis que muestra la energía en un ciclo térmico, como ya se ha discutido anteriormente. Además, el efecto de histéresis es mayor en el caso  $\rho_h = 10^{-1}$  que para  $\rho_h = 10^{-2}$ , de acuerdo con lo que predice la Ecuación (5.87).

Finalmente, es interesante indicar que esta figura es similar desde un punto de vista cualitativo a la Figura 4.3, en la cual se mostraba un ciclo de histéresis del sistema de dos niveles. No obstante, el modelo de Ising posee muchos grados de libertad, de modo que no tiene la limitación para explicar los fenómenos de relajación no lineales, y su estado no está determinado unívocamente por la temperatura ficticia asociada a la energía. Aunque en esta Memoria no estudiaremos fenómenos de relajación no lineal, es necesario insistir en este punto, ya que todo modelo "realista" de vidrio debe de tener esta característica.

## 5.6 Calor específico aparente

Una propiedad interesante y que se utiliza con frecuencia para caracterizar los procesos de enfriamiento y calentamiento en los vidrios y líquidos sobreenfriados es el calor específico aparente, que se define como

$$c_a(T) = \frac{de(T)}{dT}, \quad (5.90)$$

donde la derivada se calcula a lo largo de la curva de evolución real del sistema en el proceso considerado. Por tanto  $c_a(T)$  depende no solamente de la temperatura, sino también del proceso de enfriamiento o calentamiento efectuado. Este punto es importante y no debe olvidarse, aunque nuestra notación no lo manifieste explícitamente. El calor específico aparente  $c_a(T)$  coincidirá con el verdadero calor específico  $c(T)$  sólo cuando el sistema permanezca en equilibrio. A continuación estudiaremos los procesos de enfriamiento y calentamiento por separado.

### 5.6.1 Procesos de enfriamiento

Para procesos de enfriamiento continuo podemos obtener  $c_a(T)$  a partir de la Ecuación (5.29), derivando respecto de la temperatura. El resultado es

$$c_a(T) = \frac{1}{r_c f(T)} \int_T^\infty dT' c(T') \int_0^\pi dq g(q, T') \lambda(q, T) \\ \times \exp \left[ -\frac{1}{r_c} \int_T^{T'} dT'' \frac{\lambda(q, T'')}{f(T'')} \right], \quad (5.91)$$

que muestra que  $c_a(T)$  es definido positivo para procesos de enfriamiento. Esto también está de acuerdo con las medidas experimentales en los vidrios reales, en los cuales se observa calor específico negativo solamente en procesos de calentamiento y a temperaturas bajas. Otro resultado experimental para los vidrios reales es que, para toda  $T$ ,

$$c(T) \geq c_a(T), \quad (5.92)$$

esto es, la separación de la curva de equilibrio de la energía media es monótona durante el proceso de enfriamiento (todas las medidas experimentales

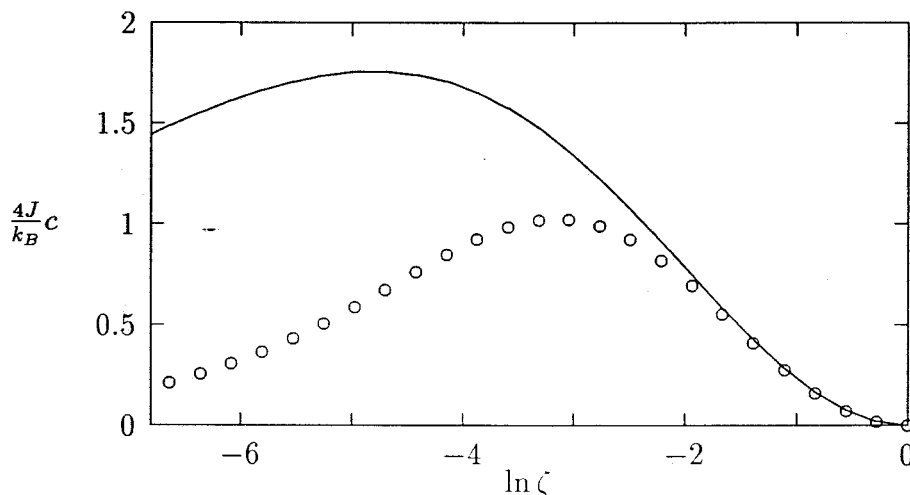


Figura 5.4: Calor específico aparente medido durante un proceso de enfriamiento, con la ley de variación de la temperatura de la Ecuación (5.68),  $\rho_c = 10^{-2}$  y  $\delta = 1$ . La línea continua es el calor específico verdadero.

que conocemos se han realizado a lo largo de procesos de enfriamiento que son lineales en la temperatura).

Nosotros hemos investigado la validez de la Ecuación (5.92) en nuestro modelo mediante la evaluación numérica de la Ecuación (5.91), y la conclusión que se obtiene es que depende de la ley de enfriamiento considerada. Un ejemplo en el que la Ecuación (5.92) es válida se muestra en la Figura 5.4, que corresponde a la ley de enfriamiento definida en la Ecuación (5.68). Con todo, no hemos podido deducir un criterio general preciso que determine el conjunto de leyes para el cual se verifica la desigualdad (5.92). Por lo tanto, nos limitaremos a presentar algunos argumentos parciales, que han resultado ser correctos en todos los casos que hemos comprobado numéricamente.

En la región de temperaturas altas, cuando  $e(T)$  y  $e^{(0)}(T)$  se diferencian poco, podemos aproximar  $e(T)$  mediante el método de Laplace, tras lo que se obtiene (compárese con la Ecuación (5.86)):

$$e(T) \simeq e^{(0)}(T) + r_c f(T) c(T) \tau(T) \quad (5.93)$$



ó

$$e(\zeta) \simeq e^{(0)}(\zeta) + \frac{1}{16} \rho_c \frac{(1 + \zeta)}{\zeta^{\frac{3}{2} + \frac{1}{\delta}}} h(\zeta). \quad (5.94)$$

Para las leyes de enfriamiento de la forma  $h(\zeta) = \zeta^k$  esta expresión se reduce a

$$e(\zeta) - e^{(0)}(\zeta) \simeq \frac{1}{16} \rho_c \frac{1 + \zeta}{\zeta^{\frac{1}{\delta} + \frac{3}{2} - k}}, \quad (5.95)$$

que para  $k < \frac{\delta+1}{\delta}$  es una función decreciente de la temperatura, y por tanto la Ecuación (5.92) es válida a altas temperaturas en ese rango de valores de  $k$ . Si ahora consideramos la región de bajas temperaturas, sabemos que la energía del sistema se queda congelada, y

$$e(\zeta) - e^{(0)}(\zeta) \rightarrow e_r \sim 2 \left( \frac{\rho_c}{16m} \right)^{\frac{m}{2}} \quad (5.96)$$

para lo que hemos hecho uso de la Ecuación (5.48). Para los valores de  $k$  que hemos indicado anteriormente tenemos que  $\frac{m}{2} < 1$  y, en el límite de enfriamiento lento en que la Ecuación (5.96) es válida, la separación de la energía respecto de la curva de equilibrio es mayor a temperaturas bajas que en la región de temperaturas altas, en la que hemos probado que aumenta al disminuir la temperatura. Entonces es plausible que, para las leyes de enfriamiento de la forma  $h(\zeta) = \zeta^k$ , la separación del equilibrio sea monótona y se verifique la Ecuación (5.92), si  $k < \frac{\delta+1}{\delta}$ . Este rango de valores de  $k$  es precisamente aquél para el que todos los modos del sistema se congelaban a lo largo del proceso de enfriamiento, como discutimos en la Sección 5.4.

Para  $k > \frac{\delta+1}{\delta}$ , la diferencia  $e(\zeta) - e^{(0)}(\zeta)$  no es una función decreciente de la temperatura en la región donde la Ecuación (5.95) es válida, y no hay razón para suponer que la Ecuación (5.92) sea aplicable. De hecho esta desigualdad se viola para algunos casos que hemos estudiado numéricamente. Por otra parte, para una ley de enfriamiento lineal en la temperatura es sencillo comprobar que los dos criterios desarrollados, correspondientes a temperaturas altas y bajas, son compatibles con la desigualdad (5.92), que también puede verificarse numéricamente.

Es interesante señalar que en el modelo de Ising son posibles procesos tales que la energía residual es distinta de cero, pero en los que la Ecuación (5.92) no se verifica. Estos procesos están caracterizados por leyes de enfriamiento lentas, en particular más lentas que la ley lineal y la ley definida en la Ecuación (5.68).

### 5.6.2 Procesos de calentamiento

Consideremos de nuevo procesos de calentamiento desde  $T = 0K$  precedidos por un proceso de enfriamiento con la misma ley de variación de la temperatura, pero con una velocidad distinta en general. El calor específico aparente  $c'_a$  se obtiene ahora derivando la Ecuación (5.76) respecto de la temperatura, resultando

$$c'_a(T) = c_N(T) + c_i(T) \quad (5.97)$$

donde

$$\begin{aligned} c_N(T) &= \frac{de_N(T)}{dT} = \frac{1}{r_h f(T)} \int_0^T dT' c(T') \int_0^\pi dq g(q, T') \lambda(q, T) \\ &\times \exp \left[ -\frac{1}{r_h} \int_{T'}^T dT'' \frac{\lambda(q, T'')}{f(T'')} \right] \end{aligned} \quad (5.98)$$

y

$$\begin{aligned} c_i(T) &= \frac{de_i(T)}{dT} = -\frac{1}{r_h f(T)} \int_0^\infty dT' c(T') \int_0^\pi dq g(q, T') \lambda(q, T) \\ &\times \exp \left[ -\frac{1}{r_c} \int_0^{T'} dT'' \frac{\lambda(q, T'')}{f(T'')} \right] \exp \left[ -\frac{1}{r_h} \int_0^T dT' \frac{\lambda(q, T')}{f(T')} \right]. \end{aligned} \quad (5.99)$$

Una simple inspección de las ecuaciones anteriores conduce a una serie de relaciones interesantes. Primero, tenemos que

$$c_N(T) > 0, \quad (5.100)$$

para toda  $T > 0$ , mientras que  $c_N(0) = 0$ . Por otra parte,

$$c_i(T) < 0 \quad (5.101)$$

para toda  $T$ . De esta ecuación se deduce que

$$c'_a(T) \leq c_N(T), \quad (5.102)$$

y que, en particular,

$$c'_a(0) < 0, \quad (5.103)$$

es decir, el calor específico aparente a  $T = 0\text{K}$  es negativo. Además, a partir de la Ecuación (5.99) se obtiene que

$$\lim_{r_c \rightarrow 0} c_i(T) = \lim_{r_c \rightarrow 0} [c'_a(T) - c_N(T)] = 0 \quad (5.104)$$

y

$$\frac{d}{dr_c} |c_i(T)| = \frac{d}{dr_c} |c'_a(T) - c_N(T)| > 0. \quad (5.105)$$

En la Figura 5.5 presentamos la evolución del calor específico relativo  $c'_a - c$  como función de la temperatura, de nuevo para la ley de variación de la temperatura definida en la Ecuación (5.68), y una velocidad de calentamiento  $\rho_h = 10^{-2}$ . Las dos curvas corresponden a distintos valores de la velocidad del proceso de enfriamiento previo, concretamente  $\rho_c = 5 \cdot 10^{-1}$  y  $\rho_c = 5 \cdot 10^{-4}$ , con la misma ley de enfriamiento que de calentamiento. Una vez más, la similitud con el comportamiento observado en los vidrios reales es sorprendente. Por ejemplo, podemos comparar la Figura 5.5 con la Figura 2.7, que nos daba el coeficiente estructural  $dT_f/dT$ , cuyo valor de equilibrio es constante e igual a la unidad, como función de la temperatura. El calor específico relativo tiene un máximo, cuya altura crece al disminuir la velocidad del proceso de enfriamiento previo. La existencia de este máximo aparece en nuestro modelo como un fenómeno puramente dinámico, y está asociado de un modo directo al ciclo de histéresis de la energía media. Para ver esto con mayor claridad, denotemos mediante  $T_0$  a la temperatura para la cual

$$e(T_0) = e^{(0)}(T_0), \quad c'_a(T_0) < c(T_0). \quad (5.106)$$

La existencia de esta temperatura  $T_0$  que verifica las relaciones de la Ecuación (5.106) está asegurada por las posiciones relativas de las curvas de enfriamiento, equilibrio y normal, como se analizó en la Sección 5.5. Si tenemos en cuenta que  $e(T \rightarrow \infty) = e^{(0)}(T \rightarrow \infty)$ , resulta que

$$\int_{T_0}^{\infty} dT' [c'_a(T') - c(T')] = 0. \quad (5.107)$$

La Ecuación (5.106) implica que el integrando es negativo en  $T = T_0$ , y por lo tanto debe existir una región para la cual  $c'_a(T) > c(T)$ . Además, sabemos que  $c'_a(T) \sim c(T)$  para  $T \rightarrow \infty$ , lo que junto con la continuidad de  $c'_a(T) - c(T)$  implica que el calor específico relativo ha de presentar un máximo para una temperatura  $T > T_0$ .

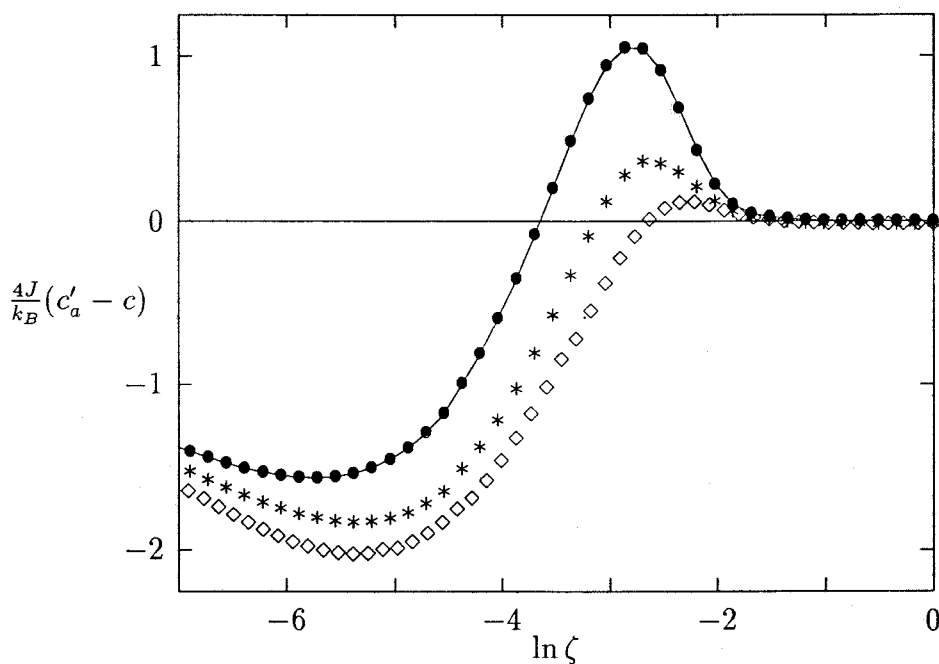


Figura 5.5: Calor específico relativo medido a lo largo de un proceso de calentamiento, tras enfriar previamente el sistema hasta  $T = 0K$ . En todos los procesos la ley de variación de la temperatura es la definida en la Ecuación (5.68),  $\rho_h = 10^{-2}$  y  $\delta = 1$ . Los rombos corresponden a una velocidad de enfriamiento  $\rho_c = 5 \cdot 10^{-1}$ , y los asteriscos a  $\rho_c = 5 \cdot 10^{-4}$ . La línea con círculos en negro es el calor específico relativo sobre la curva normal.

La diferencia  $c'_a(T) - c(T)$  está acotada por  $c_N(T) - c(T)$  para toda  $T$  y, por consiguiente, el máximo del calor específico relativo estará acotado por su valor sobre la curva normal. Para  $r_c \rightarrow 0$ , las curvas  $e(T)$  y  $e_N(T)$  tienden a coincidir, y el máximo del calor específico toma su valor más grande. Además, su posición estará determinada solamente por  $r_h$  y no dependerá de  $r_c$ . En este contexto, la definición experimental de la temperatura de transición vítrea como aquella para la cual el calor específico tiene un máximo durante el proceso de calentamiento, si previamente se ha enfriado lentamente hasta temperaturas bajas, tiene perfecto sentido. En nuestro modelo corresponde a calentar el sistema sobre la curva normal. Es importante indicar que, como ya se comentó en el Capítulo 2, el calor específico verdadero puede considerarse constante en la región de la transición vítrea en muchos casos experimentales [26].

Consideremos de nuevo la Ecuación (5.99). Para un valor de  $r_h$  dado, el término  $c_i(T)$  será más importante cuanto mayor sea el valor de  $r_c$ . Si utilizamos las Ecuaciones (5.98) y (5.99) se deduce que la anchura de la región en la que se observa un calor específico aparente negativo aumenta con el valor de  $r_c$ . Por el contrario, cuando fijamos  $r_c$ , la relevancia de la región de calor específico negativo crece cuando  $r_h$  disminuye.

El calor específico aparente medido durante el calentamiento del sistema, tras dos procesos de enfriamiento diferentes, se representa en la Figura 5.6. Todos los procesos considerados corresponden a la ley de variación de la temperatura de la Ecuación (5.68). La velocidad de enfriamiento es  $\rho_c = 5 \cdot 10^{-1}$  y  $\rho_c = 5 \cdot 10^{-4}$  en cada uno de los casos, mientras que  $\rho_h = 10^{-2}$  en ambos. Se observa que, de acuerdo con los argumentos desarrollados en los párrafos anteriores, el mayor valor de  $\rho_c$  produce la región de calor específico negativo más importante y el máximo más pequeño.

La posición y la altura del máximo de la curva del calor específico relativo son dos cantidades relevantes para caracterizar los procesos de calentamiento. Un cálculo exacto, utilizando las Ecuaciones (5.97)-(5.99) parece imposible, además de que las expresiones que pudieran obtenerse serían probablemente poco útiles, debido a su complejidad. En lugar de esto nosotros presentaremos un razonamiento intuitivo, en la línea de los desarrollados durante el estudio de la transición vítrea de laboratorio, válido en un límite asintótico determinado, y que nos dará información acerca de la influencia de la velocidad y la ley de calentamiento sobre la magnitud del máximo. Concretamente, consideraremos la contribución al calor específico que es independiente de las

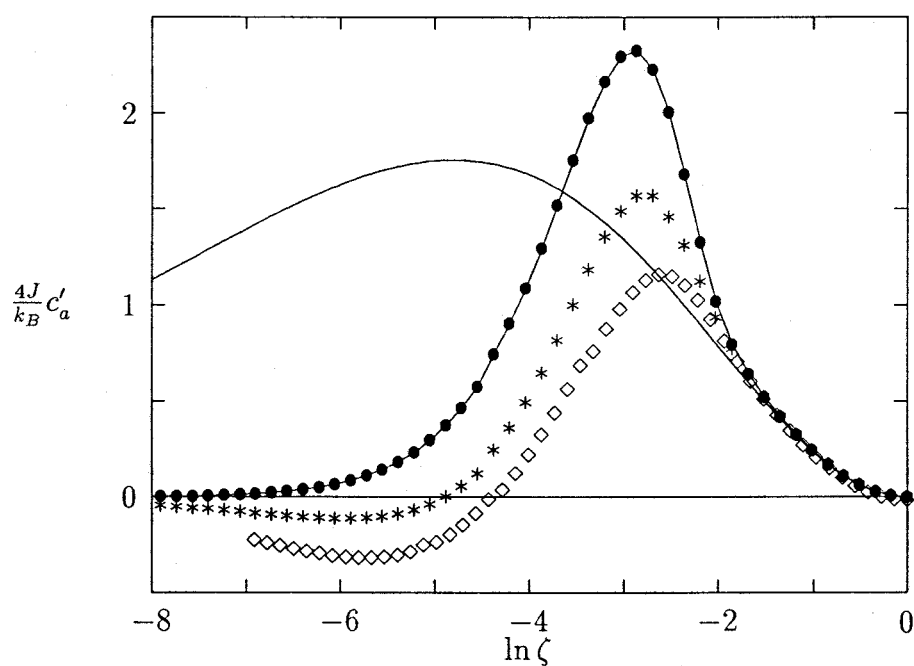


Figura 5.6: Lo mismo que en la Figura 5.5, pero en este caso mostramos el calor específico aparente (sin restarle el valor de equilibrio). La línea continua es el calor específico verdadero.

condiciones iniciales, esto es, su valor sobre la curva normal.

Para  $T = 0K$  sabemos que  $c_N = 0$  y, por tanto, existirá una zona de bajas temperaturas en la cual  $c_N \ll c$ , lo que manifiesta que la energía media a lo largo de la curva normal está prácticamente congelada. En esa región de temperaturas  $c_N(\zeta) - c(\zeta) \sim -c(\zeta)$ , es negativo. Si tenemos en cuenta que la variable “temporal” relevante para el proceso de calentamiento es (compárese con la Ecuación (5.38) que definía la escala relevante en los procesos de enfriamiento):

$$s' = \frac{1}{\rho_h} \int_0^\zeta \frac{d\zeta'}{h(\zeta')\tau(\zeta')}, \quad (5.108)$$

la región de temperaturas bajas estará definida por  $s' \ll 1$ . Del mismo modo, la zona de altas temperaturas vendrá determinada por la condición  $s' \gg 1$ , y el calor específico normal se podrá calcular derivando la Ecuación (5.87) respecto de la temperatura. Es decir,

$$c_N(\zeta) - c(\zeta) \sim -\frac{k_B}{4J} \frac{\rho_h}{16} \frac{d}{d\zeta} \left[ \frac{1 + \zeta}{\zeta^{\frac{3}{2} + \frac{1}{\delta}}} h(\zeta) \right] \zeta (\ln \zeta)^2. \quad (5.109)$$

Si nos restringimos a leyes de la forma  $h(\zeta) = \zeta^k$ , con  $k < \frac{\delta+1}{\delta}$ , es una consecuencia de la ecuación anterior que  $c_N(\zeta) - c(\zeta)$  es positivo cuando  $s' \gg 1$ , y además decrece monótonamente a cero cuando  $\zeta \rightarrow 1$  ( $T \rightarrow \infty$ ). Por lo tanto, teniendo en cuenta que  $c_N(\zeta) - c(\zeta)$  es negativo para  $s' \ll 1$ , el calor específico relativo sobre la curva normal ha de presentar un máximo en la región intermedia,  $s' = \mathcal{O}(1)$ , es decir, para una temperatura  $\bar{\zeta}$  tal que

$$\frac{1}{\rho_h} \int_0^{\bar{\zeta}} \frac{d\zeta'}{h(\zeta')\tau(\zeta')} = \mathcal{O}(1). \quad (5.110)$$

Utilizando ahora la Ecuación (5.40) para el tiempo medio de relajación se llega a que

$$\bar{\zeta} \sim \left( \frac{\rho_h}{16m} \right)^m, \quad (5.111)$$

en la que  $m$  es nuevamente el parámetro definido en la Ecuación (5.44). Para obtener una estimación del valor de  $c_N - c$  en esta región intermedia hacemos uso de la Ecuación (5.109), con el resultado

$$c_N(\bar{\zeta}) - c(\bar{\zeta}) \sim \rho_h^{\frac{1}{2} \frac{\delta}{(2-k)\delta+1}} (\ln \rho_h)^2, \quad (5.112)$$

que en nuestro análisis debe de corresponder al orden de magnitud del máximo del calor específico relativo a lo largo de la curva normal. En un ciclo térmico real la altura del máximo observado dependerá también de la velocidad de enfriamiento, pero la contribución al calor específico aparente nos facilita una cota superior.

Es importante indicar que los valores de  $k$  para los cuales hemos limitado nuestro estudio son precisamente aquéllos para los que todos los modos del sistema se congelan durante el proceso de enfriamiento, como se discutió en la Sección 5.4. También vimos en el apartado 5.6.1 que este intervalo de valores de  $k$  conducía a la desigualdad (5.92) para el calor específico aparente en procesos de enfriamiento.

Si empleamos la Ecuación (5.112) para obtener una aproximación de la magnitud del máximo del calor específico relativo sobre la curva normal, se observa que aquélla no es una función monótona de la velocidad de calentamiento  $\rho_h$ . De hecho, a partir de dicha ecuación se deduce que  $c_N(\bar{\zeta}) - c(\bar{\zeta})$  está acotado por su valor en

$$\bar{\rho}_h = \exp \left[ -4 \frac{(2-k)\delta + 1}{\delta} \right]. \quad (5.113)$$

En la Figura 5.7 se representa el calor específico relativo a lo largo de la curva normal, de nuevo para la ley de calentamiento de la Ecuación (5.68) y  $\delta = 1$ , para cinco valores distintos de la velocidad de calentamiento. Las curvas se han obtenido mediante la integración numérica de la Ecuación (5.98) en cada caso. La altura del máximo está acotada por su valor para  $\rho_h = 3 \cdot 10^{-4}$ , que es exactamente el valor que se obtiene si particularizamos la Ecuación (5.113) para  $k = 1$  y  $\delta = 1$ . Es necesario insistir en que la ley de la Ecuación (5.68) es equivalente a  $h(\zeta) = \zeta$  a temperaturas bajas,  $\zeta \ll 1$ , y  $\bar{\zeta} \ll 1$  si se verifica que  $\rho_h/(16m) \ll 1$ .

La ley lineal puede estudiarse de un modo completamente análogo, obteniéndose que

$$\bar{\zeta} \sim \left[ \frac{\delta}{16(1+\delta)} \rho_h (\ln \rho_h)^2 \right]^{\frac{\delta}{1+\delta}}, \quad (5.114)$$

y

$$c_N(\bar{\zeta}) - c(\bar{\zeta}) \sim \rho_h^{\frac{\delta}{2(1+\delta)}} (\ln \rho_h)^{\frac{3\delta+2}{1+\delta}}. \quad (5.115)$$

Si comparamos las Ecuaciones (5.115) y (5.112) podemos concluir que, para un valor de  $\delta$  dado, el máximo del calor específico relativo es mayor para



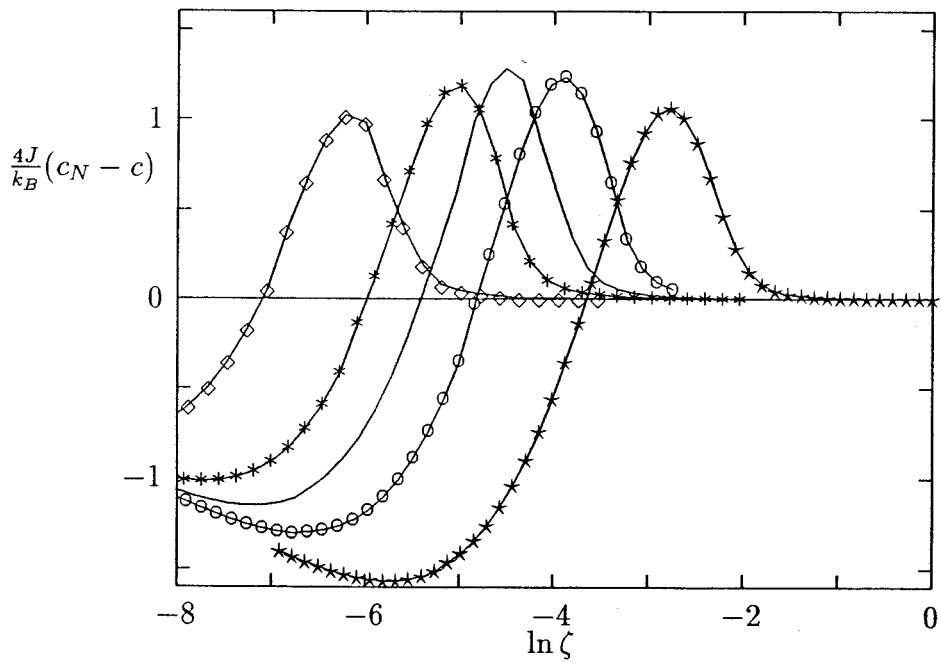


Figura 5.7: Calor específico relativo a lo largo de la curva normal, para la ley de calentamiento dada por la Ecuación (5.68), y  $\delta = 1$ . Las velocidades de calentamiento son, de izquierda a derecha,  $\rho_h = 10^{-5}, 10^{-4}, 3 \cdot 10^{-4}, 10^{-3}$  y  $10^{-2}$ .

la ley lineal que para la ley definida en la Ecuación (5.68). Además, si la Ecuación (5.115) es una buena aproximación para el máximo del calor específico relativo en este caso, su magnitud estará acotada por su valor en

$$\bar{\rho}_h = \exp \left[ -2 \frac{3\delta + 2}{\delta} \right]. \quad (5.116)$$

Recientemente [28] se ha observado experimentalmente que la altura del máximo del calor específico medido en algunos compuestos metálicos, como  $Pd_{40}Ni_{40}P_{19}Si_1$ , en ciclos térmicos a través de la región de la transición vítrea de laboratorio con  $r_h = r_c$ , aumenta al disminuir la velocidad del proceso. Este resultado, que es válido sobre tres décadas de la velocidad, no puede compararse directamente con el obtenido aquí, que se refiere a la curva normal. No obstante, ambos resultados son compatibles ya que el modelo de Ising posee un intervalo de valores de  $\rho_h$ , concretamente  $\rho_h > \bar{\rho}_h$ , tal que la magnitud del máximo del calor específico normal es una función monótonamente decreciente de la velocidad de calentamiento.

## 5.7 Discusión

A lo largo de este capítulo de la Memoria hemos estudiado con detalle la evolución de un modelo de Ising monodimensional con dinámica de Glauber y una barrera energética externa, cuando es sometido a procesos de enfriamiento y calentamiento continuo. En el límite de enfriamiento lento hemos obtenido la expresión de la energía residual para distintas leyes de enfriamiento, encontrándose que la dependencia funcional respecto de la velocidad del proceso está condicionada por la ley de variación de la temperatura. Esto es, el argumento sencillo que afirma que el sistema queda congelado cuando la velocidad de enfriamiento se hace igual a una probabilidad de transición característica (media, o la más pequeña) no conduce, en general, al resultado correcto. El congelamiento tiene lugar cuando el número de transiciones que puede hacer el sistema antes de alcanzar  $T = 0K$  se hace del orden de la unidad. Este criterio se ha aplicado también a cada uno de los modos del sistema, lo que ha permitido estudiar la anchura de la transición desde la curva de equilibrio al estado congelado (vítreo). Para las leyes de enfriamiento usuales dicha anchura decrece como la inversa del logaritmo de la velocidad de enfriamiento. Una ley similar se ha encontrado para la temperatura

ficticia del estado congelado.

Para procesos de calentamiento continuo hemos demostrado que la solución normal de la ecuación maestra, cuya existencia en general fue objeto de estudio en el capítulo anterior, juega un papel crucial. La solución normal depende solamente del programa de calentamiento seguido, y determina la evolución del sistema a lo largo de él. En el límite de temperaturas altas la solución normal tiende a la curva de equilibrio, si el calentamiento no es demasiado rápido. Los fenómenos de histéresis que se observan, cuando se realiza un ciclo térmico de enfriamiento y posterior calentamiento, son consecuencia de que durante el proceso de calentamiento la energía media tiende a situarse sobre la curva normal, cuya energía es menor que el valor de equilibrio a la misma temperatura. Dentro de estos fenómenos de histéresis se encuentra la existencia de un máximo del calor específico (relativo a su valor de equilibrio) en el proceso de calentamiento. Asimismo aparece de modo natural una zona de calor específico negativo a bajas temperaturas.

Las propiedades de la solución normal también permiten el análisis de la influencia de las velocidades de enfriamiento y calentamiento sobre el máximo de la capacidad calorífica, así como comparar los efectos de leyes de variación de la temperatura distintas. De hecho, para un experimento dado, la solución normal contiene la información que es independiente de las condiciones iniciales, y que determina el comportamiento del sistema en un régimen de tiempos grandes.

La dinámica de este modelo es sorprendentemente similar a la que se observa experimentalmente en los vidrios reales. Sin embargo, nuestra opinión es que esto no es una característica particular de este modelo concreto, sino que se encontraría el mismo tipo de comportamiento para una gran variedad de modelos, y en particular para muchos de los descritos mediante una ecuación maestra.

# Capítulo 6

## Conclusiones

A continuación enumeramos, en forma resumida, los principales puntos contenidos en esta Memoria, así como las aportaciones más relevantes que hemos obtenido en nuestro trabajo:

1. En primer lugar, hemos realizado una revisión crítica de la fenomenología de los procesos dinámicos en los vidrios estructurales. El objetivo ha sido identificar el conjunto de características que deberían ser mostradas por cualquier modelo que pretenda emular el comportamiento de los vidrios reales.
2. En este sentido, la relajación no exponencial de las funciones de respuesta lineal, y, en particular, la aparición de un comportamiento de tipo KWW, no puede considerarse como una propiedad peculiar de los vidrios estructurales. Por el contrario, hemos demostrado que este tipo de comportamiento es de esperar que se presente en una gran variedad de sistemas.
3. A modo ilustrativo, hemos analizado uno de los pocos modelos que pueden resolverse de forma exacta analíticamente, el modelo de Ising monodimensional con dinámica de Glauber. Los resultados muestran claramente la existencia de distintas escalas de tiempo. Mientras que a altas temperaturas la relajación está dominada por la etapa exponencial inicial, a temperaturas suficientemente bajas el comportamiento dominante corresponde a una función KWW.

4. La descripción de procesos en los que varía la temperatura la hemos realizado a un nivel mesoscópico, mediante una ecuación maestra. Esto nos ha llevado a investigar algunas de las propiedades generales que presentan las ecuaciones maestras con probabilidades de transición dependientes del tiempo. Una generalización del teorema  $H$  conlleva la existencia de una solución especial de la ecuación maestra, que hemos denominado solución normal. En el transcurso del tiempo, para un programa de variación de la temperatura dado, todas las soluciones de la ecuación maestra tienden a aproximarse a la normal.
5. Asimismo, hemos obtenido una relación de desigualdad entre las variaciones de las entropías estadística y calorimétrica. La primera está definida a partir de la distribución de probabilidades del sistema, mientras que la segunda se obtiene por integración de los intercambios calorimétricos. Esta relación es importante, a fin de interpretar supuestas medidas entrópicas, realizadas fuera del equilibrio.
6. Utilizando nuevamente el modelo de Ising monodimensional, hemos analizado en detalle su comportamiento en procesos cíclicos de variación de la temperatura. El sistema presenta un fenómeno sorprendentemente similar a la transición vítrea de laboratorio de los líquidos sobreenfriados. Las magnitudes utilizadas para caracterizar la transición obedecen las mismas leyes que se han obtenido experimentalmente.
7. El modelo también muestra los fenómenos típicos de histéresis en la evolución del calor específico, que presenta un máximo durante el proceso de calentamiento. Nuevamente, las leyes que rigen la posición y altura de este máximo, así como la magnitud del efecto de histéresis, concuerdan con los comportamientos de los vidrios reales.
8. Una de las conclusiones principales de nuestro análisis es la importancia de la solución normal para caracterizar los procesos de calentamiento de un sistema. En función de la solución normal, pueden entenderse y analizarse fácilmente los fenómenos de histéresis.
9. La naturaleza de los razonamientos desarrollados a lo largo de la Memoria pone de manifiesto la generalidad de las conclusiones alcanzadas. Con independencia de la complejidad matemática que pueda resultar

en cada caso, podemos afirmar que prácticamente cualquier modelo "sensato" llevará a resultados similares. En consecuencia, no parece lícito argumentar que, para explicar el comportamiento dinámico de los vidrios, es necesario introducir mecanismos adicionales, tales como desorden, frustración, restricciones dinámicas, etc.

10. Es nuestra opinión que lo que usualmente se denomina comportamiento vítreo es simplemente el presentado por cualquier sistema, cuando se le somete a un proceso continuo que, eventualmente, lo saca del equilibrio. Desde este punto de vista, todo el "problema" de los vidrios se reduciría a identificar, en cada caso concreto, los mecanismos que producen su separación del equilibrio, cuando es sometido, por ejemplo, a un enfriamiento continuo.

## Apéndice A

### Función KWW en el límite asintótico de tiempos grandes

Consideremos el espectro de relajación

$$\rho(\lambda) = \left(\frac{a}{\pi}\right)^{1/2} p \lambda^{-(1+\frac{p}{2})} e^{-a\lambda^{-p}}, \quad (\text{A.1})$$

que verifica la condición de normalización, equivalente a  $\phi(0) = 1$ ,

$$\int_0^\infty d\lambda \rho(\lambda) = 1. \quad (\text{A.2})$$

El espectro  $\rho(\lambda)$  de la Ecuación (A.1) no es más que el resultado asintótico de Helfand, Ecuación (3.9), extendido a todo el intervalo de velocidades de relajación,  $0 \leq \lambda < \infty$ , y convenientemente normalizado.

Nuestro propósito en este apéndice consiste en estudiar el término dominante del comportamiento asintótico para tiempos grandes de la función  $\phi(t)$ , dada por la Ecuación (3.7), cuando  $\rho(\lambda)$  tiene la forma de la Ecuación (A.1), es decir

$$\phi(t) = \left(\frac{a}{\pi}\right)^{1/2} p \int_0^\infty d\lambda \lambda^{-(1+\frac{p}{2})} \exp(-a\lambda^{-p} - \lambda t). \quad (\text{A.3})$$

Para hacer esto aplicaremos el método de Laplace con máximo móvil [64]. El método de Laplace habitual no puede utilizarse, ya que  $\rho(\lambda)$  se anula exponencialmente en el origen. Entonces buscamos el extremo  $\lambda_0$  de la función

$$\xi(\lambda, t) = a\lambda^{-p} + \lambda t + \left(1 + \frac{p}{2}\right) \ln \lambda, \quad (\text{A.4})$$

como función del tiempo. El extremo  $\lambda_0$  será la solución de la ecuación

$$-ap\lambda_0^{-(1+p)} + t + \left(1 + \frac{p}{2}\right)\lambda_0^{-1} = 0, \quad (\text{A.5})$$

que no puede resolverse exactamente en general. Por tanto llevamos a cabo un balance dominante en el límite  $\lambda_0 t \gg 1 + \frac{p}{2}$ , y obtenemos

$$\lambda_0 = \left(\frac{ap}{t}\right)^{\frac{1}{1+p}}. \quad (\text{A.6})$$

Ahora hacemos en la Ecuación (A.3) el cambio de variables  $\lambda = \lambda_0 s$ ,

$$\phi(t) = \left(\frac{a}{\pi}\right)^{1/2} p \lambda_0^{-p/2} \int_0^\infty ds s^{-(1+\frac{p}{2})} \exp\left[-\lambda_0 t \left(s + \frac{s^{-p}}{p}\right)\right]. \quad (\text{A.7})$$

Es importante señalar que la Ecuación (A.7) es exacta, no hemos realizado ningún tipo de aproximación en  $\phi(t)$  hasta el momento. La Ecuación (A.7) sugiere la introducción de una escala natural de tiempos  $t^*$ , definida como

$$t^* = \lambda_0 t = (ap)^{\frac{1}{1+p}} t^{\frac{p}{1+p}}. \quad (\text{A.8})$$

Esto muestra que la función respuesta  $\phi(t)$  se ha escrito en la Ecuación (A.7) como una superposición de funciones KWW con distintos tiempos de relajación, pero el mismo valor de  $\beta = \frac{p}{p+1}$ . En el límite  $t^* \gg 1$  tendremos

$$\begin{aligned} \phi(t^*) &\sim \left(\frac{a}{\pi}\right)^{1/2} p \lambda_0^{-p/2} e^{-t^*(p+1)/p} \int_{1-\epsilon}^{1+\epsilon} ds e^{-t^*(p+1)(s-1)^2/2} \\ &\sim \left(\frac{a}{\pi}\right)^{1/2} p \lambda_0^{-p/2} e^{-t^*(p+1)/p} \int_{-\infty}^{+\infty} dy e^{-t^*(p+1)y^2/2} \\ &\sim p \left(\frac{2a}{p+1}\right)^{1/2} (\lambda_0^p t^*)^{-1/2} e^{-t^*(p+1)/p}. \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

Si ahora utilizamos que

$$\lambda_0^p t^* = ap, \quad (\text{A.10})$$

llegamos al resultado final

$$\phi(t^*) \sim \left(\frac{2p}{p+1}\right)^{1/2} \exp\left[-t^* \frac{p+1}{p}\right]. \quad (\text{A.11})$$



Volviendo a la escala de tiempos  $t$ , o sea, escribiendo  $t^*$  en función de  $t$  mediante la Ecuación (A.8), tenemos

$$\phi(t) \sim \sqrt{2\beta} \exp \left\{ - \left[ \frac{(ap)^{\frac{1-\beta}{\beta}}}{\beta^{\frac{1}{\beta}}} t \right]^\beta \right\}, \quad (\text{A.12})$$

en la que hemos definido

$$\beta = \frac{p}{p+1}. \quad (\text{A.13})$$

En el caso  $p = 1$ ,  $\beta = 1/2$ , la Ecuación (A.12) es exacta para todo tiempo, y el factor multiplicativo que precede a la exponencial es la unidad. Para otros valores de  $p$ , la Ecuación (A.12) es solamente una expresión asintótica válida en el límite  $t^* \gg 1$ , y la función KWW está multiplicada por un factor distinto de la unidad. De hecho, si el espectro de relajación  $\rho(\lambda)$  se multiplica por  $c\lambda^\alpha$ , el resultado asintótico dado por la Ecuación (A.12) sigue siendo válido si lo multiplicamos por  $c\lambda_0^\alpha$ , que es una función algebraica del tiempo. Esto es lo que sucede en el modelo jerárquico de Palmer y colaboradores [50], lo que explica que la función KWW que se obtiene pueda observarse sólo para valores muy pequeños de  $\phi(t)$ , como ya indicó Zwanzig [32].

Asimismo debe indicarse que los razonamientos del Apéndice C no son aplicables a esta distribución de frecuencias, ya que sus momentos no son finitos. Por consiguiente no hay ninguna razón para esperar un decaimiento KWW "normalizado" (esto es, con un prefactor igual a la unidad) es una ventana de tiempos intermedios.

## Apéndice B

### Demostración de la Ecuación (3.24)

En este apéndice probaremos la desigualdad dada en la Ecuación (3.24). Comenzaremos demostrando la primera parte de ella, y por lo tanto nuestro punto de partida será la Ecuación (3.14), esto es

$$\phi(t) = e^{-\lambda_M t} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} d\lambda \rho(\lambda) e^{(\lambda_M - \lambda)t}. \quad (\text{B.1})$$

Para nuestros propósitos será necesario hacer uso de la desigualdad general  $e^x \geq 1 + x$ , que es válida para todo valor de  $x$ . Entonces

$$\phi(t) \geq e^{-\lambda_M t} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} d\lambda \rho(\lambda) [1 + (\lambda_M - \lambda)t]. \quad (\text{B.2})$$

Si tenemos en cuenta que  $\rho(\lambda)$  está normalizada,  $\phi(0) = 1$ , y la definición de frecuencia media  $\lambda_M$ , Ecuación (3.13), es claro que

$$\phi(t) \geq e^{-\lambda_M t}. \quad (\text{B.3})$$

Para demostrar la segunda parte de la desigualdad tenemos que recordar que  $e^{-x}$  es una función decreciente de  $x$  y, en consecuencia, a partir de la Ecuación (3.12),

$$\phi(t) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} d\lambda \rho(\lambda) e^{-\lambda t} \leq e^{-\lambda_1 t} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} d\lambda \rho(\lambda) = e^{-\lambda_1 t}, \quad (\text{B.4})$$

Finalmente, si combinamos las Ecuaciones (B.3) y (B.4) llegamos a la desigualdad

$$e^{-\lambda_M t} \leq \phi(t) \leq e^{-\lambda_1 t}, \quad (\text{B.5})$$

que no es más que la Ecuación (3.24).

## Apéndice C

### Análisis cualitativo de distintos espectros de relajación en el caso $\lambda_1 = 0$

Consideremos la Ecuación (3.12), que nos da la función respuesta en términos del espectro de relajación, pero ahora en el caso  $\lambda_1 = 0$ , es decir, cuando no existe un corte inferior de la distribución de velocidades de relajación. En ese caso

$$\phi(t) = \int_0^{\lambda_2} d\lambda \rho(\lambda) e^{-\lambda t}. \quad (\text{C.1})$$

En la ecuación anterior el límite superior  $\lambda_2$  puede ser infinito. Si la distribución  $\rho(\lambda)$  tiene momentos finitos, el comportamiento para tiempos cortos de  $\phi(t)$  sigue siendo descrito por la Ecuación (3.17).

A fin de analizar el comportamiento de  $\phi(t)$  para tiempos grandes debemos considerar varios casos por separado. El caso más sencillo aparece cuando  $\rho(\lambda)$  no se anula para  $\lambda = 0$ , es decir,  $\rho(0) \neq 0$ . Entonces puede utilizarse la Ecuación (3.18) con  $\lambda_1 = 0$ , y obtenemos

$$\phi(t) \sim \rho(0) \frac{1}{t}, \quad (\text{C.2})$$

para  $t \rightarrow \infty$ , esto es, la función de relajación presenta una cola larga que decae como  $t^{-1}$ .

Si el espectro de relajación  $\rho(\lambda)$  se anula cuando  $\lambda \rightarrow 0$  tenemos que considerar el máximo móvil del integrando de la Ecuación (C.1) [64]. Si

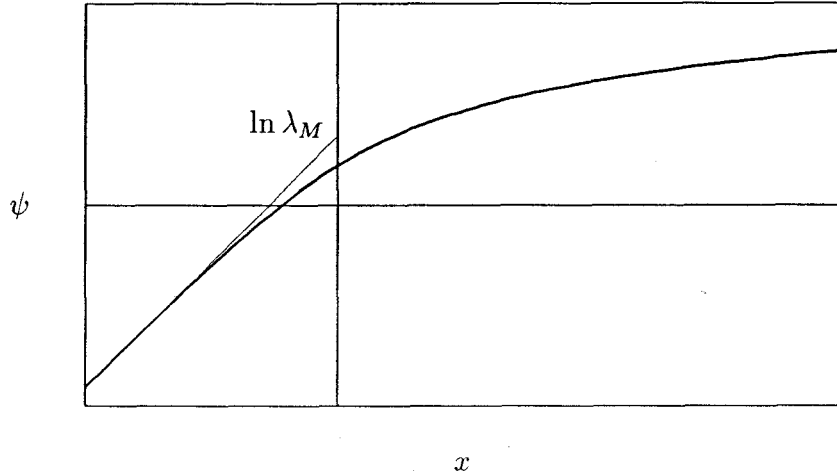


Figura C.1: Esquema de la función  $\psi(x)$  cuando el espectro de relajación se anula algebraicamente para  $\lambda = 0$ . El comportamiento para  $x \rightarrow \infty$  corresponde a una cola larga algebraica.

reescribimos dicha ecuación del modo siguiente,

$$\phi(t) = \int_0^{\lambda_2} d\lambda e^{-\lambda t + \ln \rho(\lambda)}, \quad (\text{C.3})$$

se encuentra que la posición del máximo  $\lambda_0$  viene dada por la solución de la ecuación

$$-t + \frac{\rho'(\lambda_0)}{\rho(\lambda_0)} = 0. \quad (\text{C.4})$$

Para continuar y poder ser más explícitos tenemos que precisar cómo se anula  $\rho(\lambda)$  en el límite  $\lambda \rightarrow 0$ . Supongamos primero que el decaimiento es algebraico,

$$\rho(\lambda) \sim c\lambda^d, \quad \lambda \rightarrow 0. \quad (\text{C.5})$$

La convergencia de la integral de la Ecuación (C.1) implica que  $d > -1$ . Si sustituimos la Ecuación (C.5) en la (C.4), se obtiene que  $\lambda_0 = d/t$ , y tras efectuar algunos cálculos sencillos [33, 64] resulta

$$\phi(t) \sim c\Gamma(1+d) \frac{1}{t^{1+d}}, \quad (\text{C.6})$$

para  $t \rightarrow \infty$ . La Ecuación (C.6) se reduce a la Ecuación (C.2) si  $d = 0$ , como era previsible. De este modo hemos encontrado toda la familia de colas largas algebraicas. La Ecuación (C.6) es equivalente a

$$\psi(x) \sim \ln(1+d) + \ln(x - \ln R) \quad (\text{C.7})$$

para  $x \rightarrow \infty$ . Hemos utilizado las definiciones de  $x$  y  $\psi$ , Ecuaciones (3.19) y (3.20), y definido una cantidad  $R$  con dimensiones de tiempo,

$$R = [c\Gamma(1+d)]^{\frac{1}{1+d}}. \quad (\text{C.8})$$

La forma cualitativa de  $\psi(x)$  para esta familia de espectros de relajación se representa en la Figura C.1. No puede asegurarse la existencia de un punto de inflexión y, en consecuencia, de una región KWW intermedia, ya que  $\psi(x)$  presenta la misma concavidad en los límites  $x \rightarrow \pm\infty$ .

Finalmente, analicemos lo que sucede cuando la distribución de frecuencias  $\rho(\lambda)$  se anula exponencialmente en el origen, esto es,

$$\rho(\lambda) \sim c \exp[-(\lambda_1/\lambda)^p] \quad (\text{C.9})$$

para  $\lambda \rightarrow 0$ . Ahora el máximo móvil se encuentra en

$$\lambda_0 = \left( \frac{p\lambda_1^p}{t} \right)^{\frac{1}{1+p}}, \quad (\text{C.10})$$

y si aplicamos de nuevo el procedimiento estándar [64], al igual que hicimos en el Apéndice A, obtenemos [33]

$$\phi(t) \sim c p^{\frac{1}{2(1+p)}} \lambda_1^{\frac{p}{2(1+p)}} t^{-\frac{p+2}{2(1+p)}} \exp \left[ -(1+p) \left( \frac{\lambda_1 t}{p} \right)^{\frac{p}{1+p}} \right], \quad (\text{C.11})$$

en el límite

$$p^{\frac{1}{1+p}} (\lambda_1 t)^{\frac{p}{1+p}} \gg 1. \quad (\text{C.12})$$

En el régimen de tiempos muy grandes la Ecuación (C.11) puede reducirse a

$$\psi(x) \sim \beta_1(x - \ln \tau_1), \quad (\text{C.13})$$

una vez que el término algebraico pueda despreciarse. Los parámetros  $\beta_1$  y  $\tau_1$  son constantes, concretamente

$$\beta_1 = \frac{p}{1+p}, \quad (\text{C.14})$$

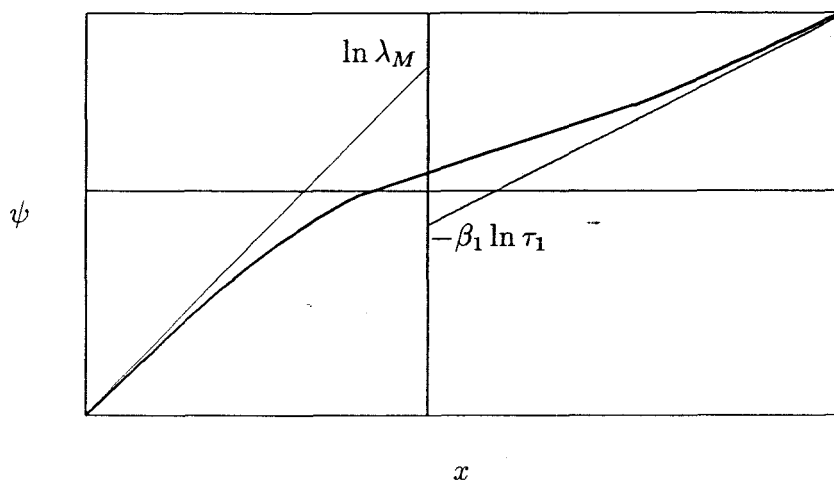


Figura C.2: Esquema de la función  $\psi(x)$  cuando el espectro de frecuencias se anula exponencialmente para  $\lambda = 0$ . También se representan las dos asíntotas correspondientes a los comportamientos asintóticos válidos para  $x \rightarrow \pm\infty$ .

y

$$\tau_1 = \frac{p}{\lambda_1} \frac{1}{(1+p)^{\frac{1+p}{p}}} . \quad (\text{C.15})$$

Además, si se analizan las correcciones a la Ecuación (C.13) se puede ver fácilmente que  $\psi(x)$  se aproxima a ese régimen por la izquierda, y tendremos el comportamiento cualitativo indicado en la Figura C.2. El mismo tipo de argumentos de la Sección 3.4 conducen a la existencia de un punto de inflexión y, por lo tanto, de un intervalo de tiempos en que la función  $\phi(t)$  se describe de un modo preciso mediante una función KWW, cuyos parámetros  $\beta$  y  $\tau$  serán distintos de los valores asintóticos  $\beta_1$  y  $\tau_1$ .

## Apéndice D

### Análisis asintótico de la función de relajación de la energía en el modelo de Ising a bajas temperaturas

Tomamos como punto de partida la Ecuación (3.68), esto es,

$$\phi(t) = \frac{\int_0^\pi dq \frac{\text{sen}^2 q}{(1-\cos q + \varepsilon \cos q)^2} e^{-2\alpha t(1-\cos q)} e^{-2\alpha \varepsilon t \cos q}}{\int_0^\pi dq \frac{\text{sen}^2 q}{(1-\cos q + \varepsilon \cos q)^2}}, \quad (\text{D.1})$$

donde  $\varepsilon \ll 1$  en la región de temperaturas bajas. Si, para hallar el orden dominante en este límite, hacemos simplemente  $\varepsilon = 0$  en la Ecuación (D.1) obtenemos

$$\begin{aligned} \phi(t) &= \frac{\int_0^\pi dq \frac{\text{sen}^2 q}{(1-\cos q)^2} e^{-2\alpha t(1-\cos q)}}{\int_0^\pi dq \frac{\text{sen}^2 q}{(1-\cos q)^2}} \\ &= 1 - \frac{\int_0^\pi dq \frac{\text{sen}^2 q}{(1-\cos q)^2} [1 - e^{-2\alpha t(1-\cos q)}]}{\int_0^\pi dq \frac{\text{sen}^2 q}{(1-\cos q)^2}}. \end{aligned} \quad (\text{D.2})$$

La integral del numerador es convergente mientras que la que está en el denominador diverge, ya que el integrando se comporta como  $q^{-2}$  para  $q$  pequeño. Por tanto llegaríamos a que

$$\phi(t) = 1, \quad (\text{D.3})$$



para todo instante de tiempo. Es decir, para  $\varepsilon = 0$  ( $T = 0K$ ) el sistema no relaja, como era previsible, ya que el tiempo medio de relajación es infinito en ese límite, Ecuación (3.62).

Nosotros no estamos interesados en este resultado, sino en cómo decae la función de relajación cuando  $\varepsilon \ll 1$ . Sin embargo, el análisis que hemos realizado para  $\varepsilon = 0$  nos muestra cuál va a ser la dificultad fundamental en este límite: la divergencia de las integrales de la Ecuación (D.1) para el límite de integración  $q = 0$ , cuando  $\varepsilon$  tiende a cero. Asimismo, en la Ecuación (D.1) surgen ya con claridad las dos escalas de tiempo que van a ser fundamentales en nuestro estudio:

$$\text{a) } 2\alpha\varepsilon t \ll 1 \Rightarrow e^{-2\alpha\varepsilon t \cos q} = 1 + \mathcal{O}(\varepsilon)$$

$$\text{b) } 2\alpha\varepsilon t = \mathcal{O}(1), \text{ no se puede aproximar } e^{-2\alpha\varepsilon t \cos q}.$$

Consideraremos en primer lugar el caso a), para el que la Ecuación (D.1) se simplifica a

$$\begin{aligned} \phi(t) &\sim \frac{\int_0^\pi dq \frac{\text{sen}^2 q}{(1 - \cos q + \varepsilon \cos q)^2} e^{-2\alpha t(1 - \cos q)}}{\int_0^\pi dq \frac{\text{sen}^2 q}{(1 - \cos q + \varepsilon \cos q)^2}} \\ &= 1 - \frac{\int_0^\pi dq \frac{\text{sen}^2 q}{(1 - \cos q + \varepsilon \cos q)^2} [1 - e^{-2\alpha t(1 - \cos q)}]}{\int_0^\pi dq \frac{\text{sen}^2 q}{(1 - \cos q + \varepsilon \cos q)^2}}. \end{aligned} \quad (\text{D.4})$$

La integral del numerador es convergente en el límite  $\varepsilon \rightarrow 0$ , mientras que el denominador diverge, como ya discutimos anteriormente. Por tanto, para determinar el orden más bajo del cociente basta tomar  $\varepsilon = 0$  en el numerador y calcular el comportamiento dominante del denominador. La integral del denominador está tabulada ( $\gamma = 1 - \varepsilon$ ), y su valor es

$$\int_0^\pi dq \frac{\text{sen}^2 q}{(1 - \gamma \cos q)^2} = -\frac{\pi}{\gamma^2} + \frac{\pi}{\gamma^2(1 - \gamma^2)^{1/2}}. \quad (\text{D.5})$$

Por tanto,

$$\int_0^\pi dq \frac{\text{sen}^2 q}{(1 - \cos q + \varepsilon \cos q)^2} \sim \frac{\pi}{(2\varepsilon)^{1/2}} \quad (\text{D.6})$$

cuando  $\varepsilon \rightarrow 0^+$ . Si sustituimos la Ecuación (D.6) en la (D.4), y tenemos en cuenta que en esta última ecuación es lícito hacer  $\varepsilon = 0$  en el numerador, se

obtiene

$$\phi(t) \sim 1 - (2\varepsilon)^{1/2} \frac{1}{\pi} \int_0^\pi dq \frac{1 + \cos q}{1 - \cos q} [e^{-2\alpha t(1-\cos q)} - 1] . \quad (\text{D.7})$$

La integral de la Ecuación (D.7) puede escribirse en términos de funciones de Bessel [11], llegándose finalmente a que

$$\phi(t) \sim 1 - (2\varepsilon)^{1/2} \{4\alpha t e^{-2\alpha t} [I_0(2\alpha t) + I_1(2\alpha t)] + e^{-2\alpha t} I_0(2\alpha t) - 1\} , \quad (\text{D.8})$$

para  $\varepsilon \ll 1$ ,  $2\alpha \varepsilon t \ll 1$ . En este régimen de tiempos la separación de su valor inicial es de orden  $\varepsilon^{1/2}$ , o sea, muy pequeña, lo que significa que la magnitud de la relajación es muy reducida.

Supongamos ahora que estamos en el caso b), o sea,  $\varepsilon \ll 1$  pero  $2\alpha \varepsilon t = \mathcal{O}(1)$ . La aparición de la escala de tiempos  $t^* = 2\alpha \varepsilon t = \lambda_1 t$  no debe sorprendernos, porque ya se discutió su relevancia cuando estudiamos el tiempo medio de relajación, Ecuación (3.55) y comentario subsiguiente. En esta escala de tiempos no podemos aproximar  $\exp(-2\alpha \varepsilon t \cos q)$  por la unidad, y la integral del numerador no converge aun cuando utilicemos el "truco" de sumar y restar la unidad a  $\phi(t)$ , como hicimos en la Ecuación (D.4).

En este caso aprovecharemos precisamente el hecho de que las integrales sean divergentes para  $q = 0$ , en el límite  $\varepsilon \rightarrow 0$ . Debido a ello dividimos la integral  $I(t)$  del numerador de la Ecuación (D.1) en dos zonas (la integral del denominador ya la conocemos al orden más bajo, Ecuación (D.6)). En concreto,

$$I(t) = \int_0^\delta dq \frac{\text{sen}^2 q}{(1 - \cos q + \varepsilon \cos q)^2} e^{-2\alpha t(1-\cos q)} e^{-2\alpha \varepsilon t \cos q} + \int_\delta^\pi dq \frac{\text{sen}^2 q}{(1 - \cos q + \varepsilon \cos q)^2} e^{-2\alpha t(1-\cos q)} e^{-2\alpha \varepsilon t \cos q} , \quad (\text{D.9})$$

con  $\delta \ll 1$ . Nuestra esperanza consiste en que, con una elección apropiada de  $\delta$ , la segunda integral sea subdominante frente a la primera cuando  $2\alpha \varepsilon t = \mathcal{O}(1)$ . Esta integral,

$$I_2(t; \delta) = \int_\delta^\pi dq \frac{\text{sen}^2 q}{(1 - \cos q + \varepsilon \cos q)^2} e^{-2\alpha t(1-\cos q)} e^{-2\alpha \varepsilon t \cos q} , \quad (\text{D.10})$$

puede acotarse en esta región de tiempos; por ejemplo, para  $\delta = \varepsilon^{1/4}$  se tiene que

$$I_2(t, \varepsilon^{1/4}) \leq \mathcal{O} \left( e^{-\varepsilon^{-1/2}} \right) . \quad (\text{D.11})$$

La Ecuación (D.11) es despreciable frente a la primera integral de la Ecuación (D.9), que es divergente. En consecuencia,

$$\phi(t) \sim \int_0^{\varepsilon^{1/4}} dq \frac{\sin^2 q}{(1 - \cos q + \varepsilon \cos q)^2} e^{-2\alpha t(1 - \cos q)} e^{-2\alpha \varepsilon t \cos q}. \quad (\text{D.12})$$

Es conveniente introducir el cambio de variable de integración

$$1 - \cos q = \varepsilon x, \quad (\text{D.13})$$

tras el que resulta

$$I(t) \sim \varepsilon^{-1/2} \int_0^{\frac{1}{2}\varepsilon^{-1/2}} dx \frac{x^{1/2}(2 - \varepsilon x)^{1/2}}{(x + 1 - \varepsilon x)^2} e^{-2\alpha \varepsilon t(x+1)}. \quad (\text{D.14})$$

Recordando que estamos en una región de tiempos tal que  $2\alpha \varepsilon t = \mathcal{O}(1)$ , tendremos finalmente

$$I(t) \sim 2^{1/2} \varepsilon^{-1/2} \int_0^\infty dx \frac{x^{1/2}}{(x + 1)^2} e^{-2\alpha \varepsilon t(x+1)}, \quad (\text{D.15})$$

ya que

$$\int_{\frac{1}{2}\varepsilon^{-1/2}}^\infty dx \frac{x^{1/2}}{(x + 1)^2} e^{-2\alpha \varepsilon t(x+1)} \leq 2^{3/2} \varepsilon^{1/4}. \quad (\text{D.16})$$

Para tener una expresión de la función de relajación  $\phi(t)$ , Ecuación (D.1), basta dividir la expresión asintótica para el numerador  $I(t)$ , Ecuación (D.15), por el comportamiento asintótico del denominador, Ecuación (D.6). Se deduce que

$$\phi(t) \sim \frac{2}{\pi} \int_0^\infty dx \frac{x^{1/2}}{(x + 1)^2} e^{-2\alpha \varepsilon t(x+1)}. \quad (\text{D.17})$$

La Ecuación (D.17) puede escribirse en términos de funciones conocidas tras algunos cálculos sencillos, que consisten básicamente en derivar dos veces  $\phi$  respecto de  $t^* = 2\alpha \varepsilon t$  y volver a integrar dos veces para reobtener  $\phi$ , que nos proporcionan

$$\phi(t) \sim \frac{1}{\pi^{1/2}} \left[ (1 + 4\alpha \varepsilon t) \Gamma\left(\frac{1}{2}, 2\alpha \varepsilon t\right) - 2 (2\alpha \varepsilon t)^{1/2} e^{-2\alpha \varepsilon t} \right] \quad (\text{D.18})$$

para  $\varepsilon \ll 1$ ,  $2\alpha \varepsilon t = \mathcal{O}(1)$ . La Ecuación (D.18), junto con la Ecuación (D.8), describen completamente la relajación de la energía media en el modelo de Ising a bajas temperaturas.

## Apéndice E

### Solución normal generada por el método de Hilbert

Consideremos la forma general de una ecuación maestra,

$$\frac{dp_i(t)}{dt} = \sum_j [W_{ij}(t)p_j(t) - W_{ji}(t)p_i(t)] , \quad (\text{E.1})$$

en la que las probabilidades de transición dependen del tiempo. En el Capítulo 4 hemos demostrado que, si el proceso de Markov definido por estas probabilidades de transición es irreducible para todo  $t$ , existe una solución particular de la Ecuación (E.1), que depende solamente de la variación temporal de las  $W_{ij}$  y atrae a todas las demás soluciones de la ecuación maestra en el curso del tiempo. Aquí analizaremos qué información acerca de la solución normal puede obtenerse mediante el método de Hilbert.

Escribamos la ecuación maestra (E.1) en forma matricial,

$$\frac{d}{dt}|p(t)\rangle = \hat{W}(t)|p(t)\rangle , \quad (\text{E.2})$$

en la que  $|p\rangle$  es un vector columna cuyas componentes son las probabilidades  $p_i$ , y la matriz cuadrada  $\hat{W}$  tiene por elementos

$$\hat{W}_{ij}(t) = W_{ij}(t) - \delta_{ij} \sum_k W_{kj}(t) . \quad (\text{E.3})$$

Cuando las probabilidades de transición son independientes del tiempo y además se verifica la condición de balance detallado, la resolución de la Ecuación (E.2) es equivalente al problema de autovalores

$$\hat{W} |\phi(q)\rangle = -\lambda(q) |\phi(q)\rangle, \quad (\text{E.4})$$

donde  $\lambda(q) > 0$  para todo  $q$ . Además de estos autovectores  $|\phi(q)\rangle$ , correspondientes a los autovalores negativos  $-\lambda(q)$ , la distribución de equilibrio  $|p^{(0)}\rangle$  es un autovector de  $\hat{W}$  perteneciente al autovalor cero, esto es

$$\hat{W} |p^{(0)}\rangle = 0. \quad (\text{E.5})$$

La distribución de equilibrio  $p^{(0)}$  es única y con todas sus componentes positivas si la matriz  $\hat{W}$  es irreducible, es decir, todos los estados del sistema están conectados por una cadena de transiciones de probabilidad no nula [58]. La matriz  $\hat{W}$  es hermítica con la elección de producto escalar

$$\langle a | b \rangle = \sum_i \frac{a_i b_i}{p_i^{(0)}}, \quad (\text{E.6})$$

como consecuencia de cumplirse balance detallado, o sea que

$$W_{ij} p_j^{(0)} = W_{ji} p_i^{(0)}, \quad (\text{E.7})$$

para toda pareja de estados  $i, j$ . Si las probabilidades de transición dependen del tiempo, pero el proceso de Markov es irreducible y se verifica la condición de balance detallado para todo instante de tiempo, las Ecuaciones (E.4)-(E.7) siguen siendo válidas, con los cambios

$$\left. \begin{array}{l} \hat{W} \longrightarrow \hat{W}(t) \\ \lambda(q) \longrightarrow \lambda(q, t) \\ \phi(q) \longrightarrow \phi(q, t) \\ p^{(0)} \longrightarrow p^{(0)}(t) \end{array} \right\}. \quad (\text{E.8})$$

El método de Hilbert consiste en resolver la ecuación maestra (E.2) mediante el método iterativo

$$\left. \begin{array}{l} \hat{W}(t) |p^{(0)}(t)\rangle = 0 \\ \hat{W}(t) |p^{(n)}(t)\rangle = \frac{d}{dt} |p^{(n-1)}(t)\rangle, \quad n \geq 1 \end{array} \right\}, \quad (\text{E.9})$$

obteniendo una distribución de probabilidades de la forma

$$|p_H(t)\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} |p^{(n)}(t)\rangle, \quad (\text{E.10})$$

que es solución de la Ecuación (E.2) si cada uno de los términos  $p^{(n)}$  verifica la Ecuación (E.9). El orden más bajo es precisamente la distribución de equilibrio  $p^{(0)}(t)$ , por lo que la notación empleada es consistente. Este método puede entenderse como un desarrollo perturbativo en el que se introduce un parámetro pequeño  $\varepsilon$  en el término  $dp/dt$  de la Ecuación (E.2). A continuación se hace un desarrollo en potencias de  $\varepsilon$ , que finalmente se hace igual a la unidad. Esta imagen nos proporciona también la principal limitación matemática del método de Hilbert: corresponde a una serie perturbativa regular en un problema de perturbaciones singulares, que en general será divergente. Desde un punto de vista físico esta divergencia está conectada con que estamos desarrollando  $p(t)$ , que, en principio, puede describir estados arbitrario de no equilibrio, alrededor de la distribución de equilibrio  $p^{(0)}(t)$ .

La solución de Hilbert  $p_H(t)$  es una solución normal ya que, si analizamos cómo se genera de acuerdo con la Ecuación (E.9), depende sólo de la variación temporal de las probabilidades de transición, no hace referencia a condiciones iniciales concretas. Si introducimos un operador  $\hat{T}$ , que es el inverso de  $\hat{W}$  en el espacio ortogonal a la solución de equilibrio  $|p^{(0)}\rangle$ , es decir,

$$\hat{T} = - \sum_q \lambda^{-1}(q) |\phi(q)\rangle \langle \phi(q)|, \quad (\text{E.11})$$

la solución  $p_H(t)$  puede escribirse en forma cerrada,

$$|p_H(t)\rangle = \frac{1}{1 - \hat{T} \frac{d}{dt}} |p^{(0)}\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \left( \hat{T} \frac{d}{dt} \right)^n |p^{(0)}\rangle. \quad (\text{E.12})$$

La Ecuación (E.12) puede proporcionar una información interesante acerca de la solución normal cuando el método de Hilbert sea válido, por ejemplo cuál es la posición relativa de los valores medios sobre las curvas de equilibrio y normal. No obstante, para ello es necesario conocer la evolución temporal de todos los autovectores  $\phi(q, t)$  de la ecuación maestra, lo que es complicado en el caso general.

Nosotros vamos a restringirnos al caso físico en que las probabilidades de transición dependen del tiempo como consecuencia de que la temperatura varía. La distribución de equilibrio será

$$p_i^{(0)}(t) = \frac{1}{Z(t)} e^{-\frac{\psi_i}{k_B T(t)}}, \quad (\text{E.13})$$

en la que  $\psi$  es la energía si el sistema se encuentra a volumen constante, la entalpía si se mantiene constante la presión, etc. y  $Z(t)$  es la función de partición dependiente del tiempo,

$$Z(t) = \sum_i e^{-\frac{\psi_i}{k_B T(t)}}. \quad (\text{E.14})$$

En procesos de calentamiento continuo hasta temperatura infinita hemos demostrado en la Sección 4.2 que existe una solución normal, y que ésta tiende a la distribución de equilibrio para muy altas temperaturas. Por lo tanto el método de Hilbert será aplicable a temperaturas suficientemente altas, ya que es un desarrollo alrededor del equilibrio. En ese rango de temperaturas consideraremos solamente la primera corrección  $|p^{(1)}\rangle$ , ya que la separación entre las distribuciones  $|p_H(t)\rangle$  y  $|p^{(0)}(t)\rangle$  será pequeña en ese límite. Tenemos que

$$|p^{(1)}(t)\rangle = \hat{T}(t) \frac{d}{dt} |p^{(0)}(t)\rangle, \quad (\text{E.15})$$

donde

$$\frac{dp_i^{(0)}}{dt} = \frac{1}{k_B T^2} \frac{dT}{dt} [\psi_i - \langle\psi\rangle_0] p_i^{(0)}. \quad (\text{E.16})$$

En esta ecuación  $\langle\psi\rangle_0$  es el valor medio de la magnitud  $\psi$  con la distribución de equilibrio. La Ecuación (E.16) puede escribirse en forma vectorial, si introducimos una función  $\chi(q, T)$  de la forma

$$\frac{d}{dt} |p^{(0)}(t)\rangle = \sum_q \chi(q, T) |\phi(q, T)\rangle \frac{dT}{dt}, \quad (\text{E.17})$$

esto es,

$$\chi(q, T) = \frac{1}{k_B T^2} \sum_i \psi_i \phi_i(q, T), \quad (\text{E.18})$$

para lo que se ha utilizado la ortogonalidad de los  $|\phi(q, T)\rangle$  entre sí y con la distribución de equilibrio.

En consecuencia tendremos que, hasta primer orden en las desviaciones respecto al equilibrio,

$$|p_H(t)\rangle = |p^{(0)}(T)\rangle - \sum_q \lambda^{-1}(q, T) \chi(q, T) |\phi(q, T)\rangle \frac{dT}{dt}, \quad (\text{E.19})$$

en la que hemos indicado explícitamente con nuestra notación que el segundo miembro sólo depende de la temperatura  $T$  del sistema en el instante  $t$ . Es decir, es independiente de la historia térmica anterior, lo que permite identificar la Ecuación (E.19) con la solución normal.

Las magnitudes de interés en los casos prácticos son los valores medios de las propiedades del sistema, ya que la distribución de probabilidades es inaccesible. Por ejemplo, el valor medio de la magnitud  $\psi$  sobre la solución de Hilbert,  $\langle\psi(t)\rangle_H$ , es

$$\langle\psi(t)\rangle_H \simeq \langle\psi\rangle_0(T) - \sum_q \lambda^{-1}(q, T) \chi(q, T) \left( \sum_i \psi_i \phi_i(q, T) \right) \frac{dT}{dt}. \quad (\text{E.20})$$

Pero si tenemos en cuenta la Ecuación (E.18), concluimos que

$$\langle\psi(t)\rangle_H \simeq \langle\psi\rangle_0(T) - \frac{1}{k_B T^2} \frac{dT}{dt} \sum_q \lambda^{-1}(q, T) \left( \sum_i \psi_i \phi_i(q, T) \right)^2. \quad (\text{E.21})$$

La Ecuación (E.21) demuestra, para una clase muy general de sistemas, que el valor medio de la magnitud  $\psi$  (la energía en un proceso a volumen constante y la entalpía en uno a presión constante) sobre la curva normal es inferior al valor de equilibrio a esa misma temperatura, cuando ésta es suficientemente alta. Este hecho debe estar conectado en general con los ciclos de histéresis que efectúan las magnitudes físicas cuando un sistema es sometido a un proceso de enfriamiento y posterior recalentamiento hasta altas temperaturas, como hemos visto en dos casos concretos en esta Memoria, el sistema de dos niveles y un modelo de Ising monodimensional.

La Ecuación (E.21) puede escribirse de un modo más claro, si tenemos en cuenta que

$$c(T) = \frac{d\langle\psi\rangle_0}{dT} = \frac{1}{k_B T^2} \sum_q \left( \sum_i \psi_i \phi_i(q, T) \right)^2, \quad (\text{E.22})$$



y que el tiempo de relajación de la función de respuesta lineal de la magnitud  $\psi$  es [58, 80]

$$\tau(T) = \frac{\sum_q (\psi_i \phi_i(q, T))^2 \lambda^{-1}(q, T)}{\sum_q (\psi_i \phi_i(q, T))^2}. \quad (\text{E.23})$$

Entonces, obtenemos finalmente que

$$\langle \psi(t) \rangle_H \simeq \langle \psi \rangle_0(T) - \frac{dT}{dt} c(T) \tau(T). \quad (\text{E.24})$$

Por tanto, y como ya se indicó en el Capítulo 5, la Ecuación (5.86) no es una peculiaridad del modelo de Ising, sino que es general para todos los sistemas descritos por ecuaciones maestras, lo que se ha demostrado aquí mediante el método de Hilbert. La Ecuación (E.24) es importante ya que, aunque no sabemos construir la solución normal para toda  $T$ , nos proporciona su linealización alrededor del estado de equilibrio para una amplia clase de sistemas.

## Apéndice F

### Resolución del sistema de ecuaciones (5.9) cuando los coeficientes dependen del tiempo

Aquí vamos a resumir brevemente la obtención de la solución de la Ecuación (5.9), cuando sus coeficientes  $\alpha$  y  $\gamma$  son funciones del tiempo. Consideremos el problema de autovalores, escrito en notación matricial

$$L\phi = -\lambda\phi, \quad (\text{F.1})$$

donde

$$L_{nn'} = -2\alpha\delta_{nn'} + \alpha\gamma(\delta_{n-1,n'} + \delta_{n+1,n'}) \quad (\text{F.2})$$

para  $n \geq 1$ ,  $n' \geq 0$ , y

$$L_{0n'} = 0. \quad (\text{F.3})$$

Si nos restringimos a autofunciones con todas sus componentes acotadas, el procedimiento habitual de resolución de la Ecuación (F.1) conduce a un espectro continuo de autovalores,

$$\lambda(q, T) = 2\alpha(T)[1 - \gamma(T)\cos q], \quad (\text{F.4})$$

con  $0 \leq q \leq \pi$ . La autofunción correspondiente a  $\lambda(q, T)$  es un vector de componentes

$$\phi_n(q) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \text{sen } nq, \quad (\text{F.5})$$

que no depende de la temperatura. Para  $n \neq 0$  y  $n' \neq 0$  se verifica que

$$\int_0^\pi dq \phi_n(q) \phi_{n'}(q) = \delta_{nn'} , \quad (\text{F.6})$$

mientras que

$$\phi_0(q) = 0 , \quad (\text{F.7})$$

para todo  $q$ . Las Ecuaciones (F.6) y (F.7) demuestran el carácter completo del conjunto de autofunciones  $\phi(q)$  para todos los vectores  $u$  tales que  $u_0 = 0$ .

Definamos el vector

$$u = C(t) - C^{(0)}(T) , \quad (\text{F.8})$$

cuya componente  $u_0 = 0$ , ya que  $C_0(t) = C_0^{(0)}(T) = 1$ . Entonces podemos escribir con toda generalidad

$$C_n(t) = C_n^{(0)}(T) + \int_0^\pi dq a(q, t) \phi_n(q) , \quad (\text{F.9})$$

en la que

$$a(q, t) = \sum_n [C_n(t) - C_n^{(0)}(T)] \phi_n(q) , \quad (\text{F.10})$$

ya que las funciones  $\phi(q)$  son ortogonales, esto es,

$$\sum_n \phi_n(q) \phi_n(q') = \delta(q - q') . \quad (\text{F.11})$$

A continuación sustituimos la Ecuación (F.9) en el sistema de ecuaciones (5.9) para  $n \geq 1$ , obteniéndose

$$\frac{dC_n^{(0)}}{dT} \frac{dT}{dt} + \int_0^\pi dq \dot{a}(q, t) \phi_n(q) = - \int_0^\pi dq a(q, t) \lambda(q, T) \phi_n(q) . \quad (\text{F.12})$$

Si ahora tenemos en cuenta la Ecuación (5.16) junto con la ortogonalidad de las funciones  $\phi(q)$ , se deduce la siguiente ecuación diferencial para los coeficientes  $a(q, t)$ ,

$$\chi(q, T) \frac{dT}{dt} + \dot{a}(q, t) = -\lambda(q, T) a(q, t) , \quad (\text{F.13})$$

cuya solución es

$$a(q, t) = a(q, 0) \exp \left[ - \int_0^t dt' \lambda(q, T') \right] - \int_0^t dt' \frac{dT'}{dt'} \chi(q, T') \exp \left[ - \int_{t'}^t dt'' \lambda(q, T'') \right]. \quad (\text{F.14})$$

Sustituyendo la expresión para  $a(q, t)$  en la Ecuación (F.9) se llega al resultado deseado, Ecuación (5.13), tras identificar la función  $a(q)$  con  $a(q, 0)$ .

## Apéndice G

### Deducción de la Ecuación (5.55)

En este Apéndice vamos a deducir la forma explícita de la energía residual del modelo de Ising monodimensional para una ley concreta,  $h(\zeta) = \zeta$ , en el límite de enfriamiento lento. Nuestro punto de partida será la Ecuación (5.29), que es equivalente a

$$e(T) = e^{(0)}(T) + \frac{1}{\pi} \int_T^\infty dT' c(T') \int_0^\pi dq g(q, T') \exp \left[ -\frac{1}{\rho_c} \int_T^{T'} dT'' \frac{\lambda(q, T'')}{f(T'')} \right], \quad (\text{G.1})$$

si integramos sobre la temperatura en lugar del tiempo. La energía residual  $e_r$  es la energía de exceso respecto al equilibrio en el límite  $T = 0\text{K}$ , por tanto

$$\begin{aligned} e_r &= \lim_{T \rightarrow 0\text{K}} [e(T) - e^{(0)}(T)] \\ &= \frac{1}{\pi} \int_0^\infty dT c(T) \int_0^\pi dq g(q, T) \exp \left[ -\frac{1}{\rho_c} \int_0^T dT' \frac{\lambda(q, T')}{f(T')} \right]. \quad (\text{G.2}) \end{aligned}$$

En el caso que nos ocupa, es conveniente realizar las integrales de la Ecuación (G.2) respecto a la variable  $\zeta$  definida en la Ecuación (5.32), es decir, reescribimos  $e_r$  como

$$\begin{aligned} e_r &= \frac{2}{\pi} \int_0^1 d\zeta \int_0^\pi dq \frac{\text{sen}^2 q}{[1 - \cos q + \zeta(1 + \cos q)]^2} \\ &\times \exp \left[ -\frac{2}{\rho_c} \int_0^\zeta d\zeta' \frac{\zeta'^{1/\delta}}{1 + \zeta'} \frac{1 - \cos q + \zeta'(1 + \cos q)}{h(\zeta')} \right]. \quad (\text{G.3}) \end{aligned}$$

La Ecuación (G.3) es exacta y completamente general, y por tanto válida para una ley de enfriamiento  $h(\zeta)$  y una velocidad del proceso  $\rho_c$  arbitrarias. La única hipótesis al escribir la Ecuación (G.3) es que el sistema se encontraba inicialmente en equilibrio a altas temperaturas, formalmente  $T = \infty$ .

Ahora consideraremos la ley concreta  $h(\zeta) = \zeta$ , en ese caso

$$e_r = \frac{2}{\pi} \int_0^1 d\zeta \int_0^\pi dq \frac{\text{sen}^2 q}{[1 - \cos q + \zeta(1 + \cos q)]^2} \times \exp \left\{ -\frac{2}{\rho_c} \int_0^\zeta d\zeta' \frac{\zeta'^{\frac{1}{\delta}-1}}{1 + \zeta'} [1 - \cos q + \zeta'(1 + \cos q)] \right\}. \quad (\text{G.4})$$

Esta ecuación continúa siendo exacta, para la ley  $h(\zeta) = \zeta$ . Vamos a reescalar la variable  $\zeta$  con un parámetro pequeño  $\zeta_0$ , esto es,

$$\zeta = \zeta_0 x, \quad (\text{G.5})$$

de modo que

$$e_r = \frac{2}{\pi} \zeta_0 \int_0^{\zeta_0^{-1}} dx \int_0^\pi dq \frac{\text{sen}^2 q}{[1 - \cos q + \zeta_0 x(1 + \cos q)]^2} \times \exp \left\{ -\frac{2}{\rho_c} \zeta_0^{1/\delta} \int_0^x dx' \frac{x'^{\frac{1}{\delta}-1}}{1 + \zeta_0 x'} [1 - \cos q + \zeta_0 x'(1 + \cos q)] \right\}. \quad (\text{G.6})$$

Aunque la Ecuación (G.6) es válida para  $\zeta_0$  arbitrario, sólo es útil si existe alguna elección de  $\zeta_0 \ll 1$ , de modo que se simplifique el cálculo. Supongamos que  $\rho_c \ll 1$ , una posible elección sería  $\zeta_0 = \rho_c^\delta$ , que nos conduciría a

$$e_r \sim \frac{2}{\pi} \rho_c^\delta \int_0^\infty dx \int_0^\pi dq \frac{\text{sen}^2 q}{(1 - \cos q)^2} \exp [-2\delta x^{1/\delta}(1 - \cos q)], \quad (\text{G.7})$$

que es divergente en el límite de integración  $q = 0$ . La situación es similar a la que encontramos en el estudio de la respuesta lineal del sistema a bajas temperaturas (Apéndice D). Al igual que hicimos en ese caso es necesario reescalar la variable  $q$  del modo siguiente,

$$1 - \cos q = \zeta_0 y. \quad (\text{G.8})$$

Con este cambio de variable se obtiene

$$e_r = \frac{2}{\pi} \zeta_0^{1/2} \int_0^{\zeta_0^{-1}} dx \int_0^{2\zeta_0^{-1}} dy \frac{y^{1/2}(2 - \zeta_0 y)^{1/2}}{[y + x(2 - \zeta_0 y)]^2} \\ \times \exp \left\{ -\frac{2}{\rho_c} \zeta_0^{1+\frac{1}{\delta}} \int_0^x dx' \frac{x'^{\frac{1}{\delta}-1}}{1 + \zeta_0 x'} [y + x'(2 - \zeta_0 y)] \right\}. \quad (\text{G.9})$$

En esta ecuación sí que es lícito realizar la identificación  $\zeta_0 = \rho_c^{\frac{\delta}{\delta+1}}$ , tras lo cual se llega a que

$$e_r \sim \frac{2^{3/2}}{\pi} \rho_c^{\frac{\delta}{2(1+\delta)}} \int_0^\infty dx \int_0^\infty dy \frac{y^{1/2}}{(2x+y)^2} \exp \left[ -2 \left( \delta x^{1/\delta} y + \frac{2\delta}{\delta+1} x^{1+\frac{1}{\delta}} \right) \right]. \quad (\text{G.10})$$

La Ecuación (G.10) ya muestra que la dependencia de  $e_r$  respecto de  $\rho_c$  es potencial,

$$e_r \propto \rho_c^{\frac{\delta}{2(1+\delta)}}, \quad (\text{G.11})$$

lo que está de acuerdo con el resultado cualitativo (5.48). Si queremos dar una expresión explícita de la constante de proporcionalidad que aparecería en la Ecuación (G.11), tenemos que realizar la integral doble que aparece en la Ecuación (G.10). Para hacer esto es conveniente introducir un nuevo cambio de variable,

$$y = 2xu, \quad (\text{G.12})$$

que desacopla las integrales, con el resultado

$$\lim_{\rho_c \rightarrow 0} \frac{e_r}{\rho_c^{\frac{\delta}{2(1+\delta)}}} = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty du \frac{u^{1/2}}{(1+u)^2} \int_0^\infty dx x^{-1/2} \exp \left[ -4\delta x^{1+\frac{1}{\delta}} \left( u + \frac{1}{1+\delta} \right) \right]. \quad (\text{G.13})$$

La integral sobre  $x$  puede hacerse, y es básicamente una función Gamma. Esto es más claro si hacemos

$$z = 4\delta x^{1+\frac{1}{\delta}}, \quad (\text{G.14})$$

es decir,

$$\lim_{\rho_c \rightarrow 0} \frac{e_r}{\rho_c^{\frac{\delta}{2(1+\delta)}}} = \frac{2^{\frac{1}{1+\delta}}}{\pi} \frac{\delta}{\delta+1} \frac{1}{\delta^{\frac{\delta}{2(1+\delta)}}} \int_0^\infty du \frac{u^{1/2}}{(1+u)^2} \int_0^\infty dz z^{\frac{\delta}{2(1+\delta)}-1} e^{-z(u+\frac{1}{1+\delta})}. \quad (\text{G.15})$$

Si efectuamos la integral sobre  $z$  y utilizamos que  $\Gamma(1+x) = x\Gamma(x)$ , la Ecuación (G.15) se reduce a la Ecuación (5.55).



# Bibliografía

- [1] G. H. Fredrickson, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **39**, 149 (1988).
- [2] S. A. Brawer, *J. Chem. Phys.* **81**, 954 (1984).
- [3] C. A. Angell, *J. Phys. Chem. Solids* **49**, 863 (1988).
- [4] M. Goldstein y R. Simha eds., *Ann. NY Acad. Sci.: The Glass Transition and the Nature of the Glassy State*, Vol. **279** (NY Acad. Sci., New York, 1976).
- [5] J. M. O'Reilly y M. Goldstein eds., *Ann. NY Acad. Sci.: Structure and Mobility in Molecular and Atomic Glasses*, Vol. **371** (NY Acad. Sci., New York, 1981).
- [6] C. A. Angell y M. Goldstein eds., *Ann. NY Acad. Sci.: Dynamic Aspects of Structural Change in Liquids and Glasses*, Vol. **484** (NY Acad. Sci., New York, 1986).
- [7] K. L. Ngai y G. B. Wright eds., *Relaxations in Complex Systems* (U. S. Government Printing Office, 1985) (disponible mediante petición a: National Technical Information Service, U. S. Department of Commerce, 5285 Port Royal Road, Springfield, VA 22161).
- [8] G. Williams y D. C. Watts, *Trans. Faraday Soc.* **66**, 80 (1970).
- [9] C. R. Kurkijan, *Phys. Chem. Glass* **4**, 128 (1963).
- [10] D. W. Davidson y R. H. Cole, *J. Chem. Phys.* **19**, 1417 (1951).
- [11] M. A. Abramowitz e I. A. Stegun eds., *Handbook of Mathematical Functions* (Dover, New York, 1972).

- [12] C. P. Lindsey y G. P. Patterson, *J. Chem. Phys.* **73**, 3348 (1980).
- [13] C. A. Angell, *J. Non Cryst. Solids* **73**, 1 (1985).
- [14] C. A. Angell, Ref. [7], pág. 3.
- [15] E. Helfand, *J. Chem. Phys.* **78**, 1931 (1983).
- [16] G. W. Scherer, *J. Non Cryst. Solids* **123**, 75 (1990).
- [17] G. Adam y J. H. Gibbs, *J. Chem. Phys.* **43**, 139 (1965).
- [18] C. A. Angell y D. L. Smith, *J. Phys. Chem.* **86**, 3845 (1982).
- [19] W. Kauzmann, *Chem. Rev.* **43**, 219 (1948).
- [20] J. H. Gibbs y E. A. DiMarzio, *J. Chem. Phys.* **28**, 373 (1958).
- [21] M. J. Ruiz Montero, Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, 1992.
- [22] D. A. Huse y D. S. Fisher, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2203 (1986).
- [23] G. H. Fredrickson y S. A. Brawer, *J. Chem. Phys.* **84**, 3351 (1986).
- [24] R. Schilling, *J. Stat. Phys.* **53**, 1227 (1988).
- [25] J. J. Brey y M. J. Ruiz Montero, *Phys. Rev. B* **43**, 585 (1991).
- [26] G. W. Scherer, *Relaxation in Glass and Composites* (Wiley, New York, 1986).
- [27] C. T. Moynihan et al., Ref. [4], pág. 15.
- [28] R. Brüning and K. Samwer, *Phys. Rev. B* **46**, 11318 (1992).
- [29] J. J. Brey y A. Prados, *Phys. Rev. B* **43**, 8350 (1991).
- [30] O. S. Narayanaswami, *J. Am. Ceram. Soc.* **54**, 491 (1971).
- [31] C. T. Moynihan et al., *J. Am. Ceram. Soc.* **59**, 12 (1976).
- [32] R. Zwanzig, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 364 (1985).
- [33] J. J. Brey y A. Prados, sin publicar.

- [34] J. J. Brey, A. Prados y M. J. Ruiz Montero, *J. Non Cryst. Solids* (enviado).
- [35] K. L. Ngai, *Comments Sol. St. Phys.* **9**, 127 (1979); **9**, 141 (1980).
- [36] K. L. Ngai, R. W. Rendell, A. K. Ragajopal y S. Teitler, Ref. [6], pág. 150.
- [37] R. W. Rendell y K. L. Ngai, Ref. [7], pág. 309.
- [38] J. J. Brey y A. Prados, *Physica A* **197**, 569 (1993).
- [39] A. K. Ragajopal, K. L. Ngai, R. W. Rendell y S. Teitler, *Physica A* **149**, 358 (1988).
- [40] J. E. Shore y R. Zwanzig, *J. Chem. Phys.* **63**, 5445 (1975).
- [41] A. K. Ragajopal, K. L. Ngai y S. Teitler, *J. Chem. Phys.* **92**, 243 (1990).
- [42] M. Goldstein, *J. Chem. Phys.* **51**, 3728 (1969).
- [43] F. H. Stillinger, *Phys. Rev. B* **32**, 3134 (1985); **41**, 2409 (1990).
- [44] S. H. Glarum, *J. Chem. Phys.* **33**, 639 (1960).
- [45] P. Bordewijk, *Chem. Phys. Lett.* **32**, 592 (1975).
- [46] M. F. Shlesinger y E. W. Montroll, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **81**, 1280 (1984).
- [47] J. T. Bendler y M. F. Shlesinger, Ref. [7], pág. 261.
- [48] J. T. Bendler y M. F. Shlesinger, *J. Stat. Phys.* **53**, 531 (1988).
- [49] M. H. Cohen y G. S. Grest, *Phys. Rev. B* **24**, 4091 (1981).
- [50] R. G. Palmer, D. L. Stein, E. Abrahams y P. W. Anderson, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 958 (1984).
- [51] G. H. Fredrickson y H. C. Andersen, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1244 (1984).
- [52] G. H. Fredrickson y H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.* **83**, 5822 (1985).

- [53] R. J. Glauber, *J. Math. Phys.* **4**, 294 (1963).
- [54] J. E. Anderson, *J. Chem. Phys.* **52**, 2821 (1970).
- [55] S. Bozdemir, *Phys. Status Solidi B* **103**, 459; **104**, 37 (1981).
- [56] J. L. Skinner, *J. Chem. Phys.* **79**, 1955 (1983).
- [57] J. Budimir y J. L. Skinner, *J. Chem. Phys.* **82**, 5232 (1985).
- [58] N. G. van Kampen, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*, (North-Holland, Amsterdam, 1981).
- [59] P. K. Gupta, *Rev. Sol. St. Sci.* **3**, 221 (1989).
- [60] D. Bedeaux, K. E. Shuler e I. Oppenheim, *J. Stat. Phys.* **2**, 1 (1970).
- [61] R. Schilling, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2258 (1984).
- [62] P. Reichert y R. Schilling, *Phys. Rev. B* **32**, 5731 (1985).
- [63] W. Kob y R. Schilling, *Z. Phys. B* **68**, 245 (1987).
- [64] C. M. Bender y S. A. Orszag, *Advanced Mathematical Methods for Scientists and Engineers* (McGraw-Hill, New York, 1978).
- [65] J. J. Brey y A. Prados, *Phys. Rev. E* **47**, 1541 (1993).
- [66] T. A. Weber, G. H. Fredrickson y F. H. Stillinger, *Phys. Rev. B* **34**, 7641 (1986).
- [67] J. J. Brey y A. Prados, *Phys. Rev. A* **42**, 765 (1990).
- [68] S. A. Langer y J. P. Sethna, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 570 (1988).
- [69] S. A. Langer, J. P. Sethna y E. R. Grannan, *Phys. Rev. B* **41**, 2261 (1990).
- [70] W. A. Phillips, *J. Low Temp. Phys.* **7**, 351 (1972).
- [71] P. Anderson, B. Halperin y C. Varma, *Philos. Mag.* **25**, 1 (1972).
- [72] S. A. Langer, A. T. Dorsey y J. P. Sethna, *Phys. Rev. B* **40**, 345 (1989).

- [73] H. Szwarc, J. Non Cryst. Solids **131-133**, 252 (1991).  
 [74] H. N. Ritland, J. Amer. Ceram. Soc. **39**, 403 (1956).  
 [75] J. J. Brey y A. Prados, Phys. Rev. B (aceptado).  
 [76] S. Cornell, K. Kaski y R. Stinchcombe, Phys. Rev. B **45**, 2725 (1992).  
 [77] H. Reiss, Chem. Phys. **47**, 15 (1980).  
 [78] V. I. Arkhipov, M. S. Iovu, A. I. Rudenco y S. D. Shutov, Phys. Status Solidi A **54**, 47 (1979).  
 [79] J. C. Dyre, Phys. Rev. Lett. **58**, 792 (1987).  
 [80] J. J. Brey y M. J. Ruiz Montero, sin publicar.

## UNIVERSIDAD DE CÁDIZ

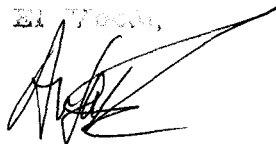
Reunido el Tribunal de Examen de la asignatura de Física de los Sólidos el día de la fecha, para examinar a los alumnos de

D. Antonio Prados Montero  
 sobre Fenómenos dinámicos en modelos sencillos  
 que muestran comportamiento vítreo

adquiriendo la calificación de APTO CUM LAUDE (unanimidad)

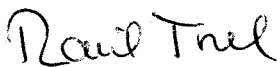
en el día 27 de noviembre de 1993

El Decano,

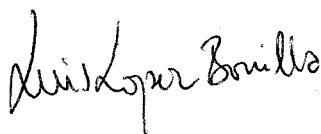


El Presidente

El Vicedecano,



El Secretario,



El Vocal,



El Doctorado,

