

**Comportamiento Vítreo Anómalo:  
Calor Específico a Bajas  
Temperaturas de Sólidos con  
Distinto Grado de Desorden**

Manuel Moratalla Martín



Facultad  
de Ciencias

Universidad Autónoma de Madrid

Facultad de Ciencias

Departamento de Física de la Materia Condensada

**Comportamiento Vítreo Anómalo:  
Calor Específico a Bajas  
Temperaturas de Sólidos con  
Distinto Grado de Desorden**

Memoria presentada por

**Manuel Moratalla Martín**

para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas  
por la Universidad Autónoma de Madrid

Tesis dirigida por

**Miguel Ángel Ramos Ruiz**

Mayo, 2022

# Índice

<b>I</b>	<b>Introducción</b> .....	1
	<b>Referencias</b> .....	5
<b>II</b>	<b>Fundamentos Teóricos</b> .....	7
1	<b>El Estado Sólido</b> .....	7
1.1	<b>El sólido amorfo y el vidrio</b> .....	7
1.2	<b>La solidificación: cristalización y transición vítrea</b> .....	9
1.3	<b>Fenomenología de la transición vítrea</b> .....	13
a)	<b>Calor y volumen específicos</b> .....	13
b)	<b>Viscosidad y relajación estructural del líquido subenfriado</b> .	15
c)	<b>Paradoja de Kauzmann</b> .....	16
2	<b>El Vidrio a Bajas Temperaturas</b> .....	18
2.1	<b>Propiedades vítreas a bajas temperaturas</b> .....	18
a)	<b>Conductividad térmica y calor específico</b> .....	18
b)	<b>Absorción acústica y vibraciones de baja frecuencia</b> .....	20
c)	<b>Entropía residual</b> .....	22
2.2	<b>Modelos teóricos</b> .....	22
a)	<b>Modelo de Debye</b> .....	23
b)	<b>Sistemas de dos niveles</b> .....	25
c)	<b>Modelo de los potenciales blandos</b> .....	27
d)	<b>Otros modelos</b> .....	30
3	<b>Resumen</b> .....	31
	<b>Referencias</b> .....	31
<b>III</b>	<b>Principios Experimentales</b> .....	37
1	<b>Generalidades</b> .....	37
1.1	<b>Criogenia y líquidos criogénicos</b> .....	37
1.2	<b>Termometría</b> .....	39

1.3	Técnicas de Vacío .....	42
1.4	Termalización .....	45
2	Sistema Experimental .....	45
2.1	Criostato de $^4\text{He}$ .....	46
2.2	Criostato de $^3\text{He}$ .....	48
3	Calorimetría de bajas temperaturas .....	52
3.1	Métodos calorimétricos.....	52
a)	Método adiabático.....	53
b)	Métodos de relajación térmica.....	53
c)	Método continuo cuasiadabático .....	57
3.2	Calorímetros .....	59
3.3	Preparación de muestras .....	65
4	Técnicas complementarias .....	66
4.1	Calorimetría de Barrido Diferencial .....	66
4.2	Dispersión Inelástica de Neutrones.....	67
4.3	Espectroscopía Brillouin.....	69
4.4	Teoría Perturbativa Funcional de la Densidad <i>ab initio</i> .....	70
4.5	Deposición Física de Vapor .....	71
	Referencias.....	72
IV	Tolueno: vidrio sin sistemas de dos niveles.....	75
1	Tolueno.....	76
1.1	Preparación de la muestra .....	77
2	Resultados Experimentales .....	79
2.1	Vitrificación .....	79
2.2	Calor específico del tolueno vítreo y cristalino.....	89
2.3	Entropía residual en el límite a 0 K.....	95
3	Conclusión .....	97
	Referencias.....	98
V	Halogenometanos: cristales con propiedades vítreas.....	101

<b>1</b>	<b>Halogenometanos</b> .....	102
1.1	Preparación de las muestras .....	105
<b>2</b>	<b>Resultados Experimentales</b> .....	107
2.1	Estudio calorimétrico de las fases .....	107
2.2	Calor específico a bajas temperaturas .....	109
2.3	Experimentos complementarios .....	113
<b>3</b>	<b>Conclusión</b> .....	119
	<b>Referencias</b> .....	120
<b>VI</b>	<b>TPD: vidrios ultraestables</b> .....	123
<b>1</b>	<b>TPD</b> .....	126
1.1	Preparación de la muestra .....	127
<b>2</b>	<b>Resultados Experimentales</b> .....	128
2.1	DSC: caracterización previa .....	128
2.2	Capacidad calorífica .....	132
2.3	DSC: caracterización posterior .....	139
2.4	Espectroscopía Brillouin .....	140
<b>3</b>	<b>Conclusión</b> .....	142
	<b>Referencias</b> .....	143

# Resumen

Se presentan en este trabajo los resultados obtenidos de la realización de la tesis doctoral en el laboratorio de Física de Bajas Temperaturas de la Universidad Autónoma de Madrid.

Se comienza motivando el interés y el porqué de la realización de la presente tesis mediante una breve introducción en la que se termina presentando los intereses científicos de estudiar el calor específico a bajas temperaturas de sólidos con distinto grado de desorden. Posteriormente, en el Capítulo II, se presentan y discuten los conceptos teóricos necesarios para comprender y analizar los posteriores resultados experimentales. Tras esto, en el Capítulo III se describen los distintos métodos y técnicas experimentales empleadas, incluyendo aquellas con la que se obtienen resultados complementarios a partir de la colaboración con grupos externos. Se describe también en sumo grado el equipo experimental utilizado para la medición del calor específico a bajas temperaturas, así como conceptos de índole práctica necesarios para una mayor comprensión del trabajo de laboratorio llevado a cabo durante el transcurso de la tesis doctoral.

Posteriormente se muestran y discuten los resultados experimentales obtenidos a lo largo de la tesis para distintos sistemas de muestras. A este respecto, en el Capítulo IV se describen y analizan los experimentos llevados a cabo para la medición de tolueno vidrio y cristal. En el Capítulo V se presentan los experimentos y conclusiones obtenidas del estudio del sistema de halogenometanos  $\text{CBr}_n\text{Cl}_{4-n}$  con  $n=0, 1, 2$ . En el Capítulo VI se discuten los experimentos realizados para la medición del TPD en distintas formas sólidas: cristal, vidrio ultraestable (anisótropo e isótropo) y vidrio convencional; así como el análisis y discusión de los resultados obtenidos del trabajo de laboratorio asociado al estudio de dichas muestras.

Finalmente, se sintetizan las conclusiones generales obtenidas a lo largo de todo el trabajo doctoral.

# I Introducción

Cuando en nuestra vida cotidiana escuchamos o hacemos uso de la palabra *crystal*, no estamos sino tomándonos una licencia lingüística -desde el punto de vista científico-. En la gran mayor parte de las ocasiones, al utilizarse la palabra *crystal* se está haciendo referencia, técnicamente, al *vidrio*. Decimos *crystal* para referirnos a los vasos o copas que utilizamos a diario para beber y a las botellas de vino o licor, o a las ventanas de las casas y edificios, o a la pantalla de los móviles táctiles. En todos los casos anteriores, el material por el que nos referimos como *crystal*, es en realidad un *vidrio*. Tal laxitud en el lenguaje común ocurre incluso al hablar de las bien llamadas vidrieras, al referirse a cada una de sus paños o paneles (cada pequeña pieza que forma el vitral) como *crystal*. La lista podría ampliarse, probablemente, tanto como uno quiera, y es que en el habla cotidiana tomamos ambas palabras, *crystal* y *vidrio*, como sinónimos absolutos.

El “desprecio” que se hace por la palabra *vidrio* aumenta si tenemos en cuenta situaciones en las que los materiales de los que hablamos, nuevamente de manera coloquial, son *vidrios* (o más generalmente, *amorfos*), y sin embargo, jamás los catalogaríamos como tales, como pueden ser partes fundamentales de los dispositivos microelectrónicos que hacen que nuestro móvil u ordenador funcione, materiales usados en la industria y ámbito médico y dental, o las actuales raquetas de tenis, por citar algunos ejemplos [Elliot 1990, Berthier 2016, Vallet-Regí 2003, Skallevoid 2019, Lammer 2003].

Como vemos, lidiamos diariamente con materiales vítreos, tanto originados por el hombre, como originados de manera natural [Criado 2021]. Y esto no es algo reciente, como atestiguan distintos objetos de vidrio, tanto decorativos como prácticos, utilizados a lo largo de todo el globo desde la antigüedad, como podrían ser el Antiguo Egipto o las estepas mongolas [History of Glass, Aihaiti 2020]; o piezas de sílex vítreo, u otros minerales vítreos, utilizadas como cuchillos y encontradas en multitud de yacimientos arqueológicos, desde, por ejemplo, los yacimientos calcolíticos precedentes de la mítica Iplacea [GDPC 2009], hasta en restos prehistóricos del continente americano [Corning Museum of Glass 2021].

El conocer nuestra íntima relación con los vidrios ya hace pensar que son sumamente útiles para nuestra vida diaria. Consecuentemente, su estudio resulta de sumo interés y necesidad. Algunos ejemplos ya han sido mencionados antes. Los vasos de nuestro día a día o las lunas de los coches, por ejemplo, se denominan, gracias a su proceso especial de fabricación, como *vidrios*

## Capítulo I

*templados*. Su principal característica es que se rompen en multitud de pequeños cachos poco cortantes, evitando que se rompan en pedazos relativamente grandes y afilados que podrían causar ciertos cortes importantes, o incluso mortales problemas, en accidentes de coche o domésticos. Otro ejemplo más mundano, pero en cierto modo también relacionado con la salud, serían las raquetas de tenis [Lammer 2003]. Éstas evolucionaron desde los primeros modelos de madera (un material amorfo), muy cómodas en el golpeo al absorber un gran porcentaje de las vibraciones del impacto, pero poco manejables y pesadas que dificultaban la toma de efectos y la potencia, a raquetas metálicas (esta vez sí, materiales cristalinos), mucho más livianas y rígidas que permitían obtener una mayor potencia y maniobrabilidad, pero transmitían más las vibraciones provocando un mayor número de lesiones en el brazo. Finalmente, se pasó a compuestos derivados del grafito (material cristalino) amorfizado. El estudio de la producción de estos compuestos vítreos basados en grafito, permite obtener raquetas más o menos livianas, más o menos rígidas, etc., consiguiendo que la raqueta esté más enfocada a la potencia, a los efectos, al control, a la comodidad... en función del proceso de fabricación del compuesto de grafito utilizado y la propia composición de éste. Otro ejemplo en el que el ser humano recurre a un material vítreo, tal vez poco esperado, sería en el almacenamiento de los residuos nucleares, los que, para hacerlos seguros al ser humano y medio ambiente, se conservan en estado vítreo [Pegg 2015].

En vista de lo anterior, queda patente el gran provecho que puede obtener el hombre del estudio de la fabricación del sólido amorfo en general y el vidrio en particular. Sin embargo, el interés del estudio de los vidrios no acaba solo en su proceso de fabricación, sino también en la comprensión de la física del propio proceso [Berthier 2016]. Aunque en un capítulo posterior hablaremos desde un punto de vista técnico del *vidrio*, del sólido *amorfo*, y del *crystal*, bastará en este punto con decir que un *crystal* es aquel sólido en que sus átomos están colocados de manera periódica, mientras que en un sólido *amorfo* las posiciones de los átomos carecen de tal periodicidad. El *vidrio*, por su parte, sería el sólido *amorfo* formado a partir del enfriamiento de un líquido. Este proceso de enfriamiento por el que conseguimos el *vidrio*, llamado *vitrificación* (del cual también hablaremos más adelante), es vital para la vida en la tierra, y no solo humana. Efectivamente, se ha observado que las plantas que consiguen aguantar el invierno en climas gélidos para, en la primavera siguiente, crecer, florecer, y dar fruto, son aquellas en las que sus raíces vitrifican durante las primeras heladas del invierno, desvitrificándose a comienzos de la primavera. Por el contrario, las plantas que no sobreviven al invierno son aquellas en las que sus raíces no han vitrificado con los primeros días

## Introducción

fríos, sino que han cristalizado. En estos casos, las raíces no pueden “des-cristalizar” con la venida del buen tiempo, y el ejemplar muere durante el cambio de estación, lo que hace de un intenso estudio actual el proceso de vitrificación en las plantas para su conservación [Hirsh 1987, Zamecnik 2021]. Otro caso similar se da en los medicamentos. Como es bien sabido por todo el mundo, los medicamentos tienen una fecha de caducidad. Lo que no es habitualmente conocido, es que los medicamentos son, en su gran mayoría, sólidos amorfos, y su fecha de caducidad está relacionado con el paso de sólido amorfo a cristal [Kawakami 2019]. En efecto, las propiedades curativas de los medicamentos solo existen cuando están en estado amorfo. En forma cristalina son sustancias inocuas al ser humanos y carecen de sus útiles propiedades. El proceso de cristalización vuelve a ser fatal para la vida.

Hemos conseguido demostrar ahora el interés del estudio y comprensión del fenómeno de vitrificación, pero al igual que antes, la necesidad de estudio no acaba aquí. Desde la Tercera Revolución Industrial, la utilidad práctica de los vidrios es enorme [Berthier 2016, Elliot 1990]. Algunos ejemplos podrían ser transistores de lámina delgada, LED, o láseres, entre muchos otros dispositivos funcionales cuyo funcionamiento, sin al menos uno de sus componentes clave en forma amorfa, no sería posible. En el caso de los transistores de lámina delgada, los basados en silicio amorfo se mostraron muy útiles desde el comienzo por su especial corrimiento en la estructura de bandas, y ya en sus inicios fueron utilizados para activar a desactivar los distintos píxeles de las pantallas de cristal líquido. En cuanto a los LED, y más recientemente los OLED, los formados por materiales amorfos presentan una mayor eficiencia que los cristalinos, además de una mayor versatilidad en cuanto a intensidad y color de la luz emitida. Para el caso de los láseres, encontramos una situación análoga: el uso de elementos en estado amorfo para el componente activo (el que genera el haz de luz láser) para el aparato permiten obtener mayor intensidad en el haz de luz generado. Incluso en algún caso extremo, el hecho de utilizar elementos vítreos para el componente activo del láser permite utilizarlos como láseres de alta potencia para aplicaciones de fusión por confinamiento inercial [Elliot 1990].

Los sólidos amorfos también tienen múltiples aplicaciones magnéticas en las que mejoran a su correspondiente material cristalino, y es que presentan campos coercitivos menores a los del cristal pudiéndose magnetizar de manera más sencilla, además de presentar una mayor libertad en la dirección de la magnetización, además de darse el caso en algunos materiales de que en forma cristalina son antiferromagnéticos y ferromagnéticos en forma amorfa. En cuanto a las propiedades conductoras, se ve igualmente el gran interés y

enorme potencial del estado amorfo. Por citar algún ejemplo reseñable, simplemente mencionemos que, por lo general, un mismo material en estado amorfo presenta una mayor temperatura crítica y un campo magnético crítico mayor que en forma cristalina, ampliando de manera considerable sus posibilidades de uso [Elliot 1990].

Para poder sacar el mayor partido posible a todas estas ventajas prácticas del material en forma amorfa frente a la cristalina es vital comprender el porqué de este distinto comportamiento. Este conocimiento se puede conseguir mediante la investigación de propiedades como la susceptibilidad magnética, la resistividad eléctrica, o la capacidad calorífica, entre otras. Todas ellas son complementarias, e igualmente necesarias para un conocimiento absoluto del sólido vítreo que permita conocer los motivos del comportamiento de estos materiales, y encontrar nuevas aplicaciones o mejorar algunos de sus actuales usos. De entre todas ellas, en la presente tesis doctoral se ha estudiado el calor específico a bajas temperaturas en distintos sólidos desordenados. ¿Por qué estudiar experimentalmente el calor específico? La respuesta es sencilla: es la propiedad física más fundamental de una sustancia, ya que mediante el calor específico obtenemos información de en qué medida absorbe energía el material, ya sea en forma de vibraciones internas del sólido en sus átomos o moléculas, en sus electrones con libertad de movimiento, etc. Toda esta información está íntimamente ligada con otras propiedades de la materia: dependiendo del carácter magnético, polar, etc. del material, éste absorberá más o menos energía magnética, eléctrica, etc., presentando un comportamiento u otro en función de campos magnéticos, eléctricos, etc. a los que se someta. Mediante el estudio del calor específico también podemos obtener magnitudes termodinámicas de gran utilidad práctica, como la entalpía; además de ser fundamental para estudiar las transiciones de fase. Conocer y estudiar el calor específico permite entonces comprender en mayor grado el comportamiento del sólido. Por otra parte: ¿por qué estudiar el calor específico a bajas temperaturas? Nuevamente la respuesta es directa: si bien es cierto que las temperaturas a las que el ser humano hace uso de los distintos dispositivos que utiliza están muy por encima de las temperaturas referidas como bajas (de unos  $-270\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), salvo en los casos particulares de los satélites espaciales, el estudio a tan bajas temperaturas permite acceder al comportamiento cuántico de la materia, conocimiento vital dado el actual desarrollo de la ciencia y tecnología, en que se tiende al uso de nanomateriales en los que los efectos cuánticos son la base de su funcionamiento. Además, el análisis a bajas temperaturas permite discernir de manera más clara la dependencia del material con los distintos parámetros externos mencionados antes (el campo magnético, eléctrico, etc.) de manera individual, sin verse afectados por el resto.

Por último, el interés del estudio de los vidrios, tanto en el proceso de vitrificación, aún sin una explicación satisfactoria, como en el de sus propiedades a bajas temperaturas, muy distintas de las de los cristales (por norma general), como se verá en un capítulo posterior, tiene aún un enorme interés desde el punto de vista de la Física Fundamental al no conseguirse un modelo totalmente satisfactorio que explique estas anomalías vítreas en su totalidad, o incluso de manera parcial, y sea aceptado por toda la comunidad científica. Efectivamente, desde un punto de vista puramente dinámico, como se desarrollará en el Capítulo II, a muy bajas temperaturas ( $T \lesssim 1$  K), los sólidos vítreos parecen presentar sistemas de dos niveles, mientras que en un rango de temperaturas algo mayor ( $2 \lesssim T \lesssim 10$  K) parecen presentar pequeñas vibraciones más o menos anarmónicas localizadas en pequeñas regiones. Pues bien, el origen (la causa que los produce) de estos sistemas de dos niveles y de estas pequeñas excitaciones anarmónicas aún se desconoce, y su explicación lejos de confirmarse. Existen para su explicación multitud de distintos modelos, y todos y cada uno de ellos con sus partidarios y sus detractores.

En base a esto último, y aprovechando las posibilidades prácticas que presenta la Universidad Autónoma de Madrid en cuanto a la Física de Bajas Temperaturas, es por lo que en esta tesis se ha estudiado el calor específico de distintos sólidos, cada uno de ellos con diferente grado de desorden. El objetivo de tal investigación es observar la influencia directa de este desorden en el comportamiento del material. Intentar aportar algo de luz a la naturaleza del origen de estos sistemas de dos niveles (aparentemente una de las principales fuentes de pérdidas de los circuitos superconductores para computación cuántica [Müller 2019], por poner un ejemplo de sus consecuencias prácticas), así como a la del origen de esas vibraciones anarmónicas, directamente relacionadas con una densidad de estados típica de los sólidos vítreos y directamente relacionada por lo tanto con la conductividad térmica del material, o la atenuación acústica de las ondas de sonido en el rango de las bajas y medias frecuencias.

## Referencias

- Aihaiti, M. (2020). Tracing the exotica: Sasanian glassware in Inner Mongolia. *International Institute for Asian Studies. The Newsletter*, 86, 46.
- Berthier, L., & Ediger, M. (2016). Facets of glass physics. *Physics Today*, 69(1), 40-46.

## Capítulo I

- Corning Museum of Glass. (27/04/2021). Forgotten Pasts: Researching Native American Obsidians Objects in the Collection of the Corning Museum of Glass.
- Criado, M. A. (03/10/2021). La lava del volcán de la Palma se convertirá en vidrio bajo el agua. *El País*.
- Elliot, S. R. (1990). *Physics of Amorphous Materials* (2ª ed.). Longman Scientific & Technical.
- GDPC (2009). *Lista Roja del Patrimonio Complutense. Una relación del patrimonio histórico en riesgo*. Grupo en Defensa del Patrimonio Complutense, Alcalá de Henares.
- Hirsh, A. G. (1987). Vitrification in plants as a natural form of cryoprotection. *Cryobiology*, 24(3), 214-228.
- History of Glass*. En <http://www.historyofglass.com>
- Kawakami, K. (2019). Crystallization Tendency of Pharmaceutical Glasses: Relevance to Compound Properties, Impact of Formulation Process, and Implications for Design of Amorphous Solid Dispersions. *Pharmaceutics*, 11(5), 202.
- Lammer, H., & Kotze, J. (2003). Materials and Tennis: Rackets. In M. Jenkins, *Materials in sports equipment*. Woodhead Publishing Limited.
- Müller, C., Cole, J. H., & Lisenfeld, J. (2019). Towards understanding two-level-systems in amorphous solids: insights from quantum circuits. *Reports on Progress Physics*, 82, 124501.
- Pegg, I. (2015). Turning nuclear waste into glass. *Physics Today*, 68(2), 33-39.
- Skallevold, H. E., Rokaya, D., Khurshid, Z., & Zafar, M. S. (2019). Bioactive Glass Applications in Dentistry. *International Journal of Molecular Sciences*, 20, 5960.
- Vallet-Regí, M., Ragel, V., & Salinas, A. (2003). Glasses with Medical Applications. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2003(6), 1029-1042.
- Zamecnik, J., Faltus, M., & Bilavcik, A. (2021). Vitrification Solutions for Plant Cryopreservation: Modification and Properties. *Plants*, 10, 2623.

## II Fundamentos Teóricos

Aun siendo esta tesis un trabajo de investigación de carácter experimental, nunca es posible separar teoría de experimentación, de realidad; la primera tiene como objetivo explicar y predecir la segunda, que a su vez se alimenta de las predicciones y explicaciones de la primera buscando hechos pasados por alto que corroboren la teoría, o la rebatan, produciendo su modificación y estimulando a su vez nuevos descubrimientos, cerrando así el ciclo, pero con claro avance, que es la ciencia.

Se exponen de forma básica y sucinta en este capítulo las ideas y conceptos teóricos generales necesarios para el análisis de los resultados experimentales que se expondrán en capítulos posteriores. El capítulo se divide en una primera parte que viene a tratar la naturaleza del estado vítreo, y una segunda que reseña algunas de sus consecuencias a bajas temperaturas o energías.

### 1 El Estado Sólido

#### 1.1 El sólido amorfo y el vidrio

En Física, recibe el nombre de estado -de agregación- cada forma macroscópica de una sustancia. Desde un punto de vista cinético, todas las sustancias pueden presentarse en tres estados diferentes: sólido, líquido y gaseoso. Estos tres estados de la materia se distinguen entre ellos respecto al grado de interacción de sus componentes. A grandes rasgos, los gases se caracterizan por una alta libertad del movimiento, o ínfima interacción, de los conformantes del sistema haciéndolos independientes unos de otros. Por su parte, los líquidos presentan una clara interacción entre los componentes del sistema que hacen del movimiento de cada uno de esos componentes un fenómeno cooperativo a nivel mesoscópico. El líquido y el gas presentan la cualidad común de la fluidez. El estado sólido se caracteriza por una fortísima interacción entre sus elementos constituyentes que hacen, a primera instancia, imposible su movimiento individual, evitando su fluidez [Gutzow 1995, Papon 2002].

Puede ocurrir que una sustancia en un determinado estado presente un comportamiento diferente en sus propiedades, o posea distintas características, según sean los parámetros externos tales como la presión o el campo magnético, por ejemplo. En cada una de esas diferentes situaciones se dice que la sustancia presenta o se encuentra en una fase. El término de fase, más restrictivo por definición que el de estado, fue definido por J. W. Gibbs en la década de 1870 para hacer referencia, estrictamente, a situaciones de equilibrio: situaciones en las que la sustancia permanece inalterable en el tiempo, incluso

## Capítulo II

ante la presencia y variación de cualquier agente externo, manteniéndose inmutable en todas sus cualidades [Gutzow 1995, Papon 2002].

El proceso por el que un sistema cambia su fase se denomina transición de fase. Existen diversas maneras de clasificar las transiciones de fase, ya sea a partir del tipo de cambio que se produce en el sistema, o de criterios termodinámicos. En cualquier caso, una transición de fase tiene lugar cuando el sistema, manteniendo su fase, alcanza una situación no estable frente al cambio de alguna magnitud externa, tal como la presión. En esa situación, un cambio en esa magnitud hace evolucionar al sistema a una nueva fase estable frente al cambio de esa variable. Algunos ejemplos de cambio de fase son los cambios de estado sólido-líquido, líquido-gas, sólido-gas y sus opuestos, pero también cambios sólido-sólido o líquido-líquido. Cambios de fase dentro del estado sólido se han reportado muchos hasta la actualidad [Papon 2002]. Del mismo modo, durante las últimas décadas se han comenzado a observar de manera experimental y a pronosticar mediante simulaciones y a explicar teóricamente algunas transiciones de fase dentro del estado líquido [Buldyrev 2002, Harrington 1997, Sastry 2003].

Según lo dicho anteriormente, los elementos integrantes de un sólido permanecen en posiciones fijas los unos respecto a los otros (figura II-1 (b-c)). Cuando en esa situación se puede definir un patrón de repetición en las distancias, posiciones y orientaciones relativas de sus elementos a partir del cual se puede reproducir todo el sólido, se dice que el sólido es un cristal (figura II-1 (b)). Presenta, en su caso ideal, orden tanto a corto como a largo alcance: un orden perfecto. Inicialmente, se identificaban como sinónimos absolutos las palabras sólido y cristal. Sin embargo, el desarrollo de la ciencia permitió descubrir que había ciertos materiales catalogados, en principio, como sólidos por poseer las cualidades mecánicas de éstos, pero que carecían en el posicionamiento de sus elementos del patrón de repetición definitorio de los cristales (figura II-1 (c)). Tales materiales recibieron el nombre de sólidos amorfos. El estudio de estos sólidos reveló que algunos de ellos, los conocidos desde la antigüedad como vidrios, presentaban una aparente transición de fase al estado líquido (la llamada transición vítrea), mientras que en otras ocasiones se veía una transición directa del estado sólido amorfo al estado sólido cristalino. Del mismo modo, se fueron descubriendo distintas estructuras, no exclusivamente topológicas, que podían ser clasificadas en función de su tipo de desorden [Elliot 1990, Gutzow 1995, Zallen 2004]. Con todo ello, se define al sólido amorfo como aquel sólido que carece del orden a largo alcance que caracteriza a los cristales, y reservando el término vidrio al sólido amorfo que presenta la particularidad de un cambio de fase sólido-líquido [Elliot 1990]. Sin embargo, existe también el punto de vista estricto de que un vidrio

no es un sólido sino un líquido. En un líquido, sus elementos internos presentan cierta libertad de movimiento, que permite que las posiciones y orientaciones de éstos cambien de forma clara tras un cierto periodo de tiempo, el tiempo de relajación estructural (figura II-1 (a)). Tal comportamiento, aunque con unos tiempos de relajación claramente mayores a los de la escala humana, se observa también en vidrios. Bajo este punto de vista, el vidrio se cataloga como un líquido “congelado”, un líquido con una probabilidad de modificación de su estructura casi nula, pero positiva, que aumenta al incrementar su energía hasta valores ya claramente identificables a los de un líquido [Gutzow 1995, Zanotto 2017].

En la actualidad, aún no se ha alcanzado un consenso unánime en la comunidad científica para definir y catalogar de forma absoluta al vidrio. En palabras del premio Nobel de Física en 1977 P. W. Anderson, *probablemente el más profundo e interesante problema irresuelto de la Física del Estado Sólido sea la teoría de la naturaleza del vidrio y la transición vítrea* [Anderson 1995].

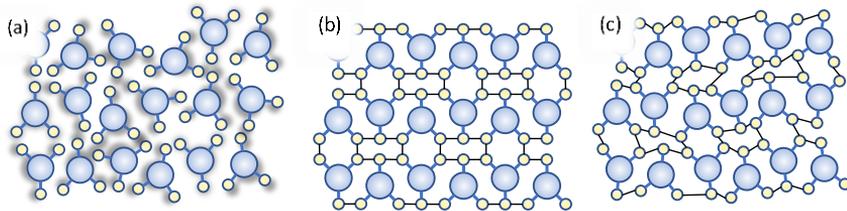


Figura II-1. Esquematización de una sustancia ficticia: (a), líquido: las partículas que conforman el sistema presentan una clara interacción entre ellas, pero tienen gran libertad de movimiento pudiendo cambiar fácilmente las posiciones y orientaciones relativas entre ellas; (b) cristal: las moléculas del sistema permanecen en posiciones y orientaciones fijas formando un patrón ordenado; (c) sólido amorfo: las moléculas del sistema permanecen en posiciones y orientaciones fijas no perfectamente ordenadas. En el caso de los vidrios, se ha observado una muy lentísima modificación de las orientaciones relativas.

## 1.2 La solidificación: cristalización y transición vítrea

Son varios los métodos por los que producir un sólido en general, y un vidrio en particular: Deposición Física del Vapor (PVD por sus siglas en inglés), Deposición Química del Vapor (QVD por sus siglas en inglés), deposición electrolítica, enfriamiento del líquido, etc. [Elliot 1990, Zallen 2004].

De todos los métodos, el más habitual es el del enfriamiento del líquido, en el que la sustancia en estado líquido disminuye su temperatura mediante el intercambio de calor con el entorno a una temperatura inferior. Mediante este método es posible producir un cristal o un amorfo [Cavagna 2009, Elliot 1990]. En el caso de la transición líquido-cristal, se distinguen dos etapas, una de formación de núcleos cristalinos y otra de crecimiento de tales núcleos.

## Capítulo II

Este proceso de cristalización (al igual que su proceso inverso de fusión, el paso del cristal al líquido), aunque aún sin un modelo teórico totalmente satisfactorio, viene determinado principalmente por el fenómeno de difusión [Cavagna 2009, Papon 2002]. En el proceso de enfriamiento del líquido, la difusión de sus átomos o moléculas se ve reducida hasta tal punto que la probabilidad de un cambio traslacional en las posiciones relativas entre elementos disminuye a valores pequeños. Sin embargo, el movimiento “orientacional” que permite cambios en la orientación relativa mantiene probabilidades mucho mayores. En esta situación de limitada difusión, pero considerable reorientación, comienzan a aparecer posiciones y orientaciones relativas entre átomos o moléculas muy concretas que son mucho más favorables energéticamente, poco probables de deshacerse una vez se han formado. Estos pequeños grupos de átomos o moléculas que encuentran orientaciones relativas más estables se denominan núcleos o granos de cristalización, y comienzan a formarse por debajo de la temperatura de fusión,  $T_f$ . Con el paso del tiempo, estos núcleos de cristalización van ampliando sus dominios a medida que átomos o moléculas limítrofes van encontrando esa misma orientación de mínima energía. Esta etapa se conoce como crecimiento, y cuando finaliza se ha obtenido un cristal (o policristal en el caso de que en el líquido se formara más de un núcleo de cristalización). En el proceso opuesto, a medida que aumenta la temperatura del cristal, llega un momento en que los átomos o

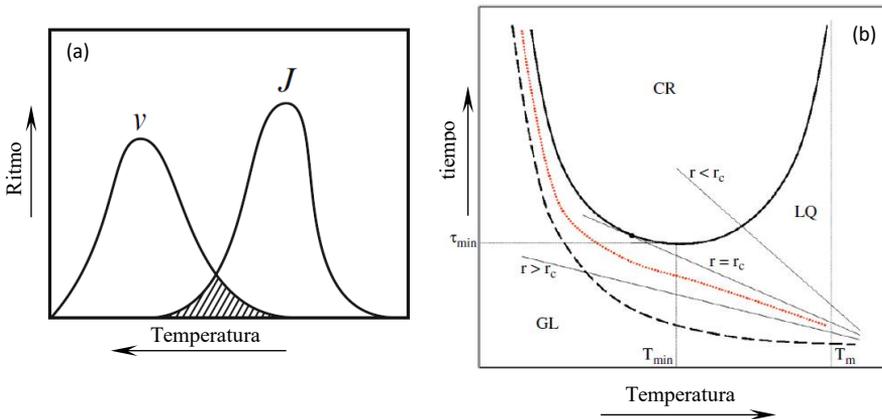


Figura II-2. (a): Velocidad de formación de núcleos cristalinos ( $J$ ) y velocidad de crecimiento de núcleos cristalinos ( $v$ ) en función de la temperatura. Cuanto mayor sea el solapamiento entre curvas menos tiempo requiere la formación del cristal. Adaptado de [Gutzow 1995]. (b): tiempo de nucleación (línea continua) y de relajación estructural (línea discontinua) en función de la temperatura. Si el ritmo de enfriamiento ( $r$ ) es menor a un valor crítico ( $r_c$ ) el sistema tiene tiempo suficiente para cristalizar (CR); si es mayor se impide la cristalización y, cuando el tiempo de relajación es mayor al ritmo de enfriamiento se obtiene el vidrio (GL). Si se ralentiza la velocidad de enfriamiento a medida que disminuye la temperatura (línea naranja) puede mantenerse el sistema en estado líquido (LQ). Adaptada de [Cavagna 2009].

moléculas alcanzan la energía suficiente (a la  $T_f$ ) como para vencer estos enlaces generados, disociando el sólido. Debido a la gran importancia de la difusión en esta transición de fase, la cinética juega un papel de vital importancia, haciendo que el cambio de una fase a otra no sea instantáneo [Papon 2002].

Efectivamente, si se enfría el líquido muy rápido, se puede dar la situación de que, a una temperatura claramente inferior a  $T_f$ , la muestra permanezca en un estado de obvia fluidez, el denominado líquido sub-enfriado, en que no se da de manera apreciable la formación de núcleos cristalinos y, en especial, su posterior crecimiento. En esta situación, si se continúa disminuyendo la temperatura es posible alcanzar un momento en que tanto la difusión como la reorientación adquieren valores equiparables a los del cristal, pero sin su estructura: se ha obtenido un vidrio [Cavagna 2009, Elliot 1990]. La temperatura a la cual se pueden equiparar estos valores se llama temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , y se denomina transición vítrea a tal proceso.

El estudio de tal fenómeno genera desde hace décadas un gran interés en la comunidad científica. Parte de ella sostiene que este proceso es una verdadera transición de fase líquido-sólido. El primer ejemplo de tales modelos es el propuesto por Cohen y Turnbull conocido como el Modelo del Volumen Libre, y basado en un modelo de esferas duras en el que no se tiene en cuenta ninguna barrera de potencial a superar para el reordenamiento de las esferas y en el que la difusión molecular tiene lugar gracias a la existencia de vacío desocupado alrededor de cada esfera. A través de la sugerencia de la existencia de una transición de fase termodinámica de primer orden, a  $T_{trans.} < T_g$  explica parte de la fenomenología de la transición vítrea, [Cohen 1959, Cohen 1979]. Otro modelo histórico relevante es el Modelo de Adam-Gibbs, que postula que la relajación tiene lugar a través del reordenamiento cooperativo de grupos de moléculas independientes unos de otros (CRR: *cooperative rearranging region*), y en donde la barrera de potencial a superar por una molécula para reorientarse dentro de su grupo es independiente de la temperatura, [Adam 1965]. De los grupos CRR hace uso Goldstein en su modelo, en donde ahora aumentan también de tamaño al disminuir la temperatura, y, en especial, hace mayor énfasis en una mejor explicación de la dinámica del líquido subenfriado haciendo uso del espacio de las fases de la energía potencial del sistema. Tal espacio de las fases estaría formado por un mínimo absoluto que sería el estado cristalino, y un gran número de mínimos locales con distinta energía que se corresponderían con los posibles vidrios a formar por el líquido. Igualmente al Modelo de Adam-Gibbs, el Modelo de Goldstein recurre a la existencia de una transición de fase líquido-sólido a  $T_{trans.} < T_g$

## Capítulo II

para explicar la fenomenología observada en la transición vítrea, [Goldstein 1969]. Existen también modelos de elevada complejidad que apoyan la transición líquido-sólido, como el Modelo del Mosaico o RFOT (del inglés *Random First Order Transition*), en el que partiendo de un modelo de campo medio para la transición vítrea y recurriendo nuevamente a los CRR de Adam-Gibbs y teniendo en cuenta la tensión superficial entre ellos para el balance energético, ésta sería una pseudo-transición de fase de primer orden: una transición termodinámica de segundo orden a  $T_{trans.} < T_g$  acompañada de una discontinuidad en el parámetro de orden [Kirkpatrick 1987, Kirkpatrick 1989, Lubchenko 2007].

Otro porcentaje de la comunidad científica sostiene por el contrario que en realidad el proceso de la transición vítrea es puramente cinético y que no es por tanto una transición de fase como tal, permaneciendo el sistema en el mismo estado y fase en todo momento. Un ejemplo de esta vía es el Modelo del Acoplamiento de Modos (MCT de sus siglas inglesas). Este modelo consigue describir bastante bien la fenomenología de los líquidos (moderadamente) subenfriados a partir del factor de estructura dinámico -directamente relacionado con las fluctuaciones en densidad en el líquido-, que permite obtener un sistema de ecuaciones integro-diferenciales resoluble haciendo uso del factor de estructura estático (independiente del tiempo). La solución a tal sistema aporta una temperatura crítica  $T_c > T_g$  en la que el sistema pasa de ergódico (su promedio temporal coincide con su promedio estadístico sobre sus diferentes posibles estados) a no ergódico [Bengtzelius 1984, Götze 2009, Leutheusser 1984]. Otros modelos que apoyan el carácter cinético de la transición vítrea son las Aproximaciones de la Facilitación Dinámica, cuya principal característica es que el líquido es descrito enteramente mediante argumentos puramente dinámicos y en donde la movilidad del líquido subenfriado está localizada en puntos muy concretos. La propia movilidad de uno de estos “defectos de movilidad” desencadena, o facilita, la movilidad en las regiones vecinas [Chandler 2010].

Una tercera vía que modeliza este fenómeno sugiere que la transición vítrea es una verdadera transición de fase líquido-líquido, como apoyan por ejemplo los trabajos de Tanaka, en los que se explica que el ordenamiento en líquidos es competición de dos factores: “el orden en densidad”, y el orden en el enlace químico. El primero maximiza la densidad local del líquido mientras que el segundo maximiza la calidad del enlace químico minimizando la energía del enlace a partir de la orientación y distancias relativas entre moléculas. Esta visión lleva a una imagen de un líquido formado por estructuras local-

mente favorables embebidas en un líquido “normal”. Estas pequeñas estructuras internas actúan como catalizadores para romper la simetría del líquido convirtiendo finalmente el líquido en un sistema no ergódico [Tanaka 1999].

En cualquiera de los casos, existen multitud de modelos, cada uno de ellos partiendo de unas hipótesis iniciales que permiten explicar en mayor o menor grado la fenomenología de la formación del vidrio. Aun siendo éste un tema de grandísimo interés, se aleja de los objetivos marcados en esta tesis doctoral, aunque se recomienda a la persona interesada en tal excitante tema consultar las referencias dedicadas a tal fin: [Cavagna 2009, Langer 2014, Tarjus 2011].

### **1.3 Fenomenología de la transición vítrea**

Cada uno de los caminos teóricos debe reproducir satisfactoriamente los fenómenos experimentales observados en el proceso de la transición vítrea. No todos los modelos tienen en cuenta ni el mismo número ni los mismos fenómenos a la hora de formular sus bases, ni consiguen explicar el mismo número ni los mismos fenómenos. Sin embargo, sí existen algunos considerados transcendentales y que pretenden explicar de manera satisfactoria todos los modelos. En concreto son el salto en la capacidad calorífica, el desacoplo de los tiempos de relajación, y la viscosidad en la región superior a  $T_g$ , que son distintas manifestaciones de la misma característica: el acceso a las distintas configuraciones o estados posibles del sistema, punto que tienen en común todos los modelos teóricos que se postulan como resolutorios de la explicación de la transición vítrea, tanto los termodinámicos como los puramente cinéticos. Estos fenómenos, considerados como la fenomenología básica de la transición vítrea, son reseñados a continuación.

#### **a) Calor y volumen específicos**

En la Figura II-3 (a), podemos ver el valor de la entalpía en función de la temperatura de una sustancia. La dependencia del volumen y de la entropía con la temperatura es análoga a la de la entalpía. En la Figura II-3 (b), vemos el comportamiento del calor específico en función de la temperatura de esa misma sustancia. Partiendo del estado líquido, al disminuir la temperatura disminuye la entalpía. Una vez alcanzada la temperatura de fusión, se observa una disminución drástica y abrupta en los valores de estas propiedades en el caso de que el sistema cristalice y sufra la transición de fase líquido-cristal. Para la capacidad calorífica se observa algo similar: su valor desciende a medida que disminuye la temperatura hasta el momento en que se alcanza la cristalización, en la que, inmediatamente por debajo de ella, presenta valores mucho más pequeños. Sin embargo, si se impide la nucleación y crecimiento

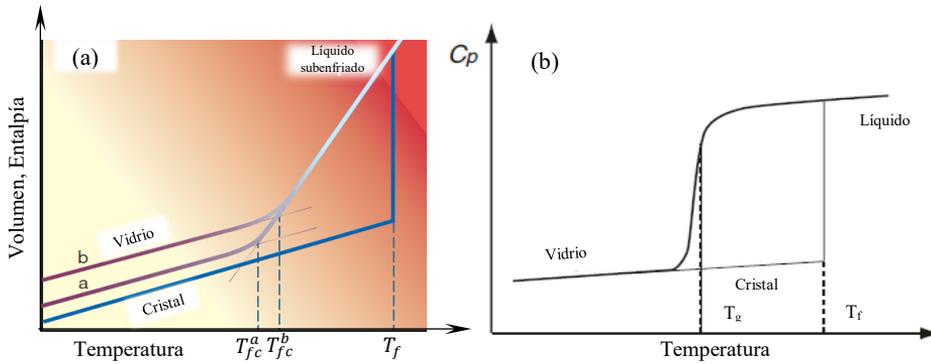


Figura II-3. (a): Volumen específico ( $v$ ) y entalpía ( $H$ ) en función de la temperatura. La entropía ( $S$ ) tiene la misma dependencia. Partiendo del líquido, al bajar la temperatura a  $T_f$ , se produce una disminución brusca en  $v$ ,  $H$  y  $S$  si el sistema cristaliza. En caso contrario, continúan con igual ritmo hasta  $T_{fc}$ , donde adquiere la misma dependencia que en el caso cristalino. Un ritmo de enfriamiento más rápido se traduce en un paso al vidrio a mayor temperatura. Adaptado de [Debenedetti 2001]. (b): Calor específico a presión constante en función de la temperatura. Partiendo del líquido y disminuyendo en temperatura, a  $T_f$  se produce una bajada repentina al cristalizar. En caso contrario, continúa disminuyendo con la misma tendencia, hasta que a  $T_{fc}$  disminuye a los valores del cristal. Adaptado de [Papon 2002].

de los granos, la capacidad calorífica sigue disminuyendo de forma suave, hasta que en una región de temperatura disminuye bruscamente prácticamente casi hasta el valor que le correspondería si estuviera en la fase cristalina. La temperatura a la que se da este cambio en el calor específico se suele identificar con la temperatura de transición vítrea  $T_g$  [Elliot 1990]. Por su parte, el volumen (y la entropía y la entalpía) en esa misma región de temperatura ven modificada su dependencia con la temperatura, pasando a presentar unos ritmos de variación casi idénticos a los del material en estado cristalino, pero con valores en las magnitudes superiores. La interpolación de las extrapolaciones de la zona superior e inferior a la región en que se produce el cambio define la temperatura ficticia,  $T_{fc}$  [Elliot 1990]. Algunos autores identifican como temperatura de transición vítrea a la que aquí denominamos ficticia [Zallen 2004], siendo levemente inferior  $T_{fc}$  a  $T_g$ . Estas dos temperaturas, aunque  $T_{fc}$  en mayor medida, dependen moderadamente de la velocidad de enfriamiento del líquido. A mayor ritmo de enfriamiento, mayor valor de temperatura de transición: cuanto más rápido disminuya la temperatura, antes se alcanzará una energía térmica en la que el líquido necesite un tiempo de espera para relajar muy superior al tiempo en que se mantiene al sistema a esa temperatura, momento en que se considera que el sistema ya es sólido.

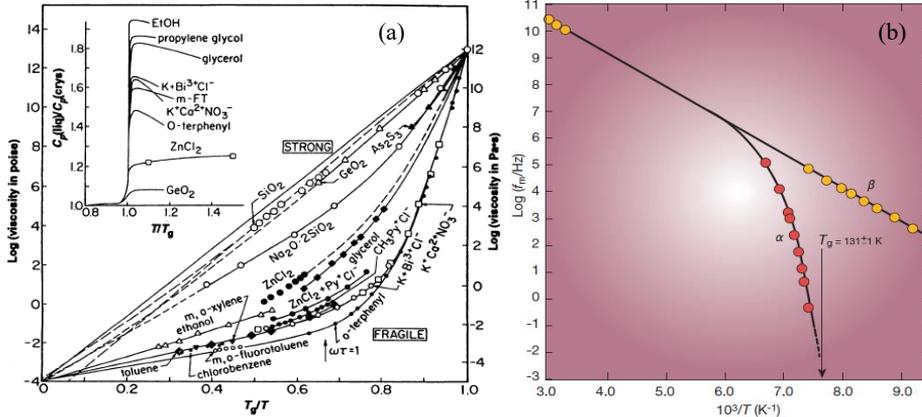


Figura II-4. (a): Logaritmo de la viscosidad en función del inverso de la temperatura normalizada a  $T_g$ . Original extraído de [Angell 1995]. (b) Logaritmo de la frecuencia de relajación dieléctrica con el inverso de la temperatura. Por debajo de  $T_g$ , la relajación  $\alpha$  (asociada a la traslación) desaparece, mientras que la  $\beta$  (relacionada con la rotación) varía de forma constante. Original extraído de [Debenedetti 2001].

## b) Viscosidad y relajación estructural del líquido subenfriado

Otra propiedad de vital importancia para la explicación del fenómeno de la transición vítrea es la variación con la temperatura de la viscosidad de la sustancia [Angell 1995, Cavagna 2009, Debenedetti 2001]. Esta propiedad está directamente relacionada con la difusión de las partículas del sistema (siendo inversamente proporcional) y, por tanto, con el tiempo de relajación (de forma directamente proporcional). En el estado sólido, la viscosidad tiene un valor infinito a efectos prácticos en comparación con los valores que tiene en el estado líquido, y aumenta a medida que la temperatura del líquido desciende. Por el hecho de identificar en un material la solidez con una casi nula fluidez de las partículas, se considera que un material es sólido cuando presenta una viscosidad  $\eta \gtrsim 10^{13} \text{ P}$ , que se corresponde con un tiempo de relajación  $\tau \sim 10^2 - 10^3 \text{ s}$ . El momento en que se alcanzan esos valores, se utiliza también como definición de  $T_g$  [Angell 1995]. Si se representa el logaritmo de la viscosidad del líquido en función del inverso de la temperatura (normalizada a  $T_g$ ) se obtiene el gráfico de la Figura II-4 (a). En él se observa que la dependencia de la viscosidad con la temperatura está comprendida entre una relación tipo Arrhenius,  $\eta = A \exp(B/T)$ , y una super-Arrhenius, muy bien descrita por la ecuación de Vogel-Fulcher-Tamman (generalización de la de Arrhenius):  $\eta = A \exp[B/(T - T_0)]$ . A mayor comportamiento tipo Arrhenius, mayor facilidad de abortar la cristalización y, consecuentemente, vitrificación más sencilla de conseguir. Tales líquidos se catalogan como *resistentes* o *fuertes*, mientras que los de mayor comportamiento super-Arrhenius son conocidos como *frágiles* o *débiles*. El comportamiento en la viscosidad

se suele asociar al número y estabilidad de las distintas configuraciones que tiene disponible el sistema en función de la temperatura. Un líquido fuerte presenta un descenso paulatino con la temperatura en el número de configuraciones, mientras que los líquidos débiles están asociados a una pequeña reducción inicial en el número de estados, hasta que comienza a disminuir su número a ritmos muy superiores. Además, las configuraciones de los líquidos fuertes suelen considerarse más estables que las de los débiles.

Un aspecto capital para la comprensión de los vidrios es el comportamiento de los distintos procesos de relajación en torno a la transición vítrea [Cavagna 2009, Debenedetti 2001]. Muy por encima de la transición vítrea, se observa en medidas de relajación un único proceso de relajación estructural, asociando a un único tiempo de relajación: las partículas del sistema rotan y se trasladan con la misma facilidad. Sin embargo, hacia  $1,2 \cdot T_g$  se observa un cambio en el comportamiento del líquido, detectándose dos tiempos de relajación diferentes (Figura II-4 (b)). Esto indica la existencia de dos procesos de relajación bien diferenciados. Uno de ellos se mantiene inversamente proporcional a la viscosidad. Éste, en base a los experimentos, se corresponde con un proceso rápido de relajación orientacional, designado como relajación  $\beta$ . Por el contrario, el otro proceso -relajación  $\alpha$ -, identificado con una relajación lenta traslacional, pierde su relación con la viscosidad. Esta relajación  $\alpha$  comienza a aumentar su tiempo de relajación, hasta desaparecer en las inmediaciones de la transición vítrea al haber aumentado el tiempo de relajación traslacional a valores mayores a la escala humana. Por su parte, la relajación  $\beta$  no sufre ningún cambio apreciable durante dicho fenómeno.

### c) Paradoja de Kauzmann

Una última propiedad de la transición vítrea vital para los modelos que propugnan que es una verdadera transición de fase termodinámica líquido-sólido es la conocida como Paradoja de Kauzmann [Kauzmann 1948]. Como se dijo al comentar la figura II-3 (a), el volumen, la entalpía, y la entropía, presentan en el líquido subenfriado una dependencia con la temperatura mucho más marcada que el cristal, hasta que se alcanza  $T_{fc}$ , momento en que la dependencia con la temperatura de las mencionadas variables presenta el mismo comportamiento que en el cristal al disminuir en energía. Sin embargo, se podría dar el caso, extrapolando el estado de líquido subenfriado a temperaturas menores a  $T_{fc}$ , en que la entropía, el volumen y la entalpía adquirieran los valores a los presentados por el cristal en esas magnitudes. La temperatura de corte de esta extrapolación con la línea correspondiente al cristal se conoce como temperatura de Kauzmann  $T_K$ . Continuando la extrapolación, por debajo de  $T_K$  se daría la circunstancia de que el líquido subenfriado, un estado

metaestable, tendría, por ejemplo, menos entropía que el mismo material en estado cristalino, su fase estable. En su artículo de 1948, Kauzmann estimó esta temperatura de corte para distintas sustancias medidas hasta aquel momento extrapolando las entropías (mostrado en la figura II-5), las entalpías, el volumen y la energía libre. Al hacerlo encontró temperaturas de corte distintas para cada sustancia según la magnitud a extrapolar, e incluso en el caso de la energía libre encontró que no llegaban a cortarse. De esto, la conclusión más directa que puede extraerse es que existe una transición de fase líquido-vidrio en el estricto sentido termodinámico a  $T_K$ . Según esta visión, la temperatura de transición vítrea observada experimentalmente a  $T_g > T_K$  sería un efecto cinético, una transición vítrea dinámica debida a la enorme reducción en la movilidad y relajación del material por debajo de esa temperatura. Esta visión es en la que se basan todos los modelos que pretenden explicar la transición vítrea invocando a una transición de fase termodinámica: según esos modelos (Adam-Gibbs, Goldstein, RFOT...) existe una transición genuinamente termodinámica al estado vítreo a  $T_K$ , evitada por fenómenos cinéticos a  $T_g$ , pero sin la cual no se podría explicar la fenomenología de la transición (dinámica) vítrea observada experimentalmente. Además, según esos modelos, si la escala humana temporal lo permitiese, se podría llegar a observar la verdadera transición de fase líquido-vidrio siguiendo el ritmo de enfriamiento apropiado marcado por la línea naranja en la figura II-2 (b).

Para otra parte de la comunidad científica, como era el caso del propio Kauzmann, la existencia de  $T_K$  era meramente una curiosidad artificial debida a la extrapolación de las curvas carente de significado físico, y por tanto no existiría ninguna transición líquido-vidrio. Uno de los principales argumentos utilizados para apoyar esta visión es que la temperatura de corte que se obtiene en la extrapolación cambie según la magnitud con que se trabaje y no sea unívoca.

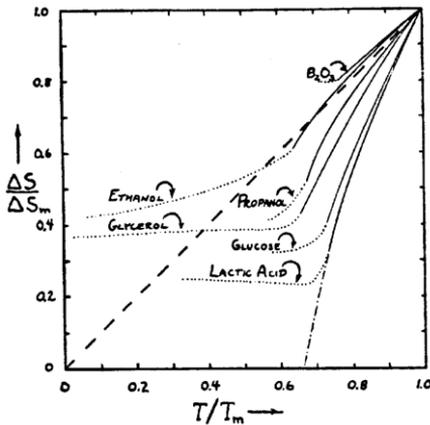


Figura II-5. Imagen original de [Kauzmann 1948] para la extrapolación de la entropía para varias sustancias. En su artículo, Kauzmann trabajó con las diferencias entre la magnitud (entropía en este caso) del líquido subenfriado y el cristal (dividido ello entre el valor a la temperatura de fusión):  $\Delta S(T) = S_{\text{liq.}}(T) - S_{\text{cr.}}(T)$ . El corte de la extrapolación (en punto-rayo discontinua) para el ácido láctico es su temperatura de Kauzmann  $T_K$ . Para las curvas de H y v se obtiene valores distintos de  $T_K$  para una misma sustancia. La línea a puntos horizontal es la tendencia de la diferencia de entropía por debajo de  $T_g$ , una vez el líquido ha vitrificado.

## 2 El Vidrio a Bajas Temperaturas

Esta naturaleza desordenada del vidrio y el fenómeno de la transición vítrea tiene gran cantidad de consecuencias en su comportamiento, que lo diferencia claramente de los cristales, y le aporta nuevas características de gran utilidad desde un punto de vista electrónico, óptico, magnético, etc. que han permitido el desarrollo o la mejora de distintos elementos ampliamente utilizados hoy en día, como pueden ser la fibra óptica, los LED y OLED, las baterías de electrolito sólidas, o núcleos de transformadores, entre otros muchos ejemplos [Elliot 1990].

De esta gran infinidad de particularidades propias debida a su ausencia de estructura periódica, nosotros nos centraremos en sus propiedades físicas a bajas temperaturas en general, reseñadas brevemente a continuación, y en el calor específico a bajas temperaturas en particular.

### 2.1 Propiedades vítreas a bajas temperaturas

Hoy en día resulta claro, tras el estudio de los sólidos amorfos mediante multitud de técnicas experimentales, que sus propiedades vítreas -claramente distintas a las de los cristales cómo ahora se verá- están relacionadas con su peculiar dinámica vibracional, distinta en un grado mucho mayor de lo pensado inicialmente a la de los cristales. El carácter desordenado se traduce en cambios en muchas de las propiedades de la materia en el rango de las bajas temperaturas. Desde el punto de vista dinámico de sus componentes, implica un comportamiento drásticamente distinto en conductividad térmica, en absorción acústica y en la absorción dieléctrica, además de en el calor específico.

#### a) Conductividad térmica y calor específico

Partiendo de muy bajas temperaturas y hacia valores superiores, la conductividad térmica de un cristal presenta una dependencia cúbica con la temperatura. A medida que aumenta la temperatura, llega un punto en que la conductividad alcanza un valor máximo, pasado el cual la conductividad disminuye (figura II-6 (a)). La temperatura a la que se da ese máximo en la conductividad, como el propio valor de la conductividad a esa temperatura, puede diferir hasta varios órdenes de magnitud entre distintos materiales. Como descubriesen Zeller y Pohl, en el caso vítreo -en la totalidad de los casos-, por debajo de  $\sim 1 - 2$  K la dependencia de la conductividad con la temperatura es cuasi-cuadrática:  $T^{2-\delta}$ , con  $\delta \sim 0,1 - 0,2$ ; en el intervalo  $\sim 2 - 20$  K presenta un valor constante; y a partir de los  $\sim 20$  K aumenta a medida que lo

## Fundamentos Teóricos

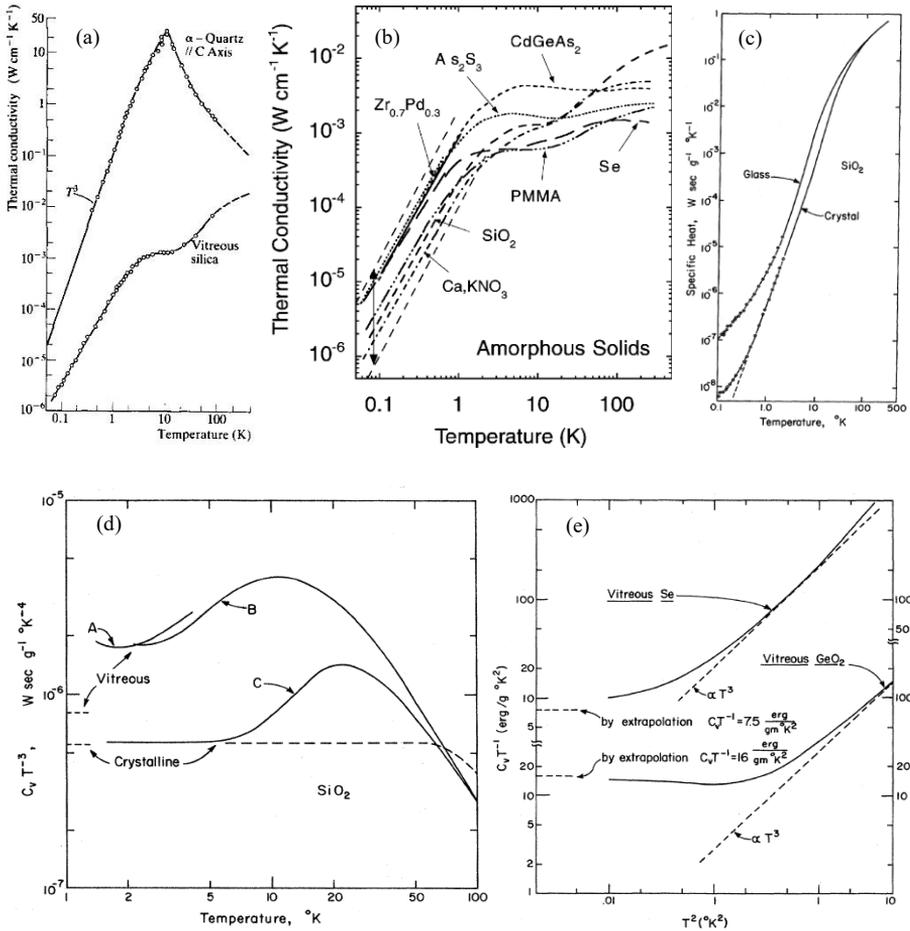


Figura II-6. Imágenes originales de [Zeller 1971] (excepto (b), extraído de [Pohl 2002]). (a): Representación en escala log-log de datos experimentales para la sílice cristalina ( $\alpha$ -Quartz) y la sílice vítrea. El cristal presenta un máximo en la conductividad térmica, y una dependencia cúbica con  $T$  para temperaturas menores a la del máximo. La sílice vítrea presenta una meseta en lugar de un máximo en la conductividad. A temperatura menores a las de la meseta, presenta una dependencia cuasi-cuadrática con  $T$ . (b): Conductividad térmica en función de la temperatura para una gran variedad de sólidos amorfos. Se aprecia en todos, no solo el mismo comportamiento, sino también que la meseta tiene lugar en el mismo intervalo de temperatura y que los valores de conductividad tanto en la meseta como a menores temperaturas es bastante similar independientemente del material. (c): Representación del calor específico de sílice vítrea y cristalina. Se aprecia un claro exceso en el calor específico en el caso del vidrio en especial por debajo de 1 K, y en menor medida, hacia 10 K. En (d) se representan los datos experimentales de (c) en la forma  $C_p T^{-3}$ : $T$ . La línea discontinua representa el valor del coeficiente de Debye medido a partir de medidas elásticas. Se observa un aumento de  $C_p$  en todo el rango de temperaturas, así como el llamado pico bosónico. Por debajo de 2 K se observa una clara dependencia distinta a  $T^3$  en  $C_p$ . (e): Se y  $GeO_2$  en forma vítrea en representación  $C_v T^{-1}$ : $T^2$ . Se representa a línea de trazos los datos de las muestras en estado cristalino. Se confirma una dependencia lineal (o muy próxima al menos) para  $T < 1\text{ K}$ .

hace la temperatura hasta alcanzar los valores que le corresponden al estado cristalino, que presenta en todo momento una mayor conductividad térmica. Además, en contraposición al cristal, los valores de la conductividad térmica tanto en la zona cuasi-cuadrática como en la independiente de la temperatura presentan valores muy similares para la totalidad de los amorfos, concentrándose todos los valores experimentales observados hasta la fecha en un mismo orden de magnitud (figura II-6 (b)), significando esto un comportamiento anómalo del amorfo en relación al cristal, y universal en virtud de una dispersión pequeña en el valor de la magnitud indistintamente del material vítreo estudiado [Zeller 1971, Pohl 2002].

Por su parte, el calor específico del cristal presenta en todo el rango de bajas temperaturas un valor más pequeño que el mismo material en estado vítreo (figura II-6 (c)). Además, para muy bajas temperaturas el cristal presenta una dependencia cúbica con la temperatura, de manera análoga a la conductividad térmica. En contraposición, el vidrio muestra a muy bajas temperaturas ( $T \lesssim 1 - 2$  K) un comportamiento cuasi-lineal:  $T^{1+\delta}$ , con  $\delta \sim 0,1 - 0,2$  (figura II-6 (e)). Por encima de esa temperatura presenta igualmente un claro exceso de capacidad calorífica frente al caso cristalino, pero con una tendencia distinta a la lineal. A medida que seguimos aumentando en temperatura alcanzamos un punto en que el calor específico tiende a recuperar los valores y comportamiento del cristal, al igual que sucedía en la conductividad térmica. Es de reseñar, que en la representación  $C_p/T^3:T$ , el exceso de calor específico se observa como un claro pico en la gráfica, denominado *pico bosónico* por cuestiones históricas alejadas de su verdadera naturaleza (figura II-6 (d)). El máximo de tal pico coincide en temperatura con el final de la meseta (en sentido ascendente en temperatura) de la conductividad térmica de ese material.

### **b) Absorción acústica y vibraciones de baja frecuencia**

La absorción acústica, al igual que la conductividad térmica, está íntimamente relacionada con el camino libre medio de los fonones en el sólido, o equivalentemente, con la efectividad de la transferencia de las vibraciones atómicas a lo largo del sólido. En este caso, la absorción acústica viene a indicar cuán grande es la capacidad de amortiguamiento de las vibraciones que tiene un sólido. Esta absorción acústica se determina de manera experimental observando la atenuación que sufren ondas de sonido en rangos de frecuencia que varían, típicamente, entre los  $10^9$  y los  $10^2$  Hz. Pues bien, de un modo similar a como sucede con la conductividad térmica, la absorción acústica en un material amorfo presenta un valor constante en temperatura del orden de  $\sim 10^{-4}$  en la fricción interna,  $Q^{-1}$ , a frecuencias por debajo del rango de los MHz en el intervalo  $\sim 0,1 - 10$  K, así como una muy pequeña

## Fundamentos Teóricos

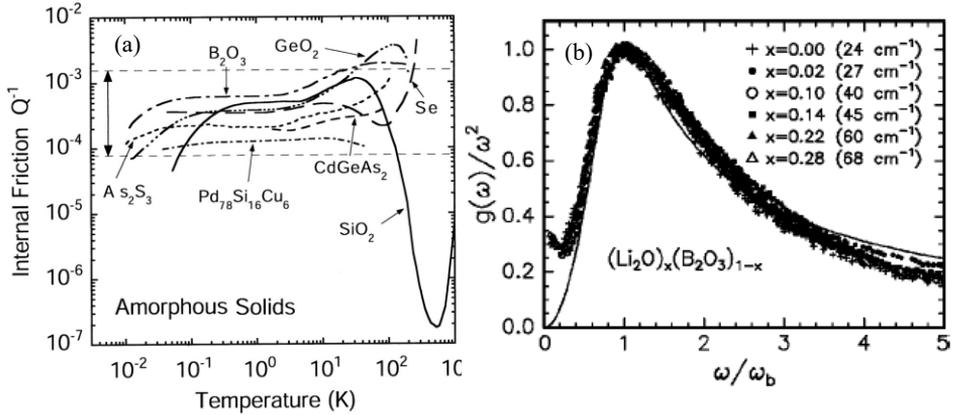


Figura II-7. (a): Fricción interna de varios sólidos amorfos en función de la temperatura. Se puede observar que entre los 0,1 y 10 K, aproximadamente, la totalidad de los casos presentan un valor independiente de la temperatura y del mismo orden de magnitud. Extraído de [Pohl 2002]. (b): Densidad de estados para el vidrio de litio-boro  $(Li_2O)_x(B_2O_3)_{1-x}$  en distintas proporciones. En línea continua, curva estimada mediante modelos teóricos. Extraído de [Gurevich 2003].

diferencia en su valor entre los distintos materiales (figura II-7 (a)). Un comportamiento muy distinto al que presenta el sólido cristalino, y de un valor mucho mayor. Similarmente, la absorción dieléctrica (análoga a la acústica, pero para sólidos formados por moléculas polares en presencia de campo eléctrico) es mucho mayor a la observada en el material en fase cristalina, y con un comportamiento común para los amorfos, tanto en dependencia con la temperatura, como en valores entre los distintos materiales.

Al igual que se puede estudiar la absorción de las vibraciones del sólido, se puede estudiar las vibraciones colectivas existentes en un sólido en función de la frecuencia de tales vibraciones, y de la cantidad de cada una de ellas. Esto, que se conoce como densidad de estados ( $g(\omega)$ ), se puede medir de manera experimental haciendo uso de la dispersión inelástica de neutrones, de rayos X, o de luz mediante dispersión Raman. Mediante tales métodos experimentales se observa nuevamente una discrepancia entre un material en estado cristalino y vítreo. En este caso, se ve un exceso de modos de vibración a bajas frecuencias en el vidrio frente al número de modos presentes en el cristal correspondiente (figura II-7 (b)). Este exceso, representado en su forma reducida:  $g(\omega)/\omega^2$  frente a  $\omega$ , presenta un máximo, además de ser asimétrico. Este máximo es el denominado *pico bosónico*, y si se representa en una escala normalizada de tal modo que el máximo se encuentre en la posición (1,1), la forma de la curva, que mantiene la forma asimétrica, es idéntica en todos los vidrios. En la representación reducida de la densidad de estados, el cristal sí llega a presentar un máximo, de manera similar a como lo hace el vidrio, pero a frecuencias entre 2 a 5 veces mayor.

**c) Entropía residual**

Otra característica particular de los vidrios es la -supuesta- existencia de entropía residual [Gutzow 1995]. Efectivamente, una consecuencia directa de la transición vítrea sería la aparición de un valor no nulo en la entropía en el cero absoluto de temperatura. Según lo dicho más arriba, la entropía del material en estado líquido disminuye por debajo de  $T_f$  a ritmos mayores que en el cristal, hasta que hacia la transición vítrea pasa a adquirir una tasa de variación muy similar a la del cristal (Figura II-3 (a)), pero con valores levemente superiores. De aquí se desprende de manera directa que el vidrio tendrá un valor de entropía a 0 K no nulo.

El valor de la entropía residual en el límite del cero absoluto puede estimarse a partir de datos experimentales de capacidad calorífica de la sustancia en estado vítreo. Partiendo del valor de entropía de la sustancia en estado líquido, puede abstraerse la entropía a medida que disminuye la temperatura. El valor de entropía del líquido puede calcularse a partir de medidas de capacidad calorífica del cristal, usando la definición para la entropía, y teniendo en cuenta que a 0 K tiene un valor idénticamente nulo para un sistema estable, caso del cristal:

$$S_{liq.}(T_L) = \int_0^{T_f} \frac{c_{P,cristal}}{T} dT + \Delta S_f + \int_{T_f}^{T_L} \frac{c_{P,líquido}}{T} dT \quad (Ec.2-1)$$

De aquí, con  $c_{P,líquido}$  la capacidad calorífica del líquido y del líquido subenfriado hasta la temperatura de transición vítrea:

$$S_g(0 K) = S_{liq.}(T_L) - \int_{T_g}^{T_L} \frac{c_{P,líquido}}{T} dT - \int_0^{T_g} \frac{c_{P,vidrio}}{T} dT \quad (Ec.2-2)$$

**2.2 Modelos teóricos**

Una de las propiedades más importantes de un material es la capacidad calorífica, debido a la gran cantidad de información que aporta de él. La capacidad calorífica es una medida de la sensibilidad térmica a los cambios de energía del material o viceversa. Es decir, es una medida de la capacidad que presenta el material para absorber o ceder energía en función de su temperatura. Esta propiedad de la materia, la capacidad calorífica, está íntimamente relacionada, además de con las vibraciones de baja frecuencia, con la conductividad térmica y la absorción acústica. Todas estas propiedades se explican a través de los estados energéticos excitados del material: de su número, acceso y energía, esto es, de la densidad de estados.

Todo modelo teórico que pretende explicar de manera satisfactoria cada una de esas propiedades, y otras varias no mencionadas en las subsecciones anteriores, tiene como objetivo conseguir reproducir de manera teórica la densidad de estados vista experimentalmente. El primer modelo en explicar de forma satisfactoria dicha densidad de estados fue el modelo de Debye (propuesto en 1912), pero, fruto de los descubrimientos experimentales citados arriba, se le detectaron incompatibilidades con los vidrios, que han pretendido ser subsanadas por modelos más actuales. Reseñamos a continuación algunos de tales modelos.

**a) Modelo de Debye**

La dinámica de las partículas del sistema es la contribución a la capacidad calorífica más estudiada, entendida como tal el movimiento de los átomos (o moléculas) del material. Para el caso de un material sólido, este movimiento se corresponde con las vibraciones de los átomos en torno a su posición de equilibrio. Estas vibraciones, de carácter colectivo, se modelizan matemáticamente como partículas ficticias llamadas fonones para un tratamiento matemático más sencillo [Landau 1969]. La capacidad calorífica se corresponde con el cambio de la energía total del sistema en función de la temperatura, y esta energía total se corresponde con la suma de la energía de vibración de cada elemento del sólido, o con la energía de cada vibración colectiva (fonón)  $\varepsilon_i$ . Para  $N$  partículas:  $E_T = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i$ . Ahora bien, se puede hacer también la suma sobre las energías posibles teniendo en cuenta la probabilidad de distribución de cada una de ellas:  $E_T = \sum_k (\langle n_k \rangle \hbar \omega_k)$ , con  $\langle n_k \rangle$  la distribución de Bose-Einstein. Lógicamente, hay que tener en cuenta la posible degeneración de cada modo, que puede ser o no función de la energía. Esto último es lo que viene dado por la densidad de estados  $D(\omega)$ . En ese caso, la energía de un sistema de muchas partículas será:

$$E_T = \int D(\omega) \langle n \rangle \hbar \omega d\omega = \int D(\omega) \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega / k_B T} - 1} d\omega \quad (Ec.2-3)$$

En la integral anterior no estamos haciendo otra cosa si no sumar las energías de cada modo de vibración presente en el sólido, teniendo en cuenta el distinto número de modos con una misma energía, información aportada por  $D(\omega)$ , y la ocupación (número de fonones) de cada uno de esos modos, información dada por  $\langle n \rangle$ .

Si, según el modelo de Debye, se considera el sólido como un medio continuo, homogéneo y elástico se encuentra que:  $D(\omega) \propto \omega^2$ . Además, existirá una frecuencia límite  $\omega_D$  a partir de la cual no se podrán excitar modos normales; estarán ya todos activados. De este modo, la energía queda:

## Capítulo II

$$E_T \propto \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar(\omega/\omega_D)^3}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} d\omega \quad (\text{Ec.2-4})$$

Si se hace un cambio de variable  $x = \hbar\omega/k_B T$ ,

$$E_T \propto T^4 \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \rightarrow C_P = \frac{\partial E_T}{\partial T} \propto T^3 \quad (\text{Ec.2-5})$$

Esta aproximación presenta resultados realmente satisfactorios muy por debajo de la *Temperatura de Debye*,  $\Theta_D = \hbar\omega_D/k_B$ , ya que en caso contrario el espectro de energías real se aleja del comportamiento cuadrático estimado por Debye. Esto es así porque en el modelo de Debye se está suponiendo que tan sólo se pueden excitar modos vibracionales de onda larga (acústicos), despreciando la existencia de modos ópticos. Por tanto, cuando se alcanzan ya temperaturas que permiten una clara ocupación de estos modos ópticos, el modelo empieza a alejarse del dato real experimental.

En este punto de la exposición conviene pararse en el concepto de la temperatura de Debye.  $\Theta_D$  es la temperatura correspondiente a la frecuencia límite de Debye. Por encima, entonces, de  $\Theta_D$  no se pueden excitar más modos normales de vibración al estar todos activados. Este modelo fue idealmente desarrollado teniendo en cuenta únicamente los 3 modos acústicos de vibración, y un sólido monoatómico con 1 átomo por celda primitiva. El valor exacto para el prefactor que multiplica al cubo de la temperatura que se deduce del modelo de Debye para el calor específico es:  $234Nk_B/V\rho\Theta_D^3$ ; denominado como coeficiente de Debye,  $C_D$ . En la expresión anterior  $N/V$  es la densidad numérica de elementos del sólido participantes en la vibración, y  $\rho$  la densidad de masa del material. Haciendo uso del número de Avogadro (número de átomos o moléculas por mol de sustancia) podemos expresar lo anterior en unidades por cantidad de materia:  $1944/\Theta_D^3 \text{ J/mol}\cdot\text{K}^4$ . Este último valor es estrictamente válido sólo si consideramos que cada átomo en un sólido atómico, o molécula en un sólido molecular, contribuye a los modos de vibración:  $N$  sería el número de átomos (o moléculas, según sea el caso) en el sólido. Dado que nosotros trabajaremos con sólidos moleculares a lo largo de la tesis, nos referiremos a la temperatura de Debye definida de tal manera como *temperatura de Debye molecular*. Ahora bien, para el caso de un sólido molecular, algunos autores apoyan la idea de que contribuyen de manera relevante a los modos de vibración, no ya las moléculas de manera propia, sino, de manera individual, cada átomo que las conforma (lo que serían los modos ópticos intramoleculares). Desde este punto de vista,  $N$  sería el número de átomos del sólido. Por tanto, dado que al ser un sólido molecular sólo podemos hablar de mol de moléculas, la expresión para el coeficiente de Debye

molecular con la contribución de cada átomo individual será  $1944\alpha/\Theta_D^3 \text{ J/mol}\cdot\text{K}^4$ , con  $\alpha$  el número de átomos por molécula. La temperatura de Debye definida de tal manera la llamaremos en esta tesis *temperatura de Debye atómica*.

Históricamente, se pensaba que el modelo anterior podía representar también una buena aproximación para los sólidos no cristalinos a bajas temperaturas, ya que las longitudes de onda de los estados tenidos en cuenta eran claramente mayores a las distancias interatómicas, siendo entonces el desorden una particularidad insignificante en el comportamiento del material. Sin embargo, en 1971, gracias a una serie de minuciosas medidas en diversos materiales tanto en estado cristalino como desordenado llevadas a cabo por Zeller y Pohl se demostró lo contrario (sección 2.1). Inmediatamente surgieron diferentes modelos teóricos que pretendían explicar el origen de tales resultados. Aunque incluso hoy en día no hay unanimidad en la explicación de tal comportamiento, los modelos más aceptados por la comunidad (y que serán por tanto expuestos muy brevemente a continuación) son el Modelo de Tuneleo en Sistemas de Dos Niveles (TTLS por sus siglas en inglés), y una ampliación de él, el Modelo de Potenciales Blandos (o SPM por *Soft Potential Model*), desarrollados durante los años 70 y 80 del pasado siglo.

### **b) Sistemas de dos niveles**

El Modelo de Tuneleo en Sistemas de Dos Niveles fue desarrollado en 1972 de manera independiente por W.A. Phillips, [Phillips 1972], y por P. W. Anderson, B. I. Halperin y C. M. Varma, [Anderson 1972]. Dicho modelo postula que la propia naturaleza desordenada del vidrio conlleva la disponibilidad -respecto a alguna entidad del material, como pueden ser, por ejemplo, átomos de forma individual o colectiva, electrones de forma independiente, etc.- de dos configuraciones energéticas de muy parecida energía entre las que el material puede cambiar mediante efecto túnel. En su versión original y más simple, estas diferentes configuraciones no eran sino dos posiciones espaciales muy próximas entre las que podía cambiar un átomo tuneleando la barrera de potencial que lo fija en cada posición, presentando el potencial en estas dos posiciones un valor casi idéntico. Este tuneleo aleatorio entre las dos posiciones sería el origen del sobrevalor de la capacidad calorífica [Phillips 1981].

En dicha situación, la energía vendrá dada por el término fonónico, por un término debido a este tuneleo en el sistema de dos niveles, y por un término de interacción que da cuenta de la influencia de las vibraciones del sólido en la modificación de los sistemas de dos niveles para cada entidad del sólido. Habitualmente se considera que la interacción entre fonones y los sistemas

## Capítulo II

de dos niveles es lo suficientemente débil como para tener en cuenta sólo el término de menor orden, es decir, que el cambio en la simetría del potencial por la interacción con un fonón es pequeño, y consecuentemente la probabilidad de tunelaje entre ambos niveles no cambia. Además, se considera razonable suponer que la distribución de estos sistemas de dos niveles a lo largo del sólido es uniforme. Con esto, la densidad de estados adquiere un término adicional constante, traduciéndose en la aparición de un término lineal con la temperatura en la capacidad calorífica:

$$P_{TTLs}(\varepsilon, \Delta_0) = P_0 \rightarrow D_{TTLs}(E) = P'_0 \rightarrow C_P^{TTLs} \propto T \quad (\text{Ec.2-6})$$

En su versión más completa, conocida como Modelo de Túnel o TM, se tiene en cuenta la interacción entre los fonones y los sistemas de dos niveles mediante una constante de acoplamiento. La introducción de esta interacción en el cálculo añade a la densidad de estados una dependencia logarítmica con el tiempo de relajación del sistema (el tiempo promedio en que se da un tunelaje entre dos niveles a lo largo del sólido) y que es función de la energía. Esto último es lógico si se tiene en cuenta que en función de la energía de que disponga el sistema, la barrera de potencial a superar será más o menos fácil de sobrepasar. Con esta descripción más completa para la densidad de estados, se obtiene un término a la capacidad calorífica cuasilineal, y dependiente del tiempo de forma logarítmica. Este efecto temporal en la capacidad calorífica, aunque ha sido observado experimentalmente [Meissner 1981], es en

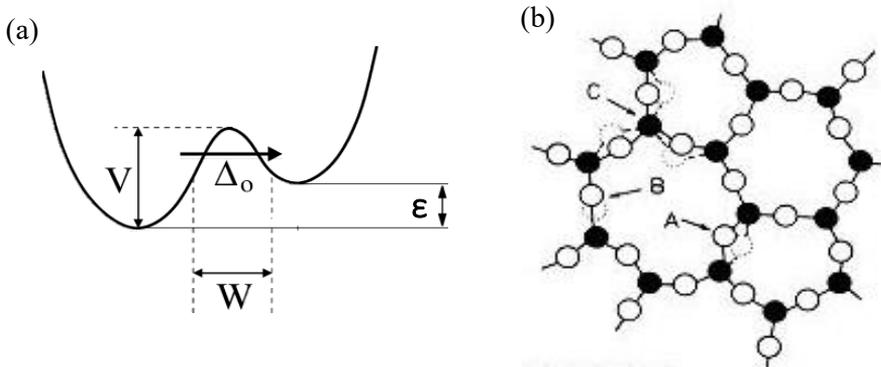


Figura II-8. (a): Esquemización del sistema de dos niveles con el que se describe el término lineal según el TTLs. Se considera, a lo largo del total de sistemas de dos niveles de la muestra, que la distribución de la diferencia de las energías entre mínimos,  $\varepsilon$ , y la probabilidad de transición, relacionada con  $\Delta_0$ , es homogénea a lo largo del sólido. (b): Representación esquemática del significado físico del sistema de dos niveles en su idea original: varias posiciones de casi la misma energía para átomos individuales (A y B) o conjuntos de átomos completos (C) entre las que el sistema cambia de forma aleatoria a lo largo del tiempo.

la práctica despreciable, ya que en los tiempos habituales de medida se activan un gran número de modos. Quedan sin ocupar aquellos modos con tiempo de relajación muy grande que requieren de tiempos de medida muy largos para los que la excitación de una parte apreciable de la población requiere tiempos muy superiores a los que se pueden emplear para la experimentación.

Además, el modelo consigue explicar también de manera satisfactoria, entre otras muchas propiedades: la conductividad térmica, la absorción acústica y dieléctrica en distintos rangos de frecuencia, etc.; pero todo ello por debajo de 1 K. Para temperaturas superiores se aprecian claras desviaciones de las predicciones del modelo con los resultados. Esto hace que no sea un modelo universalmente aceptado, existiendo modelos alternos (más criticados incluso) y argumentaciones que rebaten parte de los postulados del modelo TTLS (o de su versión más completa TM), o su propia influencia en el término lineal de los vidrios. Pese a las críticas recibidas, es el modelo más aceptado, y en base a él surgió durante la década de los 80 una extensión a temperaturas superiores, el Modelo de los Potenciales Blandos [Phillips 1981].

### c) Modelo de los potenciales blandos

El Modelo de los potenciales blandos (SPM) fue propuesto por Karpov, Klinger e Ignat'ev en 1982 y completado por Il'in, Karpov y Parshin en 1987, y postula que los sistemas de dos niveles son una pequeña parte superviviente a bajas temperaturas de un gran número de modos de vibración locales en el límite entre la estabilidad e inestabilidad local con una fuerza recuperadora muy pequeña, o incluso negativa [Karpov 1982, Il'in 1987, Buchenau 1992].

Asume el modelo un potencial cuártico que puede reescribirse como  $V(x) = W(D_1x + D_2x^2 + x^4)$  [Ramos 1998].  $D_1$  y  $D_2$  son dos parámetros que caracterizan la forma del potencial en función de sus valores.  $D_2$  representa la fuerza recuperadora, que puede ser negativa.  $D_1$  representa la asimetría del potencial. Para valores negativos -no excesivamente grandes- de  $D_2$ , y muy pequeños (tanto positivos como negativos) de  $D_1$  se tiene un potencial análogo al del TTLS: sistemas de dos niveles más o menos asimétricos en función de valores más o menos grandes en valor absoluto de  $D_1$ . Para valores pequeños de  $D_2$  y claramente distintos de 0 en  $D_1$ , se tiene un típico potencial cuártico asimétrico. Esta segunda situación correspondería a las débiles oscilaciones -anarmónicas- de pequeña fuerza recuperadora. Situaciones diferentes con valores positivos muy grandes de  $D_2$  producen pozos de potencial similares a los del oscilador armónico, o valores negativos muy grandes de  $D_2$  producen sistemas de dos niveles con barreras muy grandes que contribuirían poco a la medida por el tiempo experimental que requieren. El modelo

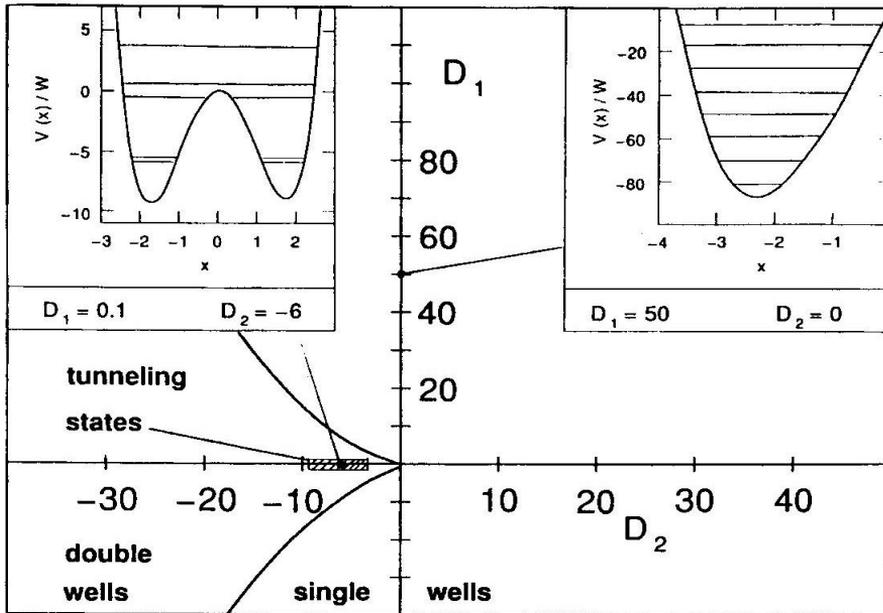


Figura II-9. Plano  $D_1$ - $D_2$  del SPM. Según los valores de ambos parámetros se tiene de un pozo más o menos simétrico, o de un sistema de dos niveles con energías mínimas más o menos distantes recuperándose la situación del TTLS. Extraído de [Ramos 1998].

asume, a semejanza del TTLS, una distribución uniforme y aleatoria para ambos valores, independiente de la temperatura, a lo largo del sólido. La línea divisoria entre las situaciones de sistemas de dos niveles y la región de oscilaciones débiles viene dada por el parámetro  $W$ . Éste, de acuerdo al modelo SPM es  $W \approx (1,8 - 2)k_B T_{min}$ , con  $T_{min}$  el valor de temperatura en que se da el mínimo en la representación  $C_p/T^3$  frente a  $T$ . A muy bajas energías y según el modelo SPM, en la distribución de los coeficientes dominan las combinaciones que dan lugar los sistemas análogos al TTLS, mientras que en la región de energías superior a la temperatura  $T_{min}$  predominan los modos blandos cuasi-localizados.

En la región de sistemas de dos niveles, se recupera una densidad de estados muy similar a la del TM. La parte correspondiente a las vibraciones de pequeña fuerza recuperadora presentan sin embargo una densidad de estados  $D(\omega) \propto \omega^4$ , de donde se deduce una dependencia quinta con la temperatura en el calor específico:  $C_p \propto T^5$ . De este modo, la capacidad calorífica total según el modelo de potenciales blandos se puede escribir, teniendo en cuenta que a los modos vibracionales débiles que considera se le superponen los descritos por el modelo de Debye, de la forma:

$$C_p = C_{TTLS}T + C_D T^3 + C_{SPM} T^5 \quad (Ec.2-7)$$

Siendo los términos TTLS y SPM estrictamente:

$$C_{TTLS}T = \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{1}{9}\right)^{1/3} P_o k_B \left(\frac{k_B T}{W}\right) \ln^{1/3} \left(\frac{t_{exp}}{\tau_{min}(T)}\right) \quad (Ec.2-8)$$

$$C_{SPM}T^5 = \frac{2\pi^6}{21} P_o k_B \left(\frac{k_B T}{W}\right)^5 \quad (Ec.2-9)$$

La dependencia temporal es nuevamente logarítmica, como se indicó al discutir el resultado del TM, aunque esta vez menos marcada aún, ya que el TM predice una dependencia logarítmica con el tiempo, mientras que ahora el resultado indica una dependencia de la raíz cúbica del logaritmo. Por lo demás, los tiempos que aparecen son los mismo que se mencionó en el TM. Por un lado está el tiempo de relajación  $\tau_{min}$ , que es el tiempo de relajación promedio mínimo para el tuneo de un mínimo a otro de los sistemas de dos niveles. Por otro lado, está el tiempo experimental  $t_{exp}$ , que es el tiempo necesario para realizar el experimento. Al ser este último mucho mayor que el primero, el termino logarítmico puede ser despreciado y sustituido por su límite.  $P_o$  es la distribución uniforme y aleatoria para los coeficientes del potencial cuártico.

Se describe ahora de forma satisfactoria la capacidad calorífica como función de la temperatura, tanto por debajo de 1 K, como a temperaturas superiores, en donde se consigue reproducir el comienzo del conocido como Pico Bosónico de los amorfos.

Para aplicar correctamente este modelo SPM hay que tener en cuenta que la suposición de una coexistencia independiente de modos blandos y ondas de sonido de Debye dejará de tener validez a partir de cierto valor de temperatura o energía. Este valor límite máximo de aplicabilidad se debe encontrar comprendido entre las temperaturas del Pico Bosónico y del mínimo en la representación de Debye dado que por encima de ese intervalo nos aproximamos, e incluso superamos, la frecuencia de Debye; y por debajo predomina el término cuasilíneal descubierto por Zeller y Pohl. Un buen compromiso encontrado cómo valor de temperatura máximo en la que la existencia de modos blandos es obvia e independiente de las ondas de sonido parece ser el valor  $T_{ajuste} = (3T_{min} + T_{max})/4$ . Utilizándose este criterio para ajustar la ecuación 2-7 a datos experimentales de capacidad calorífica en el intervalo  $0 < T < T_{ajuste}$ , se consiguen buenos acuerdos en los parámetros de ajuste, es decir, en los coeficientes de calor específico, con resultados obtenidos de otras propiedades del sistema, tal como la velocidad del sonido, de la que obtener también el coeficiente de Debye. Además, el buen uso del modelo permite comprobar que el cociente del primer y tercer parámetro de ajuste

para cada material en estado amorfo tiene un valor bastante próximo a  $T_{min}^4$ , tal y como se esperaría al dividir la ecuación 2-8 entre la 2-9 [Ramos 2004].

### d) Otros modelos

Además de estos modelos, existen muchos otros que pretenden explicar la fenomenología asociada a los vidrios en el rango de las bajas energías. Por ejemplo, el modelo inmediatamente antes comentado (SPM), fue rápidamente ampliado para explicar el Pico Bosónico en su totalidad, eliminando la limitación en temperatura que presenta, comentada en la subsección anterior. De las diversas versiones que han surgido para completar el SPM, una de las más recientes ha sido desarrollada por Gurevich, Parshin y Schober en [Gurevich 2003, Parshin 2007]. En ella, los autores muestran como, según su modelo, el espectro completo de la densidad de estados, y consecuentemente la capacidad calorífica, conductividad térmica, etc. de los vidrios puede reproducirse a partir de la inestabilidad vibracional -de las moléculas-limitada por los modos débiles anarmónicos locales postulados por el SPM.

Otro modelo ampliamente considerado es el propuesto por Schirmacher en [Schirmacher 2015]. El modelo, conocido como Teoría de la Elasticidad Heterogénea, hace uso de la variación espacial de las constantes elásticas transversales del sólido para explicar el Pico Bosónico. Sin embargo, para poder explicar el comportamiento por debajo de 1 K, el modelo necesita recurrir a la existencia de los sistemas de dos niveles del TTLS.

Finalmente, otro modelo reciente que se postula como explicativo del comportamiento de la materia a bajas temperaturas es el modelo propuesto por Zaccone y Baggioli, entre otros, en [Baggioli 2019, Baggioli 2020]. Este modelo es capaz de reproducir el espectro completo de bajas frecuencias, sin tener en cuenta el carácter desordenado u ordenado del sólido, explicando tanto el Pico Bosónico como la fenomenología vista a temperaturas menores. Teniendo en cuenta la propagación y difusión de las ondas acústicas, el modelo considera en la relación de dispersión (la relación existente entre la frecuencia de vibración de la onda y su dirección) términos anarmónicos. Igualmente, el modelo postula que los modos ópticos presentan también contribuciones anarmónicas en su relación de dispersión, y que los modos ópticos de menor energía (vibraciones colectivas de parejas o pequeños grupos de átomos en torno al centro de masas de mayor frecuencia que las acústicas) también contribuyen a la densidad de estados. A partir de estos postulados, el Pico Bosónico es atribuido a la presencia de modos ópticos de energía próximas a los acústicos y a un amortiguamiento anarmónico de las vibraciones. Por su parte, el término lineal en el calor específico sería consecuencia de la dominación de modos ópticos de carácter anarmónico.

### 3 Resumen

A modo recopilatorio, en este capítulo se ha explicado de manera sucinta las diferencias existentes entre un cristal, un vidrio y un sólido amorfo. Se ha tratado posteriormente el proceso de solidificación, poniendo mayor énfasis en la vitrificación. Para acabar el capítulo, se han enumerado las diferencias experimentales vistas en algunas propiedades entre los cristales y los vidrios. Todo ello ha sido acompañado de modelos teóricos que pretenden explicar, ya sea el proceso de vitrificación, como la diferente fenomenología observada a bajas temperaturas entre cristales y vidrios.

Pues bien, también a partir de todo lo comentado a lo largo del capítulo, queda claro que no hay un consenso unánime en ninguna de las 3 partes en que puede distinguirse el capítulo. No existe una definición de *vidrio* que acepte toda la comunidad científica; no existe un modelo sobre la vitrificación que sea ratificado de forma unánime por la ciencia; y no existe un modelo de las propiedades vítreas a bajas temperaturas aprobado por consenso por la colectividad investigadora.

En base a ello, nos vemos obligados a tomar partido por una de las múltiples ideas antes presentadas. En el desarrollo de esta tesis, las facetas más importantes de lo descrito en este capítulo son la definición de vidrio, y en especial, su fenomenología a bajas temperaturas. A lo largo del posterior desarrollo del capítulo, haremos referencia al *vidrio* para aludir al sólido estructuralmente desordenado que presenta transición vítrea (sin entrar en detalle en el controvertido tema sobre su verdadera naturaleza), al ser la definición más aceptada de *vidrio*, y menos controvertida para el presente trabajo. En lo tocante a la descripción teórica de la fenomenología del vidrio a bajas temperaturas, los resultados experimentales que se presenten en capítulos venideros serán tratados desde la óptica del SPM en su forma original. Las razones: ser el modelo más aceptado al conseguir reproducir más fielmente los resultados experimentales desde los puntos de partida más simples.

### Referencias

- Adam, G., & Gibbs, J. H. (1965). On the Temperature Dependence of Cooperative Relaxation Properties in Glass-Forming Liquids. *Journal of Chemical Physics*(43), 139.
- Anderson, P. W. (1972). Anomalous low-temperature thermal properties of glasses and spin glasses. *The Philosophical Magazine*, 25, 1-9.
- Anderson, P. W. (1995). Viewpoint: the future. Through the glass lightly. *Science*, 267, 1615-1616.

## Capítulo II

- Angell, C. A. (1995). Formation of Glasses from Liquids and Biopolymers. *Science*, 267, 1924-1935.
- Baggioli, M., & Zaccone, A. (2019). Universal origin of boson peak vibrational anomalies in ordered crystal and in amorphous materials. *Physical Review Letters*, 122, 145501.
- Baggioli, M., & Zaccone, A. (2020). Low- energy optical phonons induce glassy-like vibrational and thermal anomalies in ordered crystals. *Journal of Physics: Materials*, 3(1), 015004.
- Bengtzelius, U., Götze, W., & Sjölander, A. (1984). Dynamics of supercooled liquids and the glass transition. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 17, 5915.
- Buchenau, U., Galperin, Y. M., & Gurevich, V. L. (1992). Interaction of soft modes and sound waves in glasses. *Physical Review B*, 46(5), 2798-2808.
- Buchenau, U., Prager, M., Nücker, N., Dianoux, A. J., Ahmad, N., & Phillips, W. A. (1986). Low-frequency modes in vitreous silica. 34(8), 5665-5673.
- Buldirev, S. V.-L. (2002). Models for a Liquid-Liquid Phase Transition. *Physica A*, 304, 23-42.
- Cavagna, A. (2009). Supercooled liquid for pedestrians. *Physics Reports*, 476, 51-124.
- Chandler, D., & Garrahan, J. P. (2010). Dynamics on the Way to Forming Glass: Bubbles in Space-Time. *Annual Review of Physical Chemistry*, 61, 191-217.
- Cohen, M. H., & Grest, G. S. (1979). Liquid-glass transition, a free-volume approach. *Physical Review B*, 20, 1077.
- Cohen, M. H., & Turnbull, D. (1959). Molecular Transport in Liquid and Glasses. *The Journal of Chemical Physics*(31), 1164.
- Debenedetti, P. G. (2001). Supercooled liquids and the glass transition. *Nature*, 10, 259-267.
- Elliot, S. R. (1990). *Physics of Amorphous Materials* (2<sup>a</sup> ed.). Longman Scientific & Technical.

- Goldstein, M. (1969). Viscous Liquids and the Glass Transition: A Potential Energy Barrier Picture. *Journal of Chemical Physics*(51), 3728.
- Götze, W. (2009). *Complex Dynamics of Glass-Forming Liquids: A mode-coupling theory* (1<sup>a</sup> ed.). Oxford University Press.
- Gurevich, V. L., Parshin, D. A., & Schober, H. R. (2003). Anharmonicity, vibrational instability, and the Boson peak in glasses. *Physical Review B*, 67, 094203.
- Gutzow, I. y. (1995). *The Vitreous State. Thermodynamics, Structure, Rheology and Crystallization* (1<sup>a</sup> ed.). Springer.
- Harrington, S. Z. (1997). Liquid-Liquid Phase Transition: Evidence from Simulations. *Physical Review Letter*, 78(12), 2409-2412.
- Hassaine, M. (2013). *Calorimetric and thermodynamic study of molecular glasses and crystals of butanol*. Universidad Autónoma de Madrid.
- Il'in, M. A., Karpov, V. G., & Parshin, D. A. (1987). Parameters of soft potentials in glasses. *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 65(1), 165-174.
- Karpov, V. G., Klinger, M. I., & Ignatiev, F. N. (1982). Atomic tunneling states and low-temperature anomalies of thermal properties in amorphous materials. *Solid State Communications*, 44(3), 333-337.
- Kauzmann, W. (1948). The Nature of the Glassy State and the Behavior of Liquids at Low Temperatures. *Chemical Reviews*, 43(2), 219-256.
- Kirkpatrick, T. R., & Thirumalai, D. (1987). Dynamics of the Structural Glass Transition and the p-Spin Interaction Spin-Glass Model. *Physical Review Letters*, 58, 2091.
- Kirkpatrick, T. R., Thirumalai, D., & Wolynes, P. G. (1989). Scaling concepts for the dynamics of viscous liquids near an ideal glassy state. *Physical Review A*, 40, 1045.
- Landau, L. D. (1969). *Física Estadística. Vol. V Curso de Física Teórica*. Reverté.
- Langer, J. S. (2014). Theories of glass formation and the glass transition. *Reports on Progress in Physics*, 77, 042501.
- Leutheusser, E. (1984). Dynamical model of the liquid-glass transition. *Physical Review A*, 29, 2765.

## Capítulo II

- Lubchenko, V., & Wolynes, P. G. (2007). Theory of Structural Glasses and Supercooled Liquids. *Annual Review of Physical Chemistry*, 58, 235-266.
- Meissner, S., & Spitzmann, K. (1981). Experimental evidence on time-dependent specific heat in vitreous silica. *Physical Review Letters*, 46(4), 265-268.
- Papon, P. L. (2002). *The Physics of Phase Transitions. Concepts and Applications* (1<sup>a</sup>ed.). Springer.
- Parshin, D. A., Schober, H. R., & Gurevich, V. L. (2007). Vibrational Instability, two-level systems, and the Boson peak in glasses. *Physical Review B*, 76, 064206.
- Pérez Castañeda, T. (2013). *Low-temperature specific heat of hyperaged and ultrastable glasses*. Universidad Autónoma de Madrid.
- Phillips, W. A. (1972). Tunneling states in amorphous solids. *Journal of Low Temperature Physics*, 7, 351-360.
- Phillips, W. A. (1981). *Amorphous Solids. Low-Temperature Properties*. Springer-Verlag.
- Pohl, R. O., Liu, X., & Thompson, E. (2002). Low-temperature thermal conductivity and acoustic attenuation in amorphous solids. *Reviews of Modern Physics*, 74, 991-1013.
- Ramos, M. A. (1998). Beyond the Standard Tunneling Model: The Soft Potential Model. In P. Esquinazi, *Tunneling Systems in Amorphous and Crystalline Solids*. Springer-Verlag.
- Ramos, M. A. (2004). Are the calorimetric and elastic Debye temperatures of glasses really different? *Philosophical Magazine*, 84, 1313-1321.
- Sastry, S. y. (2003). Liquid-Liquid Phase Transition in Supercooled Silicon. *Nature Materials*, 2, 739-743.
- Schirmacher, W., Scopigno, T., & Ruocco, G. (2015). Theory of vibrational anomalies in glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 407, 133-140.
- Schmelzer, J. W. (2018). Glass Transition, Crystallization of Glass-Forming Melts, and Entropy. *Entropy*, 20, 103.

- Tanaka, H. (1999). Two-order-parameter description of liquids I: A general model of glass transition covering its strong to fragile limit. *Journal of Chemical Physics*, *111*, 3163.
- Tanaka, H. (1999). Two-order-parameter description of liquids, II: Criteria for vitrification and predictions of our model. *Journal of Chemical Physics*, *111*, 3175.
- Tanaka, H. (1999). Two-order-parameter description of liquids: From thermodynamic anomaly of water to vitrification of liquids. *AIP Conference Proceedings*, *469*, 257.
- Tanaka, H. (2000). General view of a liquid-liquid phase transition. *Physical Review E*, *62*(5), 6968-6976.
- Tarjus, G. (2011). An overview of the theories of the glass transition. In B. L.-P., *Dynamical Heterogeneities in Glasses, Colloids, and Granular Media*. Oxford Science Publications.
- Zallen, R. (2004). *The Physics of Amorphous Solids* (2<sup>a</sup> ed.). Wiley-VCH.
- Zanotto, E. D. (2017). The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *417*, 490-495.
- Zeller, R. C. (1971). Thermal Conductivity and Specific Heat of Non-Crystalline Solids. *Physical Review B*, *4*(6), 2029.

# III Principios Experimentales

Tras abordar en los capítulos previos el objetivo e idea de la presente tesis doctoral, así como la teoría subyacente de interés, se trata aquí de aquello relativo a la realización de los experimentos, principal parte de dicho trabajo junto con los resultados de ellos obtenidos dado su eminente carácter experimental.

Se comienza introduciendo conceptos básicos de la experimentación a bajas temperaturas, pasando posteriormente a explicar con detalle los sistemas experimentales utilizados a lo largo de la realización de este trabajo para la obtención, mantenimiento y control de las bajas temperaturas a las que se llevan a cabo los experimentos. A continuación, se discute pormenorizadamente el diseño y funcionamiento de los calorímetros utilizados en esta tesis e incorporados a los sistemas experimentales antes reseñados, así como la preparación de las muestras objeto de estudio. Finalmente se exponen de forma breve al final del capítulo diversas técnicas experimentales utilizadas por otros grupos de investigación para la obtención de resultados complementarios en las muestras aquí estudiadas.

## 1 Generalidades

Analizamos en esta sección los principales conceptos básicos de carácter general en la experimentación en la Física de Bajas Temperaturas que conviene tener presentes a la hora de realizar los experimentos para un mejor entendimiento, y resolución de problemas en caso necesario, del día a día en un laboratorio.

### 1.1 Criogenia y líquidos criogénicos

Se entiende por criogenia el conjunto de técnicas diseñadas para la obtención de temperaturas mucho menores a las habituales en el planeta con el objetivo de enfriar cierto espécimen por determinada razón. El modo de enfriar el espécimen de interés es casi único: ponerlo en contacto directo con un sistema que se encuentre a la temperatura deseada. Los sistemas experimentales usados gracias a los que conseguimos enfriar la muestra a estudio reciben el nombre de criostatos. El proceso de alcanzar una baja temperatura de forma controlada en un punto del criostato (ese otro sistema con el que enfriamos el espécimen) es el que presenta un gran abanico de posibilidades [White 1993]. En el intervalo de temperaturas en que nosotros vamos a trabajar, el método más habitual, y que nosotros usaremos, se basa en la utilización de un líquido criogénico que se encuentre al menos, si no por debajo, a

la temperatura a la que deseemos llevar a cabo nuestras medidas. Nuestra muestra estará en contacto físico directo con la parte del criostato en que se obtiene gracias al nitrógeno líquido, que puede estar sometido a determinado proceso dentro del criostato, la menor temperatura del equipo.

Hoy en día, los dos principales líquidos criogénicos son el nitrógeno,  $N_2$ , y el helio:  $^4He$  y  $^3He$  según el isótopo que conforme el líquido [Pobell 2007]. El nitrógeno, debido a su estructura electrónica que le conduce a un estado diatómico, presenta una interacción relativamente alta entre moléculas en lo que a gases se refiere, gracias a lo cual posee una temperatura de ebullición y un calor latente altos. El helio, por su parte, tan sólo tiene 2 electrones que completan la primera capa electrónica de los átomos. Esto provoca que la interacción entre átomos sea extremadamente débil, siendo el líquido con la temperatura de ebullición más baja que existe y mayor presión de vapor. Por la misma razón, su calor latente es el más pequeño observado en un líquido. Estas características se ven aumentadas aún más para el caso del isótopo de  $^3He$  frente al de  $^4He$  debido a la menor masa del primer isótopo en comparación con la del segundo, ya de por sí pequeña. La pequeña masa de este elemento (que se traduce en una alta energía del punto cero) y su débil interacción interatómica hacen además que sea el único líquido que carece de punto triple, siendo necesario aplicar altas presiones al helio en estado líquido para conseguir que solidifique. Aparte de esto, el helio presenta también un estado al bajar de los 2,17 K, denominado de superfluidez, en el que adquiere una viscosidad nula. Esta falta de viscosidad conlleva una disipación de calor nula por parte del fluido y por tanto una conductividad térmica ideal infinita.

La diferencia en calor latente, y la diferencia de poder de enfriamiento que ello conlleva, junto con la gran diferencia de costo de estos líquidos (los tres gases -el  $N_2$ , principal componente del aire, el  $^4He$  disponible sólo en reservas de gases naturales ricas en helio y el  $^3He$ , producto de la reacción nuclear

llevada a cabo en reactores durante la producción de energía- se licúan en grandes instalaciones industriales), hacen que el  $N_2$  sea utilizado

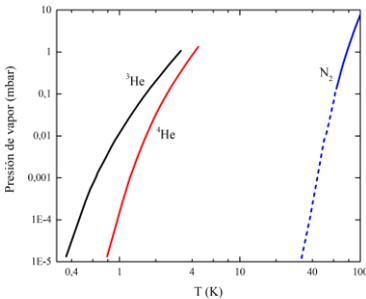


Figura III-1. Curva presión-temperatura para  $N_2$ ,  $^4He$  y  $^3He$ .

Tabla III-1. Temperaturas de ebullición y calor latente a presión atmosférica de  $N_2$ ,  $^4He$  y  $^3He$  [Rose-Innes 1973].

Líquido	$T_{eb}$ (K)	$L_{ev}$ (kJ/L)
$N_2$	77,4	160
$^4He$	4,22	2,6
$^3He$	3,20	0,48

cuando los experimentos van a llevarse a cabo por encima de su temperatura de ebullición, o como medio para pre-enfriar el equipo experimental (o parte de él) antes del uso del He reduciendo el gasto de éste.

### 1.2 Termometría

Al trabajar con propiedades termodinámicas, como por ejemplo el calor específico o la conductividad térmica, es imprescindible conocer la temperatura de forma precisa, ya que tales propiedades presentan una muy marcada dependencia con la temperatura. Mientras que desde un punto de vista teórico o práctico esto se traduce en conocer de forma exacta la dependencia de tal propiedad con la temperatura, desde el punto de vista experimental conlleva una determinación lo más precisa posible de la temperatura a la que se encuentra la muestra en el momento de la medida. Esta determinación, también experimental y llamada termometría, de la propia temperatura se consigue mediante los termómetros.

Los termómetros se clasifican en dos tipos [Rose-Innes 1973]. Por un lado, están los llamados termómetros primarios. Son aquellos en los que la temperatura se determina de manera directa a partir de la medición de alguna magnitud variable de forma sencilla con la temperatura, como puede ser la presión de vapor en un termómetro de gas. Por otra parte, están los llamados termómetros secundarios. En éstos, la propiedad medida tiene lógicamente también una dependencia, aunque no directa, con la temperatura. Éstos, para poder ser utilizados de forma que a cada valor de la propiedad sobre la que se mida le podamos asociar de forma unívoca un valor de temperatura, deben ser calibrados tomando como referencia un termómetro primario. Según esto, los termómetros primarios parecen más cómodos de utilizar al no tener que realizar ningún tipo de calibración previa, sin embargo, en comparación con los termómetros secundarios, son menos manejables y sensibles, y más complicados de usar. Por ello, los termómetros utilizados a la hora de realizar experimentos son estos segundos.

Existe gran variedad de termómetros secundarios, midiendo en cada uno de ellos una propiedad diferente que depende de la temperatura. De entre la gran variedad disponible, en el desarrollo de este trabajo experimental nosotros hemos utilizado tan sólo los termómetros de diodo de silicio y los termómetros de resistencia.

En el termómetro de diodo se determina la temperatura a partir de la diferencia de tensión generada en la unión p-n por la que se hace circular una corriente constante. Esta diferencia de tensión originada para cada temperatura debe ser calibrada para una determinada corriente continua. Esta calibración depende de forma predominante del material del dispositivo, por lo que

se utiliza la misma calibración para todos los ejemplares de un mismo tipo de diodo. El más habitual de los termómetros de diodo es el de silicio, ya que presenta una suave variación en la sensibilidad en un amplio rango de temperatura, pudiendo ser utilizados en el intervalo de 1,4 a 500 K. Sin embargo, su alta sensibilidad a la radiación y a los campos magnéticos, así como la existencia de termómetros de mayor sensibilidad y resolución hacen que no suelen ser utilizados como el termómetro principal en los experimentos, tal y como ocurre en nuestro caso [Ekin 2006].

En cuanto a los termómetros de resistencia, están basados en que la resistencia tiene una marcada dependencia de la temperatura en algunos materiales. En los elementos metálicos puros esta disminuye a medida que lo hace la temperatura, mientras que en los semiconductores aumenta (y con variaciones relativas mayores) según la temperatura baja. Esta diferencia en su comportamiento hace más apropiados para las temperaturas del rango del helio líquido el uso de los termómetros de resistencia basados en semiconductores ya que su sensibilidad y resolución en ese rango de temperaturas es mayor que en los metálicos. De éstos, hemos usado los basados en el carbono (conocidos como CCS por su nombre inglés: *carbon ceramic sensor*), en el germanio dopado, en el óxido de nitruro de circonio (comercializados como CERNOX), y en el óxido de rutenio. Estos tipos de termómetros pueden ser adquiridos con calibración previa por parte del fabricante [LakeShore Cryotronics Inc. 2020], caso de los tres primeros; o bien sin ella, caso del último tipo.

En el caso del termómetro de germanio se mide la resistencia de una pequeña lámina de germanio dopado (con arsénio o galio típicamente) encerrada en un recipiente de cobre bañado en oro para aislar al elemento de diversas fuentes de radiación [White 1993]. Estos termómetros, que presentan una gran sensibilidad y resolución a muy bajas temperaturas, suelen ser útiles por debajo de los 100 K, pero no por encima ya que pierden sensibilidad y resolución a energías superiores [Ekin 2006].

Los termómetros de carbono son técnicamente mucho más sencillos de producir (lo que disminuye en gran medida su precio) ya que están formados por diversas partículas de cerámica de carbono presionadas y sinterizadas [Pobell 2007]. Aunque este proceso de fabricación hace que la resistencia del termómetro pueda ser muy distinta de un ejemplar a otro, son termómetros que presentan una buena sensibilidad y resolución de la temperatura en el amplio rango que va de 1 a 400 K, y una baja sensibilidad a campos magnéticos [Ekin 2006].

## Principios Experimentales

Los termómetros CERNOX consisten en una pequeña película oxidada de nitruro de circonio crecida sobre un fino substrato de zafiro [Pobell 2007]. La cantidad final de oxígeno en la película es la que determina el valor de resistencia en función de la temperatura, aunque independientemente de esta concentración son termómetros que pueden llegar a tener una buena resolución en temperatura desde 0,1 K hasta 420 K, manteniendo en todo el rango una gran sensibilidad a cambios de temperatura y pequeña respuesta a radiaciones y campos magnéticos elevados convirtiéndose por todo esto en una de las mejores elecciones para medir temperaturas [Ekin 2006, LakeShore Cryotronics Inc. 2020]. Sin embargo, el precio de los termómetros CERNOX es considerablemente más elevado que el del resto de candidatos, razón por la cual los hemos utilizado en esta tesis tan sólo para medir la temperatura de aquellas partes del montaje experimental que requieren conocer la temperatura con mayor precisión y fiabilidad en todo momento.

Finalmente, los termómetros de óxido de rutenio consisten en una lámina delgada mezcla de óxidos de rutenio ( $\text{RuO}_2$  y  $\text{Bi}_2\text{RuO}_2$ ) y vidrio de silicato

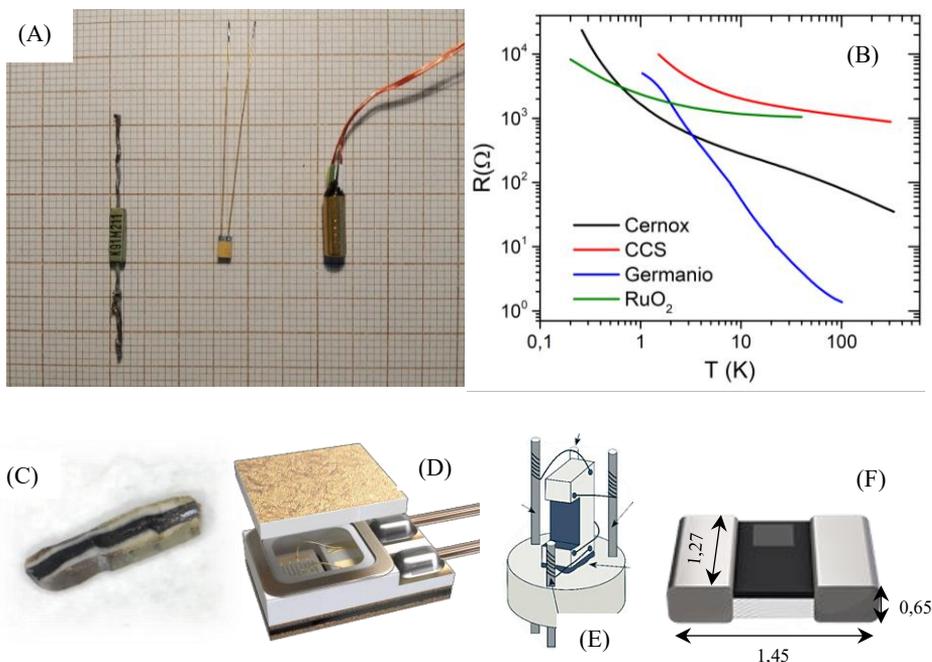


Figura III-2. (A): Comparación de tamaño de los termómetros de resistencia empleados durante la tesis. (B): Curvas de calibración de cada tipo de termómetro. (C): Fotografía de sección de CCS. (D): Esquema interno de CERNOX. (E): Esquema interno de termómetro de Germanio. (F): Esquema (cotas en mm) de  $\text{RuO}_2$ . (D), (E) y (F) han sido extraídas de [LakeShore Cryotronics, Inc. 2020].

de plomo depositados sobre un sustrato de alúmina. La resistencia de la lámina depende principalmente de la proporción entre el vidrio de plomo y el óxido de rutenio, pudiendo tener una resistencia a bajas temperaturas de incluso solo un 2% mayor a la de su valor a temperatura ambiente, lo que hace que no sean efectivos para medir a temperaturas superiores a los 20-30 K debido a la baja sensibilidad que presentan ya en esa zona de temperatura. Además, poseen un tamaño muy pequeño, que se traduce en una masa muy pequeña (menor a 3 mg) y una capacidad calorífica de valor muy reducido en comparación con el resto de termómetros mencionados. Presentan igualmente una muy buena reproducibilidad con el paso de ciclos térmicos [LakeShore Cryotronics, Inc. 2020, Pobell 2007]. Estas características, aunque existen termómetros con mayor sensibilidad, los hacen idóneos para medir a muy bajas temperaturas (por debajo de 1 K), siendo el tipo de termómetro escogido en este trabajo para medir en los experimentos en que se alcanzaba temperaturas menores a 1 K.

Un factor importante a considerar en todos los termómetros de resistencia a la hora de utilizarlos es el posible calentamiento generado por efecto Joule [Rose-Innes 1973]. Debido a que a bajas temperaturas el calor específico de la materia es muy pequeño, corrientes pequeñas (menores incluso a 1 mA) pueden llegar a provocar un calor lo suficientemente grande en el termómetro y en la muestra como para aumentar la temperatura mínima alcanzable, y desestabilizar la temperatura por calentamientos y enfriamientos espurios en caso de ruido eléctrico que invaliden los resultados. Para evitar este gran inconveniente tenemos que prestar especial atención a la corriente utilizada para medir la resistencia del termómetro, intentando mantener la corriente, y por tanto la potencia eléctrica disipada, lo más pequeña posible permitiendo a la vez una lectura fiable del voltaje entre sus terminales.

### 1.3 Técnicas de Vacío

Un aspecto vital para el desarrollo de esta tesis es la realización y mantenimiento de vacío por varias razones. Una de ellas es disminuir la presión de vapor del líquido criogénico y alcanzar temperaturas menores a la de ebullición en condiciones normales (figura III-1). Extrayendo del criostato parte del gas en equilibrio con su líquido provocamos que el líquido que permanece en ese estado tenga menos energía, ya que los átomos o moléculas que han pasado al estado de vapor han debido reunir de entre los alrededores la energía necesaria para vencer a las fuerzas de adhesión y cohesión del líquido.

La otra, y principal, razón por la que el vacío es imprescindible en nuestro trabajo se debe a la necesidad de mantener la muestra bajo un ambiente con el mayor vacío posible. Este ambiente de vacío nos reporta varios beneficios.

Primero, minimizamos la posible reacción química de nuestra muestra con el aire, lo que podría modificar en gran medida las propiedades del material en función de la temperatura. Segundo, evitamos calcular de forma errónea el calor específico del material a estudio. Efectivamente, si durante el proceso de medida la muestra ha adherido una cantidad indeterminada y aleatoria del aire de su entorno (en forma de hielo o de líquido según la temperatura de la muestra y compuesto químico), estaríamos añadiendo a la capacidad calorífica de la muestra la de esta porción de aire, incrementando así el valor de calor específico del material estimado a partir de los datos. En tercer lugar, evitamos el intercambio descontrolado de calor mediante convección entre partes del montaje que están a distintas temperaturas, lo que afectaría a la estabilidad térmica del experimento dificultando, o incluso imposibilitando, la obtención de buenos resultados finales. Por último, dado que a temperaturas de helio y nitrógeno líquidos casi la totalidad de las sustancias están en el estado sólido, evitamos que gran parte del aire se solidifique en forma de hielo sobre la muestra y su entorno, lo que podría degradar físicamente tanto a la muestra como al propio entorno con el paso del tiempo.

Por estos motivos, y en especial al trabajar con  $^3\text{He}$ , se recomienda mantener una presión en el entorno de la muestra nunca superior a 10 pbar. Tales niveles de vacío pueden ser alcanzados por diferentes tipos de bombas. Probablemente, el sistema más empleado en criogenia para llegar a tan bajas presiones es el compuesto por una bomba rotatoria y una bomba difusora. La bomba rotatoria, desarrollada desde el s. XVI, consiste en un cilindro hueco y un rotor no concéntrico que rota entorno a su eje. Este rotor mantiene el volumen del cilindro dividido en dos partes en todo momento, pero variando su volumen. A medida que aumenta el de una zona, disminuye el de la otra. Mientras que en el momento de máximo volumen el aire es admitido en esa región, en el momento de máxima compresión es expulsado. Las bombas rotatorias actuales permiten alcanzar presiones de hasta 0,1  $\mu\text{bar}$ . La bomba difusora (inventada en 1915 por W. Gaede) permite sin embargo llegar a alcanzar vacíos de incluso 0,1 pbar. Ésta, a partir de un chorro de aceite volatizado a altas velocidades, consigue concentrar el gas en una región fija mediante la difusión producida por el choque entre el aceite y el aire. De esa zona, el gas es bombeado al exterior por otra bomba auxiliar que pueda mantener un vacío de 10  $\mu\text{bar}$  o menor.

Una vez alcanzados los valores de presión deseados, estos se pueden mantener conservando el equipo difusora-rotatoria en funcionamiento. También se puede hacer de un modo limpio que evite contaminar el entorno sobre el que estamos haciendo vacío con aceites en caso de sufrir algún percance durante el proceso de vacío, gracias a las denominadas bombas de adsorción.

Éstas consisten en un material muy poroso, generalmente carbón activo, que presenta una gran superficie efectiva. Al enfriar la temperatura del material poroso, el gas de su entorno se adsorbe, presentando un muy pequeño coeficiente de desorción a bajas temperaturas. Este tipo de bomba comienza a ser efectivo por debajo de los 40 K, por lo que conviene que se utilice sobre atmósferas de gases que no hayan solidificado ni licuado por encima de esa temperatura para evitar la formación de tapones en sus poros.

Para medir el nivel de vacío que tenemos usamos varios tipos de medidores, según el rango de vacío en que nos encontremos. Para presiones no muy por debajo de la atmosférica utilizamos un clásico medidor mecánico en el que la elongación de un material elástico está calibrada con respecto a la presión que soporta. Para presiones de hasta  $10^{-4}$  mbar usamos los conocidos como medidor *Pirani*. Este dispositivo está basado en el intercambio de calor entre un sólido y un gas. Si el sólido (generalmente una resistencia de wolframio) está a una temperatura superior a la del gas, le cederá parte de su energía en forma de calor, bajando su temperatura y cambiando entonces su resistencia. En función de la presión del ambiente que rodea el sólido, el intercambio de calor será mayor o menor, por lo que podrá determinarse la presión en función de

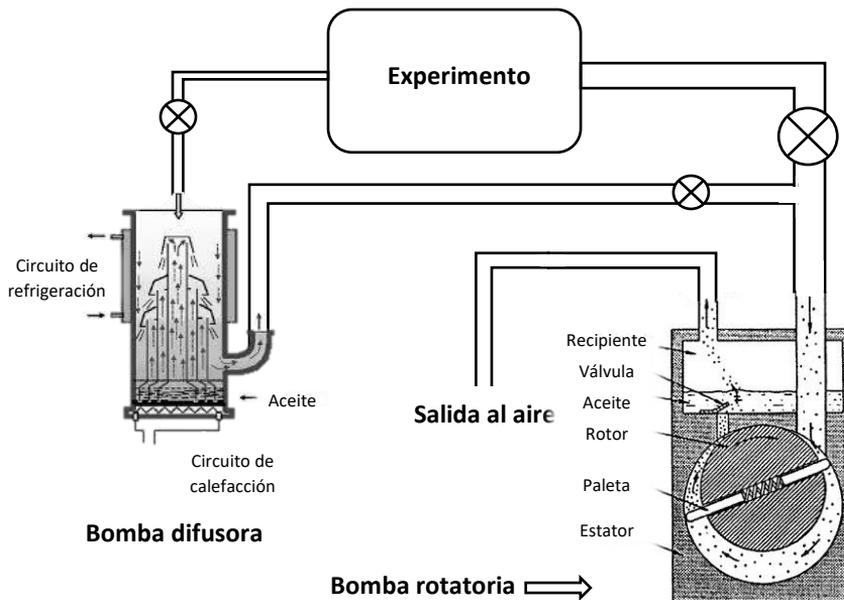


Figura III-3. Esquema equipo de bombeo difusora-rotatoria usado en este trabajo. Según la disposición de abertura de llaves, podemos hacer vacío en el sistema con una u otra bomba. Previamente a hacer vacío de difusora, es necesario hacer vacío de rotatoria, manteniendo las llaves difusora-experimento y rotatoria-salida difusora cerradas. Cuando la difusora está en funcionamiento debemos bombear su salida con la rotatoria, manteniendo la llave rotatoria-experimento cerrada.

la resistencia del sólido. Para presiones por debajo de  $10^{-4}$  mbar utilizamos los medidores *Penning*. En éste, a través de dos cátodos, en presencia de un campo magnético constante, se genera una alta diferencia de potencial que ioniza el gas existente entre ánodo y cátodo midiendo la corriente generada gracias al campo magnético y el plasma producido, dependiendo esta corriente de la cantidad de materia entre cátodos, y por tanto de la presión del ambiente.

### 1.4 Termalización

Algo de vital importancia al medir propiedades muy sensibles al cambio de temperatura es la termalización o aislamiento térmico, según convenga, de las partes del montaje para poder mantener cada elemento del experimento a la temperatura deseada de la forma más estable posible. Una buena o mala termalización depende de la conductividad térmica de los distintos componentes del equipo experimental y del contacto térmico entre ellos. Una alta termalización se consigue utilizando materiales con una elevada conducción térmica o mediante el uso de gas de cambio que permita la termalización mediante convección. Por el contrario, a menor conductividad térmica de los materiales y ausencia de gas de cambio, mejor aislamiento térmico se consigue entre las partes del equipo. Un factor de suma importancia a tener en cuenta cuando se desea una buena termalización es la resistividad térmica entre la materia. Según disminuye la temperatura, menor es la energía en forma de calor que pasa de un cuerpo a otro, independientemente del estado de la materia de los dos cuerpos. Este hecho a temperaturas próximas y por debajo de 1 K se conoce como resistencia de Kapitza, y es dramático [Pobell 2007]. Para minimizarla, lo ideal es maximizar el área de contacto y, para el caso de dos sólidos, aumentar la presión entre las superficies. Añadir incluso muy pequeñas cantidades en forma de películas lo más delgadas posibles de grasa de vacío o barniz con el objetivo de rellenar las posibles microporosidades en las superficies y conducir también a través de las oquedades mejora también la conductividad térmica entre dos sólidos [Rose-Innes 1973].

## 2 Sistema Experimental

Como se indicó al comienzo de la sección anterior, el equipo experimental empleado para trabajar con bajas temperaturas se llama criostato. Actualmente, gracias al desarrollo de la ciencia y la tecnología, existe un gran número de formas por las que alcanzar las bajas temperaturas. Como también se mencionó, los distintos criostatos que nosotros hemos utilizado basan su funcionamiento en el enfriamiento de la muestra a través del contacto térmico con un criógeno como son el  $N_2$  y He líquidos. En función de cómo se realice

el contacto térmico entre el líquido criogénico y la muestra se diferencian igualmente varios géneros de criostato, perteneciendo al grupo de criostatos de inmersión los utilizados en este trabajo.

Los criostatos de inmersión constan principalmente de dos partes bien diferenciadas. Por un lado, está el conocido como vaso Dewar, inventado por el físico escocés J. Dewar. El vaso Dewar, o Dewar simplemente, consiste en varios vasos concéntricos, sin contacto físico directo entre sus paredes, unidos todos ellos por su boca. Los distintos espacios internos (llamados camisas) pretenden aislar una pared de la siguiente mediante (hoy día) la realización de alto vacío en su interior, la intercalación de materiales aislantes térmicos entre ellas, o una combinación de ambas. El vaso interior se rellena del líquido criogénico a usar: es el baño criogénico (o baño simplemente). Gracias a su diseño, la entrada de calor al criógeno se reduce casi en su totalidad a la que le pueda llegar a través de la boca del Dewar mediante convección térmica del aire del entorno y de la conducción de calor de la pared más interna del vaso, minimizando mucho la evaporación del líquido que se tenga almacenado. La otra pieza fundamental de un criostato de inmersión es el equipo de trabajo, caña, o inserto (*insert* en inglés). Ésta se introduce en el Dewar de modo que quede sumergida en el líquido criogénico, enfriándose hasta alcanzar la temperatura a la que se encuentre dicho líquido. Esta otra pieza contiene en su interior el espacio en que se deposita la muestra, así como todos los elementos necesarios para su medida tales como el cableado, termómetros, etc. que conforman el experimento propiamente dicho (el calorímetro en el caso de esta tesis). Además, puede contener también otros elementos para actuar con o sobre el baño y conseguir un mejor control de la temperatura o valores más bajos de ella.

Explicaremos a continuación los pormenores de los dos criostatos diferentes que se han utilizado a lo largo de los años de este doctorado, dejando para la sección siguiente el análisis del calorímetro, idéntico en un alto porcentaje en ambos criostatos.

### 2.1 Criostato de $^4\text{He}$

El denominado como criostato de  $^4\text{He}$  permite medir de forma satisfactoria en el intervalo de 1,8 a 300 K. El Dewar, de la marca *Oxford Instruments*, y el inserto, de fabricación propia en los talleres SEGAINVEX de la Universidad Autónoma de Madrid, pueden verse esquematizados en la figura III-4.

Para llevar a cabo un experimento con este criostato se llena el Dewar, que tiene previamente incorporado el *insert*, de nitrógeno o helio líquidos según el rango de temperaturas que interese. Cuando se van a tomar datos por encima de 77 K, simplemente se llena el Dewar de nitrógeno líquido. Si se desea

## Principios Experimentales

trabajar por debajo de 77 K, previo al llenado del Dewar con  $^4\text{He}$ , se llena este de  $\text{N}_2$  líquido para preenfriar. Una vez termalizado tanto las paredes internas del Dewar como el equipo de trabajo a 77 K, se extrae el nitrógeno líquido y se incorpora inmediatamente el helio. El proceso de extracción del nitrógeno se realiza introduciendo  $\text{N}_2$  gas en la parte superior del Dewar, lo que produce un aumento de la presión. Mediante un sifón que alcanza el punto

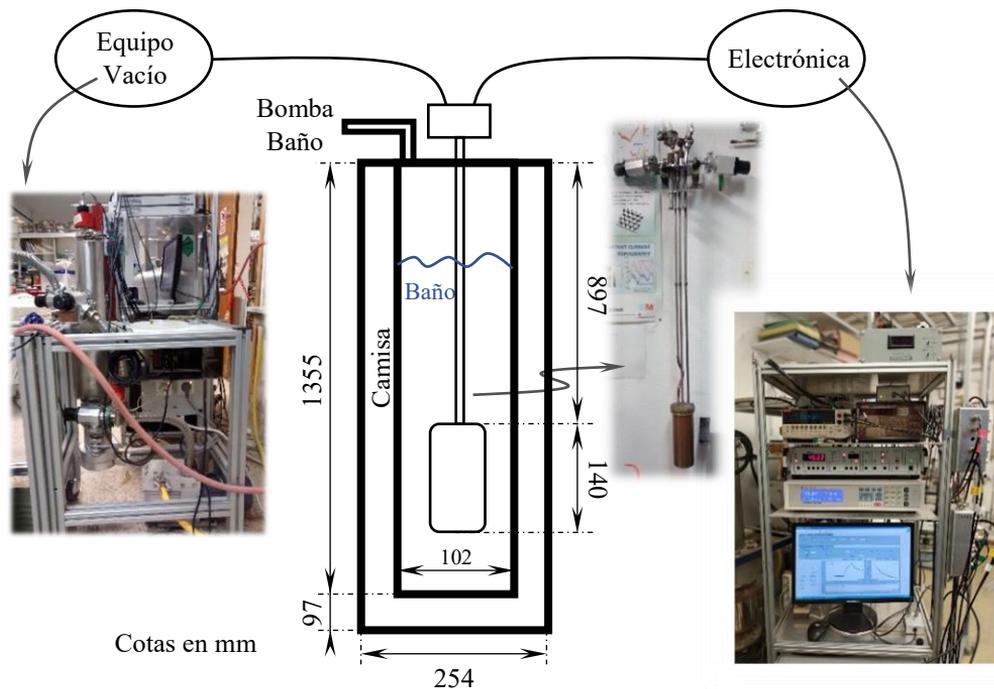


Figura III-4. Esquemización y fotografías del equipo experimental de  $^4\text{He}$ .

más bajo del Dewar se extrae entonces el  $N_2$  líquido, que es presionado por el gas que se introduce. Una vez extraído todo el líquido, mediante una rotatoria auxiliar se retira el nitrógeno gas y se llena el recipiente de  $^4He$  gas, llenándolo a continuación de helio líquido. Si se desea alcanzar temperaturas menores a 4,2 K, mediante la bomba rotatoria auxiliar utilizada en el cambio de gases de  $N_2$  por  $^4He$ , se bombea el baño del criógeno, alcanzando una temperatura límite de 1,8 K.

El *insert*, por su parte, está formado en su extremo final por un bote de cobre en cuyo interior se dispone el calorímetro. El bote, que se cierra herméticamente a presión añadiendo una junta tórica de indio, está sujeto a la cabeza del inserto mediante un tubo de acero inoxidable (material mal conductor del calor), añadiéndosele varias pantallas de radiación transversales para apantallar la posible radiación térmica de la parte superior del criostato incidente sobre el bote de cobre y el líquido criogénico. Por el mismo motivo, el tubo que soporta el bote presenta un pequeño arco en un punto de su recorrido, evitando que entre radiación de forma directa en el bote desde las partes más calientes del *insert*. El extremo superior del *insert* incorpora las llaves necesarias para hacer vacío mediante un equipo rotatoria-difusora en el bote de cobre (se hace desde el momento en que se cierra el bote herméticamente a 300 K hasta que se dan por concluidas las medidas por lo discutido más arriba sobre el vacío), bombear con la rotatoria auxiliar el baño de helio, introducir el sifón o sondas de nivel para conocer la cantidad de  $N_2$  o  $^4He$  de que disponemos, así como las conexiones necesarias para electrónica asociada al calentador. Con esta disposición, el foco frío del experimento es obviamente el baño de líquido criogénico.

### 2.2 Criostato de $^3He$

El otro criostato utilizado en esta tesis permite alcanzar una temperatura extrema de 0,25 K gracias al uso del  $^3He$  líquido. Permite ser controlado para medir calor específico de manera satisfactoria en el intervalo de 0,4 a 8 K. En este caso, el sistema completo es adquirido a la casa *Oxford Instruments*.

Al igual que en el criostato de  $^4He$ , antes de incorporar el baño de helio líquido se preenfía el Dewar con  $N_2$  y se sigue el mismo procedimiento de extracción. El *insert*, al igual que en el caso anterior, acaba en un bote (esta vez de latón) cerrado herméticamente a presión con una junta tórica de indio. En contraste con el otro caso, el bote mantiene en ocasiones una cantidad de  $^4He$  gas ( $P_{g.c.} \approx 0,1$  mbar) para ayudar a la termalización de este inserto, mucho más costosa que en el otro dispositivo por su mayor tamaño y cantidad y tipos de material empleados (tubos de acero de paredes delgadas de hasta ~1 m de longitud) consiguiendo enfriar el equipo en unas pocas horas. Si la fragilidad

de la muestra durante el enfriamiento así lo requiere –hecho ocurrido en varias ocasiones a lo largo de esta tesis-, el bote se mantiene en todo momento sin gas de cambio, pasando a necesitar varias horas (incluso más de un día si es necesario) para enfriar hasta la temperatura de helio líquido.

Este otro *insert*, para alcanzar temperaturas por debajo de las posibles con  $^4\text{He}$ , incorpora un circuito cerrado de  $^3\text{He}$ . Este circuito está formado por un tanque reservorio en el extremo superior de la caña que contiene  $^3\text{He}$  puro en estado gaseoso. A media altura, el circuito tiene una bomba de carbón activo. Cuando esta se encuentra claramente por debajo de 30 K adsorbe casi en su totalidad el  $^3\text{He}$  del circuito en sus poros. Cuando está por encima de 30 K desorbe. Unos centímetros por debajo de la bomba de carbón activo, está situado el denominado plato de 1K. Éste (que consiste en un serpentín con un estrangulamiento basado en una impedancia formada por un pequeño hilo interior), mediante una válvula de aguja permite en pequeñas cantidades y de una forma muy controlada el acceso de  $^4\text{He}$  líquido en su interior proveniente del baño que rodea el bote del inserto. Este plato tiene una salida, de la que se puede regular también su abertura, conectada a una rotatoria auxiliar con la que se puede bombear su interior. Mediante la correcta combinación de entrada de  $^4\text{He}$  líquido en el interior y del bombeo de su vapor, se puede llegar a alcanzar una temperatura de hasta 1,6 K. Si, mientras este plato de 1K está operativo, se calienta la bomba de adsorción del  $^3\text{He}$ , el gas que desorba por su parte inferior condensará, cayendo a un pequeño bote cúprico en el extremo final del *insert* (bote de  $^3\text{He}$ ). Por el contrario, cuando el carbón activo esté frío, adsorberá el  $^3\text{He}$  que se vaya evaporando del recipiente final. En esta situación de adsorción del gas de  $^3\text{He}$  del bote final, la presión de vapor disminuye a valores tales que el líquido remanente tiene una temperatura extrema de 0,25 K. Es este pequeño recipiente el que actúa en este sistema como foco frío del experimento, y al que se ancla el calorímetro.

Estos tres elementos del *insert* tienen acoplados cada uno un resistor y un termómetro, para controlar su temperatura y poder calentar cada uno de los elementos por separado si las circunstancias lo requieren. Ello se da, por ejemplo, al tener que calentar el carbón activo una vez se haya enfriado y adsorbido el  $^3\text{He}$  gas del circuito; para calentar el bote del  $^3\text{He}$  para fijar una temperatura mínima superior a la extrema; o para calentar el plato de 1K, que incluye también en su exterior una pequeña pieza de carbón activo para adsorber el posible  $^4\text{He}$  gas de cambio que no haya sido bombeado del bote de latón al exterior con la difusora a temperaturas de nitrógeno.

Un hecho reseñable a tener muy en cuenta en este equipo es la radiación térmica de los sólidos. De acuerdo a la ley de Stefan-Boltzmann, todo cuerpo

emite una determinada cantidad de energía por unidad de tiempo y área proporcional a la cuarta potencia de su temperatura. En el caso del equipo de  $^3\text{He}$  nos encontramos en la situación de que el foco frío del experimento no se encuentra a la misma temperatura que el bote de latón del inserto, a 4,2 K. Esto se traduce en un aporte neto de energía, mediante radiación electromagnética, del bote de latón al calorímetro (en la situación ideal, a una temperatura de unos 0,25 K). El bote de latón ( $A \sim 1500 \text{ cm}^2$ ), si lo consideramos como un cuerpo gris (emisividad a 4,2 K:  $\varepsilon = 0,018$ ), emitiría una cantidad de energía por unidad de tiempo  $E' = A\varepsilon\sigma T^4 \sim 50 \text{ nW}$  (teniendo  $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-12} \text{ WK}^{-4} \text{ cm}^{-2}$ ). En una primera aproximación, y como cota superior, podemos suponer que nuestro calorímetro absorberá el 100% de esa radiación. Puede parecer una cantidad de energía despreciable, y más teniendo en cuenta que según el fabricante, el bote de  $^3\text{He}$  a su temperatura mínima tiene una potencia de refrigeración de  $40 \mu\text{W}$ , 3 órdenes de magnitud mayor. Sin embargo, la potencia refrigeradora del calorímetro no viene dominada por la del bote de  $^3\text{He}$ , sino por el contacto térmico entre el foco frío y el calorímetro. Esta potencia refrigeradora viene determinada por la conducción de calor a través del contacto térmico, un hilo metálico como se verá en una sección siguiente. La diferencia de temperatura entre los extremos de este contacto térmico es igual al producto del flujo de calor por la resistencia térmica del material:  $\Delta T = Q' \cdot R_{ter.}$ . En calorimetría de bajas temperaturas, esta resistencia térmica típicamente tiene un valor del orden de  $10^7 \text{ sK/J}$ . Si suponemos entonces una situación de equilibrio en que el contacto térmico del calorímetro es capaz de eliminar los 50 nW recibidos de las paredes del bote de latón, tenemos que  $\Delta T = 50 \cdot 10^{-9} \cdot 10^7 = 0,5 \text{ K}$ ! Esta diferencia de temperaturas implica que si el extremo frío del contacto térmico (el que está en contacto con el bote de  $^3\text{He}$ ) está a 0,25 K, ¡el extremo caliente (conectado al propio calorímetro) estaría a 0,75 K! Como dato comparativo, la temperatura real medida en el calorímetro (que incluirá efectos de conducción térmica por parte del cableado y tubos del *insert*), sin utilizar pantalla de radiación, era de  $\sim 0,9 \text{ K}$ . Para evitar este desastre se utiliza lo que se llama pantalla de radiación. El objetivo de este objeto es que intercepte la energía radiada por el bote de latón antes de que llegue al calorímetro. Para conseguir esto, la pantalla consiste simplemente en un pequeño cilindro de cobre pulido anclado mediante tornillos al bote de  $^3\text{He}$ . Se utilizan metales pulidos para este tipo de pantallas debido a su mayor reflectividad y poca emisividad, en comparación con materiales menos *brillantes*. Al hacer uso de la pantalla de radiación, la temperatura real medida para el calorímetro era de  $\sim 0,34 \text{ K}$ , habiendo conseguido reducir la temperatura mínima en un 60%.

## Principios Experimentales

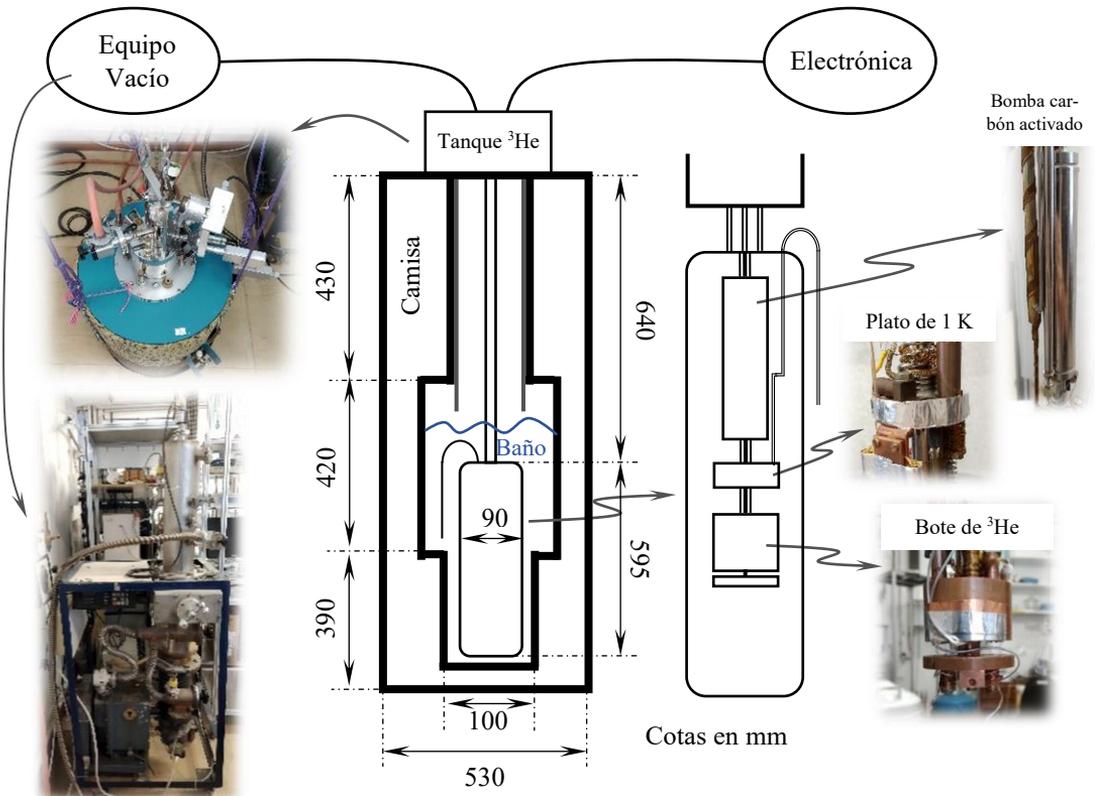


Figura III-5. Esquematación y fotografías del equipo experimental de  $^3\text{He}$ . La pantalla de radiación debe permitir hacer el vacío en su interior a través de algún hueco. Para evitar el paso de radiación a través de este hueco, éste se bloquea con una pantalla "flotante" auxiliar que no cierra físicamente la abertura pero bloquea la radiación del bote de latón.

### 3 Calorimetría de bajas temperaturas

La capacidad calorífica de las sustancias es una propiedad, como ya se introdujo en el primer capítulo, de alto interés por poder aportar información del comportamiento de la materia tanto a nivel mesoscópico como microscópico [Ventura 2014]. A la hora de medir la capacidad calorífica, al ser esta una propiedad extensiva, el método a utilizar dependerá enormemente del tamaño. Igualmente, en la elección del método experimental utilizado influirá el rango de temperaturas en que se va a medir dado el hecho de la gran dependencia con la temperatura del calor específico. Asimismo, factores técnicos tales como la forma de la muestra, estado físico, etc. repercutirán limitando las posibilidades de medida en un determinado equipo experimental, o motivando diseñar y producir *ad hoc* un sistema para medir mediante determinado método cierto tipo de muestras, siendo nuestra situación esta última.

En esta sección discutimos y explicamos lo referente al principal elemento del sistema experimental: el calorímetro. Comenzamos explicando los métodos de medida de capacidad calorífica utilizados en este trabajo. A continuación, se analizan los calorímetros utilizados en la presente tesis, diseñados por el grupo experimental de calorimetría del Laboratorio de Bajas Temperaturas de la universidad. Finalmente, se expone el método de preparación de las muestras utilizadas a lo largo del doctorado en función de su naturaleza a temperatura ambiente: sólida o líquida.

#### 3.1 Métodos calorimétricos

Dependiendo de las características de la muestra y el equipo experimental, y las condiciones de precisión, exactitud, etc. requeridas para la medida, el método experimental escogido será uno u otro. En nuestro caso (muestras con, por lo general, masas del orden de 1 gr. y altos calores específicos por su naturaleza orgánica) los métodos calorimétricos empleados han sido el método de relajación térmica (en dos variantes: una completa y otra rápida) y el método continuo cuasiadiabático.

La base para determinar experimentalmente la capacidad calorífica  $C$  reside en la definición de calor:  $Q = C \cdot \Delta T$ . Aplicando una cantidad conocida de calor  $Q$ , se mide el cambio en temperatura en ésta. De la relación directa entre ambas cantidades se obtiene, si no se limita el volumen, la capacidad calorífica a presión constante:  $C_p$ . La diferencia entre los distintos métodos reside en las condiciones de aplicación del calor y el ciclo de la evolución de la temperatura de la muestra en la toma del dato. Sin embargo, algo inherente a la medida de la capacidad calorífica es la variación de temperatura de ella durante la aplicación de calor. Dada la dependencia del calor específico con

esta magnitud termodinámica, independientemente del método, la toma del dato se realiza minimizando el cambio en temperatura en el proceso para poder asumir constante el calor específico en ese intervalo.

**a) Método adiabático**

El método más básico de medida de capacidad calorífica es el llamado adiabático o de Nernst [Pobell 2007, Ventura 2014]. En él, la muestra se encuentra a una temperatura fija constante y aislada térmicamente del entorno. En esta situación, se le aplica una pequeña cantidad de calor producido a partir del efecto Joule generado en una resistencia que tiene anclada térmicamente la muestra: es el calentador o calefactor. Midiendo el cambio en temperatura debido al pulso de calor, y el cálculo del propio pulso de calor a partir de la medida de la caída de potencial generada entre los extremos del calentador ( $V_{cal}$ ) y la corriente que lo ha atravesado ( $I_{cal}$ ), podemos calcular el valor de la capacidad calorífica a la temperatura media del intervalo en que ha variado ésta:  $C_P = I_{cal}V_{cal}/\Delta T$ .

**b) Métodos de relajación térmica**

La condición de adiabaticidad perfecta exigida para el uso correcto del método de Nernst es, por lo general, muy difícil de conseguir. Siempre existe, por pequeño que sea, un intercambio de calor, al menos en forma de conducción térmica, entre la muestra y su soporte. Una variación del método anterior en la que se tiene en cuenta este contacto térmico es el conocido como método de relajación térmica [Pérez-Enciso 2007, Pobell 2007].

Partiendo de la situación estacionaria de temperatura constante, se aplica un pulso de calor  $\dot{Q}_{cal}$  mediante el calefactor a la muestra. Por tanto,  $\dot{Q}_{cal} = P = I_{cal}V_{cal}$ . Durante el calentamiento parte de este calor será cedido por la muestra al foco frío del calorímetro en forma de conducción térmica ( $\dot{Q}_{C.T.}$ ):

$$\dot{Q} = \dot{Q}_{cal} - \dot{Q}_{C.T.} = P - \int_{T_{f.f.}}^{T(t)} K(T)dT \equiv C_P \frac{dT}{dt} \quad (Ec.3-1)$$

Si en el pequeño intervalo de temperatura producido en el calentamiento suponemos constante la conducción térmica  $K(T)$  entre muestra y foco frío:

$$C_P \frac{dT}{dt} = P - K(T_m(t) - T_{f.f.}) \Rightarrow C_P \frac{dT}{dt} + KT(t) - P - KT_{f.f.} = 0$$

La resolución de la ecuación diferencial ordinaria lineal inhomogénea da, con la condición de contorno de que  $T_{t=0} = T_{f.f.}$  (la temperatura del foco):

$$T(t) = T_{f.f.} + \frac{P}{K} (1 - \exp(-t/\tau)), \text{ con } \tau = C_P/K \quad (Ec.3-2)$$

Si se mantiene la aplicación de calor constante de forma indefinida, llegará un momento en que la temperatura de la muestra alcance un valor máximo (estrictamente a tiempo infinito):  $T_{max}(t \rightarrow \infty) = T_{f.f.} + P/K$ .

Si en algún punto del proceso de calentamiento dejamos de suministrar calor (y con la misma aproximación de  $C_p$  y  $K$  constantes):

$$\dot{Q} = -\dot{Q}_{c.T.} \Rightarrow C_p \frac{dT}{dt} = - \int_{T_{f.f.}}^{T(t)} K(T)dT = -K(T(t) - T_{f.f.})$$

La solución que obtenemos a este nuevo caso utilizando la condición de contorno de  $T_{t=0} = T_{max} = T_{f.f.} + P/K$ , llegamos a:

$$T(t) = T_{f.f.} + \Delta T_{max} \cdot \exp(-t/\tau), \text{ con } \Delta T_{max} = P/K \quad (Ec.3-3)$$

Según esto, podemos calcular el valor de  $C_p$  registrando la evolución temporal de la temperatura durante el calentamiento a potencia constante (conocida por la medida de la caída de tensión y la corriente aplicada) desde una situación de equilibrio térmico entre muestra y foco hasta que ésta alcance un nuevo valor de temperatura constante (Fig. 6 (A), panel superior izquierdo), momento en el cual se deja de aplicar corriente al calentador, enfriándose la muestra a través del contacto térmico. Anotando el valor observado para  $\Delta T_{max}$ , y ajustando linealmente el enfriamiento en una escala semilogarítmica determinamos el tiempo de relajación  $\tau$  (Fig. 6 (A), panel superior derecho). De la combinación de estos dos valores calculamos:

$$\tau = \frac{C_p}{K} \rightarrow C_p = \tau \cdot K = \tau \cdot \frac{P}{\Delta T_{max}} = \tau \cdot \frac{I_{cal} \cdot V_{cal}}{\Delta T_{max}} \quad (Ec.3-4)$$

Una vez tomado un punto, se aumenta la temperatura del foco frío del calorímetro a un nuevo valor constante (Fig. 6(A), panel horizontal) tomando un nuevo dato repitiendo el proceso de calentamiento y enfriamiento de la muestra.

Idealmente, una medida tomada de esta forma debe cumplir que la temperatura inicial de la muestra sea perfectamente constante en el tiempo, y que este valor de referencia no varíe nunca para que la muestra relaje una vez haya sido calentada a, exactamente, la misma temperatura que tenía antes de comenzar a calentarse. Además, debería calentarse la muestra un tiempo infinito para determinar de forma exacta el valor de  $\Delta T_{max}$ . Experimentalmente, estas condiciones las consideramos cumplidas cuando la variación de temperatura de la muestra (que tiende a relajarse a la del foco frío, pero del mismo modo, teóricamente inalcanzable) tiene un valor del orden  $10^{-6} - 10^{-7}$  K/s o menor, tanto previo al calentamiento como en el momento de dejar relajarse la muestra.

Además, el cambio de temperatura en el calentamiento debe ser lo suficientemente pequeño para poder usar la aproximación de  $C_p$  y  $K$  constantes en ese intervalo de temperatura, lo que damos por cumplido cuando  $\Delta T_{max}/T_f \approx 1\%$ . Igualmente, para poder tener en cuenta la aproximación constante para  $K$ , debe estar el contacto térmico muy definido, es decir, controlado por el experimentador y no por el experimento. Esto se consigue manteniendo al calorímetro en una atmósfera del mejor vacío posible, y conectando de forma estable, es decir, bien sujeta, la muestra al foco frío del experimento mediante materiales escogidos en función de su naturaleza: que no presenten cambios bruscos en intervalos pequeños de temperatura a lo largo de todo el rango de temperatura en que se mida. Asimismo, la elección de este contacto térmico en función de sus dimensiones y conductividad se toma tal que el tiempo de relajación estimado a la temperatura más baja en que se vaya a medir sea  $\tau \gtrsim 10$  s para asegurar un tiempo total de la relajación como para tener buena estadística de datos, pero lo suficientemente pequeño como para minimizar cualquier posible problema debido a la duración total del punto, como puede ser un cambio apreciable en la temperatura de relajación, vibraciones mecánicas externas que afecten al equipo, etc. Si se cumplen todas estas condiciones, y se tiene una buena resolución y sensibilidad que permita medir cambios pequeños en esta magnitud, el método de relajación permite obtener puntos con una muy buena precisión y exactitud por basarse en la consecución de estados estables. Presenta sin embargo el inconveniente de que el tiempo necesario para recorrer un intervalo considerable de temperatura sea grande, aumentado este tiempo si además se quiere una alta densidad de puntos (para el caso de esta tesis, de incluso 7-9 días para un rango de 25 K, dependiendo de las características de la muestra). Asimismo, cuando la temperatura del punto se encuentra muy por encima (unos 20 K para el caso de nuestro equipo) de la temperatura base del equipo experimental, resulta complicado mantener constante la temperatura del foco frío del calorímetro.

Puede ocurrir que el tiempo para la toma de un único punto sea muy grande, haciendo poco recomendable su uso. Tal situación puede presentarse si la capacidad calorífica de la muestra a esa temperatura es muy grande, o si la conductividad térmica del contacto térmico entre muestra y foco es muy pequeña, o una combinación de ambas. Cuando esto ocurre recurrimos en el laboratorio al método de relajación térmica rápido [Pérez-Enciso 2007]. En este método no dejamos que la muestra llegue a alcanzar el valor de saturación en temperatura, comenzando el proceso de enfriamiento antes (Fig. 6 (B), panel superior izquierdo). En este caso, calculamos el tiempo de relajación del mismo modo que en el método completo. Para calcular sin embargo  $\Delta T_{max}$  recurrimos en la Ec.3-2 al cambio de variable  $\delta = 1 - \exp(-t/\tau)$ , gracias al cual,

### Capítulo III

mediante un ajuste lineal en la representación  $T$  frente a  $\delta$ , podemos calcular el dato necesario:  $T(t) = T_f + \Delta T_{max} \cdot \delta$ .

Es importante mencionar, independientemente de la versión del método de relajación empleada, que podemos distinguir diversos tiempos de relajación en el calorímetro. Al que hemos hecho referencia hasta ahora,  $\tau$ , es el tiempo de relajación de la muestra con el foco, relacionado con el tiempo que la muestra tarda en ceder energía al foco por estar en contacto con él. Aparte de este tiempo, tenemos también el tiempo de relajación interna,  $\tau_{int}$ , relacionado con el tiempo que la energía térmica tarda en repartirse por la muestra

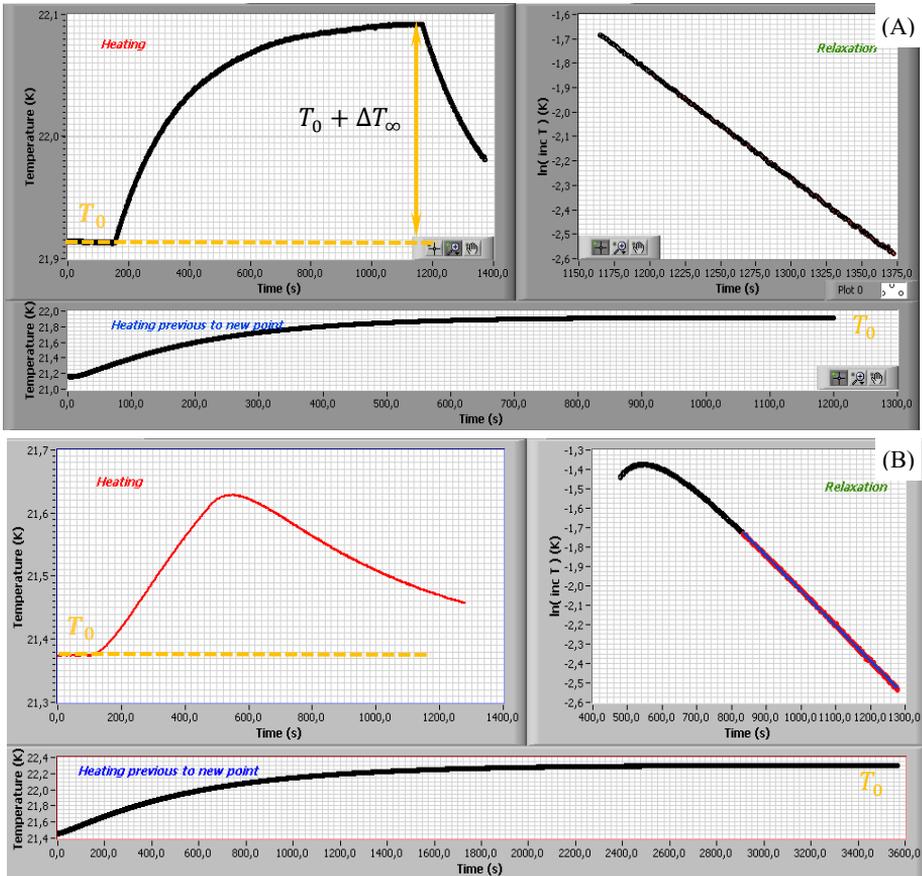


Figura III-6. Capturas de pantalla del programa de medida utilizado para medir. (A): Punto mediante el método de relajación térmica completo. (B): Punto mediante el método de relajación térmica rápido. En ambos casos, en el panel horizontal inferior se ve el calentamiento del foco y la muestra hasta la temperatura deseada  $T_0$ . Una vez alcanzada la estabilidad térmica, en el panel cuadrado superior izquierdo se procede al calentamiento de la muestra sobre la temperatura base del foco frío  $T_0$ . Cuando se alcanza en la muestra una temperatura constante (en el caso del método completo, arriba), o la temperatura deseada (en el método rápido, abajo), se deja enfriar. La parte del ciclo del enfriamiento se representa también en el panel superior derecho en escala semilogarítmica, de donde se obtiene el tiempo de relajación.

(es decir, con el tiempo que tarda en alcanzar un equilibrio térmico interno). Debe darse siempre la condición de que  $\tau \gg \tau_{int}$ , ya que en caso contrario el tiempo de relajación que se calcularía a partir del ajuste en el enfriamiento estaría influido por este tiempo interno, falseando el resultado en capacidad calorífica. Además, existe también el que podemos llamar como tiempo del experimento,  $t_{exp}$ , que es aquel relacionado con el tiempo que le dedicamos a un punto y que lógicamente debe ser  $t_{exp} \gg \tau$ .

### c) Método continuo cuasiadiabático

Es posible que suceda que no nos interese medir con el método de relajación en ninguna de sus dos variantes: (i) Porque ya incluso con el método rápido el tiempo de toma de un punto sea muy elevado (con los problemas que ello acarrea). (ii) Porque nos encontremos en una zona de temperaturas ya alejadas de la temperatura base del criostato como para conseguir resultados satisfactorios con el método, aunque el tiempo de toma de puntos sea pequeño. (iii) Porque necesitemos una densidad de puntos mucho mayor para, por ejemplo, observar y conseguir mejores resultados en una transición de fase. En estos casos utilizamos el método continuo cuasiadiabático, basado en el método de continuo clásico [Pérez-Enciso 2007].

En este método aplicamos corriente al calentador, y calentamos de forma continuada hasta que el ritmo de aumento de temperatura en la muestra haya disminuido considerablemente respecto al valor inicial. La diferencia con el método de relajación radica en que el método continuo conlleva una variación en las temperaturas de la muestra entre el comienzo del calentamiento y el final mucho mayores (típicamente de decenas de grados) a las posibles para poder suponer que la capacidad calorífica y la conductividad térmica del contacto son constantes en el intervalo. Al igual que en el método de relajación, en el proceso de calentamiento la muestra cederá parte del calor vía conducción térmica al foco. Del mismo modo, en ausencia de corriente aplicada al calefactor, la pérdida de energía de la muestra será el calor conducido a través del contacto térmico. Si nos percatamos de que la potencia enfriadora será, para una misma temperatura, la misma independientemente de si la muestra se está calentado como de si se está enfriando, tenemos para el calentamiento:

$$\dot{Q} = \dot{Q}_{cal} - \dot{Q}_{enf} = I_{cal}V_{cal} - C_P \left( \frac{dT}{dt} \right)_{enf} \equiv C_P \left( \frac{dT}{dt} \right)_{cal} \quad Ec.3-5$$

Efectivamente, para el caso del enfriamiento tendremos  $\dot{Q}_{cal} = 0$ , con lo que  $\dot{Q} = C_P(dT/dt) \equiv -\dot{Q}_{enf}$ , término que hemos sustituido en la expresión del calentamiento. Despejando la expresión anterior:

$$C_p = \frac{I_{cal}V_{cal}}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{cal} - \left(\frac{dT}{dt}\right)_{enf}} \quad Ec.3-6$$

Para poder determinar el valor de capacidad calorífica mediante este método tenemos entonces simplemente que registrar la variación instantánea de la temperatura en el calentamiento, y medir independientemente la variación instantánea de temperatura sin aplicar corriente al calefactor. Cuando la tasa de aumento de la temperatura sea ya pequeña, simplemente aumentamos la corriente aplicada al calefactor para aumentar la potencia disipada.

Para poder usar el método son muy importantes las velocidades de enfriamiento y de calentamiento, según corresponda. Una tasa de variación muy rápida no asegura el completo equilibrio térmico interno de la muestra, al igual que una lenta, que se puede traducir en una mala determinación de la derivada que camufle transiciones. Típicamente, en los experimentos que hemos llevado a cabo a lo largo de la tesis, el equilibrio térmico interno se cumple con  $1 \lesssim |\dot{T}| \lesssim 7 \text{ K/min}$ . Además, es vital que tanto en el calentamiento

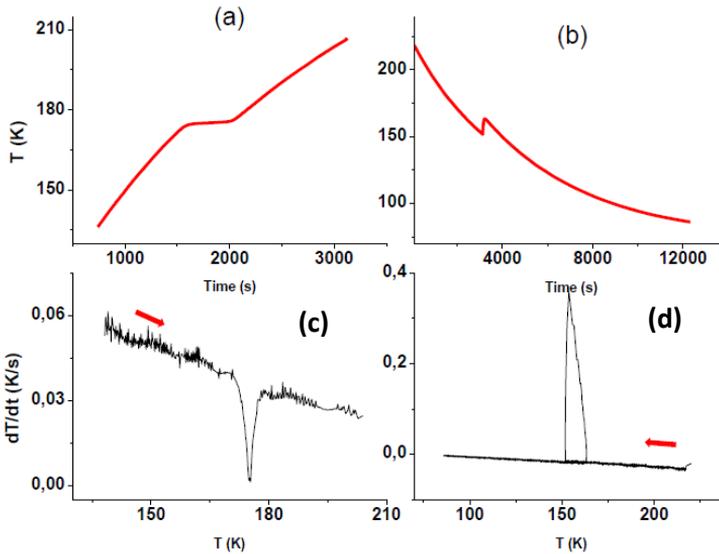


Figura III-7. Ejemplo de medida mediante el método continuo cuasi-adiabático. Mediante el registro de  $T(t)$  tanto calentando, (a), como enfriando, (b), se calcula la tasa de cambio de la temperatura  $dT/dt(T)$  para cada caso ((c) y (d), respectivamente). Registrando simultáneamente a  $T(t)$  el valor del voltaje y la corriente aplicada al calentador podemos obtener la capacidad calorífica. En (a) se observa la fusión al estado líquido (descenso abrupto y marcado en (c)), y en (b) la cristalización del mismo material al enfriar desde el estado líquido (aumento abrupto y marcado en (d)). Nótese la diferencia en temperatura en ambas transiciones. Durante el calentamiento, cuando  $dT/dt$  sea pequeña es necesario aumentar la corriente para evitar camuflar posibles transiciones.

como en el enfriamiento de la muestra el foco frío del calorímetro permanezca inalterable en su temperatura para no afectar a la pérdida de calor conducido a través del contacto térmico. Y al igual que en el caso del método de relajación térmica,  $\tau \gg \tau_{int}$ .

Con todo ello, el método permite obtener una densidad de puntos mucho mayor (limitada sólo por el tiempo de muestro de los valores de  $T$  y  $t$  por el cálculo de la derivada) que el método de relajación, pero puede reportar resultados menos exactos por ser un método dinámico.

Remarcar finalmente, que en el caso de existir transiciones de fase que presente histéresis es necesario distinguir muy cuidadosamente entre fases en el enfriamiento ya que la tasa de enfriamiento (a una temperatura dada) se vería afectada por el distinto valor de capacidad calorífica en una fase y en otra, debiendo utilizar los valores del enfriamiento de la fase adecuada.

### 3.2 Calorímetros

A partir de todo lo expuesto hasta el momento a lo largo del capítulo disponemos de la información necesaria para el diseño del calorímetro.

En resumidas cuentas: debemos poder anclar el calorímetro al punto frío del *insert* de tal modo que podamos aumentar la temperatura del calorímetro por encima de la temperatura base del equipo de manera estable. Debemos poder controlar de forma sólida e independiente la temperatura de la muestra y del foco frío del calorímetro, es decir, poder tener cada parte a una temperatura. Debe estar la muestra conectada térmicamente con el foco frío del calorímetro del modo apropiado para que esta unión se pueda mejorar o empeorar sencillamente. Además, los distintos componentes de cada parte (termómetros, calentadores, etc.) deben presentar la menor resistencia térmica posible con la sección a la que pertenezcan. Finalmente, reseñar que al medir capacidad calorífica se mide la capacidad calorífica de la muestra y, simultáneamente, la del soporte que la contiene (este valor se conoce por adenda, y se determina midiendo la capacidad calorífica del calorímetro en ausencia de muestra. Mediante la diferencia de valores con y sin muestra se obtiene la contribución del espécimen), por lo que la contribución del calorímetro a la capacidad calorífica debe ser la menor posible para aumentar la resolución en el calor específico de la muestra.

En base a esto, el esquema del calorímetro utilizado en esta tesis se representa en la figura III-8. El calorímetro, anclado térmica pero no perfectamente al foco frío del criostato exclusivamente mediante una resistencia térmica, lo conforma el foco frío del calorímetro y un elemento contenedor o soporte de la muestra unidos mediante una resistencia térmica. El foco frío dispone de

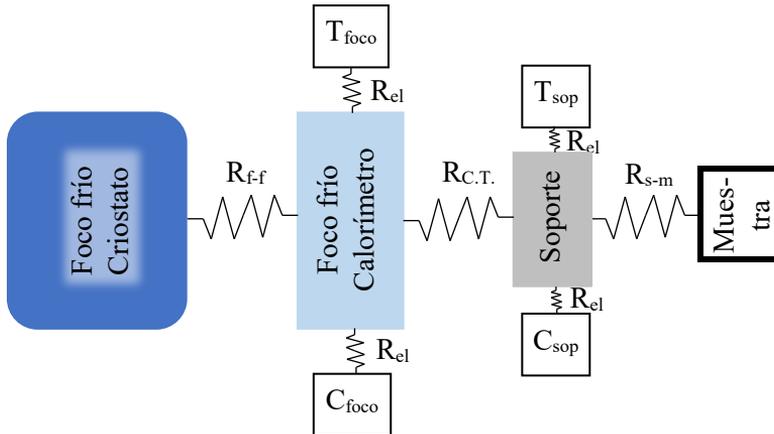


Figura III-8. Esquemización térmica del calorímetro

calentador y termómetro propios para controlar su temperatura ( $C_{\text{foco}}$ ,  $T_{\text{foco}}$ ), del mismo modo que el soporte de la muestra ( $C_{\text{sop}}$ ,  $T_{\text{sop}}$ ). Las resistencias térmicas entre estos elementos,  $R_{\text{el}}$ , así como la resistencia térmica entre soporte y muestra,  $R_{\text{s-m}}$ , se intenta que sea lo más pequeña posible. Las resistencias térmicas entre los focos fríos ( $R_{\text{f-f}}$ ) y entre el foco frío del calorímetro y el soporte a través del contacto térmico ( $R_{\text{C.T.}}$ ) deben ser tales que permitan un equilibrio térmico entre las partes en un tiempo prudencial (del orden de minutos), pero no instantáneo para evitar pérdidas masivas de calor entre elementos.

La realización práctica de esto lo conseguimos con un calorímetro como el de la figura III-9. El foco frío del calorímetro consiste en un anillo masivo de cobre anclado mediante una barra de cobre roscada al foco frío del criostato. La barra de cobre es tal que permite alcanzar el equilibrio térmico entre piezas en un periodo de tiempo considerable, pudiendo aumentar de forma desacoplada la temperatura del anillo a partir de un calefactor. Por su parte, el soporte de la muestra consiste en un disco de zafiro (material con un calor específico muy pequeño y una alta conductividad térmica) de  $\phi = 25$  mm cuando la muestra a medir es sólida a temperatura ambiente, o en una celda de cobre cuando es líquida. En ambos casos, el contacto térmico controlado entre soporte y foco frío del calorímetro se consigue suspendiendo el soporte del anillo mediante tres hilos de  $\phi = 0,1$  mm de kevlar o nylon (materiales ambos con una conductividad muy baja del orden de  $\kappa \sim 10^{-3}$  mW/cmK [Pobell 2007]), y mediante un hilo metálico que será el verdadero conductor del calor. En función del tiempo de relajación que queramos tener, y de la temperatura mínima que vayamos a alcanzar utilizaremos un metal u otro.

Efectivamente, si deseamos tener un tiempo de relajación de  $\tau \sim 30$  s a  $T \sim 2$  K, podemos utilizar un hilo de cobre. El cobre presenta una conductividad térmica de  $\kappa_{Cu} \sim 2$  W/cmK (dependiendo de su pureza) [Pobell 2007]. Si nuestro sistema muestra-adenda tiene  $C_p \sim 10^{-3}$  J/K (estimación a partir de resultados en [Hassaine 2013]) el contacto térmico puede consistir en un hilo de  $\phi = 0,1$  mm y  $l \sim 5$  cm. Si queremos, sin embargo, tener un tiempo  $\tau \sim 10$  s a  $T \sim 0,5$  K, ahora  $\kappa_{Cu} \sim 1$  W/cmK y  $C_p \sim 10^{-6}$  J/K (estimación a partir de resultados mostrados en [Pérez Castañeda 2013]), con lo que usando cobre de  $\phi = 0,07$  mm, necesitamos un hilo de  $l \sim 1$  m, algo prácticamente imposible dado el tamaño del calorímetro. En este caso, debemos utilizar algún otro metal que conduzca el calor al menos 2-3 órdenes de magnitud peor. Un cable utilizado habitualmente para estas situaciones es la aleación PtW, con  $\kappa_{PtW} \sim 10^{-4}$  W/cmK [Pobell 2007]. Con éste, si  $\phi = 0,05$  mm,  $l \sim 0,5$  mm si utilizamos un cable, o 3 hilos de  $\phi = 0,1$  mm y  $l \sim 1$  cm, algo bastante manejable.

Éste último contacto térmico muestra-anillo es importante también, además de para cumplir de forma satisfactoria los tiempos de relajación exigidos por el método de medida, para la temperatura mínima que pueda alcanzar la muestra. Una barra metálica de sección circular  $A$ , y longitud  $l$  presenta una resistencia al paso de calor  $R = l/(\kappa \cdot A)$ , con  $\kappa$  el coeficiente de conductividad térmica. Esta resistencia térmica también es igual a  $R = \tau/C_p$ . Combinando ambas igualdades es como se escoge la combinación de longitud y sección deseada para el contacto térmico, pero además es de donde se puede estimar la diferencia de temperaturas entre los extremos del contacto térmico como se hizo en una sección anterior para demostrar la necesidad del uso de una pantalla de radiación en el equipo de  $^3\text{He}$ . Efectivamente, si nosotros queremos  $\tau \sim 10$  s para poder realizar buenas mediciones de capacidad calorífica a la temperatura más baja, y el valor de la capacidad calorífica es  $C_p \sim 10^{-6}$  J/K, queda que  $R = 10\text{s}/10^{-6}\text{KJ}^{-1} = 10^7$  sKJ $^{-1}$ , que como vimos inducía un diferencia de 0,5 K entre los extremos del contacto al recibir la radiación de 50 nW del bote de latón.

Anillo y soporte (disco de zafiro o celda de cobre, según el caso) incorporan cada uno una pareja de termómetro y calentador colocados de forma equidistante. Estos elementos están sujetos mediante barniz o grasa Apiezon N para mejorar el contacto térmico a bajas temperaturas y conseguir un aislamiento eléctrico con las partes de cobre. Además, en el caso de los termómetros, una cinta metálica adhesiva presiona por la parte superior el termómetro, para mejorar aún más el contacto térmico. Igualmente, a las muestras sólidas se le

### Capítulo III

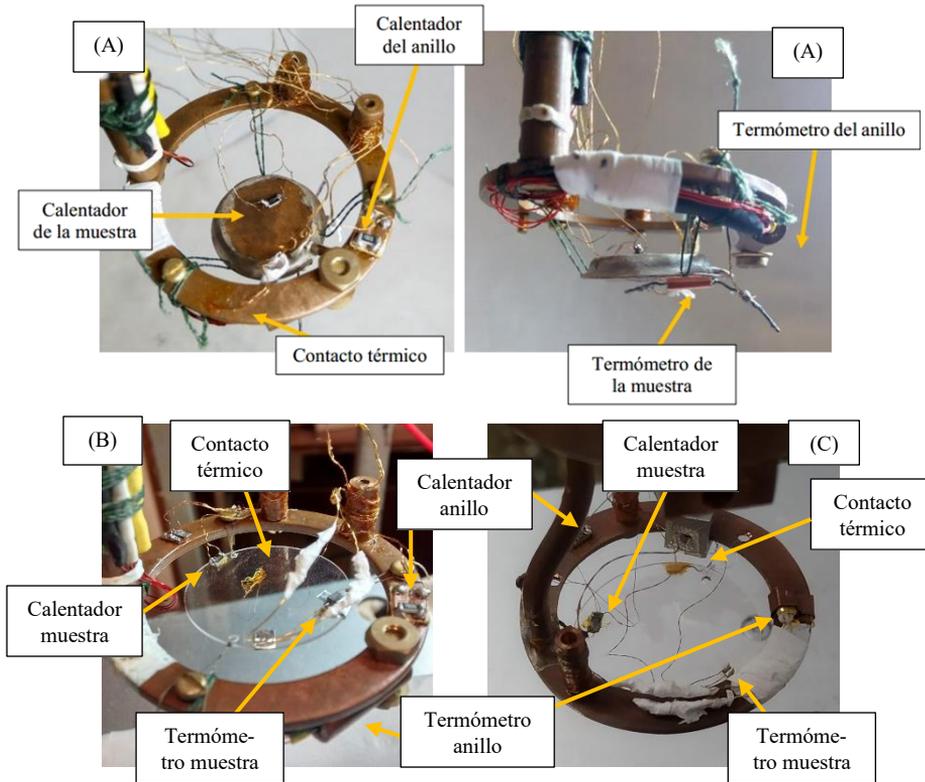


Figura III-9. Fotografías de los distintos calorímetros utilizados: (A) dos vistas del calorímetro para muestras líquidas en criostato de  $^4\text{He}$ , (B) calorímetro para muestras sólidas en criostato de  $^4\text{He}$ , y (C) calorímetro para criostato de  $^3\text{He}$ .

incorpora una pequeña cantidad de grasa Apiezon N para aumentar su sujeción al disco de zafiro y mejorar el contacto térmico. Para el caso de muestras líquidas, éstas llenan completamente la celda calorimétrica de cobre. En la tabla III-2 se indican los distintos elementos de medida usados para cada caso.

El hecho de utilizar uno u otro termómetro para el anillo reside en su disponibilidad y el rango de temperatura en el que el fabricante asegura la máxima sensibilidad y precisión del termómetro. Misma situación nos encontramos con los termómetros del soporte. El cableado escogido responde a cuestiones técnicas en su totalidad, buscando la menor aportación de calor posible sin modificar de forma apreciable el contacto térmico entre las partes. En el caso del equipo de  $^3\text{He}$ , las virtudes del hilo de NbTi en matriz de CuNi son su nula resistividad eléctrica y mal conducción del calor del NbTi por debajo de 9 K ( $\sim 1\text{mW/cmK}$ ), en donde se encuentra en estado superconductor, y la no excesiva resistencia eléctrica de la matriz de CuNi por encima de 9 K

## Principios Experimentales

( $\sim 20\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ), junto a una mala conducción del calor ( $\sim 1\text{mW}/\text{cmK}$ ) [Pobell 2007, White 1993]. La aparente excesiva longitud de estos cables se explica en el enrollamiento del cableado a lo largo del tubo de anclaje de cobre para asegurar su termalización a la temperatura del foco. Por otra parte, el cableado de cobre se utiliza cuando se requiere una baja resistencia eléctrica, conllevando una longitud larga del cable para que el calor conducido a su través sea

Tabla III-2. Elementos y cableado empleado en los distintos calorímetros

Equipo	Sección	Elemento	Ejemplar	Cableado
$^4\text{He}$	Anillo	Termómetro	Diodo Si, Ge, CERNOX 1030	Manganina $\phi = 0,07\text{ mm}$ y $l \sim 30\text{ cm}$ . Método 4 puntas.
		Calentador	RuO <sub>2</sub> 100 $\Omega$ “chip”	Cobre $\phi = 0,07\text{ mm}$ y $l \sim 30\text{ cm}$ . Método 2 puntas.
	Soporte	Termómetro	CCS A2, CERNOX 1030	V <sub>tm</sub> : Manganina $\phi = 0,1\text{ mm}$ y $l \sim 30\text{ cm}$ I <sub>tm</sub> : Cobre $\phi = 0,1\text{ mm}$ y $l \sim 30\text{ cm}$
		Calentador	RuO <sub>2</sub> 1000 $\Omega$ “chip”	Manganina $\phi = 0,1\text{ mm}$ y $l \sim 10\text{ cm}$ . Método 3 puntas.
$^3\text{He}$	Anillo	Termómetro	CERNOX 1010	NbTi/CuNi $\phi = 0,05\text{ mm}$ y $l \sim 30\text{ cm}$ . Método 4 puntas.
		Calentador	RuO <sub>2</sub> 100 $\Omega$ “chip”	NbTi/CuNi $\phi = 0,07\text{ mm}$ y $l \sim 30\text{ cm}$ . Método 2 puntas.
	Soporte	Termómetro	RuO <sub>2</sub> 1000 $\Omega$ “sensor”	NbTi/CuNi $\phi = 0,05\text{ mm}$ y $l \sim 30\text{ cm}$ . Método 4 puntas.
		Calentador	RuO <sub>2</sub> 1000 $\Omega$ “chip”	NbTi/CuNi $\phi = 0,05\text{ mm}$ y $l \sim 30\text{ cm}$ . Método 4 puntas.

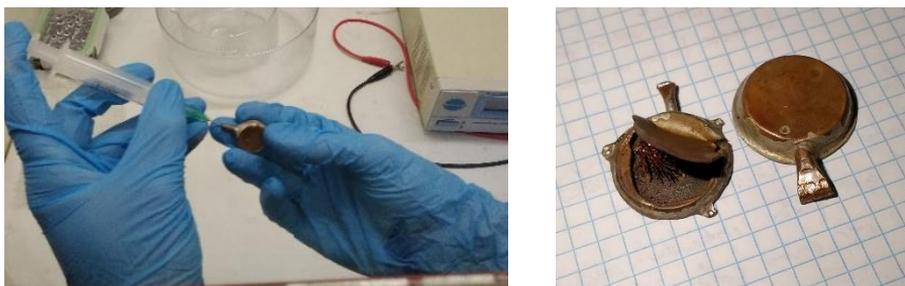
pequeño. Por el contrario, los cables de manganina ( $\kappa \sim 1 \text{ mW/cmK}$ ,  $\rho \sim 40 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ) [Pobell 2007, White 1993] se utilizan cuando prima una mala conducción térmica. En su caso, la longitud se debe a su enrollamiento en el foco frío para disipar el calor que generan por efecto Joule.

En cuanto al método de conexión (2, 3 ó 4 puntas), este depende del elemento y su situación. El método de las 2 puntas, consistente en soldar un cable a cada borne del componente, lo usamos con los calentadores del anillo ya que tan sólo debemos aplicar corriente. El método de las 4 puntas consiste en soldar una pareja de cables a cada borne del elemento. Por uno de los cables se hace pasar corriente y por el otro se lee el voltaje, conociendo así la caída de potencial debida única y exclusivamente al componente, eliminando la contribución de los cables debido a su resistencia. Lógicamente, si los 4 cables no tienen la misma resistencia eléctrica, la corriente se hace circular por los de resistencia menor, midiendo el voltaje por los otros. Se utiliza por lo tanto este método para leer los termómetros, y para el calentador del soporte del equipo de  $^3\text{He}$ . Por último, en el método de las 3 puntas a uno de los bornes del elemento se hace llegar un único cable, mientras que al otro borne se conectan 2. En este caso, los 3 cables deben presentar la misma resistencia eléctrica. Con tal disposición estimamos en cierto modo el calor generado por el cableado, despreciado en el método de las 4 puntas, al medir la caída de tensión entre uno de los bornes (el que tiene conectados los 2 cables) y el extremo del cable conectado al borne restante. Lo usamos sólo en el calentador del soporte del criostato de  $^4\text{He}$ .

Con el calorímetro ya diseñado y montado solo falta el poder controlarlo. La temperatura de los termómetros se lee mediante un controlador de temperatura LakeShore 336 que posee las curvas de calibración necesarias. Este controlador aplica también corriente al calefactor del anillo para mantener a éste a una temperatura asignada. Con una fuente de corriente Keithley 224 y un microvoltímetro Keithley 2000 se aplica corriente y se lee la caída de tensión en el calentador de la muestra. Mediante un programa desarrollado en el laboratorio con anterioridad a este trabajo mediante la plataforma LabView, podemos automatizar la toma de medidas con el método de relajación, asignando una temperatura de partida, incremento de temperatura en la muestra durante el punto, del anillo entre puntos, etc. obteniendo directamente el valor de  $C_p$  del punto; y registrando también la temperatura en función del tiempo, la corriente aplicada al calefactor y su caída de voltaje en el caso del método continuo cuasiadiabático [Pérez Castañeda 2013].

### 3.3 Preparación de muestras

Como se ha mencionado en algunas ocasiones a lo largo de la tesis, en este trabajo doctoral se han estudiado muestras que a condiciones normales están en estado líquido. Lógicamente, para medir este tipo de muestras, éstas deben estar contenidas en algún recipiente cerrado herméticamente para evitar su evaporación a la hora de hacer vacío en el entorno del calorímetro. El recipiente de las muestras líquidas es una celda de cobre fabricada en el propio laboratorio. La celda consiste en una lámina plana circular y en otra cóncava, ambas delgadas y de cobre (por su pequeño calor específico y alta conductividad térmica), soldadas con plata. En un punto de la circunferencia se añade un pequeño tubo de cobre a través del cual se introduce con ayuda de una jeringuilla el líquido en su interior. La altura de las paredes de la celda, así como el diámetro interno del tubo, se escogen en función del calor específico estimado de la sustancia, de su viscosidad y de su densidad a temperatura ambiente, para facilitar en la medida de lo posible llenar completamente las celdas con una cantidad de sustancia que no alargue en demasía las medidas ni sean muy rápidas. Cuando las paredes de la celda presentan cierta altura (digamos 3 mm o más) se añade en el interior de la celda una pequeña y fina malla de cobre soldada a una de las piezas para mejorar el equilibrio térmico interno de todo el sistema celda-muestra. Una vez llenada, se cierra la celda presionando mecánicamente el extremo del tubo y soldando con un poco de estaño. Para comprobar que está herméticamente sellada, antes de montar la celda en el calorímetro, se le realiza una prueba de vacío midiendo su masa antes y después de verse sometida a un vacío de rotatoria durante un día completo. En el caso de analizar muestras que a 300 K son sólidas, éstas simplemente se depositan en el disco de zafiro suspendido del anillo, añadiendo una pequeña película de grasa de vacío Apiezon N para mejorar la sujeción de la muestra y el contacto térmico muestra-disco de zafiro a bajas temperaturas.



*Figura III-10. Izquierda: fotografía del proceso de llenado de una de las celdas usadas en esta tesis. Para evitar posibles intoxicaciones por gases nocivos de la muestra (en caso de existir) se llena la celda calorimétrica en una campana extractora de gases. Derecha: fotografía de una celda llena y cerrada lista para montar y de otra celda ya medida y abierta para poder ver su interior y poder medir la correspondiente adenda.*

## 4 Técnicas complementarias

Los estudios de algunas muestras tratadas en esta tesis se han llevado a cabo mediante colaboraciones con grupos externos al laboratorio. En estos casos, estos grupos de colaboración han realizado medidas o cálculos complementarias a las de calor específico realizadas por el autor. Introducimos de forma breve estas técnicas experimentales, las cuales han aportado resultados expuestos en capítulos siguientes, completando nuestros resultados experimentales.

### 4.1 Calorimetría de Barrido Diferencial

La Calorimetría de Barrido Diferencial, conocida por sus siglas en inglés DSC, es una técnica de medida ampliamente utilizada en la actualidad para caracterizar la capacidad calorífica de distintos materiales con muy variados fines. La técnica y equipamiento experimental fue desarrollado durante los años 60 del s. XX por E. S. Watson y M. J. O'Neill trabajando para la empresa Perkin-Elmer como alternativa al clásico análisis térmico diferencial, método en el que se basa y muy utilizado hasta ese momento pero con claros problemas para la obtención de resultados que no siempre la convertían en una apuesta segura.

Para la realización práctica de esto, el aparato de DSC consiste en una plataforma con dos receptáculos. En uno de ellos se deposita la muestra, mientras que el otro puede quedar libre, o introducir un material bien conocido en el rango de temperaturas de interés. En cualquier caso, este segundo receptáculo servirá como referencia a la hora de controlar los cambios de potencia calorífica para calentar la muestra según el ciclo térmico deseado. La muestra, y el material de referencia en caso de usarse (siempre recomendable para mayor exactitud en los resultados), son introducidos en unas pequeñas cazoletas de tal modo que exista un buen contacto térmico entre el material y las paredes de la cazoleta. Generalmente, la muestra a estudio se introduce en forma de polvo hasta rellenar completamente la cazoletilla, mientras que el material de referencia, zafiro la mayoría de las veces, se usa en forma de pequeños trozos para rellenar al máximo las cazoletas, que usualmente están hechas en aluminio y se cierran herméticamente a presión mediante una pequeña prensa. Cada uno de los receptáculos en los que se deposita la muestra y el material de referencia, así como la plataforma principal, poseen un calentador resistivo y una termopila para poder controlar el calor aplicado a los distintos puntos del equipo y registrar su temperatura.

En la propia patente, los inventores proponen dos métodos de medida, cuya base es común en ambos y en los muchos otros métodos derivados que han

surgido a lo largo de las últimas décadas: la temperatura de la muestra y la referencia es variada de forma lineal, según el método, bien a partir del calentamiento de la plataforma principal, bien por los propios calentadores de los receptáculos en los que se colocan las cazoletas con la muestra y la referencia. La variación en temperatura de la muestra y en el material de referencia es registrado en todo momento, al igual que el calor que se aplica. El calor aplicado al material de referencia a partir de su calentador es variado para que muestra y referencia tengan en todo momento una misma temperatura. La diferencia de potencia calorífica aplicada a muestra y referencia se debe a la distinta entalpía de los dos materiales. Esta diferencia en entalpía es registrada en un termograma en función de la temperatura. La realización de una calibración previa del aparato con el material de referencia para calentar o enfriar al ritmo constante preestablecido permite además convertir esa diferencia de flujo de calor en capacidad calorífica, pudiendo determinar entonces el calor específico del material si se conoce la masa que se ha usado.

Las ventajas que presenta la Calorimetría de Barrido Diferencial frente a otros métodos calorimétricos, incluidos los de análisis térmico diferencial, es la pequeña cantidad de masa que se necesita para medir, usualmente unos pocos miligramos; la diversidad en su forma: sólida, granular, en polvo, líquida...: la velocidad en la toma de datos y el directo análisis de los resultados; y todo ello presentando además una muy buena resolución en los resultados y un amplio rango de temperatura de medida posible, abarcando desde temperaturas a nitrógeno líquido hasta varios cientos de grados centígrados por encima de la temperatura ambiente. Una mayor información del método y aplicaciones puede encontrarse, por ejemplo, en [Watson 1966] o [Gill 2010].

En esta tesis se ha utilizado la Calorimetría de Barrido Diferencial para completar el estudio de muestras en rangos de temperatura en los que no permiten trabajar los calorímetros descritos en secciones anteriores. Para ello se ha recurrido al Laboratorio de Análisis Térmico del Servicio Interdepartamental de Investigación (SIDI) de la UAM, o a la colaboración con el grupo del Prof. Javier Rodríguez Viejo de la UAB.

### **4.2 Dispersión Inelástica de Neutrones**

El estudio de la estructura y la dinámica de la materia se realiza mediante la espectroscopía. La base de las distintas técnicas espectroscópicas radica en la interacción entre un haz incidente y la muestra blanco del haz. El haz incidente puede estar formado por fotones, partículas alfa, neutrones, etc. Atendiendo al tipo de interacción entre el haz y el blanco, la espectroscopía puede ser clasificada como un experimento de difracción o uno de dispersión. En el

### Capítulo III

primer caso, el haz incidente adquiere un patrón de interferencia tras atravesar la muestra, existiendo zonas en que no incide radiación y otras en que sí. Mediante esta técnica se obtiene información de la estructura del material, es decir, de las posiciones de sus conformantes. Mediante los experimentos de dispersión se obtiene información de la dinámica de esos constituyentes. En este caso el haz incidente no llega a formar un patrón de difracción tras atravesar la muestra. En el proceso de la interacción el haz intercambia momento y energía cinéticos (se habla de dispersión elástica cuando el cambio de energía cinética del haz es nulo e inelástica cuando es no nulo), dispersándose el haz en distintas direcciones e intensidades.

De entre las distintas técnicas, la dispersión inelástica de neutrones permite entonces obtener el espectro vibracional de las moléculas o átomos de la muestra a estudio. El uso de neutrones para espectroscopía viene motivado por su ausencia de carga, lo que hace que solo interaccionen con los núcleos atómicos, y de forma débil, alterando de manera nimia la muestra. Además, presentan longitudes de penetración mayor que otros tipos de haces. Esto hace que se pueda, e incluso deba, utilizar muestras macroscópicas de mayores dimensiones que con otros haces. Por el contrario, los tiempos de exposición son mayores que en otros casos, y su manejo y control es más dificultoso.

El ser una técnica de dispersión inelástica se traduce en conocer las excitaciones de vibración de la muestra en el proceso del intercambio de energía cinética entre muestra y haz. A partir de la correcta interpretación del patrón de dispersión del haz en base a la sección eficaz (esto es, el área efectiva que presenta un núcleo atómico para interaccionar con un neutrón) permite acabar obteniendo la densidad de estados de la muestra.

Es esto último lo que nos permite utilizar esta técnica de medida como complemento de nuestros experimentos de capacidad calorífica, donde según lo visto en el Capítulo II, ésta depende de manera teórica de la densidad de estados. Por tanto, para complementar nuestras medidas de  $C_p$  hemos medido el espectro vibracional de algunas muestras en una colaboración con el grupo del Prof. J. L. Tamarit, de la Universidad Politécnica de Cataluña. Tales experimentos se llevaron a cabo en las instalaciones del *ISIS Neutron and Muon Source* utilizando los instrumentos TOSCA y MARI.

Para más información sobre el método experimental, los espectrómetros TOSCA y MARI, y el posterior tratamiento de datos para la obtención de resultados finales ver la referencia [Gebbia 2021].

### 4.3 Espectroscopía Brillouin

La espectroscopía Brillouin es, de manera análoga a la Dispersión Inelástica de Neutrones, una técnica espectroscópica basada en la dispersión inelástica de un haz incidente al interactuar con una muestra. En este caso, el haz incidente es un haz de luz. El haz de luz, al interactuar con la muestra, produce en ella ondas sonoras a frecuencias hipersónicas. Para la práctica de ésta técnica experimental se ha de tener especial cuidado con la geometría de la dispersión y el filtro óptico necesario para poder resolver las contribuciones debidas al proceso de dispersión inelástica de la luz, generalmente de intensidad  $10^5$  veces menor que la luz incidente. Para poder resolver el haz de luz dispersado se utiliza un interferómetro Fabry-Perot. La elección de la geometría de dispersión determina la dirección de la onda sonora producida en la dispersión. Escogiendo las geometrías de retrodispersión y de ángulo recto de manera simultánea (esto es, el haz dispersado presenta una contribución a un ángulo de  $180^\circ$  y de  $90^\circ$  respecto del haz incidente, respectivamente), es posible medir las velocidades del sonido transversal y longitudinal. Efectivamente, de forma experimental es posible medir el vector de onda de la onda dispersada, así como el desplazamiento en frecuencia generado en la interacción, lo que permite deducir la velocidad de propagación de la onda. Una vez conocida la velocidad del sonido en el material es posible deducir el valor del coeficiente de Debye del calor específico a partir de su definición.

Para la realización práctica de tales medidas es necesario que la muestra a estudio sea una lámina de caras planoparalelas con un grosor del orden de las micras. La muestra se sujeta en un soporte reflectante que permita mediante el haz de luz incidente conseguir la retrodispersión, y mediante la incidencia del haz reflejado en el soporte la dispersión a  $90^\circ$ . Este soporte puede ser colocado en un criostato industrial permitiendo de este modo medir la velocidad del sonido en el material en función de la temperatura.

Ésta técnica experimental aquí descrita ha sido utilizada en una colaboración con el Prof. R. Jiménez Riobóo, del Instituto de Ciencias de Materiales de Madrid del Consejo Superior de Investigaciones Científicas utilizando un espectómetro Brillouin compuesto por un interferómetro Fabry-Perot Sandercock tándem 3+3 y un láser de argón ( $\lambda=514,5$  nm) como fuente de luz. Una mayor información de la técnica experimental y del montaje puede encontrarse en las referencias [Jiménez Riobóo 1997], [Krüger 1998] y [Jiménez Riobóo 2009].

### 4.4 Teoría Perturbativa del Funcional de la Densidad *ab initio*

La Teoría del Funcional de la Densidad es un método de cálculo computacional originado para resolver problemas de N-cuerpos en sólidos cuando es prácticamente inviable solucionar la ecuación de Schrödinger.

La descripción electrónica de un sólido viene dada por una función de onda que engloba todos los electrones de conducción y los átomos o moléculas del sólido. Una primera aproximación (aproximación de Born-Oppenheimer) supone a los átomos fijos en el espacio, lo que reduce el problema a una función de onda tridimensional por cada electrón. En esta situación se puede hablar de una densidad (probabilística) electrónica. De esta forma, la energía del sistema se puede separar en varias contribuciones: una que describe la interacción de los electrones con los átomos fijos de la red, un término en el que se incluye la energía cinética de los electrones, otro para su repulsión electrostática clásica (que puede aproximarse a electrones independientes entre sí embebidos en un campo generado por el resto de electrones de la banda de conducción), y un término de corrección denominado energía de intercambio y correlación. Todos ellos se pueden expresar como función de la densidad de electrones.

Esto permite reducir el sistema a un sistema de ecuaciones de Schrödinger independientes con una ecuación de onda tridimensional por cada electrón. La resolución de este sistema de ecuaciones permite obtener la densidad de electrones como la suma de las N probabilidades de la función de onda para cada electrón.

El formalismo de la Teoría del funcional de la densidad calcula, mediante métodos variacionales en los que se minimiza la energía del sistema en función de la densidad electrónica y haciendo uso de diversas aproximaciones en la expresión del término de la energía de intercambio y correlación, la densidad electrónica del sistema. Cuando el cálculo de esta densidad electrónica parte del cálculo de las funciones de onda de cada electrón como se ha descrito aquí, es decir, desde los primeros principios, añade la locución latina *ab initio* al nombre del método computacional.

Si además se incluye pequeñas oscilaciones de los átomos del sólido en torno a su posición de equilibrio, y por tanto dejan de estar fijos, nos encontramos con la Teoría perturbativa del funcional de la densidad *ab initio*. El añadir estas pequeñas vibraciones permite estudiar la dinámica del sistema dando como resultado la densidad de estados numérica del sistema a estudio. La energía del sistema es ahora entonces una serie de Taylor alrededor de las posiciones de equilibrio de los átomos del sólido. En la solución de este pro-

blema se hacen uso de condiciones de contorno periódicas y de interpolaciones de Fourier para minimizar el tiempo de cálculo, interminable en caso contrario en sistemas de una mínima complejidad.

Para detalles en mayor profundidad del método y obtención de resultados con su uso véase la referencia [Gebbia 2021].

### **4.5 Deposición Física de Vapor**

En el Capítulo II se abordó el problema de la solidificación desde el método de enfriamiento del líquido, si bien se comentó la existencia de procesos de solidificación alternativos. Uno de estos métodos es la Deposición Física del Vapor. En él, la muestra es vaporizada, y trasladada en estado gaseoso en un ambiente de vacío o, al menos, de baja presión hasta un sustrato en el que el vapor del material a solidificar condensa. El proceso de vaporización depende de la naturaleza de la muestra. En el caso de muestras sólidas a temperatura ambiente, el proceso parte del material en polvo. El polvo del material a solidificar es colocado en un crisol cuya base es calentada por encima (o cerca) de la temperatura de fusión del sólido. Este proceso genera un chorro de partículas, cuya trayectoria es interceptada por el sustrato sobre el que se solidificará la muestra. El flujo de partículas generado, que es monitorizado a partir de una microbalanza de cuarzo sobre la que incide el haz de partículas en todo momento, se puede controlar a partir de la temperatura a la que se calienta la muestra en polvo. Igualmente, mediante pantallas protectoras se puede tapar o destapar en parte o de forma completa el sustrato sobre el que se quiere depositar cuando el flujo de partículas generado sea el conveniente. El sustrato está sujeto en un soporte del que es posible controlar la temperatura, de este modo, si el sustrato está por debajo de la temperatura de fusión, el flujo de partículas irá formando una lámina de material sólido. El grosor de esta lámina depende del tiempo durante el que incida el haz de partículas, así como su flujo, pudiendo obtener láminas que van de unos grosores de unos pocos átomos a miles de nanómetros. Todo este proceso de evaporado y depositado tiene lugar en una campana de vacío para minimizar las impurezas de la lámina crecida en el sustrato e impedir también la posible reacción química del material con el aire atmosférico.

De gran importancia es la temperatura a la que se encuentre el sustrato, ya que según sea mayor o menor, pero siempre por debajo de la temperatura de fusión, se creará un cristal o un sólido con distinto grado de desorden. Por ejemplo: cuando la temperatura es levemente inferior a la de fusión, el sólido que resulta es un cristal. Cuando es muy próxima a la temperatura de transición vítrea, o muy inferior a ésta se produce un vidrio convencional ordinario,

y cuando la temperatura ronda un valor de 0,85 veces la temperatura de transición vítrea, puede observarse un vidrio ultraestable. Estos vidrios, de los que se hablará en el capítulo VI, son sólidos desordenados que presentan unas claras diferencias con los vidrios ordinarios en algunos aspectos que los hace muy interesantes y tema de profundo estudio, como pueden ser una mayor estabilidad cinética, mayores densidades, o diferentes anisotropías estructurales.

Debido a la gran versatilidad en la producción de distintas estructuras sólidas para un mismo material aplicando esta técnica, una de las muestras estudiadas en esta tesis se solidificó mediante esta técnica en distintas estructuras. Esas muestras fueron crecidas por el grupo del Prof. J. Rodríguez Viejo, de la Universidad Autónoma de Barcelona. Para más información desde un punto de vista teórico y técnico sobre éste método de deposición y el equipo empleado, véase la referencia [Ràfols Ribé 2017].

## Referencias

- Ekin, J. (2006). *Experimental Techniques for Low-Temperature Measurements: Cryostat design, Material Properties and Superconductor Critical-Current Testing* (1ª ed.). Oxford University Press.
- Gebbia, J. F. (2021). *Propiedades vítreas emergentes en cristales moleculares*. Tesis. Universitat Politècnica de Catalunya.
- Gill, P., Moghadam, T. T., & Ranjbar, B. (2010). Differential Scanning Calorimetry Techniques: Applications in Biology and Nanoscience. *Journal of Biomolecular Techniques*, 21, 167-193.
- Hassaine, M. (2013). *Calorimetric and thermodynamic study of molecular glasses and crystals of butanol*. Tesis. Universidad Autónoma de Madrid.
- Jiménez Riobóo, R., García Hernández, M., Prieto, M., & de Bernabé, A. (1997). Un método sin contacto para el estudio mecánico estructural de materiales: Espectroscopía Brillouin. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 36(2-3), 368-371.
- Jiménez Riobóo, R., Kabtoul, B., & Ramos, M. Á. (2009). Crystalline phase transitions and acoustic phonons behaviour of polymorphic ethanol. *European Physical Journal B*, 71, 41-45.
- Krüger, J. K., Embs, J., Brierley, J., & Jiménez Riobóo, R. (1998). A new Brillouin scattering technique for the investigation of acoustic and

opto-acoustic properties: application to polymers. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 31, 1913-1917.

LakeShore Cryotronics, Inc. (2020). Obtenido de <http://lakeshore.com>

Pérez Castañeda, T. (2013). *Low-temperature specific heat of hyperaged and ultrastable glasses*. Tesis. Universidad Autónoma de Madrid.

Pérez-Enciso, E., & Ramos, M. Á. (2007). Low-temperature calorimetry on molecular glasses and crystals. *Thermochimica Acta*, 461(1-2), 50-56.

Pobell, F. (2007). *Matter and Methods at Low Temperature* (3<sup>a</sup> ed.). Springer-Verlag.

Ràfols Ribé, J. (2017). *Organic vapour-deposited stable glasses: from fundamental thermal properties to high-performance organic light-emitting diodes*. Tesis. Universitat Autònoma de Barcelona.

Rose-Innes, A. C. (1973). *Low Temperature Laboratory Techniques. The use of Liquid Helium in the Laboratory*. (2<sup>a</sup> ed.). The English Universities Press LTD.

Ventura, G., & Perfetti, M. (2014). *Thermal Properties of Solids at Room and Cryogenic Temperatures*. (S. Van Sciver, Ed.) Springer.

Watson, E. S., & O'Neill, M. J. (1966). Differential Microcalorimeter. *United States Patent Office*, No. 3,263,484.

White, G. K. (1993). *Experimental Techniques in Low-Temperature Physics* (3<sup>a</sup> ed.). Oxford University Press.

## IV Tolueno: vidrio sin sistemas de dos niveles

Como se describe en el Capítulo II, a partir del descubrimiento por Zeller y Pohl del distinto comportamiento termodinámico a bajas temperaturas en los sólidos vítreos frente al que presentan los sólidos en estado cristalino, surgen inmediatamente varios modelos que pretenden explicar tales resultados. De entre todos ellos, el modelo más aceptado fue el Modelo de Tuneleo (TM). Este modelo explicaba de forma satisfactoria, basándose en la estructura desordenada del material, las propiedades térmicas, acústicas y dieléctricas de los vidrios por debajo de 1 K. Sin embargo, no ha sido universalmente aceptado como la única y/o verdadera explicación de propiedades anómalas del estado amorfo, existiendo pequeñas críticas a él.

Con el paso del tiempo, fueron encontrándose materiales sin el desorden estructural de los sólidos amorfos que presentaban sin embargo su mismo comportamiento, debiendo entonces el modelo ampliarse en sus hipótesis de partida para explicar el origen del comportamiento del material.

Asimismo, surgieron otros modelos sobre el posible origen de la “anormal” conducta de esos materiales sin desorden estructural pero el comportamiento de los amorfos, apareciendo nuevos argumentos teóricos contrarios al TM. Algunos de estos razonamientos apoyan que el origen del comportamiento anómalo en las propiedades térmicas, etc. no está estrictamente relacionado con la estructura desordenada característica de los vidrios. Un ejemplo de esto es la sugerencia realizada por A. Leggett (premio Nobel de Física en 2003) según la cual el comportamiento anómalo de los vidrios puede no deberse en única instancia a la presencia de sistemas de dos niveles, pudiendo existir casos en los que, a pesar de la ausencia de excitaciones de sistemas de dos niveles, el material presente el comportamiento en sus propiedades descrito por el TM [Leggett 2013].

Una buena prueba para refutar o validar el modelo TM aparenta serlo el tolueno en forma vítrea. Este material fue estudiado en un trabajo reciente en estado amorfo mediante espectroscopía molecular para observar de forma directa sus procesos dinámicos [Eremchev 2011]. En ese trabajo estudian a temperaturas de helio líquido la dinámica de los sólidos amorfos poliméricos y de sólidos amorfos formados por moléculas de pequeña masa molecular, estando el tolueno entre los elegidos. En su estudio, los autores encuentran que, mientras en el caso de los amorfos poliméricos su dinámica puede ser explicada de forma satisfactoria mediante el TM, no ocurre lo mismo en el caso

de los materiales de moléculas de pequeña masa. En ellos observan una dinámica mucho más rápida y rica que no se correspondía con sistemas de dos niveles: los cambios temporales en las líneas espectrales son mucho más habituales, a un mayor número de frecuencias diferentes, y presenta cierta deriva temporal, a diferencia de lo esperado en un sistema regido por sistemas de dos niveles, en los que la periodicidad de los cambios en las frecuencias debería ser mayor, y cambiar entre un pequeño número de valores potencia de 2, sin presentar en ningún caso deriva temporal, situación que observan para el caso de los polímeros.

Las conclusiones de este trabajo, junto con la propia sugerencia de A. Leggett de un origen distinto para el comportamiento anómalo de los vidrios a bajas temperaturas son argumentos suficientes para hacer interesante el estudio del calor específico del tolueno vítreo a bajas temperaturas, estudio no llevado a cabo por la comunidad científica por debajo de los 5 K hasta la realización de la presente tesis.

En este capítulo se exponen las primeras medidas tanto del tolueno vítreo como cristalino por debajo de 5 K, y se estudian sus resultados desde el punto de vista del modelo TTLS y SPM. Del mismo modo, se estima el valor de la entropía residual del tolueno amorfo a 0 K a partir de las medidas de capacidad calorífica.

## 1 Tolueno

El tolueno (o metilbenceno),  $C_6H_5CH_3$ , es un compuesto químico que se encuentra de forma natural en el petróleo crudo y en la resina del árbol tolú. Se produce también durante la manufactura de la gasolina o en la combustión de los cigarrillos, estando presente en el humo de tabaco. Es un producto biodegradable muy utilizado en la industria, en donde se usa, por ejemplo, como aditivo de combustible, o en la producción de colorantes, perfumes, esmaltes, medicamentos, sacarina, TNT... Sus vapores presentan cierta toxicidad, pudiendo generar, entre otros, efectos narcóticos, o incluso la muerte en muy altas dosis [PRTR 2020].

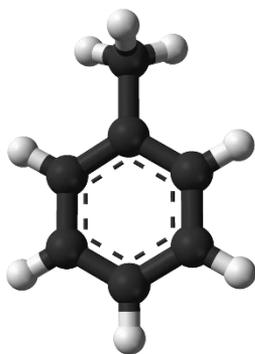


Figura IV-1. Esquematización de la molécula de tolueno. El H está representado mediante bolas blancas, y el C mediante esferas negras.

Desde el punto de vista químico, es un hidrocarburo aromático de la familia del benceno, siendo el miembro más simple de los álcali-bencenos, al consistir en un anillo de benceno con un radical

metilo. Su temperatura de fusión es  $T_f = 178$  K, mientras que  $T_g = 117$  K. Según la clasificación de Angell, es un vidrio *frágil* (figura II-4 (a)), y por tanto un material difícil de vitrificar a partir del enfriamiento del líquido. En trabajos previos, para obtener el vidrio de tolueno mediante el enfriamiento del líquido se dopó la sustancia con un 10% molar de benceno [Yamamuro 1998]. En ese mismo trabajo se midió mediante calorimetría adiabática la capacidad calorífica del vidrio hasta una temperatura mínima de  $T_{min,Y} = 5,71$  K. Por su parte, el calor específico del cristal se midió, también mediante calorimetría adiabática, por [Scott 1962], y hasta una temperatura mínima de  $T_{min,S} = 11,53$  K. Son, hasta donde se tiene constancia, las medidas más bajas en temperatura de capacidad calorífica de tolueno previas a las realizadas durante la realización de este trabajo.

### 1.1 Preparación de la muestra

El tolueno utilizado en esta tesis fue adquirido a la empresa Sigma-Aldrich con una pureza mínima asegurada del 99,9 %, y usado sin purificación posterior. Con el objetivo de poder vitrificar el tolueno a partir del enfriamiento del líquido, y en vista a resultados experimentales de otras investigaciones se decide dopar la muestra. En nuestro caso, se escoge como dopante el etanol. El hecho de escoger el etanol en lugar de alguna otra sustancia de las utilizadas previamente por la comunidad científica es debido a dos motivos: (i) utilizar como dopante una sustancia de la que se disponga de datos fiables de calor específico en el rango completo de temperaturas en que nosotros vamos a medir para poder sustraer la contribución del dopante a la capacidad calorífica de la muestra, y (ii): añadir la mínima cantidad posible de dopante a la muestra para la obtención del sólido amorfo minimizando así su posible influencia en los resultados finales.

La primera condición la cumplen muchas sustancias, entre ellas el etanol, del que existen mediciones a muy baja temperaturas realizadas en el Laboratorio de Bajas Temperaturas hace ya varios años: [Talón 2002, Ramos 2003]. La segunda condición es más complicada de cumplir. En ocasiones, se dopa la sustancia para facilitar su cristalización, al actuar el dopante como catalizador y favorecer la formación de núcleos cristalinos a su alrededor. Sin embargo, esto depende en gran medida del tamaño y forma relativas entre dopante y muestra, así como de otros factores como su interacción química, o el punto de fusión del dopante. El caso concreto del etanol presenta como ventajas la gran diferencia de tamaño y forma entre ambas moléculas (al ser el tolueno mayor que el etanol en tamaño la posibilidad de actuar como núcleo de cristalización desaparece). Por otra parte, la reactividad del tolueno

## Capítulo IV

con algunos alcoholes simples tiene lugar de forma espontánea a temperaturas varias decenas por encima de la temperatura ambiente, y en ocasiones bajo la presencia de algún catalizador. Por ello, aparenta ser en un principio un buen candidato para el dopaje de la muestra, al no reaccionar químicamente con ella, y dificultar el ordenamiento del tolueno por la gran diferencia de formas, posibilitando utilizar una menor cantidad de dopaje para la obtención del vidrio de tolueno que en trabajos científicos previos.

De acuerdo a esto, se prepararon dos muestras distintas. Una de ellas consistente en tolueno dopado con 1% molar de etanol (tolueno 99% en adelante), y una otra dopada con un 2% molar de etanol (tolueno 98%). Las dos mezclas dopadas fueron realizadas en una cámara de gases disponible en el propio laboratorio destinada a tales usos: en dos pequeños frascos a estrenar se añadieron mediante jeringuillas, también sin usar para no contaminar los componentes de la mezcla, las cantidades en masa de etanol y de tolueno necesarias para conseguir las proporciones molares deseadas. Las mezclas fueron introducidas en sendas celdas calorimétricas de cobre como las descritas en el Capítulo III, y siguiendo el procedimiento ahí indicado. Una vez selladas y tras comprobar que no perdían masa fueron montadas en el criostato de  $^4\text{He}$  para su medición. En la Tabla IV-1 se indican las cantidades de material

Tabla IV-1. Valores de masas de cada componente de las muestras usadas.

Muestra	Constituyente		Masa $\pm 1 \cdot 10^{-5}$ (g)
99 %	Adenda	Cobre	3,32200
		Estaño	0,05668
		Barniz	0,00440
	Mezcla	Etanol	0,00260
		Tolueno	0,51569
		Total Mezcla	0,51829
98 %	Adenda	Cobre	2,99287
		Estaño	0,01058
		Barniz	0,00481
	Mezcla	Etanol	0,00344
		Tolueno	0,33705
		Total Mezcla	0,34049

para cada celda. El termómetro de la muestra utilizado en el caso de este experimento fue el CCS A2. Por otra parte, en base a la capacidad calorífica esperada para nuestro sistema muestra-celda en virtud a los datos de calor específico de tolueno de [Scott 1962] y [Yamamuro 1998], el contacto térmico usado fue hilo de cobre de  $\varnothing = 0,1$  mm,  $l = 7$  cm.

## 2 Resultados Experimentales

### 2.1 Vitrificación

Una vez preparadas ambas muestras se dispuso a la medición de su capacidad calorífica. Se decidió utilizar en primera instancia la muestra de tolueno 98%, que permitiría obtener a priori el estado vítreo de forma más asequible. Previo a la medida de capacidad calorífica, es necesario intentar detectar algún posible error en la mezcla introducida en la celda (agua residual, por ejemplo), así como estudiar la influencia del etanol en el proceso de solidificación. Por ello, una vez montada la muestra en el criostato, y encontrándose el foco frío del calorímetro a la temperatura del nitrógeno líquido, se deja enfriar la celda calorimétrica a la velocidad de enfriamiento natural del sistema. Siguiendo tal historial térmico, la muestra cristaliza de forma espontánea a  $T_c \cong 150$  K (momento en que la velocidad de enfriamiento era de  $-0,01$  K/min), llegando a aumentar la temperatura de la muestra en éste proceso exotérmico unos 15 K (figura IV-2). En el posterior calentamiento el sólido sufre la fusión al líquido a  $T_f = 176$  K, similar a la referida por la literatura, aunque algo menor. No se observa ninguna otra transición, además de las mencionadas, ni durante el enfriamiento ni durante el calentamiento, significando esto que no existe ningún contaminante en la mezcla introducida en la celda que pueda influir en resultados erróneos en el experimento.

Tras este primer intento se intenta conseguir la vitrificación del tolueno enfriando a ritmos más altos mediante la introducción de una pequeña cantidad de He gas en el bote a una determinada temperatura, siempre, por motivos obvios, mayor que 150 K. En un primer momento, partiendo del tolueno en estado líquido un tiempo prolongado, y a una temperatura claramente superior a la de fusión (210 K), se consiguió la vitrificación del tolueno a una temperatura de  $T_g = 117$  K introduciendo a 193 K, una presión de He gas en el sistema bote-campana bomba difusora de 6,8 mbar. El posterior calentamiento reportó el paso del vidrio al líquido sub-enfriado a la misma temperatura de  $T_g = 117$  K, seguido a 130 K de un proceso de cristalización. Finalmente, se observó nuevamente la fusión del cristal a  $T_f = 176$  K.

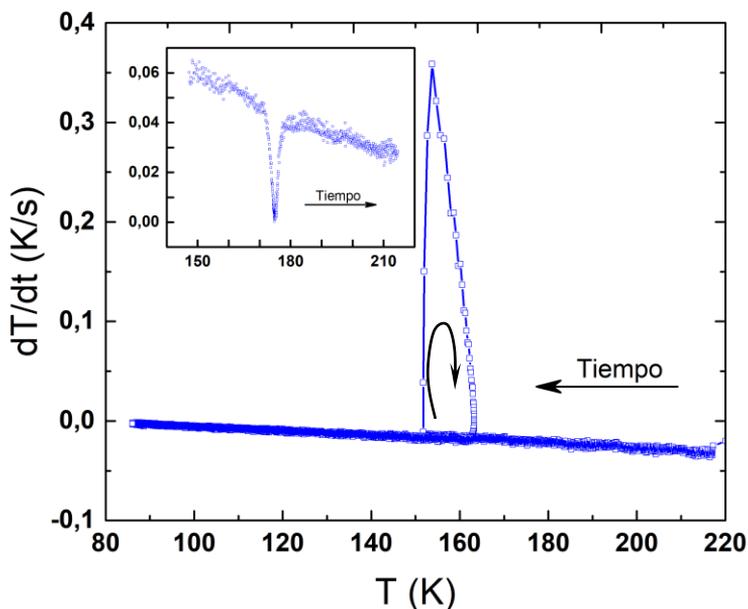


Figura IV-2. Primer enfriamiento de la muestra de tolueno 98%. En el recuadro se muestra el calentamiento posterior al primer enfriamiento. La muestra cristaliza a 150 K, y funde a 176 K, sin observarse ninguna otra transición.

Intentos subsiguientes para la obtención nuevamente del vidrio para su medición en estado vítreo y en líquido sub-enfriado por debajo de 130 K revelaron cierta dificultad en el proceso, influenciado por el historial térmico de la muestra. En un segundo intento de formación del vidrio se siguió el procedimiento exitoso del primer intento, con la salvedad de no dejar la muestra por encima de la temperatura de fusión más tiempo del necesario para alcanzar los 220 K al ritmo de calentamiento habitual, momento en el que directamente se enfrió la muestra utilizando la misma presión de gas de cambio. El resultado del enfriamiento en esta ocasión fue la cristalización del tolueno a  $T_c' \cong 143$  K.

Este resultado motivó el estudio de la solidificación del tolueno. En un primer momento se varió la temperatura hasta la que se calentaba la muestra una vez fundida, la temperatura a la que se introducía el gas de cambio, y la cantidad de éste utilizada. El proceso térmico seguido fue siempre el mismo: calentar hasta una temperatura determinada a ritmos habituales, e inmediatamente alcanzada dejar enfriar al ritmo natural del sistema hasta la temperatura en que se introducía el He gas en el bote del *insert*. Procediendo del modo

## Tolueno: vidrio sin sistemas de dos niveles

Tabla IV-2. Intentos de vitrificación de tolueno 98%.  $T_{max}$  indica la temperatura máxima a la que se calentó la muestra,  $T_{He}$  la temperatura a la que se introdujo el gas de cambio,  $P_{He}$  la presión de gas de cambio utilizada, y  $dT/dt$  la velocidad de enfriamiento que presentaba la muestra a 150 K. La columna Resultado indica el estado final tras la solidificación. Los intentos 6, 10 y 11 están representados en la figura IV-3 (azul, negro y rojo, respectivamente).

\*Enfriamiento llevado a cabo aplicando una corriente baja al calentador de la muestra y manteniendo  $T_{max}$  20 minutos

\*\*Enfriamiento llevado a cabo aplicando una corriente baja al calentador de la muestra y manteniendo a ésta previamente 15 minutos a  $T_{max}$ .

Nº In-tento	$T_{max}$ (K)	$T_{He}$ (K)	$P_{He}$ (mbar)	$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{150\text{ K}}$ $\left(\frac{\text{K}}{\text{min}}\right)$	Resultado
1	210*	193	6,8	43	Vidrio
2	220	195	6,6	42	Cristal
3	205	182	6,8	44	Cristal
4	215	180	4,8	40	Cristal
5	218	192	5,8	46	Cristal
6	208	171	4,6	43	Cristal
7	209	180	5,0	16	Cristal
8	211	166	3,9	50	Cristal
9	209	181	7,2	41	Cristal
10	>300	193	5,6	43	Vidrio
11	222	194	5,8	41	Cristal
12	247**	193	5,8	42	Vidrio

descrito, la temperatura a la que se introducía el gas de cambio estaba comprendida en el intervalo (160, 200) K. La presión de He gas estuvo comprendida entre los 3 y los 8 mbar. La temperatura máxima a la que se calentó la muestra antes de cada enfriamiento tuvo un margen más amplio de valores, calentándose incluso por encima de los 300 K. Con todo esto, la velocidad de enfriamiento que presentaba la muestra a 150 K fue siempre próxima a 45 K/min. En la Tabla IV-2 se muestran de forma cronológica los distintos intentos de vitrificación con los parámetros utilizados en cada caso, mientras que en la figura IV-3 se representan tres de esos enfriamientos y sus calentamientos sucesivos. Se aprecia que los casos en que se obtuvo el vidrio fueron los experimentos en que mayor tiempo estuvo la muestra en estado líquido. La velocidad de enfriamiento, determinada (de manera no muy marcada) por

## Capítulo IV

la cantidad usada de gas de cambio y la temperatura a la que se introduce, parece afectar poco a la solidificación.

En virtud a los resultados obtenidos de esos intentos, se estudió también la solidificación variando tan sólo los parámetros que más influyeron en la vitrificación. Se pasó a introducir siempre a 200 K una cantidad de He gas siem-

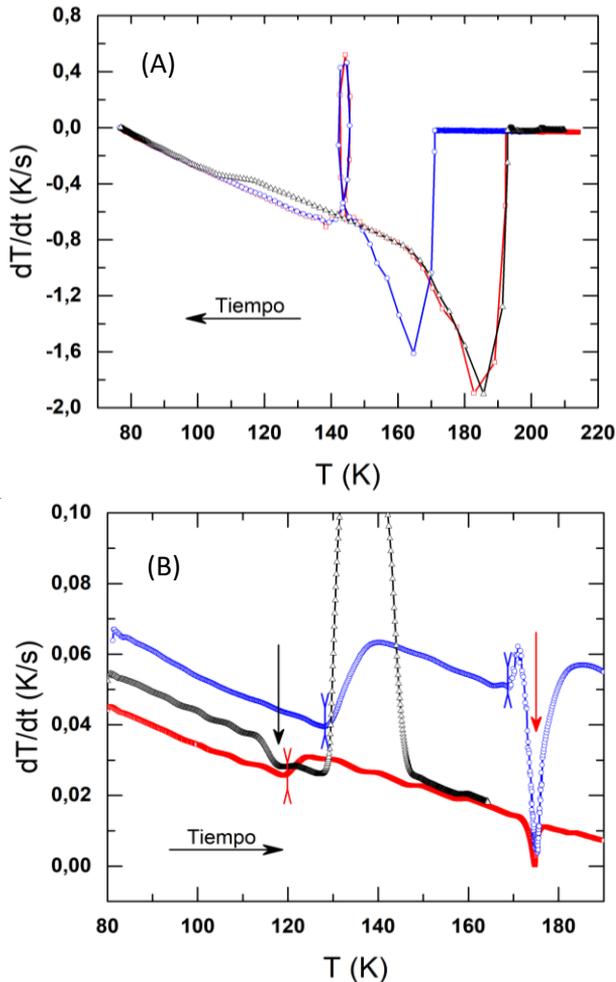


Figura IV-3. (A): Enfriamientos representativos del tolueno 98%. En dos de ellos se observa un pico de cristalización levemente por encima de 140 K. En el tercer caso (puntos negros) la cristalización se consigue suprimir, viendo a 117 K la transición vítrea. (B): calentamiento posterior a cada enfriamiento mostrado en (A). En los dos casos en que la muestra cristalizó se observa el proceso de fusión a 176 K (marcado con una flecha roja). En el caso en que la muestra vitrificó se ve el paso a líquido sub-enfriado (transición vítrea) a 117 K (marcado con una flecha negra) seguido de la cristalización (pico grande exotérmico hacia 130 K). Los saltos en la velocidad de calentamiento marcados con barras verticales son cambios en la corriente de calentamiento. Los datos representados se corresponden con los intentos 6 (azul), 10 (negro) y 11 (rojo) de la Tabla IV-2.

## Tolueno: vidrio sin sistemas de dos niveles

Tabla IV-3. Nuevos intentos, por orden cronológico, de vitrificación de tolueno 98%.  $T_{max}$  indica la temperatura máxima hasta la que se calentó la muestra, y  $t(T_{max})$  el tiempo que se mantuvo ésta.  $dT/dt$  indica la velocidad de enfriamiento que presentaba la muestra a 150 K, y la columna Resultado aporta el estado final tras la solidificación. En todos estos intentos:  $T_{He}=200$  K,  $P_{He}=4,4 - 4,8$  mbar.

$T_{max}$ (K)	$t[T_{max}]$ (min)	$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{150\text{ K}}$ $\left(\frac{\text{K}}{\text{min}}\right)$	Resultado
283	0	42	Vidrio
210	50	39	Cristal
207	90	42	Vidrio
255	20	44	Vidrio
240	30	39	Vidrio
202	70	39	Cristal
220	25	39	Vidrio
216	20	42	Cristal

pre comprendida en el intervalo de 4,4 – 4,8 mbar. El proceso térmico seguido esta vez era sin embargo diferente: se calentaba la muestra hasta una determinada temperatura, y se mantenía un tiempo la muestra a ese valor. Cumplido el tiempo a temperatura constante deseado, se dejaba enfriar de forma natural hasta que se alcanzaba la temperatura a la que se introducía el gas de cambio. En la Tabla IV-3 se muestran los parámetros de los distintos intentos llevados a cabo, y en la figura IV-4 se representa el tiempo que permaneció la muestra a la máxima temperatura indicando el resultado del enfriamiento posterior.

Este estudio revela cierta importancia del historial térmico de la muestra en su proceso de solidificación (Figura IV-4). Presuntamente, al ser el líquido un estado de la materia totalmente ergódico, este debería siempre solidificarse de una misma manera si el ritmo de enfriamiento, la presión externa y demás parámetros externos son los mismos. Sin embargo, de nuestros resultados vemos que puede existir una cierta influencia en la estructura y dinámica del líquido proveniente del estado sólido previo, *i.e.* de la historia térmica previa. Si esto fuera cierto, partiendo del sólido cristalino, las moléculas del líquido tendrían cierta tendencia a permanecer ordenadas en el estado líquido, necesitando un tiempo considerable, o una temperatura muy superior a la de fusión, para que este ordenamiento local desapareciese de forma completa. En

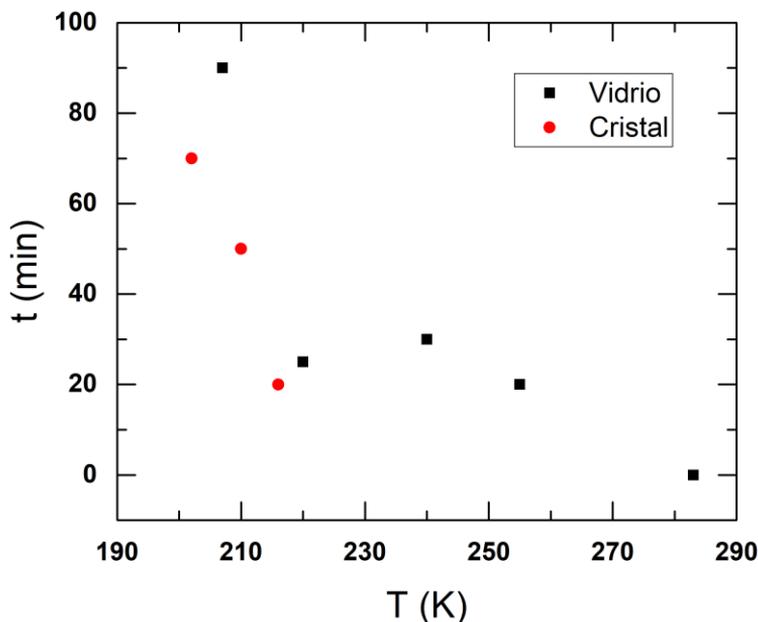


Figura IV-4. Representación del tiempo que se tuvo la muestra a la máxima temperatura antes de proceder al enfriamiento en igualdad de condiciones de gas de cambio para cada caso.

caso contrario, aunque los ritmos de relajación del sistema no se vieran modificados por el ordenamiento relativo del líquido, el ordenamiento cristalino sería claramente más factible de darse que un estado sólido desordenado.

Los vidrios obtenidos en los anteriores intentos exitosos presentaban, lógicamente, un ritmo de enfriamiento muy superior frente al natural del sistema. Por este motivo, una vez formado, este *vidrio rápido* se funde a  $T_g$  al estado de líquido sub-enfriado, y antes de que se produzca la cristalización del líquido sub-enfriado se deja enfriar al ritmo natural del sistema. De esta manera, conseguimos un vidrio formado a la misma velocidad de enfriamiento que otros materiales estudiados en nuestro equipo experimental, influyendo de la misma manera en los posibles valores de su capacidad calorífica a bajas temperaturas que permitan una mejor comparación de resultados. Previo a la formación de este *vidrio lento*, se mide la capacidad calorífica del *vidrio rápido*, pudiendo así estudiar la posible influencia en la estabilidad del vidrio distintos ritmos de enfriamiento en esta misma muestra. Los resultados de la capacidad calorífica de estos dos vidrios se muestran en la sección siguiente.

## Tolueno: vidrio sin sistemas de dos niveles

En base a los resultados obtenidos en la solidificación del tolueno 98%, se intentó conseguir el vidrio a partir de la muestra de tolueno 99%. En un primer intento, se enfrió lentamente la muestra, almacenada a temperatura ambiente durante un periodo de 3 meses, hasta 190 K. Alcanzada dicha temperatura se introdujo la cantidad habitual de He gas de cambio. El resultado fue la cristalización del tolueno a  $T_c'' \cong 139$  K, aumentando la temperatura en el

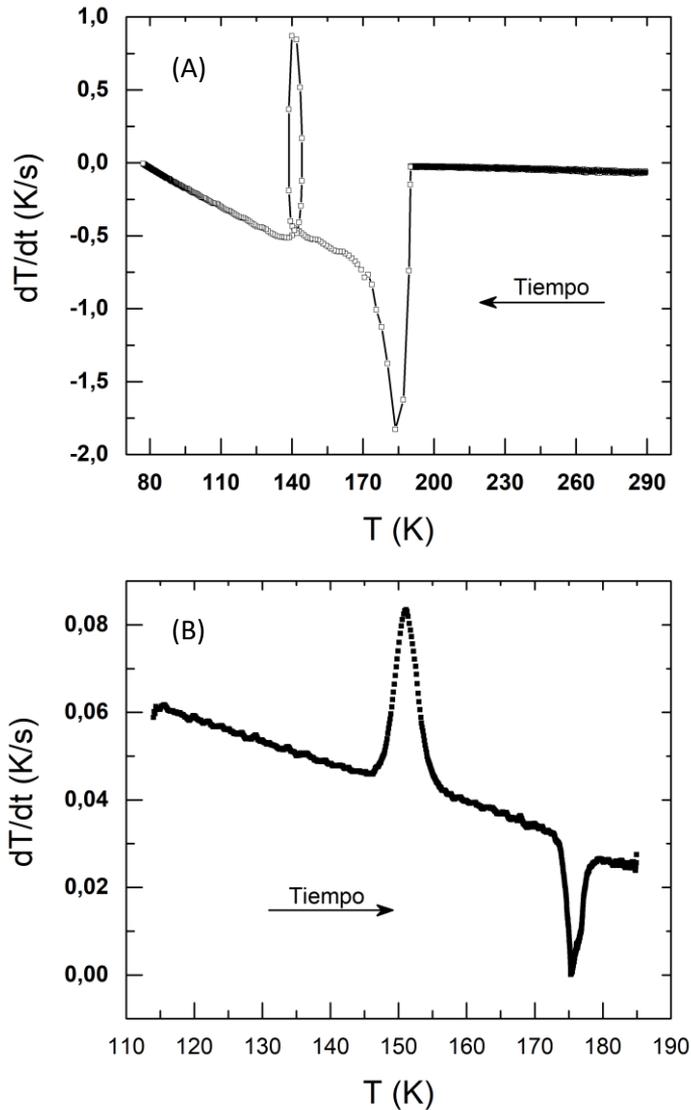


Figura IV-5. Calentamiento (A) y enfriamiento posterior (B) del primer intento de vitrificación para el tolueno 99%.

## Capítulo IV

Tabla IV-4. Intentos de vitrificación de tolueno 99%.  $T_{max}$  es la temperatura máxima, mantenida constante un tiempo  $t[T_{max}]$ , hasta la que se calentó la muestra antes de proceder al enfriamiento.  $T_{He}$  es la temperatura a la que se introdujo en el bote He gas de cambio, y  $P_{He}$  la presión del gas de cambio en la campana justo antes de abrir al bote.  $dT/dt$  es la velocidad de enfriamiento de la muestra a 150 K. En todos los casos la muestra cristalizó en el rango 130-140 K aumentando su temperatura en el proceso exotérmico entre 3-7 K. Durante los calentamientos consiguientes, la muestra completó su cristalización en el rango de los 145-150 K.

\*Enfriamiento estándar.

† Enfriamiento aplicando corriente al calentador hasta alcanzar  $T_{He}$ .

‡ Enfriamiento rápido desde ambiente hasta  $T_{He}$  usando He gas de cambio.

\*Enfriamiento con baño térmico de helio líquido en lugar de nitrógeno líquido

$T_{max}$ (K)	$T_{He}$ (K)	$t[T_{max}]$ (h)	$P_{He}$ (mbar)	$dT/dt$ (K/min)
298*	190	meses	10	30
264†	185	3	10	36
335‡	180	1	12	30
264‡	161	2	12	32
295‡	169	3,5	11	32
298‡	155	6	18	29
300‡	185	6	15	32
300‡	150	4,5	15	22
290‡	179	3	16	29
297‡*	173	7	14	47
300‡*	170	5	26	46
300‡*	155	4,25	24	57

proceso exotérmico 5 K, en claro contraste a los habituales 15 K de incremento que se observaba en la muestra de tolueno 98% en el momento de la cristalización (Figura IV-5 (A)). El posterior calentamiento desde la temperatura de nitrógeno líquido reveló un nuevo proceso exotérmico a 150 K. Previo a tal calentamiento espontáneo, idéntico en el aspecto a una cristalización del líquido sub-enfriado, no se observó ningún cambio en los ritmos de calentamiento que pudieran identificarse con algún proceso endotérmico achacable a una transición vítrea. Tras esto, la muestra sufrió un típico proceso endotérmico asociado a la fusión del cristal hacia unos 175 K (Figura IV-5 (B)).

De forma análoga al trabajo realizado con la muestra de tolueno 98%, se estudió la solidificación del tolueno 99%, apoyándonos en las conclusiones

previas reportadas por la muestra dopada un 2%. De esta manera, se procedió a calentar la muestra a una temperatura claramente superior a la de fusión, mantener dicha temperatura un tiempo del orden de horas, y enfriar, utilizando cantidades similares de gas de cambio a las del caso del tolueno 98%. En esta ocasión, el resultado del proceso siempre fue el mismo: la cristalización, al menos de manera parcial, del tolueno. Igualmente, en cada calentamiento posterior al enfriamiento, se observaba un pico exotérmico achacable a una cristalización de líquido sub-enfriado, y la posterior fusión del cristal a la temperatura habitual. A lo largo de estos intentos, en algunos se dejó enfriar la muestra al ritmo natural del sistema de  $T_{\max}$  hasta  $T_{\text{He}}$ , en otros se enfrió de forma más lenta aplicando una pequeña corriente al calentador hasta  $T_{\text{He}}$  para aumentar el tiempo de la muestra en estado líquido, y en otras se enfrió desde  $T_{\max}$  hasta  $T_{\text{He}}$  de forma más rápida suministrando una cantidad muy pequeña de He gas de cambio a  $T_{\max}$  que era bombeado unos 10 K por encima de la temperatura elegida como  $T_{\text{He}}$ , momento en que se introducía la presión habitual con objeto de vitrificar la muestra. Además, para aumentar el ritmo de enfriamiento de la muestra, se realizó el proceso de enfriamiento en algunas ocasiones estando el foco frío del calorímetro a la temperatura del helio líquido. Un resumen de los distintos parámetros usados en cada intento se muestra en la Tabla IV-4. Algunos ejemplos de enfriamientos y los calentamientos posteriores se muestran en las Figura IV-6.

Estos resultados nos hacen sospechar, de manera análoga a [Hassaine 2009], que para el caso del tolueno 99% tan sólo somos capaces de obtener una vitrificación frustrada, obteniendo siempre una cristalización parcial en una matriz vítrea. Dicha cristalización sería completada durante el proceso de calentamiento al permitir crecer por completo los granos cristalinos que se hubieran formado y crecido de forma incompleta durante el historial de enfriamiento seguido. La temperatura a la que se completa esta cristalización es mayor que la temperatura a la que se ve la cristalización del líquido sub-enfriado calentando a partir del tolueno 98% vítreo. Es más, la temperatura a la que se observaba la cristalización del tolueno 98% en los casos en que éste no vitrificó es la temperatura hacia la que se observa la consecución de la cristalización completa en el tolueno 99%. Este resultado puede indicar que por encima de esa temperatura, las moléculas de tolueno comienzan a presentar un tiempo de relajación lo suficientemente corto (menor a varios segundos) como para observar una cristalización “inmediata”. Por debajo de esa temperatura presentarían una movilidad en su ordenamiento mucho menor, que incapacitaría la formación de un cristal perfecto en el tiempo experimental de enfriamiento, de tan sólo unas unidades de segundos. Explicaría esto el

hecho de que no se observe transición vítrea en ningún caso previo al fenómeno de cristalización observado en los calentamientos, ya que el sistema se encontraría en un estado muy ordenado, presentando realmente la muestra un estado con fronteras de grano amorfas mucho mayores a las que se forman

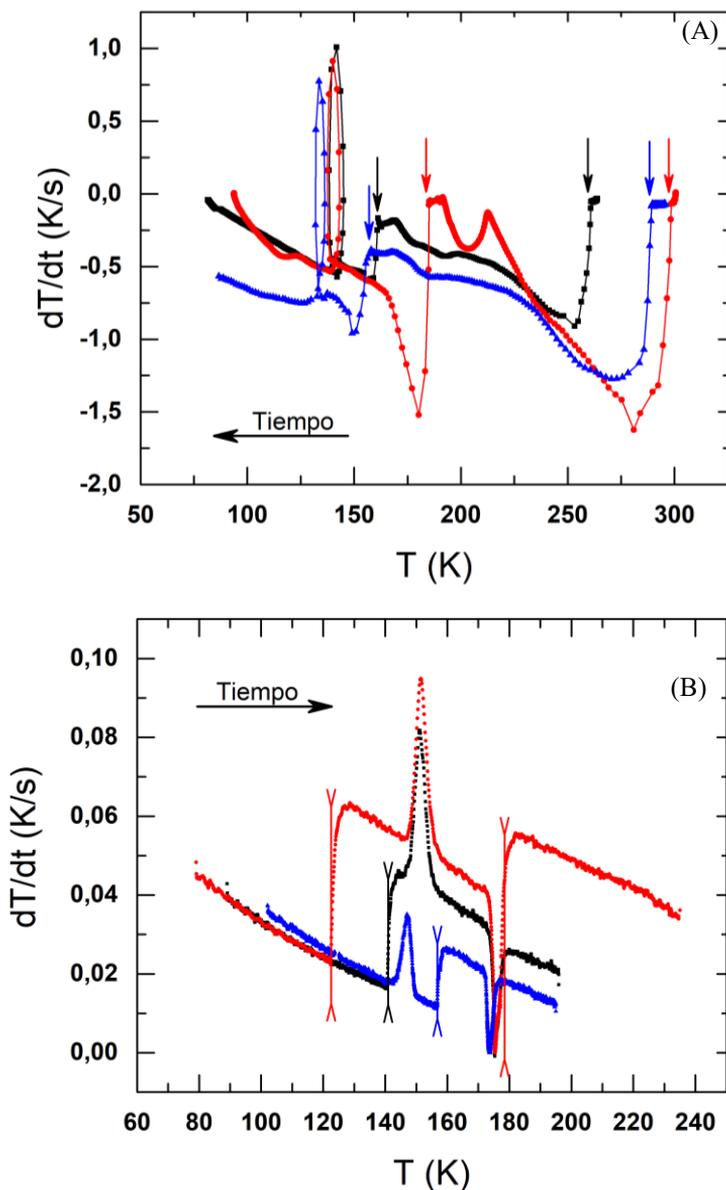


Figura IV-6. Enfriamientos (A) y posteriores calentamientos (B) de tolueno 99%/etanol 1%. En todos casos el tolueno cristaliza durante el enfriamiento. Esta cristalización es sin embargo parcial, como se deduce del posterior proceso exotérmico previo a la fusión del cristal al calentar la muestra desde la temperatura del nitrógeno líquido.

habitualmente en los procesos de cristalización desde el líquido, pero de tamaño insuficiente como para identificar de forma unívoca regiones cristalinas y regiones vítreas en el sólido.

## 2.2 Calor específico del tolueno vítreo y cristalino

Como ya se ha mencionado anteriormente, se midió el calor específico del tolueno en distintos estados: vidrio, cristal, líquido sub-enfriado y líquido. Del vidrio distinguimos dos: uno denominado como *rápido* (el formado partiendo del líquido, y enfriándolo -a  $T_g$ - a un ritmo de  $\sim 40$  K/min), y otro designado como *lento* (formado a partir del líquido sub-enfriado previo a la cristalización conseguido mediante la “fusión” del *vidrio rápido*, y enfriado a una velocidad, a  $T_g$ , de  $\sim 0,4$  K/min). Ambos vidrios fueron medidos en un rango de temperaturas permitido por la muestra y el equipo: entre 1,8 y 117 K en que tiene lugar la transición vítrea. El líquido sub-enfriado fue medido entre los 117 K y los 125 K. El líquido se midió entre los 176 K en que funde el cristal y 220 K. El cristal, por su parte, fue medido desde la temperatura mínima alcanzada por el equipo (1,8 K) y los 176 K en que se produce su fusión. No fue posible medir el líquido sub-enfriado en el rango de 125 K a 176 K debido a su cristalización al detener la muestra líquida a una temperatura cualquiera comprendida en ese intervalo.

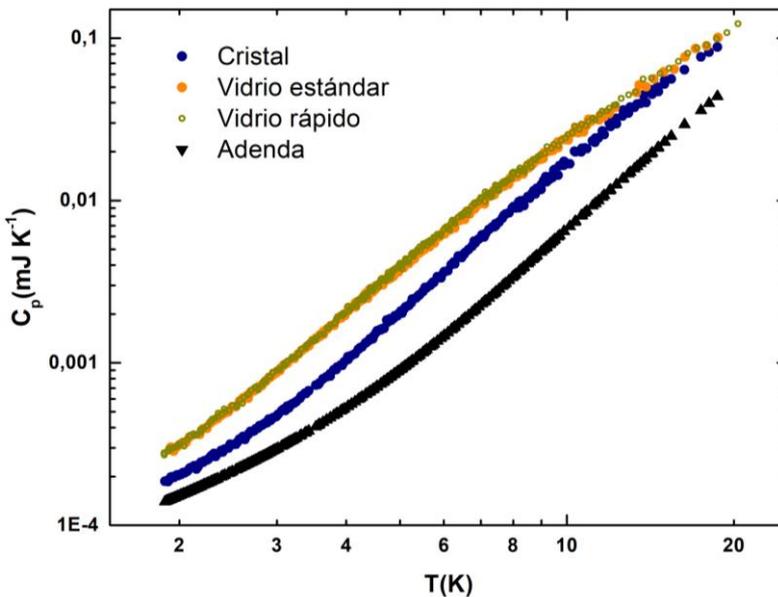


Figura IV-7. Representación en escala logarítmica de  $C_p$  frente a  $T$  para los datos del cristal, el vidrio lento, el vidrio rápido y la adenda medidos mediante los métodos de relajación térmica.

## Capítulo IV

Para el cálculo del calor específico se midió también la adenda utilizada en el experimento, es decir, la celda de cobre con los mismos elementos de medida, y procurando utilizar las mismas cantidades de barniz y similares. Las pequeñas posibles diferencias de estas sustancias fueron corregidas teniendo en cuenta la diferencia de masas entre el caso de la medida de la adenda y de la adenda con la muestra, y utilizando datos de calor específico previamente publicados en la comunidad científica. Se muestra en la Figura IV-7 los datos correspondientes para el rango del método de relajación térmica en el cristal, en ambos vidrios, y en la adenda, idéntica para los tres casos por haber utilizado la misma muestra para las distintas solidificaciones. La adenda incluye las pequeñas correcciones de barniz. Se muestra, por completitud, la diferencia entre el tolueno cristal y la adenda para el caso de los datos tomados con el método continuo (figura IV-8). Como se puede apreciar, aún incluso en el caso de los datos tomados mediante los métodos de relajación, la diferencia de capacidad calorífica medida es suficiente como para determinar el valor del calor específico del tolueno en los distintos estados estudiados. Es importante reseñar que los datos de las muestras (*vidrio rápido* y *vidrio lento*) incluyen el 2% molar de etanol, cuya capacidad calorífica no está incluida en los puntos de la adenda; corrección a tener en cuenta para el verdadero cálculo del calor específico del tolueno.

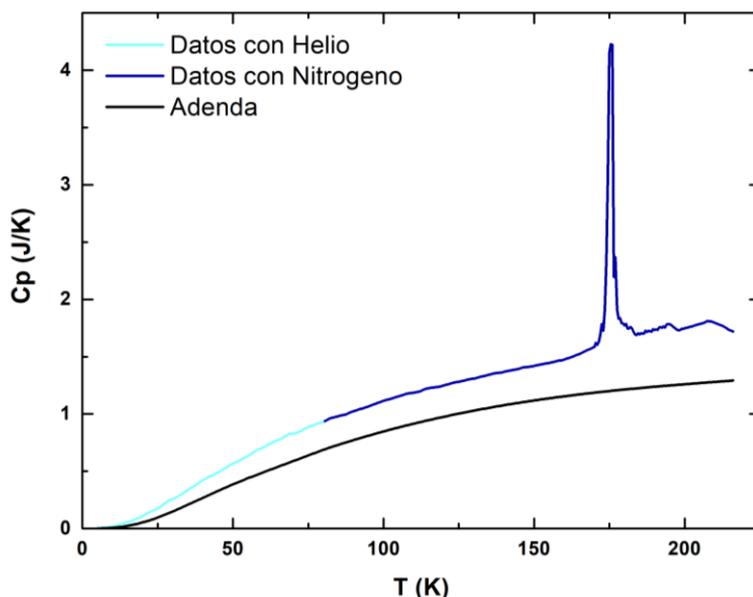


Figura IV-8. Representación lineal en el rango completo de temperaturas en que se ha estudiado el tolueno de los datos tomados para el cristal y la adenda con los métodos de relajación y el método continuo.

## Tolueno: vidrio sin sistemas de dos niveles

En la Figura IV-9 podemos ver los resultados finales de calor específico para el cristal y los dos vidrios, incluyendo la corrección del 2% molar de etanol, en el rango completo de temperaturas. Igualmente, se muestran los resultados conocidos previamente a partir de la literatura tanto para el vidrio como para el cristal. Como se puede apreciar en la imagen, el acuerdo entre los datos bibliográficos y los obtenidos en este trabajo concuerdan tanto en valores de

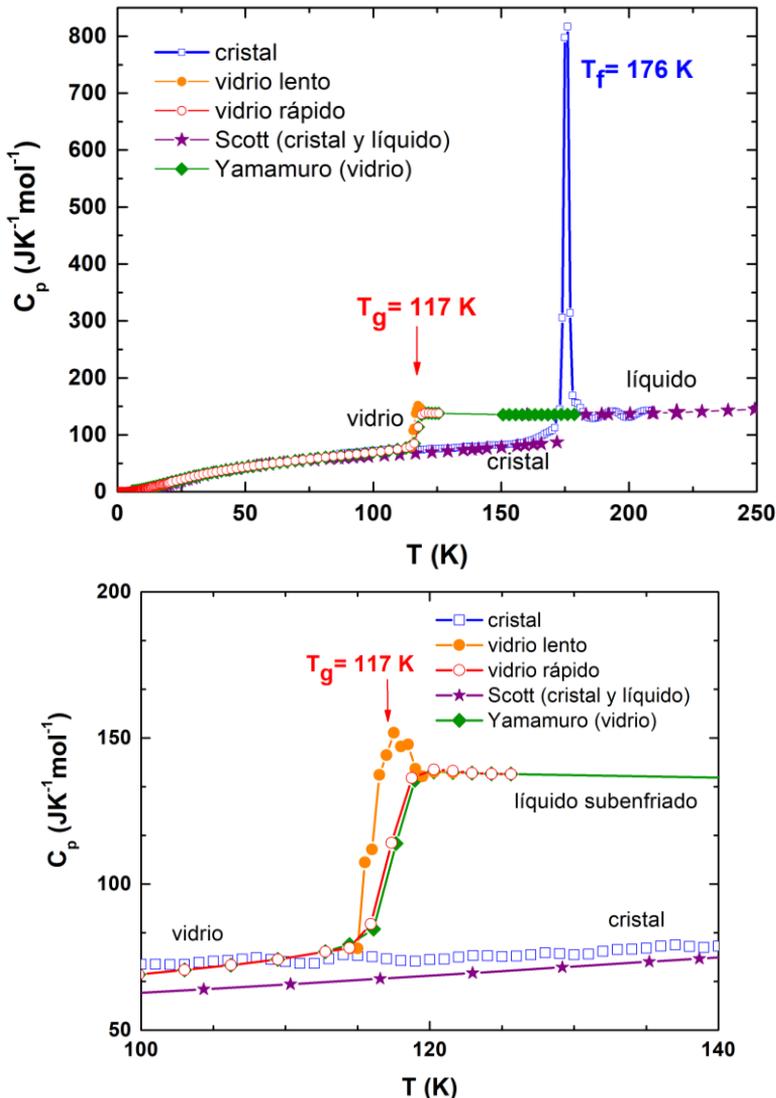


Figura IV-9. Calor específico del tolueno cristal, vítreo, y líquido. Se representan los datos encontrados en la bibliografía conjuntamente con los resultados obtenidos en esta tesis, encontrando un buen acuerdo entre datos. Arriba: vista para el rango completo de temperaturas. Abajo: ampliación de la región en torno a la transición vítrea.

calor específico como en temperaturas en las que se producen las transiciones. En nuestro caso, aportamos sin embargo como valor de temperatura de fusión el dato de  $T_f = 176$  K, como ya se mencionó antes, en lugar del dato reportado en la literatura:  $T_f^{lit.} = 178$  K. La diferencia creemos debe deberse al criterio utilizado para definir tal valor, así como a las diferentes purezas del tolueno dopado. En nuestro caso identificamos como temperatura de fusión la temperatura a la se produce el máximo en  $C_p$  durante la transición. La literatura, aunque no especifica, da un valor que se corresponde con la temperatura en que ellos observan el final de la transición. En cualquier caso, las temperaturas límites en las que se puede hablar de antes y de después de la fusión son las mismas en nuestros datos y en los publicados en la comunidad científica. En el caso de la temperatura de transición vítrea, la temperatura reportada por nosotros y por trabajos previos es la misma:  $T_g = 117$  K. Para la definición de un valor de la transición, nosotros hemos escogido igualmente la temperatura en que se da el pico en  $C_p$  durante el proceso.

De la Figura IV-9 podemos observar también que entre el *vidrio rápido* y el *vidrio lento* distinguimos una pequeña diferencia en el valor máximo que alcanza  $C_p$  en la transición vítrea. Esta diferencia es debido, en principio, a la

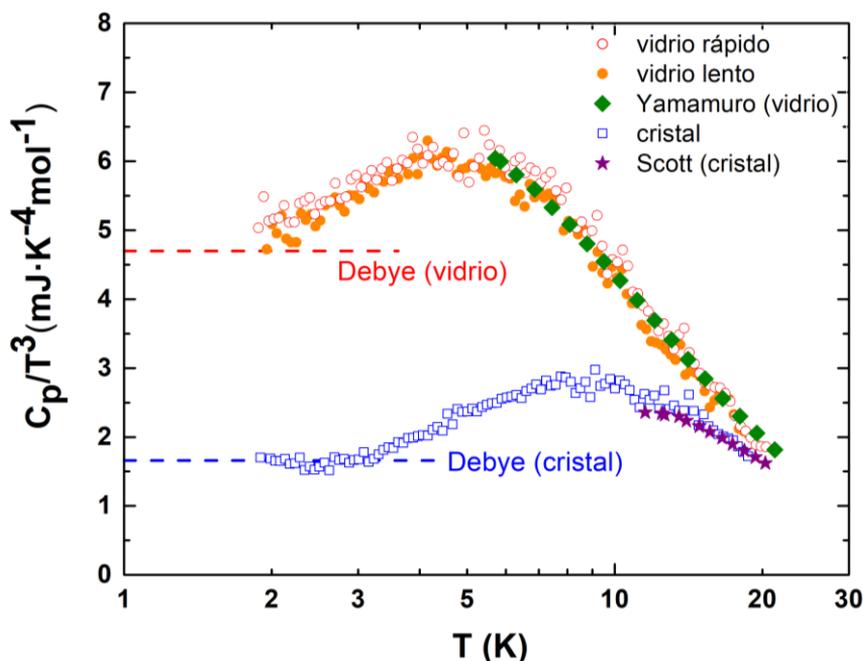


Figura IV-10. Calor específico en la representación de Debye de los datos de cristal y vidrio lento y rápido obtenidos en este trabajo. Se observa un pico bosónico en los vidrios a  $T_{BP}=4,5$  K. En el caso del cristal se alcanza el verdadero límite de muy bajas temperaturas para el tolueno a 3 K.

distinta estabilidad del vidrio, debiendo presentar el vidrio más estable, el formado a un ritmo de enfriamiento menor, un pico mayor que represente una mayor necesidad de energía para disociar los enlaces entre moléculas por encontrarse, a primera instancia, en un mínimo local de menor energía del paisaje de energías, tal y como observamos que sucede.

En la Figura IV-10 representamos de la forma  $C_p/T^3$  frente a  $T$  los datos de calor específico medidos en este trabajo mediante los métodos de relajación térmica, junto con los datos disponibles en la literatura a bajas temperaturas para el tolueno vítreo y cristal. Nuevamente, observamos un buen acuerdo entre nuestros datos y los existentes de trabajos previos. Para el caso del cristal, conseguimos alcanzar el verdadero límite de baja temperatura de Debye tras superar la singularidad de van Hove. Por su parte, para el vidrio observamos un claro exceso de calor específico en todo el rango de temperaturas, presentando un máximo a 4,5 K, identificando este exceso como el pico bosónico en el tolueno vítreo. Sin embargo, no llegamos a observar un aumento del calor específico en esta representación.

Vemos también que, pese a la diferencia de las velocidades de enfriamiento entre los dos vidrios,  $\sim 43$  K/min y  $\sim 0,4$  K/min para el *rápido* y el *lento* respectivamente, no hay diferencia apreciable en el valor de  $C_p$ . Consecuentemente, determinamos una misma temperatura de pico bosónico para ambos vidrios:  $T_{bp} = 4,5$  K. Podemos contrastar el valor de esta temperatura con medidas de la densidad de estados de tolueno vítreo realizadas mediante dispersión nuclear inelástica por [Chumakov 2004], y mediante dispersión inelástica de neutrones por [Tsukushi 1999]. Dado que el calor específico para sólidos no metálicos está directamente relacionado con la densidad de estados del sistema, numéricamente se ha encontrado que la energía térmica del pico bosónico es un factor 4-5 veces menor a la energía vibracional en que se da un pico en la densidad de estados en la representación  $g(\omega)/\omega^2$  [Chumakov 2009, Carini Jr. 2016]. En general, tenemos entonces que  $E_{bp} = [4 - 5]k_B T_{bp} = (1,55 - 1,9)$  meV. Los trabajos previos mencionados aportan los valores para el pico en frecuencias de  $E_{bp} = 1,5$  meV en [Chumakov 2004], y  $E_{bp} = 1,5 - 3,0$  meV en [Tsukushi 1999].

En la Figura IV-11 vemos los mismos datos que en la Figura IV-10 representados esta vez de la forma  $C_p/T$  frente a  $T^2$  para valores de temperatura menores a 4,5 K. Observamos una clara diferencia en los valores del cristal frente a los de los dos vidrios, indistinguibles entre sí, nuevamente. Mediante esta representación podemos obtener los valores de los distintos coeficientes de calor específico, mostrados en la Tabla IV-5. En el caso del cristal, utilizamos el modelo de Debye para la realización del ajuste por debajo de 3,0 K,

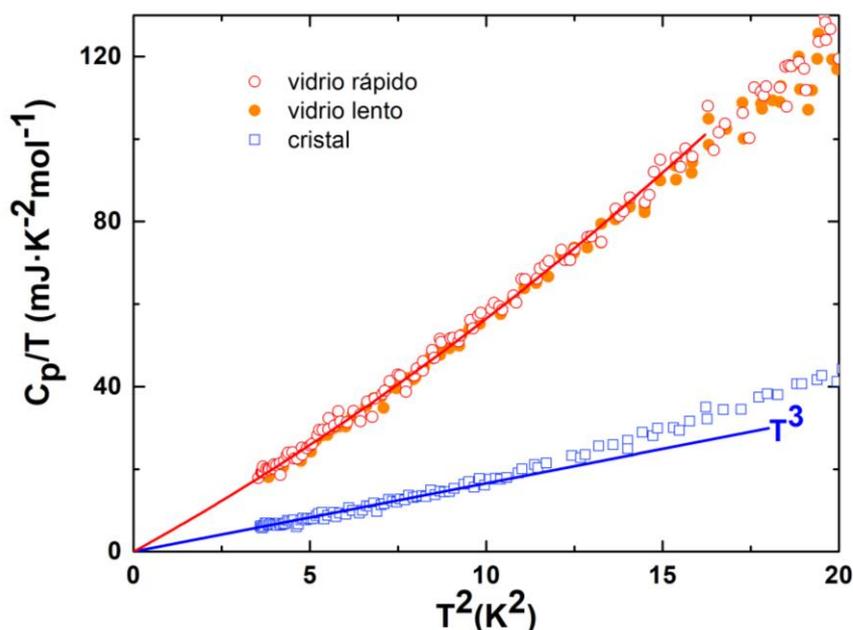


Figura IV-11. Calor específico del tolueno cristal y vítreo en la representación  $C_p/T$  frente a  $T^2$ . No se observa, para ninguno de los dos vidrios, un término lineal que se pueda asociar a la existencia de sistemas de dos niveles. No se aprecia diferencia entre los coeficientes calculados para los dos vidrios. El ajuste se ha hecho a un polinomio  $C_D T^3$  puro para el cristal para  $T < 3$  K. Para los vidrios el polinomio de ajuste era de la forma  $C_{TM}T + C_D T^3 + C_{SPM} T^5$ , ajustando por debajo de  $T < 3,5$  K.

obteniendo  $C_{D,c} = 1,66 \pm 0,04 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^4$ . De este valor obtenemos como temperatura molecular de Debye el valor  $\Theta_{D,c} = 105$  K.

Para el caso de ambos vidrios, utilizando el modelo completo de capacidad calorífica descrito en el Capítulo II, y usando el criterio mencionado en ese capítulo para limitar la temperatura máxima a la que ajustar el modelo (3,5 K según concluimos de la figura IV-10), obtenemos un valor del coeficiente de Debye  $C_{D,v} = 4,7 \pm 0,5 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^4$ , que se corresponde con una temperatura de Debye  $\Theta_{D,v} = 74,5$  K. Como era de esperar, el término del calor específico de Debye es mayor en los vidrios que en el cristal. El valor del coeficiente asociado a los modos blandos es  $C_{SPM} = 0,10 \pm 0,04 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^6$ .

El resultado más llamativo, y motivo por el que se estudió el tolueno vítreo, es el valor del coeficiente asociado a los sistemas de dos niveles, encontrando el valor de  $C_{TM} = 0 \pm 1,5 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$ . Dentro de los límites que nos permite alcanzar el equipo experimental utilizado para esta muestra, el término lineal del tolueno en estado vítreo es nulo, al igual que en el cristal.

## Tolueno: vidrio sin sistemas de dos niveles

Tabla IV-5. Coeficientes calculados a partir del ajuste de los polinomios a los datos medidos. Para el cristal, ajustamos el polinomio  $C_p=C_D T^3$  para  $T<3,0$  K. Para los vidrios ajustamos el polinomio  $C_p=C_{TM}T+C_D T^3+C_{SPM}T^5$  para  $T<3,5$  K.

Coeficiente	Cristal	Vidrio rápido	Vidrio lento
$C_{TM}$ (mJ/molK <sup>2</sup> )	-	$0,72 \pm 1,52$	$-0,95 \pm 1,53$
$C_D$ (mJ/molK <sup>4</sup> )	$1,66 \pm 0,04$	$4,6 \pm 0,4$	$4,8 \pm 0,4$
$C_{SPM}$ (mJ/molK <sup>6</sup> )	-	$0,11 \pm 0,03$	$0,09 \pm 0,03$

Aunque convendría realizar medidas adicionales mediante otras técnicas experimentales, o incluso nuevas medidas de capacidad calorífica a temperaturas aún más bajas para poder descartar por completo la presencia de sistemas de dos niveles en este sólido desordenado, podemos, gracias al acuerdo encontrado con los datos de la bibliografía, y a otros resultados obtenidos con el mismo equipo experimental, asumir la ausencia de dicho término lineal. Siendo esto así, este resultado apoyaría el modelo del sistema de dos niveles, refutando a sus detractores: en total acuerdo con los resultados encontrados por [Eremchev 2011] en que apreciaban ausencia de sistemas de dos niveles, nosotros tampoco encontramos término lineal en la capacidad calorífica que conlleve su existencia. Se invalidarían de este modo aquellas suposiciones de parte de la comunidad científica según la cual el origen del término lineal no sería exclusividad de los sistemas de dos niveles, existiendo casos en los que, pese a la ausencia de estos, se tendría un término lineal en el calor específico, hecho aquí no encontrado.

### 2.3 Entropía residual en el límite a 0 K

A partir de los resultados de calor específico mostrados en la sección anterior somos capaces de calcular la entropía residual del tolueno vítreo. Para ello hacemos uso también de datos de la bibliografía. En concreto utilizamos el valor de la entalpía de fusión del cristal suministrado por [Scott 1962] debido a la mayor fiabilidad de su valor, por haberse medido mediante calorimetría adiabática, frente al valor que podríamos obtener nosotros a partir de nuestras medidas del método continuo. Igualmente, usamos los datos suministrados por [Yamamuro 1998] para el líquido sub-enfriado por encima de los 150 K para poder extrapolar los datos del líquido sub-enfriado con una mayor densidad de datos que permita obtener una mejor extrapolación de valores en la zona sin puntos experimentales. Para temperaturas menores a 2 K utilizamos para cada uno de los sólidos los valores proporcionados por los ajustes mostrados en la sección anterior (con  $C_{TLS,vl} = C_{TLS,vr} =$

0 mJ/mol·K<sup>2</sup>), y la condición, por definición, de  $S_c(0\text{ K}) \equiv 0\text{ J/K}$ . El resultado puede verse en la Figura IV-12. El proceso seguido para la obtención de dichos resultados es el descrito en la sección 2.1.3 del Capítulo II: tal como se explicó, se calcula en primer lugar la entropía del líquido haciendo uso de la definición de entropía. Al valor calculado de entropía para el líquido, se le va restando la variación de entropía calculada para el vidrio en función de la temperatura. La extrapolación de los polinomios encontrados para cada vidrio nos permite obtener el límite a temperatura nula para la entropía:

$$S_{liq.}(T_L) = \int_0^{T_f} \frac{c_{P,cristal}}{T} dT + \Delta S_f + \int_{T_f}^{T_L} \frac{c_{P,liquido}}{T} dT \quad (Ec.4-1)$$

$$S_g(0\text{ K}) = S_{liq.}(T_L) - \int_{T_g}^{T_L} \frac{c_{P,liquido}}{T} dT - \int_0^{T_g} \frac{c_{P,vidrio}}{T} dT \quad (Ec.4-2)$$

Como se puede apreciar en la ampliación de la región para bajas temperaturas, la entropía residual de los vidrios muestra, en los datos de mayor temperatura, una pequeña diferencia de valores entre sí. Esta diferencia se origina por los diferentes valores que llegan a alcanzar ambos vidrios entre sí en el momento de la transición vítrea. Sin embargo, esta diferencia desaparece en

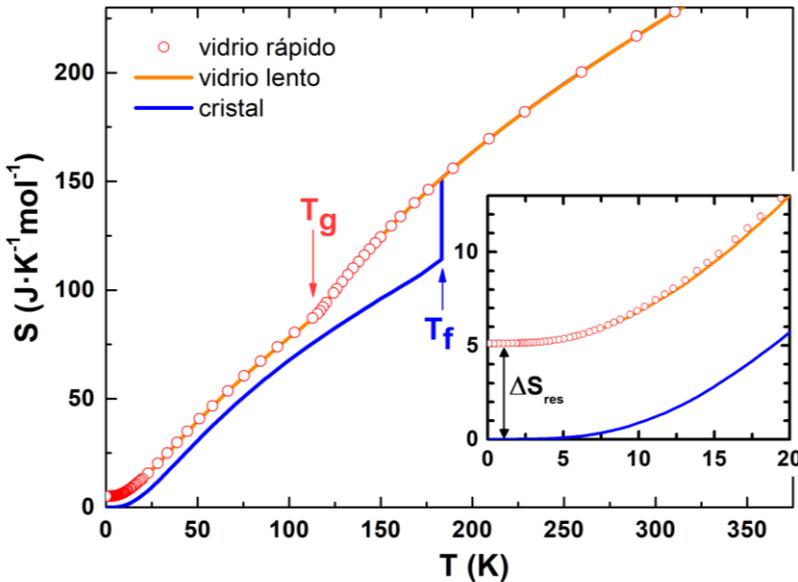


Figura IV-12. Entropía calculada a partir de las medidas de capacidad calorífica de cristal y vidrio tomadas en esta tesis. En el recuadro se representa, para mayor claridad, la zona de baja temperatura. El tolueno vidrio presenta una entropía residual de 5,1 J/(molK). No se observa diferencia en el valor entre el vidrio lento y el vidrio rápido.

el rango de muy bajas temperaturas, aún antes de entrar en la región de extrapolación de valores debido a la pequeñísima diferencia de valores de capacidad calorífica a muy bajas temperaturas. El valor de la entropía residual es  $\Delta S_{res}(0\text{ K}) \approx 5,1\text{ J/mol}\cdot\text{K}$ . Este valor es algo menor al que se puede encontrar en la literatura,  $\Delta S_{res}(0\text{ K}) \approx 7,9\text{ J/mol}\cdot\text{K}$  [Johari 2000]. Sin embargo, carece aquél de datos a tan bajas temperaturas como los medidos en esta tesis, y utiliza para la extrapolación al límite a 0 K un ajuste puro al modelo de Debye, sobrestimando de este modo el valor real. Remarcar adicionalmente, que el valor reportado por nosotros es próximo a  $R \ln 2$ , lo que, de acuerdo a la interpretación de Boltzmann de la entropía, implicaría la existencia de dos microestados para el tolueno vítreo para cada molécula.

### 3 Conclusión

Hemos presentado en este capítulo la investigación realizada durante esta tesis sobre el tolueno.

Hemos conseguido obtener tolueno vítreo con una cantidad de dopante mucho menor a trabajos de la comunidad científica previos utilizando únicamente un 2% molar de etanol. Este pequeño porcentaje de dopante nos ha permitido también estudiar el proceso de solidificación del tolueno, encontrando una memoria térmica del material que dificultaba la vitrificación si previamente el tolueno había cristalizado, debiendo calentar hasta una temperatura claramente por encima de la fusión y mantener un cierto tiempo, variable según la temperatura hasta la que se calentase la muestra, que permitiera un reseteo de toda mínima interacción remanente del estado cristalino entre las moléculas del tolueno en estado líquido. Además, se ha conseguido vitrificar la muestra líquida a dos velocidades de enfriamiento distantes dos órdenes de magnitud entre sí:  $-43\text{ K/min}$  y  $-0,4\text{ K/min}$ . No fue posible sin embargo vitrificar la muestra utilizando una cantidad de dopante menor. Utilizando un 1% molar de etanol la muestra siempre cristalizaba, de forma parcial si el ritmo de enfriamiento era lo suficientemente alto, siendo imposible obtener con nuestro equipo experimental tolueno vítreo con 1% molar de etanol.

Los vidrios *lento* y *rápido* conseguidos formar con la mezcla dopada con 2% molar de etanol, así como el tolueno cristalino formado con esa misma mezcla fueron medidos hasta la temperatura límite del sistema experimental de 1,8 K, siendo la primera vez que se mide el tolueno cristal por debajo de los 11 K, y el tolueno vítreo por debajo de 5 K. Se midió también el líquido sub-enfriado en el rango de  $[117 - 125]\text{ K}$ , y el líquido en el intervalo  $[176 - 220]\text{ K}$ . Se encuentra un buen acuerdo entre los puntos aquí medidos

y los encontrados en la bibliografía en las temperaturas en que disponemos de ambos datos.

La medida a muy bajas temperaturas del tolueno cristal permite alcanzar el verdadero límite de bajas temperaturas de Debye, mientras que en los resultados experimentales del tolueno vítreo reportan una ausencia de término lineal asociado a la existencia de sistemas de dos niveles, al menos dentro de los límites experimentales del equipo. Este resultado apoyaría el resultado encontrado en otra investigación en la que no se aprecia la existencia, mediante medidas dinámicas, de sistemas de dos niveles en el tolueno vítreo, en contra de las suposiciones de parte de la comunidad científica contraria al modelo de tuneo en sistemas de dos niveles. Sin embargo, abren el interrogante del porqué el tolueno no presenta sistemas de dos niveles (al menos dentro de la precisión disponible), en contraposición al resto de los vidrios convencionales.

Sería deseable, para poder alcanzar una conclusión definitiva, el medir la capacidad calorífica del material a temperaturas aún menores, así como medir propiedades complementarias tales como conductividad térmica, por ejemplo.

Aparte de esto, las medidas a bajas temperaturas del vidrio de tolueno muestran un pico bosónico a una temperatura de 4,5 K concordante con medidas de la densidad de estados del material llevadas a cabo en otros trabajos.

Finalmente, mediante nuestras medidas de calor específico, se ha calculado la entropía residual del tolueno en forma vítrea en el límite de 0 K, encontrando un valor de entropía próximo a  $R \ln 2$  que sugiere la existencia de un grado de libertad por molécula en el tolueno vítreo.

## Referencias

- Carini Jr., G., Carini, G., Cosio, D., D'Angelo, G., & Rossi, F. (2016). Low temperature heat capacity of permanently densified SiO<sub>2</sub> glasses. *Philosophical Magazine*, 96, 761-773.
- Chumakov, A. I., Bosak, A., & Ruffer, R. (2009). Contribution of acoustic modes to the density of vibrational states measured by inelastic scattering techniques. *Physical Review B*, 80, 094303.
- Chumakov, A. I., Sergueev, I., van Bürck, U., Schirmacher, W., Asthalter, T., Ruffer, R., Leupold, O. & Petry, W. (2004). Collective Nature of the Boson Peak and Universal Transboson Dynamics of Glasses. *Physical Review Letters*, 92(24), 245508.

- Eremchev, I. Y., Vainer, Y. G., V, N. A., & Kador, L. (2011). Low-temperature dynamics in amorphous polymers and low-molecular-weight glasses. What is the difference? *Physical Chemistry Chemical Physics*, *13*, 1843-1848.
- Hassaine, M., Jiménez-Riobóo, R., Sharapova, I., Korolyuk, O., Krivchikov, A. & Ramos, M. A. (2009). Thermal properties and Brillouin-scattering study of glass, crystal, and "glacial" states in n-butanol. *The Journal of Chemical Physics*, *131*, 174508.
- Johari, G. P. (2000). A resolution for the enigma of a liquid's configurational entropy-molecular kinetics relation. *The Journal of Chemical Physics*, *112*(20), 8959-8969.
- Leggett, A. J., & Vural, D. C. (2013). Tunneling Two-Level Systems Model of the Low-Temperature Properties of Glasses: Are Smoking-Gun Tests Possible? *The Journal of Physical Chemistry B*, *117*, 12966-12971.
- PRTR. (2020). *Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes*. Obtenido de <http://www.prtr-es.es/Tolueno,15660,11,2007.html>
- Ramos, M. A., Talón, C., Jiménez-Riobóo, R. J., & Vieira, S. (2003). Low-temperature specific heat of structural and orientational glasses of simple alcohols. *Journal of Physics: Condensed Matter*, *15*, 1007-1018.
- Scott, D. W., Guthrie, G. B., Messerly, J. F., Todd, S. S., Berg, W. T., Hossenlopp, I. A., & McCullough, J. (1962). Toluene: thermodynamic properties, molecular vibrations and internal rotation. *Journal of Chemical Physics*, *66*(5), 911-914.
- Talón, C., Ramos, M. A., & Vieira, S. (2002). Low-temperature specific heat of amorphous, orientational glass, and crystal phases of ethanol. *Physical Review B*, *66*(012201).
- Tsukushi, I., Yamamuro, O., Yamamoto, K., Takeda, K., Kanaya, T., & Matsuo, T. (1999). Neutron scattering study of glassy toluene: dynamics of a quasi-rigid molecular glass. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, *60*, 1541-1543.
- Yamamuro, O., Tsukushi, I., Lindqvist, A., Takahara, S., Ishikawa, M., & Matsuo, T. (1998). Calorimetric Study of Glassy and Liquid Toluene and Ethylbenzene: Thermodynamic Approach to Spatial

## Capítulo IV

Heterogeneity in Glass-Forming Molecular Liquids. *Journal of Physical Chemistry B*, 102, 1605-1609.

## V Halogenometanos: cristales con propiedades vítreas

Tal y como se ha reseñado con anterioridad, la dinámica vibracional de los sólidos fue exitosamente explicada mediante el modelo de Debye. Éste se creía que abarcaba la totalidad de los sólidos, dado sus hipótesis de partida independientes de la estructura sólida del material. Sin embargo, con la aparición de los resultados experimentales ya explicados con anterioridad de Zeller y Pohl, se vio que el modelo de Debye reproducía únicamente los resultados experimentales encontrados en materiales con una estructura cristalina, periódica, mientras que los sólidos amorfos presentaban un comportamiento claramente distinto al de los cristales. Tras este descubrimiento surgen modelos teóricos para explicar las anomalías vítreas observadas basados en la ausencia de orden. Sin embargo, una vez más el desarrollo de los acontecimientos provocó nuevos problemas para acomodar los modelos teóricos a casos estudiados con posterioridad.

Efectivamente, tras la aparición del modelo de tuneo, o del de potenciales blandos, entre otros, se creía explicado con ellos la dinámica en los sólidos con desorden traslacional (amorfos), reservándose el modelo de Debye para explicar la dinámica en los sólidos con orden traslacional (cristales). De los primeros casos en tirar por tierra tal orden fue el estudio por De Yoreo *et al.* de cristales de KBr dopados con iones  $\text{CN}^-$  [De Yoreo 1986]. En su trabajo, los autores observan que cristales puros de KBr y KCN presentan un comportamiento de Debye, mientras que en el caso del sólido cristalino compuesto,  $(\text{KBr})_{1-x}(\text{KCN})_x$  con  $x > 0,05$ , encuentra el comportamiento en capacidad calorífica y en conductividad térmica visto para sólidos sin orden traslacional. Tras este trabajo, se han reportado muchos otros sobre más compuestos de la familia de los cristales haluroalcalinos-alcalicianuros y otros cristales compuestos de similar naturaleza, encontrando en todos ellos el comportamiento en las propiedades térmicas asociado a los vidrios. Igualmente, se ha observado en multitud de materiales una fase orientacionalmente desordenada llamada coloquialmente *crystal vítreo*. Un ejemplo de este caso es el etanol [Haida 1972], alcohol que permite ser solidificado presentando a bajas temperaturas una fase puramente cristalina monoclinica, una fase puramente desordenada vítrea, y una fase orientacionalmente desordenada en la cual las moléculas de etanol están perfectamente ordenadas a lo largo de toda la muestra, excepto con la salvedad del grupo metilo que presenta una orientación rotacional aleatoria. Pues bien, esta fase cristal vítreo del etanol presenta un comportamiento indistinguible de la puramente vítrea tanto en su

calor específico como en conductividad térmica [Talón 2002, Krivchikov 2006]. Estas mismas anomalías vítreas en materiales amparados por el modelo de Debye han sido encontrados en cuasicristales [Thompson 2000], cristales ferroeléctricos [Hegenbarth 1995], etc., llegando a alcanzar en la actualidad a casos de cristales con tan solo un pequeño desorden en su estructura.

Es este último punto en el que el presente capítulo aporta un granito de arena más a la comunidad científica. Presentamos un estudio llevado a cabo mediante la colaboración de dos grupos de investigación españoles: el Grupo de Propiedades Térmicas del Laboratorio de Bajas Temperaturas de la Universidad Autónoma de Madrid y el Grupo de Caracterización de Materiales de la Universidad Politécnica de Cataluña. En esta colaboración estudiamos, a través de las primeras medidas de calor específico por debajo de 10 K y hasta los 2 K, de simulaciones numéricas mediante la Teoría de la Densidad del Funcional, y mediante dispersión de neutrones, el sistema de cristales de halogenometanos  $\text{CBr}_n\text{Cl}_{4-n}$ , con  $n=0, 1, 2$ . El motivo de la elección de este sistema son los resultados de trabajos previos que indican la posible existencia de comportamiento vítreo en tales cristales, como se reseñará más adelante, y que nosotros buscamos corroborar o rebatir.

### 1 Halogenometanos

El sistema de halogenometanos  $\text{CBr}_n\text{Cl}_{4-n}$  con  $n=0, 1, 2$  aquí estudiado es una familia de compuestos producidos de manera industrial a partir de la deshidrogenización del metano,  $\text{CH}_4$ , en presencia de átomos de (o compuestos químicos con) cloro y bromo. De manera general, se produce en primer lugar el tetracloruro de carbono, y de éste, mediante la sustitución de átomos de cloro por átomos de bromo, los otros dos compuestos de la familia estudiada. Los tres compuestos tienen en común que en condiciones ambiente de presión y temperatura son líquidos incoloros, o levemente amarillentos, altamente volátiles, no inflamables, inmiscibles en agua, y con un débil olor. También tienen en común la alta toxicidad para el ser humano [PubChem, 2022]. En concreto, el tetracloruro de carbono, tetraclorometano o freón 10, antes era muy usado en multitud de aplicaciones como por ejemplo: refrigerante, desengrasante, pesticida, o compuesto propulsor de aerosoles para crear sobrepresión, entre otros. Sin embargo, el hecho de que pudiera provocar graves efectos en el cerebro, en el aparato digestivo, en el hígado y en el riñón, además de ser posiblemente cancerígeno, dañino para la capa de ozono y muy poco biodegradable permaneciendo en el ambiente pequeñas concentraciones de vapor hasta varios días, llevaron a limitar su uso a procesos industriales muy concretos como por ejemplo en la producción de polipropileno, sosa cáustica, o en la eliminación de tricloruro de nitrógeno [PRTR 2022].

## Halogenometanos: cristales con propiedades vítreas

Todas las moléculas poseen una estructura tetraédrica con el átomo de C en el centro de la pirámide y los átomos halógenos en los distintos vértices del tetraedro (figura V-1 (1,2,3)). Como se ha dicho más arriba, los tres compuestos son líquidos en condiciones ambiente. Su estructura sólida ha sido profusamente estudiada debido al polimorfismo que presentan las tres sustancias mediante difracción de rayos X [Barrio 2004, Barrio 2008, Parat 2005, Rudman 1968], y dispersión de neutrones [Binbrek 1999]. Se resumen en tabla V-1 las fases, y sus características, de cada uno de los compuestos. De esos trabajos se ha concluido que todos los compuestos de la familia presentan a bajas temperaturas una fase cristalina monoclinica de simetría  $C2/c$  con 32 moléculas por celda unidad. Igualmente, se ha demostrado que todos los compuestos presentan en condiciones de presión atmosférica, una fase intermedia cristalina orientacionalmente desordenada de red FCC (metaestable en el caso del  $CCl_4$ ). En los casos de  $CCl_4$  y de  $CBrCl_3$  existe otra fase cristalina orientacionalmente desordenada de simetría romboédrica, y estable e intermedia

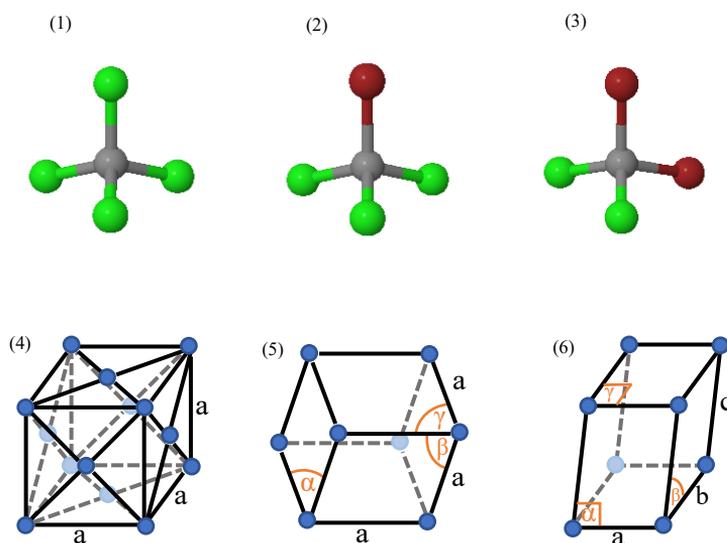


Figura V-1. (1-2-3): Representación tridimensional del sistema de halogenometanos estudiado:  $CCl_4$ ,  $CBrCl_3$  y  $CBr_2Cl_2$ , respectivamente. Los átomos de Cl se representan por esferas verdes, los de Br por esferas granates, y los de C por esferas grises. Debido al mayor tamaño de los átomos de Br respecto a los de Cl, las moléculas (2) y (3) presentan una leve deformación respecto a la pirámide tetraédrica formada por (1). (4-5-6): Esquematización tridimensional de las redes cristalinas que forman el sistema de halogenometanos estudiado: FCC, romboédrica y monoclinica, respectivamente. En (4) las aristas del hexaedro son todas de igual longitud, y los ángulos entre lados de cada cara rectos. En (5) las aristas del romboedro son todas de la misma longitud. Los ángulos  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  son distintos entre sí y diferentes de  $90^\circ$ . En (6) los ángulos  $\alpha$  y  $\gamma$  son iguales a  $90^\circ$ , y  $\beta$  distinto de  $90^\circ$ . Los lados  $a$ ,  $b$  y  $c$  tienen distinta longitud. En el caso de los sólidos que nos ocupan, en las redes (4) y (5), en cada arista, se encuentra un átomo de C. La red (6) la conforman 32 moléculas del mismo halogenometano.

## Capítulo V

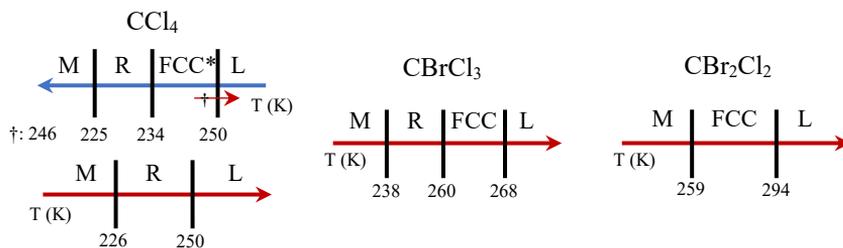
entre la monoclinica y la FCC. En el caso del  $\text{CBr}_2\text{Cl}_2$  ésta sólo existe a altas presiones.

Mediante medidas calorimétricas (de DSC en [Barrio 2004, Barrio 2008, Parat 2005] y calorimetría adiabática en [Hicks 1944, Ohta 1995]) se ratifica la estabilidad o metaestabilidad a presión ambiente de las fases mencionadas en cada compuesto. Igualmente, estos trabajos de calorimetría reportan una aparente transición vítrea hacia 90 K en plena fase monoclinica para el  $\text{CBrCl}_3$  y  $\text{CBr}_2\text{Cl}_2$ , no así para el  $\text{CCl}_4$ .

Mediante medidas experimentales de espectroscopía dieléctrica para el  $\text{CBrCl}_3$  y el  $\text{CBr}_2\text{Cl}_2$  gracias a su carácter polar, y de resonancia cuadrupolar nuclear para los tres compuestos en [Zuriaga 2009], así como con simulaciones de dinámica molecular en [Zuriaga 2012], se ha llevado a cabo la explicación de esa aparente transición vítrea en los dos elementos de la familia en los que se ha observado. Estos estudios muestran que en las fases orientacionalmente desordenadas de altas temperaturas, como en la monoclinica por encima de los 90 K en que se observa la transición vítrea, el  $\text{CBrCl}_3$  y el

Tabla V-1. Resumen de las fases sólidas de los halogenometanos estudiados en este trabajo y algunas de sus características. Se indica también la masa molecular de cada compuesto. La fase monoclinica (M) tiene para los 3 casos simetría  $C2/c$ , y 32 moléculas por celda unidad. Bajo la tabla se esquematiza de manera gráfica la secuencia de las distintas transiciones en las 3 muestras en condiciones de presión normal. Indicamos con \* el carácter metaestable de la fase FCC y con † su transición al líquido en el  $\text{CCl}_4$ . R: fase romboédrica

Halogenometano	Fase sólida	Observaciones
$\text{CCl}_4$ (Mm=153,82 g/mol)	Monoclinica	Estable
	Romboédrica	Estable
	FCC	Metaestable a $P_{\text{amb}}$
$\text{CBrCl}_3$ (Mm=198,27 g/mol)	Monoclinica	Estable. $T_g$ a 90 K en $C_p$
	Romboédrica	Estable
	FCC	Estable a $P < 30$ MPa
$\text{CBr}_2\text{Cl}_2$ (Mm=242,72 g/mol)	Monoclinica	Estable. $T_g$ a 90 K en $C_p$
	Romboédrica	Estable a $P > 50$ MPa
	FCC	Estable a $P < 100$ MPa



$\text{CBr}_2\text{Cl}_2$  presentan una rica dinámica en la que las moléculas rotan en torno a algún eje de simetría de la molécula. Estas rotaciones quedan prohibidas por debajo de los 90 K, pasando a permanecer las moléculas en orientaciones relativas fijas, creando entonces un desorden ocupacional en lo que respecta a los átomos halógenos, dentro de la fase cristalina monoclinica. Sin embargo, de manera sorpresiva y contrariamente a lo visto mediante calorimetría, se observó que el  $\text{CCl}_4$  presentaba una dinámica también muy rica, y análoga a los otros dos elementos de la familia estudiada: la libre reorientación de las moléculas de  $\text{CCl}_4$  mediante rotaciones a partir de algún eje de simetría de la molécula quedaba inhibida para temperaturas inferiores a los 90 K. En este último caso, la existencia de desorden ocupacional en los átomos halógenos, obviamente, no existe.

Finalmente, también se ha estudiado la conductividad térmica de los compuestos a bajas temperaturas, sin encontrar en ninguno de ellos la fenomenología asociada a los vidrios en dicha magnitud [Krivchikov 2015].

Así pues, el motivo de escoger este sistema para su estudio en esta tesis es el de discernir si mediante medidas de capacidad calorífica a bajas temperaturas se observa la fenomenología asociada a los vidrios en las 3 muestras, o en las 2 en que se aprecia una transición vítrea a 90 K en su capacidad calorífica; o si por el contrario, al igual que sucede con las medidas de conductividad térmica, no se aprecia ningún comportamiento típico de los vidrios.

### 1.1 Preparación de las muestras

En nuestro trabajo, las muestras de  $\text{CCl}_4$  y  $\text{CBrCl}_3$  utilizadas fueron adquiridas a la empresa ACROSS con una pureza del 99%, y utilizadas sin ningún tratamiento posterior, mientras que para el  $\text{CBr}_2\text{Cl}_2$  se adquirió muestra al 95% de pureza a la compañía Aldrich. El  $\text{CBr}_2\text{Cl}_2$  fue posteriormente tratado mediante destilación fraccionada doble para aumentar su pureza.

Tal y como se explica en el Capítulo III, las muestras fueron introducidas en las celdas calorimétricas con la ayuda de jeringuillas. Debido a su alta toxicidad, se tuvo especial cuidado en el llenado de las celdas, realizado en una campana extractora de gases. En la tabla V-2 se muestran los valores de las masas de los distintos elementos de cada celda. Durante las medidas de capacidad calorífica, se utilizó en este caso un termómetro CCS A2. El contacto térmico utilizado fueron dos hilos de cobre de  $\phi = 0,1$  mm y longitud efectiva de  $l = 4$  cm, escogido para tener un tiempo de relajación a 4 K del orden

## Capítulo V

Tabla V-2. Datos para las distintas muestras medidas de los valores de masa de cobre, estaño y barniz de cada muestra, como del halogenometano que contiene la celda. Se muestran también los valores máscicos para la adenda. Pequeñas correcciones en las cantidades de cobre, estaño y barniz se corrigen utilizando polinomios tabulados en la literatura científica.

Muestra	Constituyente	Masa $\pm 1 \cdot 10^{-5}$ (g)
CCl <sub>4</sub>	Cobre	2,09628
	Estaño	0,03436
	Barniz	0,00639
	Halogenometano	0,34707
CBrCl <sub>3</sub>	Cobre	2,18924
	Estaño	0,02144
	Barniz	0,00259
	Halogenometano	0,89652
CBr <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Cobre	3,64093
	Estaño	0,08532
	Barniz	0,00605
	Halogenometano	2,51724
Adenda	Cobre	2,09628
	Estaño	0,03436
	Barniz	0,00639

de 20 s en base a estimaciones de las medidas calorimétricas previas de las muestras a 10 K.

Para evitar una posible reacción química de las muestras con el cobre de las celdas calorimétricas, en especial para el caso de CCl<sub>4</sub>, se intentó que estuvieran el menor tiempo posible en estado líquido, montando las muestras en el equipo experimental inmediatamente después de prepararlas, o guardándolas en el congelador hasta su montaje, siempre después de comprobar que no fugaban material sometiéndolas a vacío de rotatoria durante varios minutos.

A lo hora de medir la adenda para el conjunto de muestras, se abrió, una vez medida, la celda que contenía CCl<sub>4</sub>. Para obtener el calor específico del CCl<sub>4</sub> hubo por tanto que restar simplemente el valor de la adenda, mientras que para las otras dos sustancias hubo de realizarse las correspondientes correcciones en cobre, barniz y estaño utilizando las correcciones necesarias en masa a partir de datos tabulados en la literatura científica para los distintos elementos de la adenda.

## 2 Resultados Experimentales

### 2.1 Estudio calorimétrico de las fases

Una vez montadas las muestras en el calorímetro y antes de medir su capacidad calorífica a bajas temperaturas se realiza un breve estudio de cada muestra a temperaturas intermedias con el objetivo de verificar que no contienen ninguna impureza desconocida, como pudiera ser agua en el interior de la celda en el momento de su llenado; o que no ha reaccionado el halogenometano con el cobre de la celda modificando su química y dando lugar en ese caso a, por ejemplo, posibles nuevas fases.

Para ello, se realizan varios barridos con cada una de las tres muestras registrando la temperatura en función del tiempo, tanto calentando como enfriando, en el rango de temperaturas 77-300 K. En todos los casos, los resultados obtenidos para las muestras medidas concuerdan con los reportados por la literatura científica tanto con el número de transiciones de cada halogenometano, como en la temperatura a la que se da cada transición. Mostramos las temperaturas de transición en la tabla V-3. De la coincidencia entre los valores reportados en la bibliografía y los encontrados por nosotros deducimos el correcto estado de cada una de las muestras.

Mencionar en este punto la importancia de la pureza de la muestra. En el caso del  $\text{CBr}_2\text{Cl}_2$  adquirido comercialmente a Aldrich, la razón de utilizar como muestra de medida el líquido comercial posteriormente destilado para aumentar su pureza, es que con la sustancia comercial se observaba una tercera transición no reportada previamente por la comunidad científica, además de producir un desplazamiento en la temperatura de la transición  $\text{L} \rightarrow \text{FCC}$ .

*Tabla V-3. Temperaturas de transición encontradas en este trabajo ( $T_{\text{Tesis}}$ ) y aportadas por la bibliografía ( $T_{\text{Bibl.}}$ ) para la familia de halogenometanos estudiada. Se indican únicamente los valores de las transiciones calentando, debido a la variación en función del ritmo de enfriamiento de las temperaturas vistas para el proceso de enfriamiento.*

Halogenometano	Transición	$T_{\text{Tesis}}$ (K)	$T_{\text{Bibl.}}$ (K)
$\text{CCl}_4$	M $\rightarrow$ R	224,2	226
	R $\rightarrow$ L	248,9	250
	(FCC* $\rightarrow$ L) <sup>†</sup>	244,2	246
$\text{CBrCl}_3$	M $\rightarrow$ R	236,4	238
	R $\rightarrow$ FCC	258,3	260
	FCC $\rightarrow$ L	265,6	268
$\text{CBr}_2\text{Cl}_2$	M $\rightarrow$ FCC	254,7	259
	FCC $\rightarrow$ L	289,3	294

## Capítulo V

Esta tercera transición, no presente en el caso de la muestra purificada y utilizada finalmente para la obtención de resultados de este trabajo, se cree que podría deberse a las impurezas añadidas por el fabricante a modo de estabilizante, ya que este halogenometano era sensible a la luz visible, que puede producir su degradación. Igualmente, el celo de precaución tenido con el

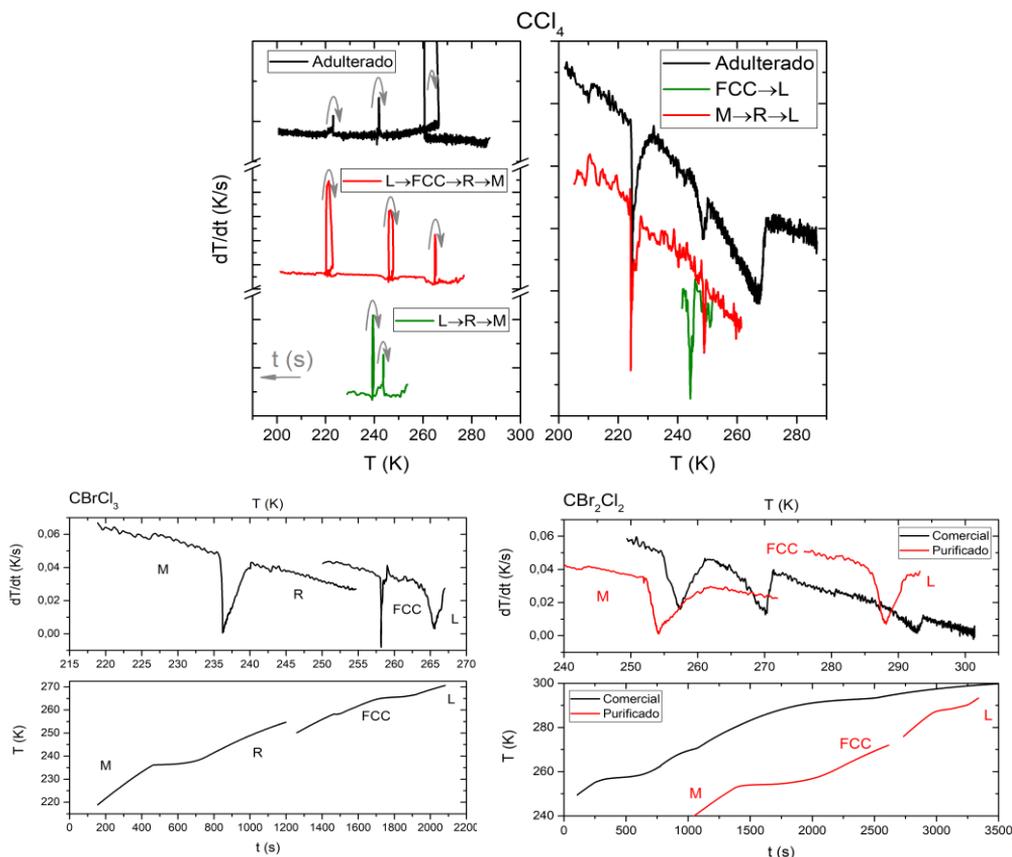


Figura V-2. Termogramas  $T(t)$  y  $dT/dt(T)$  para los compuestos estudiados. En el caso del  $\text{CCl}_4$  (paneles verticales superiores: En el izquierdo,  $dT/dt$  en los procesos de enfriamiento; en el derecho,  $dT/dt$  en procesos de calentamiento) se observa que la muestra adulterada que estuvo 1 mes a temperatura ambiente presentaba durante el calentamiento 3 transiciones. Por el contrario, en la muestra medida según se preparó se observan 3 transiciones al enfriar, pero solo 2 al calentar (líneas rojas). La línea verde del panel izquierdo representa el proceso de enfriamiento del  $\text{CCl}_4$  inmediatamente después de fundir la fase R, a una temperatura menor a la que solidifica para formar la fase FCC. La línea verde del panel derecho representa la fusión de la fase FCC, conseguida comenzando a calentar antes de que durante el enfriamiento la fase FCC transicionara a la R. En los paneles inferiores horizontales de la izquierda se observan las transiciones del  $\text{CBrCl}_3$ . En los paneles inferiores horizontales de la derecha se observan las transiciones del  $\text{CBr}_2\text{Cl}_2$ . En el caso de la muestra comercial sin purificar se ven tres transiciones, mientras que en la purificada tan solo se detectan las dos reportadas por la comunidad científica.

tiempo que permanecían las muestras en estado líquido se debe a que la primera muestra que se intentó medir, una celda con  $\text{CCl}_4$  que había estado durante un mes a temperatura ambiente, presentaba también un espectro de transiciones distinto al reportado en las referencias para esa muestra. Se muestran en la figura V-2 algunos termogramas ejemplificativos para cada sustancia en los que se pueden observar las transiciones habituales y las anómalas observadas y comentadas.

## 2.2 Calor específico a bajas temperaturas

Una vez comprobado el buen estado de las distintas muestras, estas se enfriaron a He líquido siguiendo el proceso descrito en el Capítulo III y se procedió a medir su capacidad calorífica mediante los métodos de relajación térmica en el rango de temperatura permitido por el criostato de  $^4\text{He}$ : 1,8-25 K. En la figura V-3 representamos los datos brutos de los tres compuestos medidos, así como la adenda general.

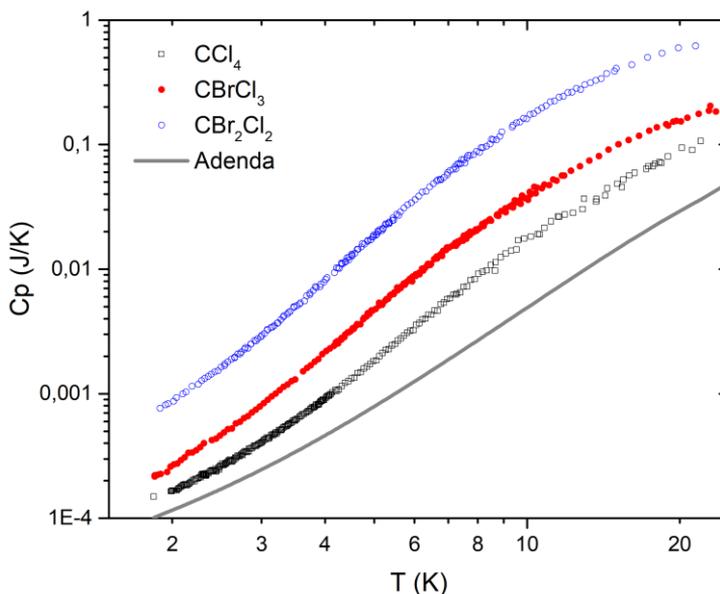


Figura V-3. Representación en escala logarítmica de los datos de los distintos halogenometanos y del polinomio de la adenda común a los tres compuestos. Pequeñas correcciones a la adenda para el  $\text{CBrCl}_3$  y el  $\text{CBr}_2\text{Cl}_2$  debidas a diferencias en cobre, estaño y barniz no se representan debido a su bajo valor, entre 2-4 órdenes de magnitud menor en todo el rango de temperatura. Se observa la gran resolución presente en los 3 casos, siendo la adenda un 70%, 46% y 13% a 2 K para  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CBrCl}_3$  y  $\text{CBr}_2\text{Cl}_2$ , respectivamente.

Capítulo V

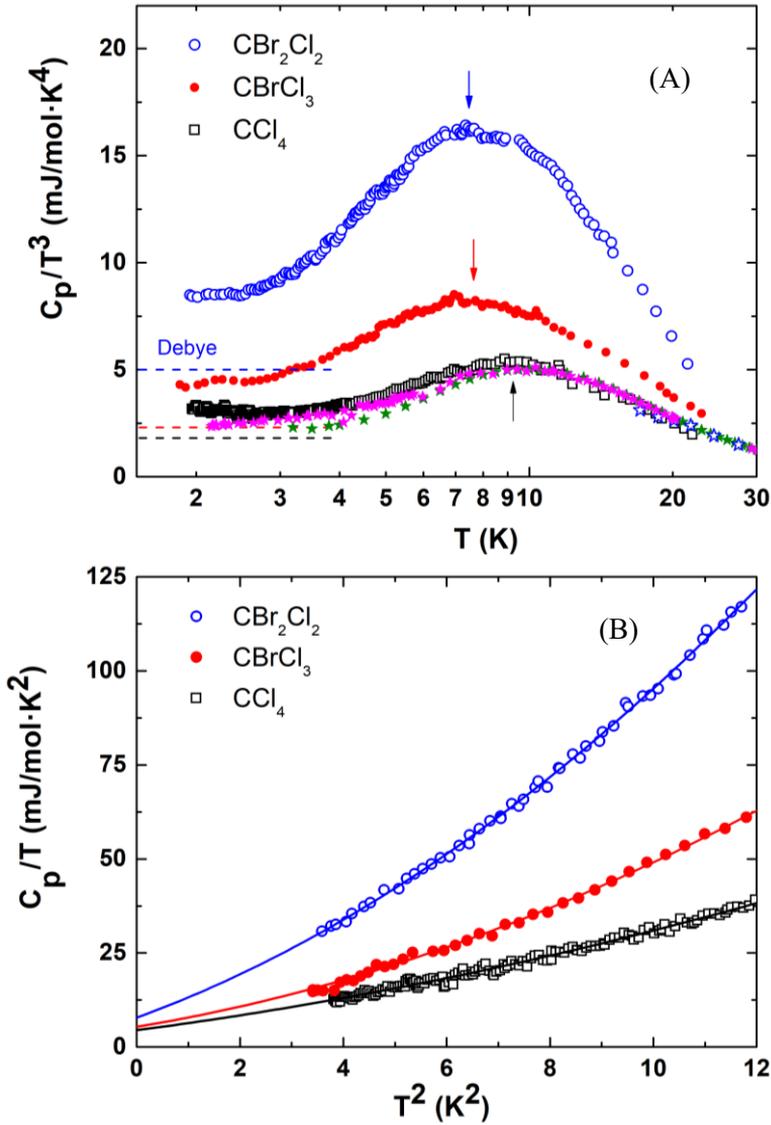


Figura V-4. (A) Representación de Debye del calor específico molar para los 3 halogenometanos. Se incluyen en la figura datos previos obtenidos en la literatura científica para el  $\text{CCl}_4$ : [Atake 1971]: estrellas verdes; [Bagastkii 1971]: estrellas rosas; y [Hicks 1944]: estrellas azules abiertas. Se observa un claro máximo en las tres sustancias a 9,2 K, 7,7 K y 7,5 K para  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CBrCl}_3$  y  $\text{CBr}_2\text{Cl}_2$ , respectivamente. (B) Representación  $C_p/T:T^2$  de los datos por unidad de masa para las tres muestras. Se observa en todos los casos un corte distinto al (0,0) del polinomio de ajuste  $C_{TLS}T+C_D T^3+C_{SPM}T^5$  representados mediante líneas continuas.

## Halogenometanos: cristales con propiedades vítreas

Una vez restada la adenda y realizadas las oportunas correcciones se obtienen los datos por unidad de mol, representados en la figura V-4. En la representación de Debye se puede observar un claro máximo en las 3 sustancias. La temperatura de este máximo es de 7,5 K, 7,7 K y 9,2 K para  $\text{CBr}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CBrCl}_3$  y  $\text{CCl}_4$ , respectivamente. No se llega a apreciar en ningún caso, a excepción tal vez y de manera somera en el caso del  $\text{CCl}_4$ , una temperatura en dicha representación por debajo de la cual se observe de manera inequívoca una dependencia lineal del calor específico con la temperatura.

En el  $\text{CBrCl}_3$  y  $\text{CBr}_2\text{Cl}_2$ , al observarse el máximo en  $C_p$  a una temperatura claramente por debajo de la habitual en la que se observa en los cristales la singularidad de van Hove (generalmente en el intervalo 12-30 K), podría concluirse que estos dos compuestos presentan realmente un comportamiento vítreo. Esto se explicaría por el desorden ocupacional en las posiciones de los átomos de Br y de Cl en la red. Para el caso de  $\text{CCl}_4$  podría argumentarse igualmente que la temperatura a la que se observa el máximo en la representación de Debye es algo inferior a la típica a la que se ve la singularidad de van Hove en los cristales, aunque en esta ocasión no se podría hablar de desorden ocupacional para encontrar el origen de dicho fenómeno. Según esto, los 3 compuestos presentarían un comportamiento vítreo en su capacidad calorífica. Sin embargo, el argumento de haber superado la singularidad de van Hove no tiene mucha fuerza, en especial en el caso del tetracloruro, al haber cristales que presentan tal singularidad por debajo de los 10 K, como podría ser el ejemplo del tolueno estudiado en el capítulo anterior de esta tesis.

Para un mayor discernimiento de los datos, se representan en el panel (B) de la figura V-4 en la representación  $C_p/T^2:T$ . En ella se observa una clara desviación del típico comportamiento cristalino lineal con corte en el origen para esta representación. En base a esto, se realiza el ajuste polinomial del modelo SPM a los datos en el rango de temperaturas adecuado según el criterio descrito en el Capítulo II. Para el caso de  $\text{CCl}_4$  se asigna como  $T_{\min}$  el valor de 2,8 K, mientras que para los otros dos halogenometanos, al no observarse ningún posible mínimo en la representación de Debye se toman las temperaturas de los datos más bajos medidos. El resultado de los ajustes, representados en la gráfica mediante líneas continuas, se resume en la tabla V-4. Igualmente, en la tabla se indica la temperatura de Debye calculada para cada material a partir del ajuste polinomial. Como se puede observar en la tabla, todos los elementos de la familia poseen un término lineal claramente no nulo que aumenta a medida que lo hace el número de átomos de Br en la molécula, y por ende la masa molecular de la molécula. Igualmente, el cociente  $C_D/C_{\text{TLS}}$  pasa de 0,40 para el  $\text{CCl}_4$  hasta el 0,64 para el  $\text{CBr}_2\text{Cl}_2$ , lo que indica una

## Capítulo V

Tabla V-4. Coeficientes del ajuste  $C_{TLS} \cdot T + C_D \cdot T^3 + C_{SPM} \cdot T^5$  a los datos experimentales de la familia de halogenometanos estudiada. Se indica también la temperatura del máximo en la representación de Debye, y la temperatura de Debye atómica  $\Theta_D$  calculada a partir del coeficiente de Debye de cada muestra.

Material	$C_{TLS}$ (mJ/mol·K <sup>2</sup> )	$C_D$ (mJ/mol·K <sup>4</sup> )	$C_{SPM}$ (mJ/mol·K <sup>6</sup> )	$T_{max}$ (K)	$\Theta_D$ (K)
CCl <sub>4</sub>	4,5 ± 0,4	1,81 ± 0,09	0,084 ± 0,004	9,2	175
CBrCl <sub>3</sub>	5,4 ± 1,2	2,3 ± 0,3	0,21 ± 0,02	7,7	162
CBr <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	7,8 ± 1,6	5,0 ± 0,4	0,37 ± 0,03	7,5	125

importancia relativa mayor del coeficiente asociado a sistemas de dos niveles en el caso del CCl<sub>4</sub> que en los casos con presencia de átomos de Br, lo cual podría ser indicativo de que el origen del comportamiento vítreo a bajas temperaturas en este sistema no se debe, o al menos en primera instancia, al desorden ocupacional por estar éste ausente en el caso de tetracloruro. Por el contrario, el cociente  $C_D/C_{SPM}$  disminuye según aumenta la masa molecular, lo cual conlleva un mayor número de modos blandos anarmónicos a medida que aumenta el desorden en el sistema.

Con objeto de hacer más patentes las anomalías vítreas observadas, pueden representarse los datos de los halogenometanos en la representación de Debye normalizada en ausencia del término cristalino, esto es, de la forma:  $[(C_p - C_D)/T^3]/[(C_p - C_D)/T^3]_{max} \cdot T/T_{max}$ . Esto puede verse en la figura V-5 junto con datos previos de la comunidad científica escalados de dicha manera. Al representar los datos de esta forma, el pico bosónico en el caso de los vidrios, y la singularidad de van Hove para el de los cristales, quedan normalizados. Igualmente, esta imagen también es muy representativa para apreciar o no la existencia de un término lineal. Efectivamente, para los datos de la literatura representados en la figura, poco por debajo de la temperatura del máximo, el calor específico normalizado del vidrio comienza a distinguirse de manera clara del cristalino. Además, se aprecia la gran diversidad en las contribuciones lineales en los distintos vidrios. Pues bien, los calores específicos del sistema de compuestos analizados en este trabajo, representados de dicha manera están incluidos en la región ocupada por vidrios, lo que indicaría la existencia de un verdadero término lineal en ellos; y superponen en todo el rango de temperaturas los 3 entre sí, lo que implicaría nuevamente un mismo origen para este término lineal en la fase cristalina monoclinica, incluido el caso sin desorden ocupacional del CCl<sub>4</sub>.

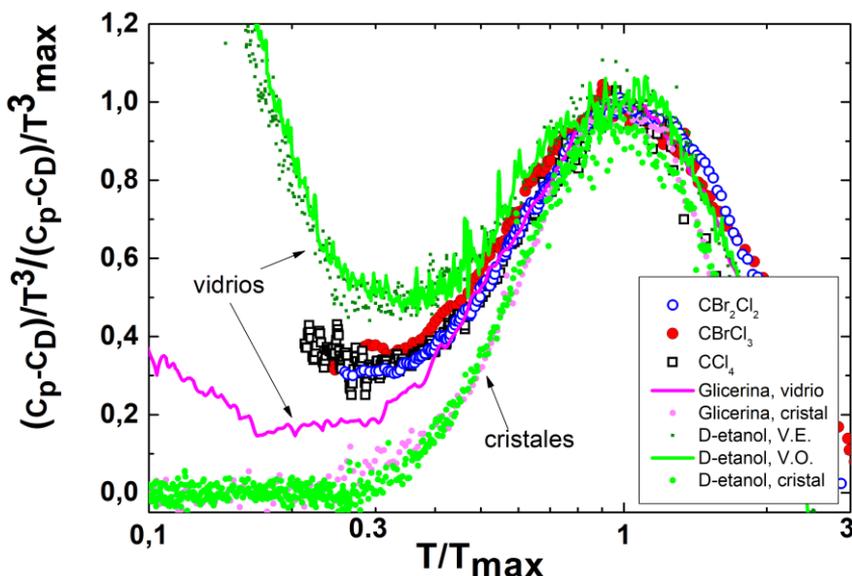


Figura V-5. Representación reducida de Debye para el  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CBrCl}_3$ ,  $\text{CBr}_2\text{Cl}_2$ , glicerina cristal y vítreo, y etanol deuterado (D-etanol) en las formas cristal, vidrio estructural canónico (V. E.) y vidrio orientacional/cristal vítreo (V.O.). Los datos del etanol han sido obtenidos de [Talón 2002]. Los datos de glicerina se han obtenido de [Talón 2001].

### 2.3 Experimentos complementarios

Para terminar de estudiar las anomalías vítreas observadas en el calor específico para el sistema de halogenometanos y con la pretensión de discernir el origen de éstas, se realizaron medidas complementarias de dispersión inelástica de neutrones en las 3 sustancias, y se estudió por medio de la Teoría del Funcional de la Densidad la dinámica de la red para el caso del tetracloruro de carbono. Tales resultados, obtenido por el grupo de J. Ll. Tamarit de la Universidad Politécnica de Cataluña se reseñan en la presente sección.

#### a) Espectroscopía inelástica de neutrones

Mediante medidas de dispersión inelástica de neutrones llevadas a cabo en el *Neutron and Muon Source of the Rutherford Appleton Laboratory* se han determinado de manera experimental las densidades de estados vibracionales de los 3 sólidos estudiados en este trabajo. Mediante el instrumento TOSCA se ha medido el factor de estructura dinámico del  $\text{CCl}_4$  a 10 K hasta los 124 meV. Por otra parte, haciendo uso del instrumento MARI se ha medido la densidad de estados vibracionales a 5 K hasta unos 15 meV. Para ver detalles experimentales de esta técnica, véase la referencia [Gebbia 2021].

## Capítulo V

En la figura V-6 (A) puede verse el factor de estructura completo medido para el tetracloruro. En el rango de energías del espectro comprendido entre los 0 y los 10-12 meV es donde se localiza toda la información relacionada con los modos acústicos y ópticos dominados por las interacciones intermoleculares, mientras que el resto del espectro aporta la información relacionada con los modos intramoleculares debido a la deformación de la molécula. En

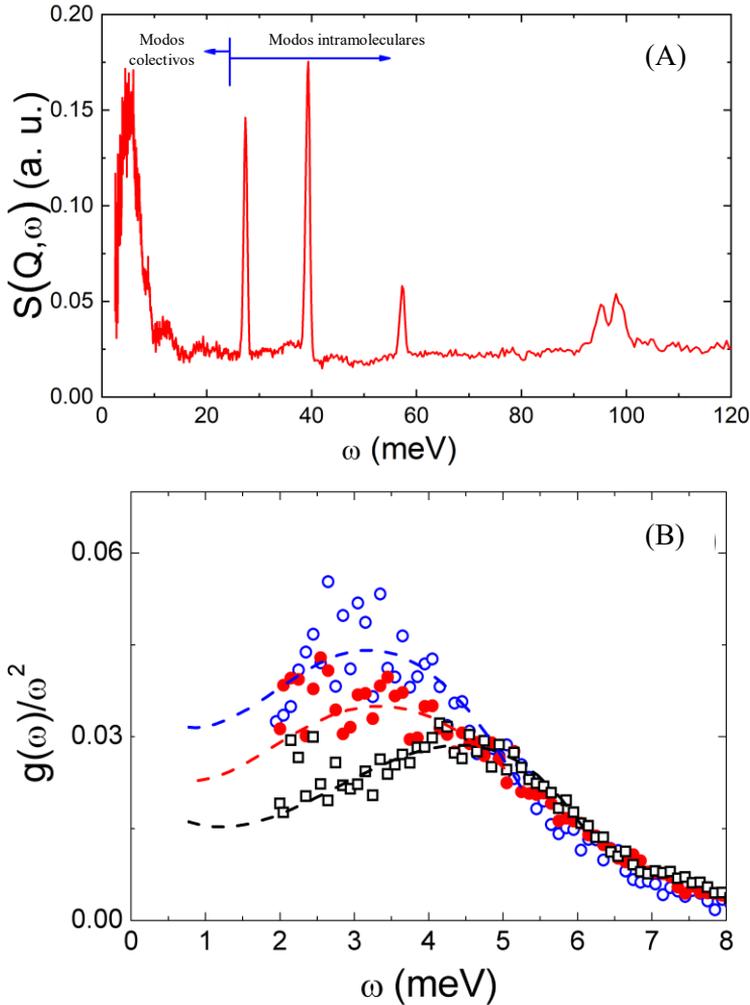


Figura V-6. (A): Factor de estructura dinámico para el  $\text{CCl}_4$  medido mediante el espectrómetro TOSCA. (B): Datos de densidad de estados reducidas para el sistema de halogenometanos estudiados en esta tesis obtenidos a partir del espectrómetro MARI. Las líneas a trazos discontinuas son para guiar el ojo. El máximo en los datos experimentales concuerda con las temperaturas del máximo en calor específico determinadas mediante la representación de Debye.

la figura V-6 (B) se representa la densidad de estados reducida medida experimentalmente por debajo de los 10 meV, la región de interés en cuanto a la interacción intermolecular. En esta gráfica observamos una clara desviación de la típica tendencia cuadrática del modelo de Debye en la densidad de estados, que se vería cómo una recta horizontal en esta representación. Vemos en su lugar, en los 3 casos, el exceso asociado al pico bosónico en la densidad de estados típico de los vidrios. Además, este exceso de estados está comprendido en el intervalo de frecuencia en que se observa el pico bosónico en los materiales vítreos, e incluso el pico en el exceso de estados está en completo acuerdo con la temperatura en que observamos mediante las medidas de capacidad calorífica el pico bosónico. Efectivamente, las frecuencias del máximo las localizamos en los 4,3 meV, 3,3 meV, y 3,1 meV para el  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CBrCl}_3$  y  $\text{CBr}_2\text{Cl}_2$ , respectivamente. Todos estos valores concuerdan con las temperaturas del pico bosónico al relacionarse ambos valores mediante la relación empírica  $\hbar\omega_{\text{max}}=(4-5)k_{\text{B}}T_{\text{max}}$ , [Carini Jr. 2016, Chumakov 2009]. Estos resultados apoyan por tanto la hipótesis de que la dependencia observada mediante las medidas de calor específico, realmente está mostrando la presencia del característico pico bosónico de los vidrios en estos compuestos a bajas temperaturas, incluido el caso del  $\text{CCl}_4$ .

### **b) Teoría del Funcional de la Densidad *ab initio***

Mediante cálculos numéricos de DFT *ab initio* para el caso de  $\text{CCl}_4$  se estudia la dinámica de la red. Para detalles computacionales del código utilizado, así como del tratamiento de los resultados para llegar a obtener los modos vibracionales de la red, véase la referencia [Gebbia 2021].

Las simulaciones numéricas se han llevado a cabo para el caso de  $\text{CCl}_4$  con un único tipo de isótopo de cloro, el  $^{35}\text{Cl}$ , así como para el caso con isótopos de cloro  $^{35}\text{Cl}$  y  $^{37}\text{Cl}$  en la proporción 3:1, de acuerdo a la abundancia en la naturaleza de estos dos isótopos del cloro. Las simulaciones no se llevaron a cabo para los casos de  $\text{CBrCl}_3$  ni  $\text{CBr}_2\text{Cl}_2$  debido a la distinta simetría de las moléculas frente al caso del tetracloruro. Esto conllevaría un nuevo desarrollo completo del código para cada una de las dos moléculas, y tiempos de cálculo muy superiores.

En la figura V-7 (A.1) se muestra la estructura de bandas encontrada para el caso  $\text{C}^{35}\text{Cl}_4$  mediante las simulaciones DFT para frecuencias por debajo de 9 meV. Las ramas acústicas se indican en color negro, las 3 primeras bandas ópticas mediante azul, y en color rojo están representadas las ramas ópticas superiores. El panel (A.2) de la figura V-7 indica la densidad de estados en función de la frecuencia calculado a partir de la estructura de bandas. En el panel, la línea negra indica la contribución a la densidad de estados de las

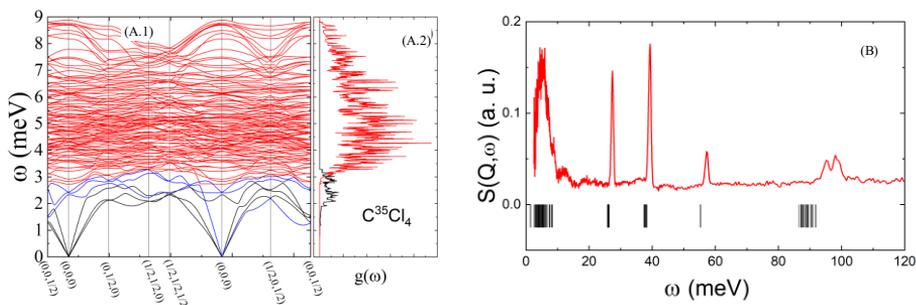


Figura V-7. (A.1): Estructura de bandas encontrada mediante cálculos numéricos de DFT para  $C^{35}Cl_4$  en el rango 0-9 meV. Los modos acústicos están representados en negro. Los 3 primeros modos ópticos en azul, y los modos ópticos superiores en rojo. (A.2): Densidad de estados calculada a partir de la estructura de bandas mostrada en (A.1). La línea negra incluye únicamente la contribución de los modos acústicos y los 3 primeros ópticos, mientras que la roja incluye el espectro entero. (B) Factor de estructura dinámico para el  $CCl_4$  medido mediante el espectrómetro TOSCA junto con la esquematización de los niveles de energía calculados mediante DFT en el punto  $\Gamma$  para el rango completo de energías.

ramas acústicas y las 3 primeras ópticas, mientras que la roja incluye la contribución de todas las ramas ópticas. En la figura V-7 (B) se representa nuevamente el factor de estructura dinámico medido mediante dispersión de neutrones, pero se incluyen esta vez, de manera esquemática, abajo los niveles de energía en el punto  $\Gamma$  calculados mediante DFT en el rango completo de frecuencias. Como se puede apreciar en esta última imagen, existe un acuerdo realmente bueno entre los resultados experimentales y los obtenidos de las simulaciones por debajo de los 10 meV, e incluso a frecuencias superiores se observa un buen acuerdo entre ambos resultados, consiguiendo reproducir los picos del factor de estructura.

La introducción del isótopo  $^{37}Cl$  en la red no parece producir ningún efecto reseñable en la estructura de bandas, más allá de un leve desplazamiento a frecuencias menores de cada rama. Esto puede verse en la figura V-8 (A), en donde se representa la estructura de bandas completa por debajo de 9 meV para el caso de  $C^{37}Cl^{35}Cl_3$ , así como la densidad de estados calculada a partir de la estructura de bandas con los datos experimentales de dispersión de neutrones superpuestos. En los paneles (B) y (C) se representan las 3 bandas acústicas y las 3 primeras ópticas en cada uno de los casos para apreciar de manera más sencilla las sutiles diferencias.

Lo más destacable de estas imágenes, después de ver el ínfimo efecto de la consideración de los dos isótopos de cloro, es el gran número de bandas óp-

## Halogenometanos: cristales con propiedades vítreas

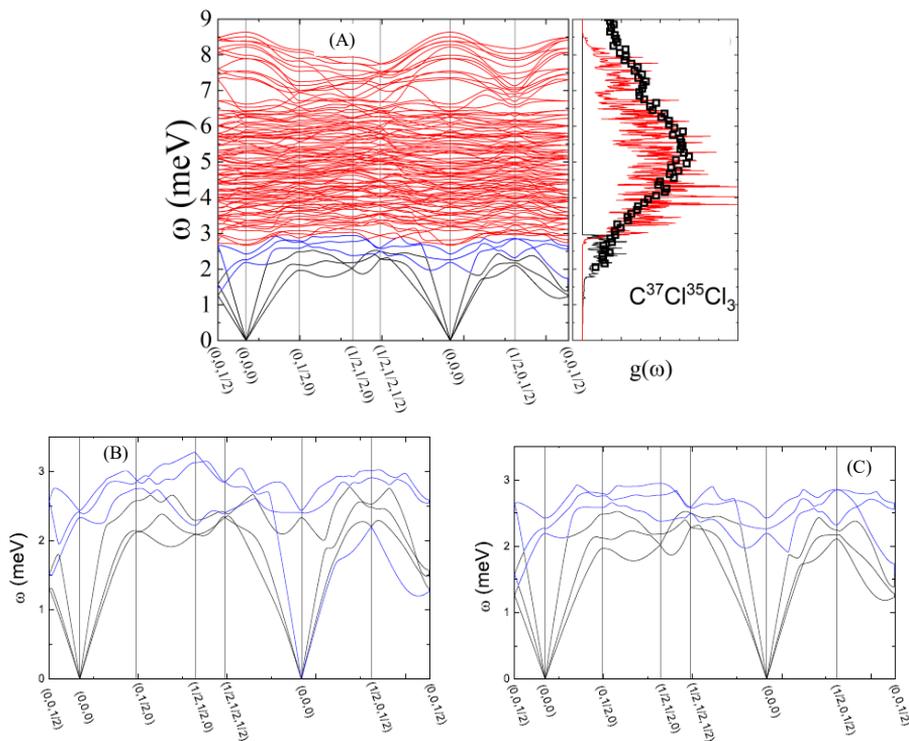


Figura V-8. (A): Estructura de bandas completa hasta 9 meV para  $C^{37}Cl^{35}Cl_3$  calculadas mediante DFT. En el panel vertical derecho se representa la densidad de estados calculada haciendo uso de la estructura de bandas calculada. Los cuadrados negros huecos superpuestos son los datos experimentales para la densidad de estados obtenidos mediante el espectrómetro MARI para el  $CCl_4$ . En los paneles (B) y (C) se representa, respectivamente, los modos acústicos y los 3 primeros ópticos para el  $C^{35}Cl_4$  y el  $C^{37}Cl^{35}Cl_3$ . Como se puede apreciar, la introducción del desorden isotópico no modifica de manera apreciable la estructura de bandas del sólido.

ticas en el rango 3-9 meV. Su número está en clara oposición a los encontrados, mucho más reducidos, para otros cristales moleculares sin ningún tipo de desorden. Además, las frecuencias en las que se observaba el pico bosónico en las medidas de dispersión de neutrones, coinciden con el rango de frecuencias en que se encuentran los primeros modos ópticos. Según esto, los causantes del pico bosónico serían por tanto estos modos ópticos de baja energía, probablemente hibridizados con los modos acústicos, y por ende, deformaciones de las moléculas de la red junto con otros modos rotacionales, y no modos de vibración colectivos de pequeña constante recuperadora. Efectivamente, mediante una visualización directa de la red (ver para ello material complementario en [Moratalla 2019]) se observa que las moléculas de la red presentan una mezcla de modos libracionales acoplados a otros reorientacionales que involucran pequeños desplazamientos del centro de masas, y deformaciones menores de las moléculas.

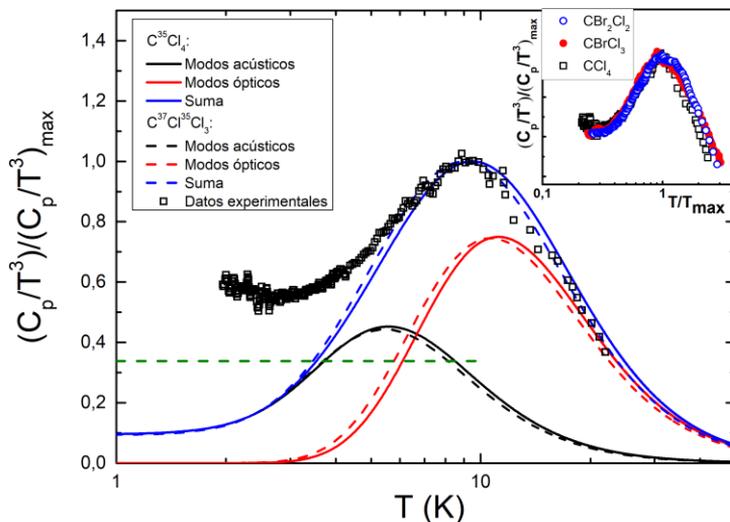


Figura V-9. Comparativa entre datos experimentales (cuadros huecos negros) de calor específico para  $\text{CCl}_4$ , y resultados esperados según cálculos de DFT. Las curvas negras indican la contribución de los modos acústicos y los 3 primeros ópticos, las líneas rojas indican la contribución de los modos ópticos superiores, y las líneas azules la suma de las dos anteriores. Las líneas continuas es el calor específico calculado a partir del caso  $\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ , y las discontinuas del caso con desorden isotópico  $\text{C}^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}_3$ . En el recuadro se representan los datos experimentales normalizados para los 3 compuestos. El solapamiento entre todos ellos induce a pensar en el mismo origen para la fenomenología observada de manera experimental.

Finalmente, mediante la densidad de estados obtenida mediante las simulaciones DFT podemos calcular también el calor específico del  $\text{CCl}_4$ , separando igualmente la contribución a éste de las ramas acústicas de las ópticas. Podemos ver en la figura V-9 el calor específico medido en esta tesis para el  $\text{CCl}_4$ , junto con el estimado a partir de los cálculos DFT. El acuerdo observado es realmente bueno, reproduciendo la posición del pico bosónico visto mediante calorimetría. Vemos nuevamente que el efecto del desorden isotópico en el material es de carácter muy reducido. En lo referente a la zona de muy bajas temperaturas, debido a inherentes limitaciones del cálculo numérico, el cálculo del calor específico no consigue reproducir los datos experimentales.

En último lugar, mencionar que, si bien los cálculos numéricos se han realizado únicamente para el caso del tetracloruro, el efecto observado mediante dichas simulaciones del desorden isotópico induce a pensar que, para el caso del  $\text{CBrCl}_3$  en especial, pero también para el  $\text{CBr}_2\text{Cl}_2$ , el origen de la fenomenología vítrea vista de manera experimental en los 3 compuestos, tanto en su calor específico como en su densidad de estados, tendría como base común las ramas ópticas de muy baja energía.

### 3 Conclusión

Hemos presentado en este capítulo la investigación realizada durante el transcurso de esta tesis doctoral, mediante una investigación en colaboración con el Grupo de Caracterización de Materiales de la Universidad Politécnica de Cataluña, en el sistema de halogenometanos  $\text{CBr}_n\text{Cl}_{4-n}$ , con  $n=0, 1, 2$ .

Se ha medido, tras caracterizar y estudiar las diferentes transiciones de fase en los halogenometanos analizados, el calor específico de las 3 sustancias, encontrándose en estos resultados experimentales, y en todas las muestras, una fenomenología a bajas temperaturas típica de los vidrios: se ha visto un pico bosónico en el rango habitual de temperaturas; y en la medida en que el equipo experimental lo ha permitido, se ha observado la existencia de un término lineal en el calor específico claramente distinto de cero. Estos resultados no habrían sido sorprendentes de no ser porqué las 3 sustancias, a bajas temperaturas, presentan una fase cristalina monoclinica estudiada previamente por la comunidad científica. En un primer momento, podría achacarse este comportamiento al desorden ocupacional que generaría la existencia de átomos de Cl y de Br en las distintas moléculas. Sin embargo, esta hipótesis se viene abajo al tener en consideración el caso del tetracloruro de carbono, en donde no existe tal desorden ocupacional en los átomos halógenos.

Mediante medidas de dispersión inelástica de neutrones, se corroboró el comportamiento anómalo en estos cristales monoclinicos, al observarse nuevamente en los 3 casos una densidad de estados de baja frecuencia típica de los casos vítreos. Además, las frecuencias en las que se observaba el pico bosónico en la representación  $g(\omega)/\omega^2$  para las medidas de dispersión de neutrones, se corresponden con las temperaturas en que se observaba el pico en las medidas calorimétricas.

Finalmente, mediante simulaciones de DFT para el caso del  $\text{CCl}_4$ , se estudió la relación de dispersión de los fonones del sólido en el rango de bajas frecuencias. De estos cálculos numéricos se dedujo que la fenomenología vítrea asociada al pico bosónico vista en esta familia de cristales es producida, principalmente, por las ramas ópticas de menor energía del sólido. Los cálculos de los niveles energéticos reprodujeron fielmente la densidad de estados y el calor específico experimentales para el tetracloruro. Además, se concluyó que el posible desorden isotópico existente en las muestras de  $\text{CCl}_4$ , al tener en consideración los distintos isótopos estables en la naturaleza del Cl, no modifican de manera apreciable la estructura de bandas ni los cálculos derivados. De esto último se puede extrapolar que el origen de la fenomenología vítrea

vista para el caso del  $\text{CBrCl}_3$  y del  $\text{CBr}_2\text{Cl}_2$  presenta el mismo origen, maximizada en estos dos casos al superponérsele la presencia de dos tipos de átomos halógenos rompiendo la simetría de la molécula inicial.

## Referencias

- Atake, T., & Chiara, H. (1971). Heat capacity of carbon tetrachloride from 3 to 50 K. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 3, 51-60.
- Bagastkii, M. L., & Manzhelii, V. G. (1971). Heat capacity of solid  $\text{CCl}_4$ : Crystal lattice vibration and molecular libration effects on solid carbon tetrachloride heat capacity at 0-20 and 200-230 K. *Ukains'kii Fizichnii Zhurnal*, 16, 1087-1093.
- Barrio, M., Pardo, L. C., Tamarit, J. L., Negrier, P., López, D., Salud, J., & Mondieig, D. (2004). The Two-Component System  $\text{CCl}_4+\text{CBrCl}_3$ . Interference of the Lattice Symmetry of Phase II of  $\text{CBrCl}_3$ . *Journal of Physical Chemistry B*, 108, 11089-11096.
- Barrio, M., Tamarit, J. L., Negrier, P., Pardo, L. C., Veglio, N., & Mondieig, D. (2008). Polymorphism of  $\text{CBr}_2\text{Cl}_2$ . *New Journal of Chemistry*, 32, 232-239.
- Binbrek, O. S., Lee-Dadswell, S. E., Torrie, B. H., & Powell, B. M. (1999). Crystal structures of dibromodichloromethane and bromotrichloromethane. *Molecular Physics*, 96, 785-794.
- Carini Jr., G., Carini, G., Cosio, D., D'Angelo, G., & Rossi, F. (2016). Low temperature heat capacity of permanently densified  $\text{SiO}_2$  glasses. *Philosophical Magazine*, 96, 761-773.
- Chumakov, A. I., Bosak, A., & Ruffer, R. (2009). Contribution of acoustic modes to the density of vibrational states measured by inelastic scattering techniques. *Physical Review B*, 80, 094303.
- De Yoreo, J. J., Knaak, W., Meissner, M., & Pohl, R. O. (1986). Low-temperature properties of crystalline  $(\text{KBr})_{1-x}(\text{KCN})_x$ : A model glass. *Physical Review B*, 34(12), 8828-8842.
- Gebbia, J. F. (2021). *Propiedades vítreas emergentes en cristales moleculares*. Tesis. Universitat Politècnica de Catalunya.
- Haida, O., Suga, H., & Seki, S. (1972). Realization of Glassy Liquid and Glassy Crystal of Ethanol. *Proceedings of the Japan Academy*, 48(9), 683-686.

- Hegenbarth, E. (1995). Glasslike behaviour of ferroelectrics at low temperatures. *Ferroelectrics*, 168, 25-37.
- Hicks, J. F., Hooley, J. G., & Stephenson, C. C. (1944). The Heat Capacity of Carbon Tetrachloride from 15 to 300 K. The Heats of Transition and of Fusion. The Entropy from Thermal Measurements Compared with the Entropy from Molecular Data. *Journal of the American Chemical Society*, 66(7), 1064-1067.
- Krivchikov, A. I., Vdovichenko, G. A., Korolyuk, O., Bermejo, F. J., Pardo, L. C., Tamarit, J. L., Jezowski, A., Szewczyk, D. (2015). Effects of site-occupation disorder on the low-temperature thermal conductivity of molecular crystals. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 407, 141-148.
- Krivchikov, A. I., Yushchenko, A. N., Manzhelii, V. G., Korolyuk, O. A., Bermejo, F. J., Fernández-Perea, R., Cabrillo, C., González, M. A. (2006). Scattering of acoustic phonons in disordered matter: A quantitative evaluation of the effects of positional versus orientational disorder. *Physical Review B*, 74, 060201R.
- Moratalla, M., Gebbia, J. F., Ramos, M. Á., Pardo, L. C., Mukhopadhyay, S., Rudic, S., Fernández-Alonso, F., Bermejo, F. J., Tamarit, J. L. (2019). Emergence of glassy features in halomethanes crystals. *Physical Review B*, 99, 024301.
- Ohta, T., Yamamuro, O., & Matsuo, T. (1995). Heat Capacities and Phase Transitions of CBrCl<sub>3</sub> and CBr<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. *Journal of Physical Chemistry*, 99(8), 2403-2407.
- Parat, B., Pardo, L. C., Barrio, M., Tamarit, J. L., Negrier, P. S., López, D., & Mondieig, D. (2005). Polymorphism of CBrCl<sub>3</sub>. *Chemistry of Materials*, 17(13), 3359-3365.
- PRTR. (2022). *Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes*. Obtenido de <https://prtr-es.es/Tetraclorometano-TCM,15640,11,2007.html>
- PubChem. (2022). *National Institutes of Health*. Obtenido de <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>
- Rudman, R., & Post, B. (1968). Polymorphism of the Crystalline Methylchloromethane Compounds. *Molecular Crystals*, 5, 95-110.

## Capítulo V

- Talón, C., Ramos, M. Á., & Vieira, S. (2002). Low temperature specific heat of amorphous, orientational glass, and crystal phases of ethanol. *Physical Review B*, *66*, 012201.
- Talón, C., Zou, Q. W., Ramos, M. A., Villar, S., & Vieira, S. (2001). Low-temperature specific heat and thermal conductivity of glycerol. *Physical Review B*, *65*, 012203.
- Thompson, E. J., Vu, P. D., & Pohl, R. O. (2000). Glasslike lattice vibrations in the quasicrystal Al<sub>72</sub>.1Pd<sub>20</sub>.7Mn<sub>7.2</sub>. *Physical Review B*, *62*(17), 11437-11443.
- Zuriaga, M. J., Pérez, S. C., Pardo, L. C., & Tamarit, J. L. (2012). Dynamic heterogeneity in the glass-like monoclinic phases of CBr<sub>n</sub>Cl<sub>n-4</sub>, n=0,1,2. *Journal of Chemical Physics*, *137*, 054506.
- Zuriaga, M., Pardo, L. C., Lunkenheimer, P., Tamarit, J. L., Veglio, N., Barrio, M., Bermejo, F. J., Loidl, A. (2009). New Microscopic Mechanism for Secondary Relaxation in Glasses. *Physical Review Letters*, *103*, 075701.

## VI TPD: vidrios ultraestables

En 2007, un grupo de investigación de la Universidad de Wisconsin liderado por M. Ediger dio con el primer ejemplo de lo que la comunidad científica ha dado en llamar vidrio ultraestable [Swallen 2007]. Ya en el título de su artículo, el grupo de Ediger hacía constar la *excepcional estabilidad termodinámica y cinética* de los vidrios que habían conseguido producir. Desde ese momento, el mundo académico especializado en la física del estado vítreo ha prestado una gran atención a tales vidrios, aumentando de manera ingente el conocimiento de sus especiales propiedades y prometedoras aplicaciones [Rodríguez-Tinoco 2022].

Como se explicó en el Capítulo II, por vidrio se entiende aquél sólido amorfo que presenta transición vítrea. La manera habitual de producción de este material era mediante el enfriamiento del líquido, y fue en base a este proceso por el que se explicó la vitrificación. Igualmente, se mencionó que existían varios métodos más, además del enfriamiento del líquido, para la obtención de un vidrio. Uno de ellos se dijo que era la Deposición Física de Vapor (o PVD del inglés *Physical Vapor Deposition*). Tal técnica experimental fue descrita en el Capítulo III. Pues bien, es mediante esta técnica experimental (PVD) con la que el grupo de M. Ediger consiguió, bajo unas condiciones de temperatura y ritmo de deposición muy particulares, obtener los primeros vidrios ultraestables. Inmediatamente después del anuncio de la consecución de vidrios de TNB y de indometacina mediante la técnica de PVD con una estabilidad cinética (calibrada a partir del tiempo de la relajación estructural  $\alpha$  descrita en el Capítulo II) y termodinámica (caracterizada mediante la temperatura ficticia,  $T_{fc}$ , del Capítulo II) mucho mayores (es decir, un tiempo de relajación mucho mayor y una temperatura ficticia mucho menor) que los vidrios de los mismos compuestos, pero producidos por el método habitual de enfriamiento del líquido, el colectivo investigador comenzó a trabajar en el estudio de la fabricación y de las propiedades de los vidrios crecidos mediante la técnica de PVD [Rodríguez-Tinoco 2022]. Se comenzó a trabajar con moléculas orgánicas de distinta índole, habiéndose estudiado hasta la fecha, por ejemplo, vidrios ultraestables de pequeñas moléculas como etilbenzeno [Ramos 2011], compuestos químicos de aplicación farmacéutica (indometacina y TNB [Swallen 2007]), a semiconductores orgánicos, como NPD [Esaki 2019] o TPBi [Ràfols-Ribé 2018]. Se han estudiado también vidrios ultraestable metálicos en películas delgadas [Liu 2019]. Igualmente, se ha trabajado con vidrios poliméricos ultraestables [Yoon 2017], así como con vidrios calcogenuros ultraestables [Zhang 2017]. Gracias a todo este estudio, se ha visto que presentan una mejora, desde el punto de vista aplicado, en sus

propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas... frente a los vidrios convencionales producidos mediante el enfriamiento del líquido, que los hace enormemente interesantes para aplicaciones tecnológicas [Rodríguez-Tinoco 2022].

Además de este alto interés práctico, su estudio y comprensión teórica ha abierto grandes cuestiones de inmenso interés. La más fundamental, y común a todos los distintos tipos de vidrios ultraestables, es el papel que juega la movilidad superficial a la hora de hacer las deposiciones por PVD para la mayor estabilidad de estos vidrios frente a los convencionales formados por el enfriamiento del líquido. Con la temperatura de deposición a la que se encuentra el sustrato sobre el que se forma el vidrio, y el ritmo de deposición sobre él, sucede lo mismo. Se ha visto que la máxima estabilidad, tanto cinética como termodinámica, se obtiene con ritmos de deposición de en torno a  $\sim 0,1-1,0$  nm/s, y a una temperatura de deposición hacia  $\sim 0,8 - 0,9 T_g$ . Sin embargo, no se ha alcanzado aún una comprensión clara en la forma y en el porqué de tal relación. Para el caso de los vidrios orgánicos ultraestables se ha observado una relación entre la isotropía y la temperatura de deposición: en función de la temperatura del sustrato es posible que las moléculas del vidrio tengan una orientación bien vertical, bien horizontal, haciendo al vidrio anisótropo; o bien una orientación aleatoria similar a la del vidrio convencional, haciéndolo isótropo [Bagchi 2020]. Mediante el estudio de tales vidrios, se ha visto también que su degradación al líquido subenfriado (aunque más estables que los vidrios convencionales, igualmente metaestables en comparación con el cristal) depende de su grosor, encontrándose que en las láminas muy delgadas, ésta tiene lugar mediante “planos de fusión” originados en la superficie libre que se adentran en el volumen de la lámina delgada [Sepúlveda 2013], mientras que en láminas gruesas (o en láminas delgadas encerradas entre capas de material que limitan la movilidad en superficie de las moléculas del vidrio) ésta tiene lugar en el bloque, de manera más similar a como se transforma un vidrio convencional en líquido subenfriado [Vila-Costa 2020].

Además de todos los enigmas nuevos originados por el descubrimiento de estos vidrios, los vidrios ultraestables pueden ayudar a resolver uno de los problemas fundamentales de los vidrios, y es si el vidrio es un verdadero estado de la materia y la transición vítrea es una genuina transición de fase, como se discutió en el Capítulo II. A este respecto, este tipo de vidrios pueden ser útiles para aclarar dicho desaguado al verse que la estabilidad termodinámica y cinética a la que hacían referencia en su artículo Ediger y sus colaboradores está muy próxima a la teórica del vidrio ideal de Kauzmann.

De entre todos los muchos e interesantísimos problemas abiertos en la física de los vidrios, en este trabajo nos interesa la relación de estos vidrios ultraestables con el calor específico a bajas temperaturas. En este tema en concreto hay muy pocos estudios hasta el momento. En un trabajo publicado en 2014 se midió el calor específico de indometacina en las formas de vidrio ultraestable y de vidrio convencional hasta muy bajas temperaturas [Pérez-Castañeda 2014]. El resultado obtenido en aquel estudio fue la ausencia del término lineal asociado a la existencia de sistemas de dos niveles en el vidrio ultraestable, en contraposición al caso del vidrio convencional que presentaba la habitual contribución lineal vítrea. El vidrio ultraestable utilizado en aquella investigación tenía una distribución anisótropa en sus moléculas, orientadas estas de manera planar, de tal modo que las muestras que se midieron eran una sucesión ordenada de planos formados por moléculas desordenadas. Por otra parte, en un trabajo distinto se estudió ámbar geológico [Pérez-Castañeda 2013]. En aquella ocasión, mediante medidas calorimétricas de DSC se consiguió catalogar como vidrio ultraestable a muestras de ámbar naturales. Las medidas correspondientes a bajas temperaturas en el calor específico revelaron la presencia de sistemas de dos niveles, como en el común de materiales vítreos. En ambos casos, tanto en la indometacina como en el ámbar, la presencia de un pico bosónico en el calor específico a bajas temperaturas se mantenía, aunque este fuera bastante pequeño en el caso de la indometacina. La principal diferencia entre ambos tipos de materiales radica en que la indometacina es una molécula orgánica, mientras que el ámbar, por su parte, es un polímero. El primero, al ser producido en el laboratorio mediante PVD presenta la característica anisotropía de los vidrios ultraestables crecidos por PVD, mientras que el vidrio polimérico ultraestable geológico de ámbar presenta un desorden isotrópico. Estos resultados abrieron el interrogante de si la ausencia del término lineal vista en la indometacina es causada -entre otras razones- por la anisotropía del vidrio, por el método de crecimiento -independientemente de que el vidrio presente una topología anisótropa-, o si la presencia del término lineal en el caso del ámbar es debido a su naturaleza polimérica.

La cuestión planteada mediante los dos trabajos citados de Pérez-Castañeda puede ser resuelta, mediante el estudio del calor específico a bajas temperaturas de un sólido molecular crecido mediante PVD que permita un estado de vidrio ultraestable anisótropo, pero también un estado de vidrio ultraestable isotrópico. Un candidato claro que permite su solidificación en forma de sólido vítreo ultraestable, tanto con carácter anisótropo como isotrópico, es el TPD. Por ello, en este capítulo se presentan medidas del calor específico a muy bajas temperaturas del TPD crecido en forma de vidrio ultraestable tanto an-

isótropo como isótropo, así como en forma de vidrio convencional y de cristal. Hasta donde se sabe, éstas son las primeras medidas de calor específico a bajas temperaturas en un sistema vítreo ultraestable con ordenamiento, para un mismo material, anisótropo/isótropo crecidos mediante PVD. Igualmente, se muestran en este capítulo las primeras medidas realizadas, de carácter complementario para la presente tesis, de espectroscopía Brillouin en TPD en forma de vidrio ultraestable anisótropo y de vidrio convencional llevadas a cabo por el Dr. R. Jiménez Riobóo en el Instituto de Ciencias de Materiales de Madrid (ICMM) del CSIC que nos han permitido conocer el valor de la velocidad del sonido en el límite de bajas temperaturas del material en las dos formas estudiadas.

## 1 TPD

El TPD, abreviatura de *N,N'*-Bis(3-metilfenil)-*N,N'*-difenilbenceno, es una molécula orgánica formada por dos subgrupos, enlazados entre sí, consistentes en un átomo de nitrógeno enlazado a tres grupos benceno, uno de ellos con un radical metilo, con fórmula química:  $[-C_6H_4-4-N(C_6H_4CH_3)C_6H_5]_2$  (figura VI-1). Este material ha sido objeto desde hace unos años de un profuso estudio en forma de vidrio ultraestable debido a su aparente gran resultado como OLED y otros dispositivos optoelectrónicos similares [Rodríguez-Tinoco 2022]. Estudios calorimétricos de este material muestran una temperatura de transición vítrea para el vidrio convencional  $T_g = 333$  K [Rodríguez-Tinoco 2022]. Así mismo, se vio recientemente que podía ser crecido, para el caso de láminas delgadas con grosores menores a 70 nm, en distintas formas [Jin 2021]. Igualmente, ha sido muy utilizado para estudiar la difusión superficial de los vidrios ultraestables [Zhang 2016], así como para el estudio del proceso de degradación del vidrio ultraestable y conversión al líquido subenfriado [Walters 2015, Vila-Costa 2020].

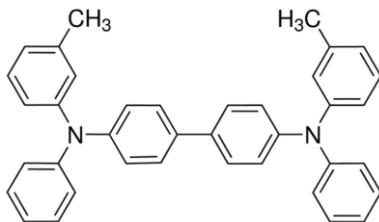


Figura VI-1. Fórmula estructural desarrollada para el TPD. Los dos anillos benceno centrales se localizan (prácticamente) en un mismo plano. Los anillos de benceno exteriores se localizan fuera del "plano" formado por los dos anillos interiores.

Además, se ha realizado un estudio muy completo sobre el distinto grado de anisotropía del TPD ultraestable en función de la temperatura del sustrato sobre el que se deposita [Ediger 2019, Ediger 2017, Gujral 2015]. A este respecto, se alcanza la máxima estabilidad y una distribución anisótropa paralela al sustrato (planos paralelos al sustrato)

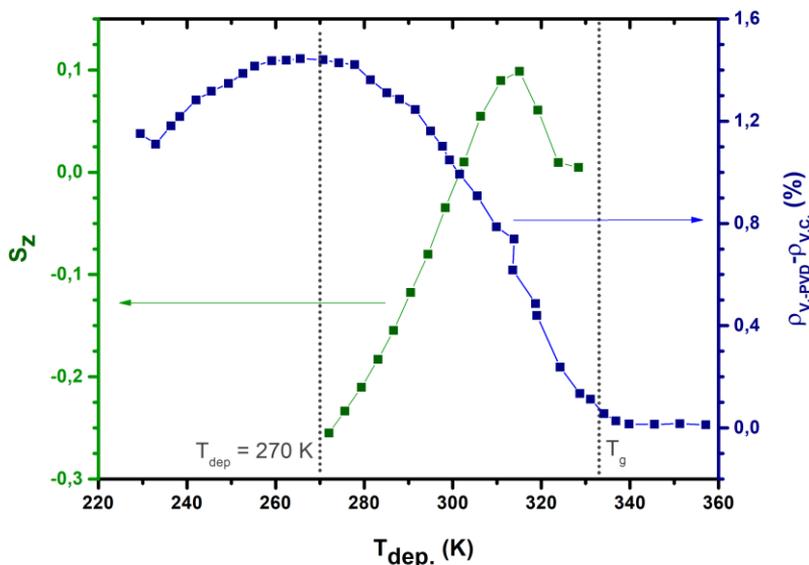


Figura VI-2. Parámetro de orden ( $S_z$ ) y densidad relativa del TPD en función de la temperatura de deposición. Mediante el parámetro de orden se caracteriza la anisotropía de la muestra, correspondiendo un valor 0 al caso isótropo, -0,5 al caso totalmente anisótropo paralelo al sustrato, y 1 al caso totalmente anisótropo perpendicular al sustrato. Por su parte, un valor de densidad relativa 0 % indica un valor en densidad idéntico al de vidrio convencional. Imagen cortesía de C. Rodríguez-Tinoco.

a  $0,85 \cdot T_g$ . A una temperatura de deposición  $0,95 \cdot T_g$  se obtiene un vidrio ultraestable (aunque con menor estabilidad que el de  $0,85 \cdot T_g$ ) anisótropo perpendicular al sustrato (planos perpendiculares), mientras que a  $0,9 \cdot T_g$  se obtiene un vidrio ultraestable isótropo (figura VI-2).

### 1.1 Preparación de la muestra

Las muestras de TPD medidas en esta tesis han sido crecidas mediante PVD por el grupo liderado por el Prof. J. Rodríguez-Viejo, de la Universidad Autónoma de Barcelona, experto en tales vidrios. Aprovechando la versatilidad del TPD en su crecimiento, las muestras medidas consisten en: láminas delgadas de vidrio ultraestable anisótropo horizontal, crecidas a una temperatura de deposición de 285 K y a un ritmo de 0,2 nm/s, alcanzando un grosor de  $\sim 35 \mu\text{m}$ ; láminas delgadas de vidrio ultraestable isótropo crecidas a 300 K y a un ritmo de deposición de 0,2 nm/s, alcanzando un grosor de  $\sim 35 \mu\text{m}$ ; láminas delgadas de vidrio convencional crecidas a 335 K y a un ritmo de deposición de 0,5 nm/s, alcanzado un grosor de  $\sim 35 \mu\text{m}$ ; y TPD cristalino medido en forma de polvo. Una vez preparadas las muestras, estas eran colocadas en el soporte de zafiro del calorímetro aplicando una pequeña capa de

## Capítulo VI

Tabla VI-1. Valores de masa de TPD, sustrato de zafiro, y Apiezon N para cada muestra. Para pequeñas correcciones en Apiezon N se utilizan polinomios aportados por la literatura científica; para pequeñas correcciones de zafiro, se miden 596,02 mg de sustrato de zafiro y el calorímetro desnudo, de donde se obtiene un polinomio para el sustrato de zafiro utilizado.

Muestra	Constituyente	Masa $\pm$ 0,01 (mg)
Vidrio Ultraestable Anisótropo	TPD	12,31
	Sustrato Zafiro	596,02
	Apiezon N	1,87
Vidrio Ultraestable Isótropo	TPD	13,26
	Sustrato Zafiro	597,10
	Apiezon N	2,18
Vidrio Convencional	TPD	8,85
	Sustrato Zafiro	596,02
	Apiezon N	1,85
Cristal	TPD	18,18
	Apiezon N	2,15

Apiezon N en la cara inferior del sustrato para mejorar el contacto térmico entre sustrato y soporte de zafiro. El cristal en polvo era depositado directamente sobre el soporte de zafiro, al que se le había añadido una pequeña película de Apiezon N para mejorar el agarre del propio polvo entre sí, y de este con el soporte de zafiro. En la tabla VI-1 se resumen los valores en masa de TPD, Apiezon N y sustrato para cada medida.

## 2 Resultados Experimentales

### 2.1 DSC: caracterización previa

Antes de realizar las medidas de calor específico en las láminas delgadas de TPD en sus distintas formas vítreas, se realizó en el Servicio Interdepartamental de Investigación (SIIdI) de la UAM medidas de calorimetría mediante DSC de una muestra de vidrio ultraestable anisótropo. Dicha muestra fue crecida con las condiciones de temperatura y ritmo de deposición antes descritas, sobre un pequeño pedazo de papel de aluminio a modo de sustrato. Una vez crecido en forma de lámina delgada vítrea ultraestable anisótropa fue introducida en las típicas pequeñas celdas calorimétricas de aluminio de los aparatos de DSC, utilizando otra pequeña celda conteniendo el papel de aluminio para posibles correcciones. Gracias a una calibración previa y posterior del aparato mediante pequeños trozos de zafiro se obtuvo el valor absoluto del calor específico del TPD en un amplio rango de temperaturas. El resultado se

muestra en la figura VI-3. En ella se pueden observar tres curvas. Una de ellas, la negra, se corresponde con el TPD ultraestable anisótropo, calentado a un ritmo de 10 K/min hasta 100 °C. Una vez alcanzada esta temperatura, la muestra, ahora en estado de líquido subenfriado, se enfría a un ritmo de 10 K/min solidificando en un vidrio convencional. La curva roja se corresponde al calor específico medido de este vidrio convencional, mientras que la verde (medida tan solo para ver la reproducibilidad de la medida) se corresponde a un segundo vidrio convencional formado mediante el enfriamiento (a 10 K/min) del líquido subenfriado obtenido de la fusión del primer vidrio convencional. Las diferencias entre la curva del vidrio ultraestable (V. U. Ani.) y las curvas del vidrio convencional (V. C. 1 y 2) radican en la temperatura a la que se observa el paso de vidrio a líquido subenfriado, y la gran diferencia en carácter endotérmico de la transición. En el Capítulo II se dijo que la  $T_g$  se identifica con la temperatura en que el vidrio funde a líquido subenfriado (o el líquido subenfriado solidifica en vidrio). Sin embargo, dado que el proceso

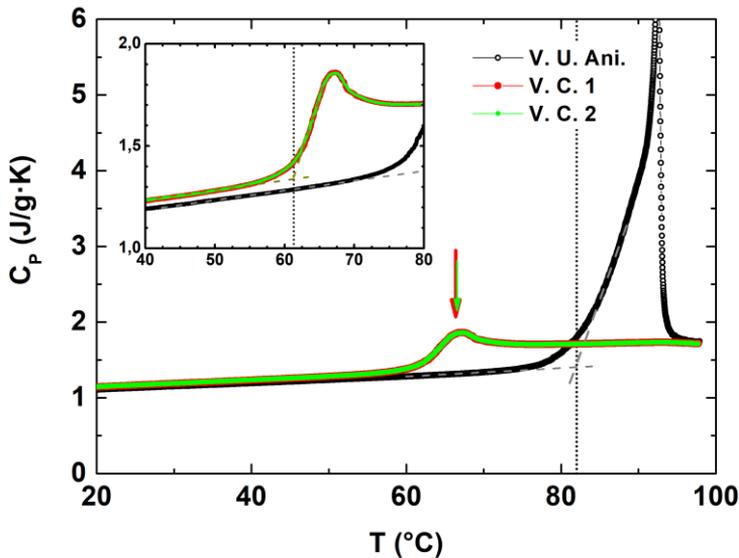
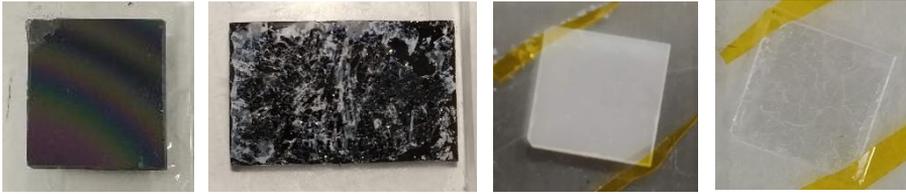


Figura VI-3. Calor específico (medido mediante DSC) de TPD en forma de vidrio ultraestable anisótropo (V. U. Ani.), y de vidrio convencional producido a partir del enfriamiento del líquido (V. C. 1 y 2). En primera instancia, se realiza la medida del V. U. Ani, hasta fundirlo en líquido subenfriado. Antes de que cristalice, es enfriado para formar el vidrio convencional, que posteriormente es medido. Una vez fundido este primer vidrio convencional, se vuelve a enfriar el líquido subenfriado antes de que cristalice para formar un segundo vidrio convencional y comprobar la reproducibilidad de la medida. Mediante flechas se indica el punto que a lo largo de la tesis se ha escogido para determinar el valor de  $T_g$ . Sin embargo, en este capítulo, se utiliza para definir dicho valor el corte de la extrapolación entre las curvas de antes de empezar a fundir el vidrio, y del momento de la transición.

tiene lugar en un pequeño intervalo de temperatura, no hay un consenso unánime para la elección de la toma de un valor de  $T_g$  para cada material. En el caso de usuarios de calorimetría DSC, la definición más habitual para  $T_g$  se coge como aquel valor en que se cortan las extrapolaciones de la curva del vidrio bien por debajo de su fusión, y la extrapolación de la recta del proceso endotérmico del paso al líquido subenfriado. Utilizando en esta ocasión este criterio, se determina una  $T_g = 61$  °C para el vidrio convencional, y  $T_{on} = 82$  °C para el vidrio ultraestable. Por norma general, autores dedicados al estudio de los vidrios ultraestables denominan  $T_{on}$  a la  $T_g$  del vidrio ultraestable para distinguirla de la del vidrio convencional, criterio que también mantendremos en esta capítulo. En cualquier caso, la diferencia en las temperaturas de desvitrificación, indican la mayor estabilidad cinética del vidrio ultraestable frente al convencional al implicar este desplazamiento que las moléculas del vidrio ultraestable requieren de mayor energía térmica para adquirir cierta libertad de movimiento. Por su parte, la gran diferencia en los picos en calor específico durante la transición, no hace sino indicar la mayor estabilidad termodinámica del vidrio ultraestable. Este resultado, en total acuerdo a lo descrito por trabajos previos en este tema, nos permite comprobar que las muestras, desde que son crecidas en (y trasladadas desde) Barcelona, hasta que son medidas varios días después en Madrid, no sufren cambios en sus propiedades.

Una vez convencidos del buen estado de las muestras, se procede a medir las preparadas expresamente para el calorímetro de  $^3\text{He}$ . Inicialmente, estas muestras fueron crecidas sobre un sustrato de silicio cristalino con los ritmos de evaporación y temperaturas de deposición antes dichos. El motivo de la elección de un sustrato de silicio estaba basado en su estructura cristalina y pequeño calor específico, contribuyendo en la menor medida posible al aumento del valor de capacidad calorífica de la adenda. Sin embargo, las muestras presentan el gran inconveniente de una gran fragilidad mecánica, y a la hora de enfriarlas se rompían -o resquebrajaban- en varios pedazos. Además, la adhesión del TDP sobre el silicio, al menos durante el proceso de enfriado a bajas temperaturas, no es lo suficientemente buena como para que la muestra permanezca sujeta, saltando los pedazos en que se rompe la muestra, del sustrato de silicio. Se intentó modificar el proceso de producción de la muestra, variando levemente el grosor de la película final, así como produciendo el vidrio convencional y el cristal mediante el enfriamiento del líquido, en lugar de utilizar la técnica de PVD. En todos los casos el resultado era el mismo: la rotura de la muestra en pedazos, los cuales, en su mayoría, se desprendían del sustrato de silicio.

## TPD: vidrios ultraestables



*Figura VI-4. Distintas muestras de TPD ultraestable anisótropo. De izquierda a derecha: sobre sustrato de Si antes de enfriarse (se observa el típico patrón iridiscente producido por la interferencia constructiva de la reflexión de la luz en las distintas láminas del material. De la esquina superior izquierda se ha eliminado material para ver la diferencia con el sustrato desnudo); muestra sobre sustrato de silicio tras enfriarla (la muestra se ha cuarteado en su totalidad o lo largo de todas sus capas, saltando más o menos capas de TPD a lo largo de toda la superficie de la muestra); sobre sustrato de zafiro antes de enfriar (a mayor grosor de muestra más opacidad); sobre sustrato de zafiro tras enfriar (la muestra de TPD se sigue cuarteando, como en el caso del sustrato de Si, pero en menor medida, además de no “desanclarse” ninguna zona de ninguna capa del resto de muestra).*

Para solucionar este problema, que impedía absolutamente cualquier tipo de medida a bajas temperaturas, se recurrió al uso de sustratos de zafiro en sustitución de los de silicio. ¿Por qué se escogió zafiro como sustrato? Por una parte, al igual que sucedía con el silicio, el zafiro presenta una estructura cristalina, además de ser un material aislante no magnético, con lo que no presenta contribuciones lineales (o de cualquier otra índole) en su calor específico a muy bajas temperaturas que vayan a predominar a temperaturas de He líquido y puedan camuflar la posible existencia de los términos  $T$  y  $T^5$  de los vidrios. Por otro lado, al igual que sucedía con el silicio, el zafiro presenta una buena conductividad térmica a bajas temperaturas, además de valores similares en calor específico [Keeson 1959, White 1956, White 1993]. La principal diferencia entre los sustratos de silicio y de zafiro es su composición química. El sustrato de silicio utilizado es silicio puro, mientras que la fórmula química del zafiro es  $Al_2O_3$ . Al hacer uso de los sustratos de zafiro queremos aprovechar la gran afinidad electrónica del carbono, del hidrógeno, y del nitrógeno del TPD con el oxígeno, considerablemente mejor que con el silicio. Esta mejor interacción entre los distintos átomos de la muestra con los del sustrato se debería traducir en una mejor adhesión de la muestra, al menos en las primeras micras de su espesor. Experiencias previas similares de la comunidad científica sugieren apoyar esta hipótesis [Zheng 2017], hecho por el cual se recurrió finalmente a los sustratos de zafiro.

En estos sustratos de zafiro se depositó el TPD en forma de vidrio ultraestable siguiendo los cuidados necesarios para su correcto crecimiento. En cuanto al TPD vítreo convencional, este se produjo mediante PVD, pero también mediante el enfriamiento del líquido, por permitir este método aumentar la masa de muestra. En cuanto al cristal, este fue igualmente crecido mediante

ambos métodos. Las pruebas dieron como resultado el leve resquebrajamiento de las muestras de vidrio en película delgada, pero sin un aparente laminado que evitase un buen equilibrio térmico interno en la totalidad de muestra de TPD. Por su parte, las muestras crecidas mediante el enfriamiento del líquido, se desacoplaban parcialmente del sustrato, evitando un correcto contacto térmico entre TPD y sustrato, lo que evitaba una correcta toma de puntos al medir de manera experimental tiempos de relajación con tramos claramente diferentes. Por este motivo, las muestras crecidas mediante el enfriamiento del líquido fueron descartadas para su estudio. Por su parte, el cristal crecido mediante PVD mostraba el inconveniente de presentar una masa muy pequeña que disminuiría mucho la resolución de las medidas. Para evitar este problema, el cristal decidió medirse finalmente en la forma de polvo en que se adquiere comercialmente, depositando el polvo directamente sobre el soporte de zafiro del calorímetro.

### 2.2 Capacidad calorífica

Una vez subsanados todos los posibles problemas para llevar a cabo las medidas de calor específico a bajas temperaturas, se procede a realizarlas. Todas las muestras fueron medidas en el criostato de  $^3\text{He}$  entre los límites de temperatura que permite medir de manera satisfactoria: 0,4–8,0 K. El vidrio ultraestable anisótropo y el cristal fueron medidos también en el criostato de  $^4\text{He}$  para ampliar el rango posible de datos. Estas dos muestras medidas en el criostato de  $^4\text{He}$  no fueron las mismas medidas en el de  $^3\text{He}$ , sido dos muestras similares de idéntica naturaleza. De estas dos muestras no se muestran los valores en masa en la tabla VI-1 para no confundir al lector con más datos innecesarios para el posterior análisis de resultados.

Para la realización del cálculo del calor específico el proceso seguido fue similar al de capítulos anteriores. Por una parte, se mide la capacidad calorífica del sistema completo -el cual incluye el TPD, el sustrato de zafiro sobre el que se ha depositado, y Apiezon N; además del propio calorímetro-, y por otro lado, se mide la adenda. Para el caso de estas medidas, identificados dos adendas diferentes: la *adenda desnuda* (es decir, el calorímetro, con su termómetro, calentador, etc.), y la *adenda con sustratos* (esto es, la *adenda desnuda* más una cantidad bien determinada de sustrato de zafiro y una pequeña cantidad de Apiezon N). Debemos medir con sumo cuidado ambas adendas debido a que la medida del TPD cristal no tiene sustratos de zafiro, y por lo tanto su adenda se corresponde con la *adenda desnuda*. Por su parte, los vidrios de TPD, al incluir sustratos de zafiro en la muestra, deben tratarse con

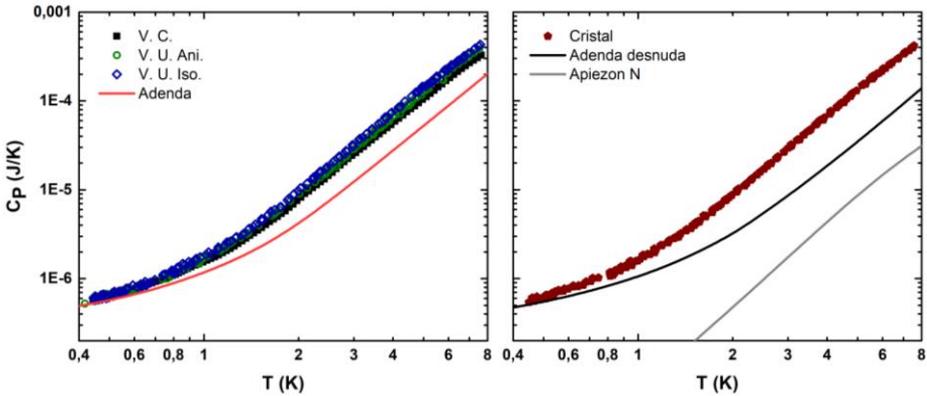


Figura VI-5. Datos brutos de las distintas medidas de TPD y adenda medidos en el criostato de  $^3\text{He}$ . En el panel izquierdo: medidas brutas de los TPD en forma vítrea, y su correspondiente adenda (adenda con sustratos de zafiro). No se incluye en la gráfica las correcciones de Apiezon N ni sustrato de zafiro por su pequeño valor. En panel derecho: datos brutos del TPD cristal y su correspondiente adenda (adenda desnuda). Incluye también la contribución de Apiezon N, no incluida en la curva de la adenda.

la adenda con sustratos. Además, el medir ambas adendas nos permite calcular un polinomio para el sustrato de zafiro, que deberemos utilizar en caso de pequeñas diferencias en masa entre los sustratos de zafiro de la adenda con sustratos y las distintas muestras de TPD vítreo.

En la figura VI-5 se representan los datos brutos de cada medida, tanto para el TPD en todas sus formas, como, lógicamente, para las dos adendas que diferenciamos en este caso. Como se puede observar, el valor neto de las medidas de cada muestra de TPD presenta valores muy similares, observándose una pequeña diferencia atribuible a priori, en especial para el caso de los vidrios dada su gran semejanza en valores de Apiezon N y de sustrato de zafiro, únicamente a la distinta cantidad de masa de cada vidrio y cristal de la muestra. En las adendas, a medida que aumenta la temperatura, sí se hace apreciable una separación entre sus valores. En este caso, esta diferencia es debida a los sustratos de zafiro (salvo una pequeña corrección en la distinta cantidad de Apiezon N que incluye cada adenda). Además, como último comentario a esta gráfica, reseñar el pequeño porcentaje con el que contribuye el TPD a las medidas. A 6 K, la adenda desnuda supone el 26% de la medida del cristal, mientras que en el caso de los vidrios, la adenda con sustrato supone un 37-50%, dependiendo de la muestra. En cualquier caso, porcentajes siempre superiores a los deseados, pero aceptables para una correcta resolución. Sin embargo, a 1 K, la contribución de las adendas varía entre el 66% y el 80%, según la muestra; valores algo ya menos deseables, que terminan aumentando hasta  $\sim 88\%$  a 0,5 K, un valor que puede traducirse ya en una fuente de error

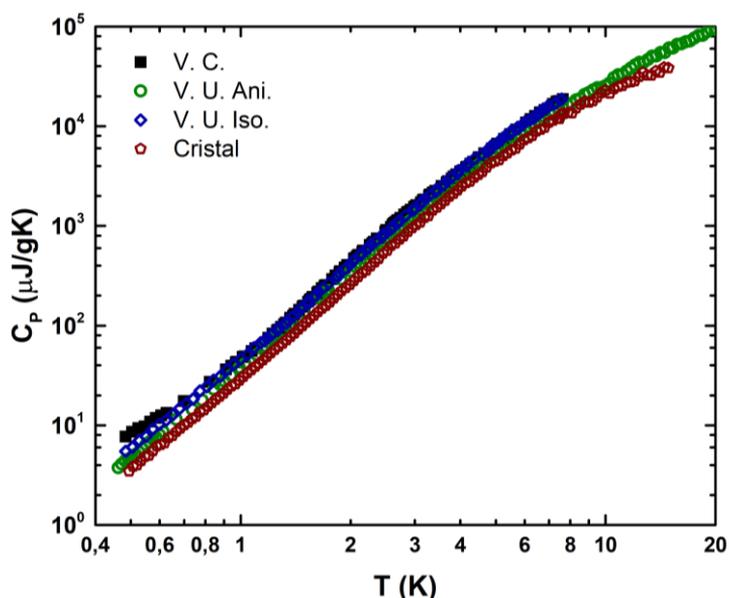


Figura VI-6. Calor específico de TPD en forma de vidrio convencional, ultraestable anisótropo (con orientación paralela al sustrato), ultraestable isótropo y cristal. Para los casos de vidrio convencional y de vidrio ultraestable isótropo solo se dispone de datos hasta 8 K.

considerable a la hora de trabajar con los datos netos para cada vidrio y cristal, que se subsanará con un tratamiento estadístico más cuidadoso de los datos.

Dicho lo cual, en la figura VI-6 se muestran los resultados netos por unidad de masa para el TPD en sus distintas formas, obtenidos una vez se ha restado la adenda pertinente y se han realizado las correcciones en Apiezon N y sustrato de zafiro necesarias en cada caso. En ella podemos observar, como era de esperar, que el cristal presenta en todo el rango valores de calor específico menores a los distintos vidrios, algo que vendría a apoyar una buena resolución en las medidas, o al menos la existencia de un mismo error sistemático en todas ellas. En la región de muy bajas temperaturas se puede observar una clara desviación en los puntos del vidrio convencional frente a los de los vidrios ultraestables, en los que a su vez se observan valores levemente superiores para el isótropo. Todo esto se observa con mayor claridad en la representación de Debye, en la figura VI-7.

Efectivamente, en esta gráfica observamos que el cristal presenta valores menores a los de los distintos vidrios en todo el rango de temperaturas. Además, vemos, en lo referente al cristal, que alcanzamos el límite de Debye de muy bajas temperaturas a una temperatura de  $\sim 1$ K. Por debajo de esa temperatura, observamos un comportamiento claramente cúbico con la temperatura, tal y como es de esperar para un cristal. Vemos también el pico asociado

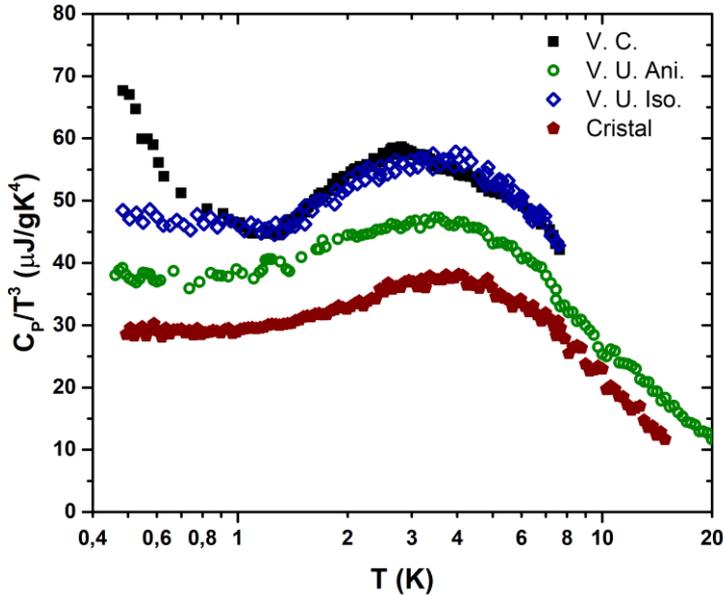


Figura VI-7. Representación de Debye para el calor específico del TPD crecido mediante PVD en forma de vidrio convencional, vidrio ultraestable anisótropo (con orientación paralela al sustrato) y vidrio ultraestable isótropo. El TPD cristal fue medido con la muestra en forma de polvo.

a la singularidad de van Hove a una temperatura de  $\sim 4$  K, bastante menor a la habitual, pero en absoluto totalmente extraordinario y novedoso -recorremos nuevamente el caso de tolueno cristal del Capítulo IV-. Por su parte, el vidrio convencional presenta un claro máximo en esta representación hacia  $3,0$  K, mientras que a una temperatura de  $1,1$  K se observa un mínimo. Por debajo de esta segunda temperatura, el calor específico comienza a subir, mostrando un comportamiento típico de un sistema caracterizado por un término lineal en calor específico. En el caso del vidrio ultraestable anisótropo observamos nuevamente un máximo en el calor específico reducido a una temperatura igual a  $3,4$  K. Sin embargo, contrariamente al caso del vidrio convencional, no observamos un mínimo en el calor específico en esta representación, sino que en el intervalo  $\sim 0,4-1,0$  K, adquiere un valor aproximadamente constante. Esto último implicaría que el TPD en su forma de vidrio ultraestable anisótropo (con orientación paralela al sustrato) crecido mediante PVD carece de sistemas de dos niveles que se traduzcan en un término lineal, dominante por debajo de  $1$  K, en el calor específico. Finalmente, en los datos correspondientes al TPD en su forma de vidrio ultraestable isótropo, se aprecia un máximo en el calor específico reducido a  $3,2$  K. A temperaturas menores, aunque no se llega a observar un mínimo claro como en el caso del vidrio

convencional, si se observa una leve tendencia (muy suave) ascendente en sus valores, lo que se traduciría en un término lineal muy débil. Destacar también que, en la zona de temperaturas mayores a 1 K, los valores de calor específico para el vidrio convencional y el ultraestable isótropo son muy similares, pudiéndose distinguir fácilmente de los correspondientes al vidrio ultraestable anisótropo.

El resultado encontrado para el vidrio ultraestable anisótropo, aunque sorprendente, no es en absoluto novedoso. En [Pérez-Castañeda 2014] ya se apuntaba la ausencia de un término lineal en el calor específico de la indometacina (una molécula orgánica con una región central cuasi-planar con anillos de benceno, en cierto modo, similar a nuestro TPD) crecida mediante PVD en forma de vidrio ultraestable anisótropo. En aquel trabajo se apuntaban dos posibles hipótesis como causa de la ausencia de sistema de dos niveles: la extraordinaria estabilidad cinética y termodinámica del vidrio ultraestable; o bien la anisotropía generada por el método de producción del vidrio ultraestable de indometacina medido. El resultado que nosotros vemos para el TPD ultraestable anisótropo apoya los resultados previos vistos en la indometacina en relación con la inexistencia de sistemas de dos niveles en tales vidrios.

De acuerdo al trabajo [Pérez-Castañeda 2013], en donde se estudió ámbar geológico con la estabilidad cinética y termodinámica típica de un vidrio ultraestable crecido mediante PVD, el vidrio ultraestable polimérico (isótropo) sí presentaba el comportamiento en calor específico asociado a los vidrios. La combinación de estos resultados hacía por tanto concluir que la ausencia de sistemas de dos niveles en vidrios ultraestables podría estar relacionada con la anisotropía de los crecidos mediante PVD.

De acuerdo a los resultados mostrados en la figura VI-7, podría concluirse que la isotropía en efecto afecta, aunque de manera pequeña, a la existencia de sistemas de dos niveles. Efectivamente, podemos pensar que al existir isotropía en este vidrio, la posibilidad de la existencia de sistema de dos niveles aumenta con respecto a un estado en que el sólido presente una “estructura planar”. Al fin y al cabo, se está aumentando en una dimensión más la posibilidad de distintas configuraciones moleculares equivalentes entre las que pueda tunelear la molécula (o parte de ella al menos), siguiendo las hipótesis más simples del TM. Sin embargo, en contraposición al caso del vidrio convencional, la mayor estabilidad de los vidrios ultraestables se traduce en una mayor barrera de potencial entre los mínimos de estos sistemas de dos niveles, disminuyendo la probabilidad de tuneleo, y por tanto, el valor del coeficiente lineal del calor específico a bajas temperaturas. Otra hipótesis que explicaría la presencia de un pequeño término lineal en el caso

ultraestable isótropo, y su ausencia en el anisótropo sería la disintta estabilidad en los vidrios. Pese a ser ambos ultraestables, en el sentido de una estabilidad termodinámica y cinética mucho mayor que el convencional, el anisótropo presenta una mayor estabilidad que el isótropo, siendo, tal vez, esta menor ultraestabilidad la causa del origen del pequeño término lineal en el isótropo ultraestable.

Por otra parte, el resultado de que el vidrio convencional y el ultraestable isótropo presenten un calor específico muy similar en valor en la región del pico bosónico, y mayor al caso del anisótropo, podría deberse al término de Debye del calor específico. Según esto, la isotropía afectaría a las constantes elásticas del sólido en el rango de los  $\sim 2-10$  K en mayor medida que la estabilidad termodinámica y cinética. Según esto, los dos vidrios con carácter isótropo deberían presentar un coeficiente de Debye similar y mayor al del vidrio anisótropo. En caso de que el efecto de la estabilidad fuera predominante, sería de esperar una mayor diferencia entre las posiciones del pico bosónico en temperatura de la que los datos reportan.

En la gráfica VI-8 observamos los datos para muy bajas temperaturas del TPD en sus distintas formas en la representación  $C_p/T:T^2$ . Mediante ajustes cuadráticos en esta representación podemos cuantificar de una manera más aproximada las anteriores suposiciones. En la tabla VI-2 se muestran los parámetros encontrados para dichos ajustes. En ella podemos comprobar, en primer lugar que el cristal no presenta término lineal, mientras que el vidrio convencional posee un término lineal claramente no nulo. En lo referente a los vidrios ultraestables, el ajuste reporta un término lineal cuasi-nulo dentro de los límites experimentales de precisión para el vidrio anisótropo, mientras que el isótropo presenta un término lineal no nulo, aunque con un error relativo del 30%.

En lo que respecta al coeficiente de Debye, el ajuste a los datos del cristal reporta el menor de los cuatro. Los coeficientes de los tres vidrios son de valores similares, siendo el mayor el del vidrio ultraestable isótropo y el menor el del vidrio convencional. Finalmente, el valor calculado para el coeficiente del término de  $T^5$  es muy similar en valor en los dos vidrios ultraestables, y menores a su vez al del vidrio convencional.

Estos resultados numéricos conllevan una gran incongruencia. Por un lado, en vista de los datos experimentales de la figura VI-7, el coeficiente de Debye del vidrio convencional debería ser en todo caso mayor al del vidrio ultraestable anisótropo. El ultraestable isótropo debería tener un valor en dicho coeficiente comprendido entre los de los otros dos. Sin embargo, aun

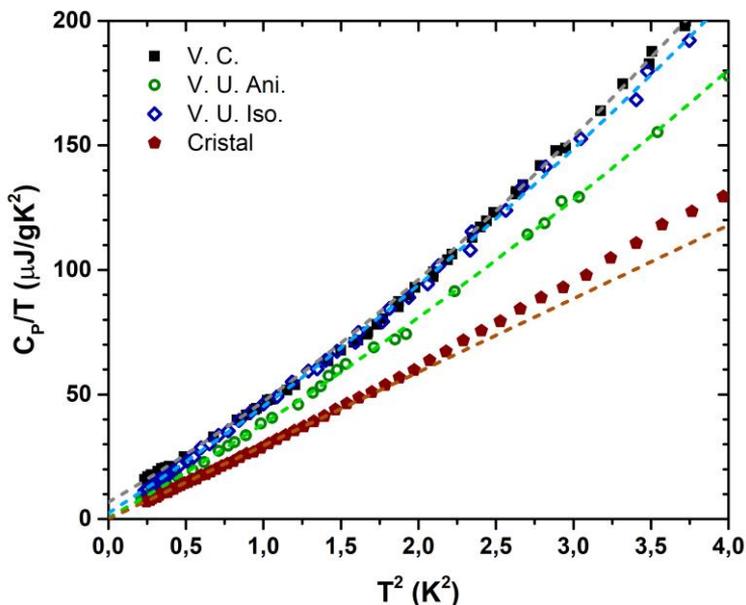


Figura VI-8. Representación  $C_p/T:T^2$  de los datos para los distintos tipos de vidrios y cristal de TPD. Para el caso del cristal, se ha realizado un ajuste de la forma  $aT+bT^3$  en el rango  $T < 1,1$  K. Para los vidrios se ha realizado un ajuste  $aT+bT^3+cT^5$  en el rango  $T < 1,9$  K. El vidrio convencional corta con el eje vertical en un punto no nulo, indicando la existencia de un término lineal. El vidrio ultraestable anisótropo presenta un corte nulo, dentro del error experimental. El vidrio ultraestable isótropo presenta un corte con el eje de ordenadas no nulo, aunque de valor muy pequeño.

siendo similar al de los otros dos vidrios, es el vidrio con mayor coeficiente de Debye. Esto hace pensar que, o bien existe algún error indeterminado en algunas de las medidas experimentales, o bien el modelo SPM no es válido para un sistema que no posea sistemas de dos niveles. La primera explicación se puede basar en la gran dificultad existente para llevar a cabo las medidas del TPD por debajo del rango de  $\sim 1,5$  K, ya que la contribución de la adenda es prácticamente la totalidad de la capacidad calorífica medida. Sin embargo, dado que esa dificultad fue detectada desde los inicios de los experimentos, hace que el especial celo que se tuvo en la toma de datos hiciera de este error algo sistemático común a todas, traduciéndose en, tal vez, una mala determinación del valor absoluto de cada muestra, pero valores relativos entre ellas correctos. La segunda posible explicación vendría a limitar la aplicabilidad de uso del modelo SPM, tal y como apuntan varios autores que apoyan algunos de los modelos adicionales mencionados en la sección 2.2.d del Capítulo II.

Tabla VI-2. Coeficientes de los ajustes SPM a los vidrios y ajuste cúbico al cristal. Se indica también la temperatura del máximo vista en la representación de Debye, y la temperatura molecular de Debye calculada mediante el coeficiente de Debye calorimétrico ( $Mm(TPD)=516,67$  g/mol). Los errores aportados son los estadísticos del ajuste numérico, siendo considerada la indeterminación experimental mayor a estos errores.

Muestra	$C_{TLS}$ ( $\mu\text{J/gK}^2$ )	$C_D$ ( $\mu\text{J/gK}^4$ )	$C_{SPM}$ ( $\mu\text{J/gK}^6$ )	$T_{max}$ (K)	$\Theta_D$ (K)
V. C.	$6,8 \pm 0,5$	$37 \pm 1$	$4,0 \pm 0,4$	3,0	47
V. U. Ani.	$0,45 \pm 0,40$	$36 \pm 1$	$2,6 \pm 0,4$	3,4	47
V. U. Iso.	$2,0 \pm 0,6$	$41 \pm 1$	$2,7 \pm 0,3$	3,2	45
Cristal	$0,01 \pm 0,10$	$29,0 \pm 0,2$	-	3,9	50

### 2.3 DSC: caracterización posterior

Debido al resquebrajamiento mencionado antes en las muestras crecidas sobre sustrato de zafiro y medidas a bajas temperaturas, se realizó calorimetría DSC en cada una de esas muestras una vez medidas, con objeto de descartar cualquier modificación en la naturaleza de la muestra, como podría ser una cristalización parcial de la muestra producto de las fracturas generadas en la muestra, por ejemplo. En la figura VI-9 se muestra el calor específico obtenido para el vidrio ultraestable anisótropo medido previamente en el criostato de  $^4\text{He}$ . Como se puede observar, el resultado es muy similar al obtenido en la caracterización de la muestra de prueba mostrada en la figura VI-3. Al igual que en ese caso anterior, una vez medido el vidrio ultraestable, calentado a 10 K/min, se enfría antes de que el líquido subenfriado cristalice a un ritmo de 10 K/min para formar el vidrio convencional. La medida del vidrio convencional se repite nuevamente para comprobar la reproducibilidad. En esta ocasión, se obtiene una  $T_{on} = 79$  K para el ultraestable, según el criterio explicado al comienzo del capítulo. En caso de mantener el criterio de capítulos anteriores, identificando  $T_g$  con la temperatura del pico en el calor específico, la temperatura que obtenemos es la misma que en el caso de la muestra testigo. Esto viene a indicar que la estabilidad cinética de la muestra no ha cambiado (al menos de manera sustancial), ni tampoco la termodinámica, al ver para ambas curvas valores de calor específico durante la transición cuasi-identícos. Para el caso de los vidrios convencionales de esta muestra medida a bajas temperaturas, en el primero (V. C. 1) obtenemos una  $T_g = 59$  K, mientras que en el segundo (V. C. 2)  $T_g = 61$  K. Esto último podría indicar un error aleatorio en la determinación de la temperatura en la medida del primer vidrio convencional, y en la medida precedente del vidrio ultraestable, descartando aún más el cambio del vidrio ultraestable en sus propiedades durante el proceso de medida del calor específico a bajas temperaturas.

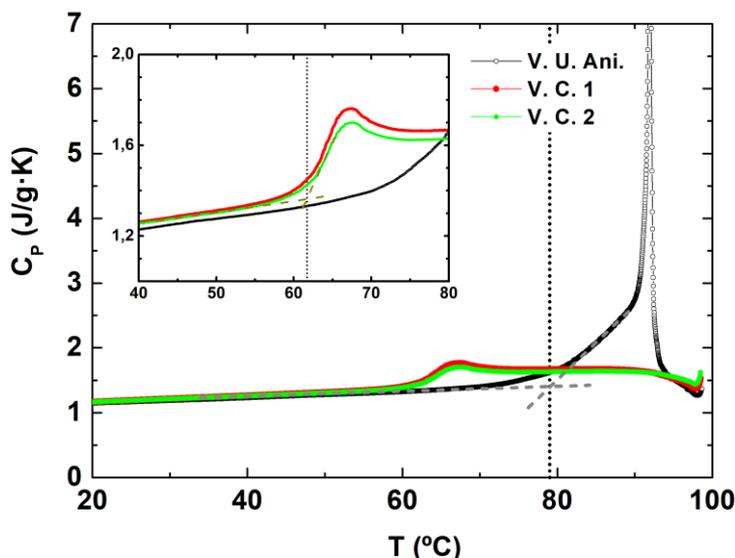


Figura VI-9. Calor específico medido mediante DSC en el SIdI de una muestra de vidrio ultraestable anisótropo una vez se ha medido su calor específico a bajas temperaturas en el criostato de  $^4He$ . El acuerdo en valores de temperatura de transición vítrea, etc., con la curva de DSC obtenida para una muestra gemela antes de medirse es total.

En la figura VI-10 mostramos distintas curvas de DSC, no calibradas, para el vidrio convencional y para el ultraestable isótropo, tanto antes como después de medirlas a bajas temperaturas, para comprobar que no se han visto afectadas a lo largo de los experimentos. Como se puede apreciar, los valores en temperaturas de transición vítrea no sufren cambios apreciables entre las muestras testigo y las medidas a bajas temperaturas.

## 2.4 Espectroscopía Brillouin

De manera complementaria a las medidas de calor específico a bajas temperaturas, se ha medido la velocidad del sonido en un amplio rango de temperaturas para el TPD en estado de vidrio convencional y de vidrio ultraestable anisótropo. Estas medidas fueron realizadas por el Dr. R. Jiménez Riobóo, del ICMC-CSIC.

En la figura VI-11 se representan los datos de las componentes longitudinal y transversal para el TPD vidrio convencional y vidrio ultraestable anisótropo. De estas curvas, podemos extrapolar el valor de la velocidad del sonido transversal y longitudinal en el límite de 0 K para el TPD en estas dos formas, de las que podemos calcular el valor de la velocidad del sonido en el límite de temperatura nula. Aportando unos errores a partir de la propagación de la

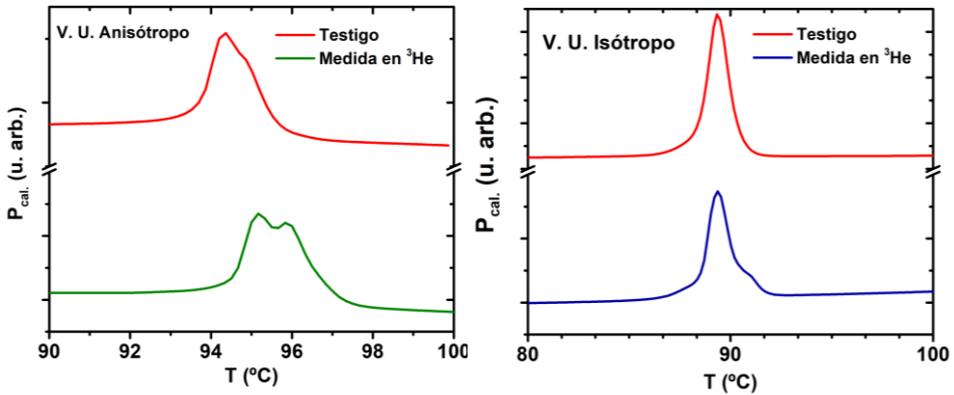


Figura VI-10. Curvas de DSC (no calibrado) para el TPD en forma de vidrio ultraestable anisótropo (izquierda) e isótropo (derecha). Se muestran las curvas obtenidas para la muestra gemela a la medida (testigo, curvas rojas) y la curva correspondiente a las muestras medidas en el equipo de  $^3\text{He}$ . Como se puede observar, la temperatura de transición para la muestra testigo y la muestra que ha sido ya medida en el criostato de  $^3\text{He}$  no presentan diferencias reseñables. Se puede observar, comparando las curvas de cada vidrio entre ellas, la mayor estabilidad cinética del anisótropo por presentar la transición a temperaturas mayores. La temperatura de transición que se puede obtener de estas imágenes no coincide con las gráficas anteriores de datos de calor específico de DSC (del SIdI) por una calibración incompleta para las presentes.

extrapolación de las componentes del sonido a 0 K, obtenemos unos valores de:

$$V_{V.U.Ani.} = 1712 \pm 107 \text{ m/s}, V_{V.C.} = 1521 \pm 108 \text{ m/s}$$

De estos resultados somos capaces de obtener el valor del coeficiente de Debye para el TPD vidrio convencional y ultraestable anisótropo, encontrando:

$$C_D^{V.U.Ani.} = 22 \pm 4 \mu\text{J/gK}^4, C_D^{V.C.} = 32 \pm 7 \mu\text{J/gK}^4$$

Para el cálculo de estos valores hemos hecho uso de la densidad del TPD medida a temperatura ambiente (y supuesta constante en función de la temperatura en una primera aproximación):  $\rho_{V.C.} = 1.100 \text{ kg/m}^3$ ,  $\rho_{V.U.Ani.} = 1.114 \text{ kg/m}^3$  [Walters 2015].

Como vemos, los valores elastoacústicos del coeficiente de Debye que calculamos no coinciden de manera exacta con los obtenidos mediante calorimetría. Además, el valor calculado para el vidrio ultraestable anisótropo es menor que el obtenido para el vidrio convencional. Esto está en total desacuerdo con los valores encontrados de manera calorimétrica utilizando el modelo SPM, aunque no con los propios datos de calor específico. En efecto, de acuerdo a los datos de calor específico, el vidrio ultraestable anisótropo

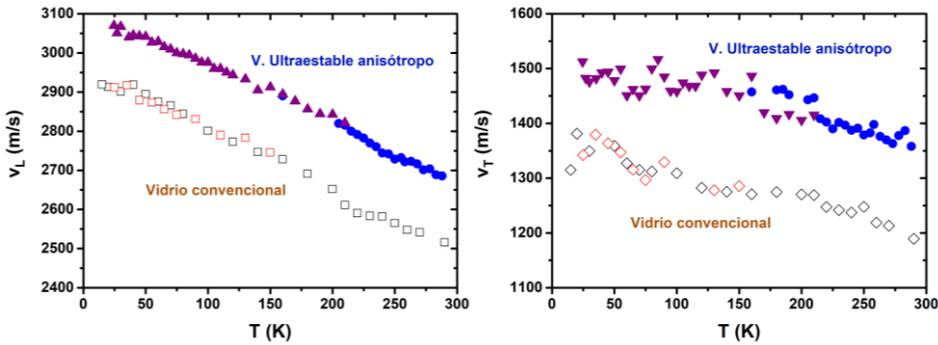


Figura VI-11. Velocidad del sonido longitudinal (gráfica izquierda) y transversal (gráfica derecha) para TPD en forma de vidrio convencional y vidrio ultraestable anisótropo en el intervalo de 20 a 290 K, medidas mediante espectroscopía Brillouin en el ICMN-CSIC por el Dr. R. Jiménez Riobóo.

parece presentar un coeficiente de Debye menor que el vidrio convencional, tal y como reportan las medidas acústicas. Por otro lado, aunque el error relativo en estos valores acústicos son mayores que los obtenidos al realizar el ajuste SPM a los datos calorimétricos, este se debe en su mayoría al haber realizado la extrapolación al límite de 0 K de datos tomados para temperaturas superiores a los 20 K. Además, las fuentes de error experimentales en las medidas de la velocidad del sonido son menores que en las calorimétricas (el resquebrajamiento, o incluso desprendimiento, de muestra -fuera del haz de luz incidente- no influye en los resultados, etc.), lo que nos lleva a apostar de forma más fehaciente por estos últimos valores acústicos como los verdaderos para el coeficiente de Debye de ambos vidrios. Quedaría sin embargo por resolver la incongruencia entre estos valores acústicos del coeficiente de Debye y el calor específico medido para  $T < 1\text{K}$ , en donde deberían presentar valores algo más similares, lógicamente, en caso de que el sistema no posea ninguna contribución adicional al término cúbico de Debye por debajo de 1 K. Aquí podemos recurrir al valor utilizado para la densidad, considerado sin error, y asumido en el cálculo que en el límite de 0 K presenta el mismo valor, como principal fuente de error.

### 3 Conclusión

Se han presentado en este capítulo las primeras medidas de calor específico de TPD a bajas temperaturas en sus estados: cristal, vidrio convencional, vidrio ultraestable anisótropo y vidrio ultraestable isótropo; lo que las convierte también en las primeras medidas experimentales de un vidrio ultraestable isótropo crecido mediante la técnica de PVD. Así mismo, se han mostrado los

primeros resultados de medidas para la velocidad del sonido del TPD en forma de vidrio convencional y de vidrio ultraestable anisótropo.

A la hora de llevar a cabo los experimentos, se ha observado la gran fragilidad que presenta esta muestra, y su pequeña adhesión a sustratos de silicio, habiendo sido necesario crecer las películas delgadas para su medida de calor específico en sustrato de zafiro, consiguiendo una mayor adhesión al sustrato por parte del TPD, achacada en primera instancia a la mayor interacción de los distintos carbonos e hidrógenos de la molécula a estudio con los oxígenos del sustrato de zafiro. Pese a conseguir una mayor adhesión de la muestra al sustrato con este cambio, la muestra presentaba un claro cuarteado visible a simple vista, que sin embargo no afecta a la estabilidad cinética y termodinámica de la muestra, como demuestran medidas de DSC realizadas a las muestras medidas a bajas temperaturas.

Asimismo, y como resultado principal del presente capítulo, se ha corroborado que el estado vítreo ultraestable anisótropo, de películas delgadas crecidas mediante PVD, no presenta un término lineal en su calor específico; y que el estado vítreo ultraestable isótropo, crecido por PVD, parece presentar un término lineal en calor específico muy pequeño. Además, se ha observado que los distintos vidrios medidos de TPD presentan un claro pico bósónico en la representación reducida de Debye. Por último, el calor específico del vidrio ultraestable isótropo, en especial para el rango  $T > 1$  K, presenta una mayor similitud en sus valores con los del vidrio convencional que con los del ultraestable anisótropo.

Para poder confirmar estos resultados sería sin embargo conveniente la realización de medidas complementarias. Por una parte, resultaría necesario completar el estudio de la velocidad del sonido con medidas del vidrio ultraestable isótropo. Por otro lado, la realización de medidas de la densidad de estados, por ejemplo, mediante dispersión inelástica de neutrones, permitirían corroborar los datos relativos al pico bosónico.

## Referencias

- Bagchi, K., & Ediger, M. D. (2020). Controlling structure and properties of vapor-deposited glasses of organic semiconductors: recent advances and challenges. *Journal of Physical Chemistry Letters*, *11*, 6935-6945.
- Ediger, M. (2017). Perspective: Highly stable vapor-deposited glasses. *Journal of Chemical Physics*, *147*, 210901.

- Ediger, M., Pablo, J. d., & Yu, L. (2019). Anisotropic Vapor-Deposited Glasses: Hybrid Organic Solids. *Accounts of Chemical Research*, *52*, 407-414.
- Esaki, Y., Matsushima, T., & Adachi, C. (2019). Discussion on hole traps of amorphous films of alpha-NPD deposited at different substrate temperatures. *Applied Physics Letters*, *114*, 173301.
- Gujral, A., O'Hora, K., Toney, M., Chabinyk, M., & Ediger, M. (2015). Structural Characterization of Vapor-Deposited Glasses of an Organic Hole Transport Material with X-Ray Scattering. *Chemistry of Materials*, *27*, 3341-3348.
- Jin, Y., Zhang, A., Wolf, S., Govind, S., Moore, A., Zhernenkov, M., Freychet, G., Shamsabadi, A. & Fakhraai, Z. (2021). Glasses denser than the supercooled liquid. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *118*(31), 1-7.
- Keeson, P. H., & Seidel, G. (1959). Specific Heat of Germanium and Silicon at Low Temperatures. *Physical Review*, *113*(1), 33-39.
- Liu, S., Cao, Q., Zhang, D., & Jianj, J. Z. (2019). Metallic glassy thin films: perspective on mechanical, magnetic, biomedical, and optical properties. *Advanced Engineering Materials*, *21*, 1900046.
- Pérez-Castañeda, T., Jiménez-Riobóo, R., & Ramos, M. A. (2013). Low-temperature thermal properties of a hyperaged geological glass. *Journal of Physics: Condensed Matter*, *25*, 295402.
- Pérez-Castañeda, T., Rodríguez-Tinoco, C., Rodríguez-Viejo, J., & Ramos, M. A. (2014). Suppression of tunneling two-level systems in ultrastable glasses of indomethacin. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *111*, 11275-11280.
- Ràfols-Ribé, J., Will, P. A., Hänisch, C., González-Silveira, M., Lenk, S., Rodríguez-Viejo, J., & Reineke, S. (2018). High-performance organic light-emitting diodes comprising ultrastable glass layers. *Science Advances*, *4*, aar8332.
- Ramos, S. L., Oguni, M., Ishii, K., & Nakayama, H. (2011). Character of devitrification, viewed from enthalpic paths, of the vapor-deposited ethylbenzene glasses. *Journal of Physical Chemistry B*, *115*, 14327-14332.

- Rodríguez-Tinoco, C., González-Silveira, M., Ramos, M. A., & Rodríguez-Viejo, J. (2022). Ultrastable glasses: new perspectives for and old problem. *Rivista del Nuovo Cimento*, *45*, 325-406
- Sepúlveda, A., Swallen, S. F., & Ediger, M. (2013). Manipulating the properties of stable organic glasses using kinetic facilitation. *Journal of Chemical Physics*, *138*, 12A517.
- Swallen, S. F., Kears, K. L., Mapes, M. K., Kim, Y. S., McMahon, R. J., Ediger, M. D., Wu, T., Yu, L. & Satija, S. (2007). Organic Glasses with Exceptional Thermodynamic and Kinetic Stability. *Science*, *315*(5810), 353-356.
- Vila-Costa, A., Ràfols-Ribé, J., Gonzalez-Silveira, M., Lopeandía, A., Abad-Muñoz, L., & Rodríguez-Viejo, J. (2020). Nucleation and Growth of the Supercooled Liquid Phase Control Glass Transition in Bulk Ultrastable Glasses. *Physical Review Letters*, *124*, 076002.
- Walters, D., Richert, R., & Ediger, M. (2015). Thermal stability of vapor-deposited stable glasses of an organic semiconductor. *Journal of Chemical Physics*, *142*, 134504.
- White, G. (1993). *Experimental Techniques in Low-Temperature Physics* (3<sup>a</sup> ed.). Oxford University Press.
- White, G. K., & Woods, S. B. (1956). Thermal Conductivity of Germanium and Silicon at Low Temperatures. *Physical Review*, *103*(3), 596-571.
- Yoon, H., Koh, Y. P., Simon, S. L., & McKenna, G. B. (2017). An ultrastable polymeric glass: amorphous fluoropolymer with extreme fictive temperature reduction by vacuum pyrolysis. *Macromolecules*, *50*, 4562-4574.
- Zhang, K., Li, Y., Huang, Q., Wang, B., Zheng, X., Ren, Y., & Yang, W. (2017). Ultrastable Amorphous Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Film. *Journal of Physical Chemistry B*, *121*(34), 8188-8149.
- Zhang, Y., Potter, R., Zhang, W., & Fakhraai, Z. (2016). Using tobacco mosaic virus to probe enhanced surface diffusion of molecular glasses. *Soft Matter*, *12*, 9115-9120.
- Zheng, Z., Cong, S., Gong, W., Xuan, J., Li, G., Lu, W., Geng, F. & Zhao, Z. (2017). Semiconductor SERS enhancement enabled by oxygen incorporation. *Nature Communications*, *8*, 1993.

## Conclusiones generales

Durante la tesis doctoral presentada en este informe, se han estudiado de manera experimental distintas muestras sólidas con diferente grado de desorden, motivando el interés del presente trabajo en el Capítulo I. Los resultados del trabajo experimental se han discutido en base a los fundamentos teóricos mínimos necesarios presentados en el Capítulo II, en donde se mostraron las distintas concepciones existentes en la comunidad científica para la definición de conceptos, a priori tan básicos, como son qué es un vidrio, la naturaleza de la transición vítrea y algunos de los modelos teóricos surgidos para pretender explicarla, dejando patente el hecho de no existir acuerdo general sobre tales temas. Además, se reseñaron algunas de las características de los vidrios a bajas temperaturas que los diferencian de los cristales, y se introdujeron, desde un punto de vista básico, los modelos más aceptados por la comunidad investigadora para la explicación de la fenomenología vítrea a bajas temperaturas (los modelos TM y SPM), concluyendo la ausencia de una explicación universalmente aceptada.

Para una discusión más completa de los resultados experimentales logrados durante el desarrollo de la presente tesis, en el Capítulo III se explicaron los métodos de medida y equipos experimentales utilizados para la realización de las medidas experimentales de calor específico a bajas temperaturas, mostrando la gran importancia de tales conocimientos para un correcto análisis de la validez de los resultados experimentales obtenidos.

Una vez estudiadas las cuestiones anteriores, se expusieron los resultados experimentales de las distintas muestras estudiadas. Las muestras con las que se ha trabajado durante la realización de la tesis doctoral fueron escogidas en base a argumentos comunes entre ellas. En un primer lugar, son muestras de las que no se había medido hasta la fecha el calor específico hasta temperaturas tan bajas como las alcanzadas aquí, pero sí eran muestras de las que otros investigadores había estudiado con detalle otras propiedades. Estos estudios previos por parte del mundo científico hacían sospechar su idoneidad para comprobar los modelos teóricos expuestos en el Capítulo II con resultados reales, al aparentar ser materiales con un comportamiento que se alejaría, en mayor o menor medida, del pronosticado por la teoría.

En un primer lugar, se mostraron los resultados debidos a la investigación realizada sobre el tolueno. Mediante su estudio, se observó la dificultad que presenta este material para vitrificar a partir del enfriamiento del líquido, siendo necesario dopar la muestra con un 2% de etanol. Con este porcentaje molar de dopante en la muestra (mucho menor al utilizado en trabajos previos

para conseguir el vidrio mediante el enfriamiento del líquido), se consiguió vitrificar el tolueno. Sin embargo, se apreció cierta memoria térmica del material en estado líquido que dificultaba la vitrificación si previamente había alcanzado el estado sólido cristalino. Una vez se consiguió vitrificar el tolueno, fue posible obtener dos vidrios diferentes (denominados *rápido* y *lento*) en cuanto a estabilidad termodinámica, siendo posible distinguirlos gracias a pequeñas diferencias en su transición vítrea. En lo tocante al calor específico de bajas temperaturas, se pudo medir, hasta el límite de 2 K que permitía bajar el equipo experimental empleado, el calor específico del tolueno cristal, así como de los vidrios conseguidos. Para el caso del cristal, se consiguió alcanzar el límite de Debye de bajas temperaturas. Para los casos vítreos se observó la existencia de un pico bosónico, pero la ausencia -dentro de los límites experimentales- de un término lineal adscrito a la existencia de sistemas de dos niveles. Aunque dada la naturaleza vítrea de la muestra, esta ausencia de término lineal se presenta sorprendente, el resultado de este trabajo es apoyado por experimentos publicados previamente en que se abogaba por la no presencia de sistemas de dos niveles en el tolueno vítreo.

En un capítulo posterior se presentan los resultados experimentales obtenidos del estudio del sistema de halogenometanos  $\text{CBr}_n\text{Cl}_{4-n}$ , con  $n=0, 1, 2$ . Dichos materiales, a bajas temperaturas poseen una estructura cristalina. Nuestros resultados de calor específico a bajas temperaturas muestran un comportamiento típico de los sólidos vítreos. Se aprecia un término lineal a muy bajas temperaturas, así como un pico bosónico en el rango habitualmente observado en materiales vítreos. Además, medidas de dispersión de neutrones realizadas por un grupo colaborador corroboran la presencia del pico bosónico. Finalmente, mediante simulaciones DFT para el  $\text{CCl}_4$ , se explicó la presencia del pico bosónico a través de un exceso de modos de vibración ópticos de baja energía, cuya convivencia con los acústicos se traduciría en un exceso en la densidad de estados en las frecuencias asociadas a la temperatura a la que tiene lugar el pico bosónico en el calor específico. El comportamiento vítreo de las otras dos muestras estudiadas en dicho capítulo se argumentó en razonamientos similares, además de en la presencia de desorden ocupacional de la red cristalina en las posiciones de los átomos halógenos.

Finalmente, en el Capítulo VI se presentaron las medidas llevadas a cabo en el TPD en distintos estados: cristal, vidrio convencional, y vidrios ultraestable anisótropo e isótropo. Para el caso concreto del vidrio ultraestable isótropo, las medidas de calor específico presentadas son las primeras realizadas hasta la fecha. Los vidrios fueron producidos mediante PVD por un grupo colaborador, mientras que el cristal se trabajó en forma de polvo, tal y como se adquiere comercialmente. Los resultados experimentales obtenidos mostraron

un comportamiento en calor específico típico de los cristales para el TPD cristalino, y el clásico comportamiento vítreo para el TPD en forma de vidrio convencional. Sin embargo, los vidrios ultraestables no presentaban el comportamiento vítreo de forma completa. Sí se observaba en ellos el pico bosónico habitual -aunque no muy intenso-, mientras que a temperaturas menores se veía la desaparición del término lineal. En el caso concreto del vidrio ultraestable anisótropo, dentro de los límites experimentales, no se observa término lineal alguno, mientras que para el caso del isotropo este era muy débil. En este caso, la ausencia de término lineal para el vidrio anisótropo es achacada por el mundo académico al proceso de crecimiento de este tipo de muestras: PVD, método que consigue una alta estabilidad cinética y termodinámica de las muestras. Por su parte, el resultado para el vidrio ultraestable isotropo podría explicarse mediante su menor estabilidad, frente al caso anisótropo, y (quizás) a la propia pérdida de anisotropía. En ese capítulo, se enseñan además medidas complementarias elastoacústicas de la velocidad del sonido que permiten calcular el coeficiente de Debye, apoyando de manera cualitativa, aunque no completamente cuantitativa, los resultados experimentales de calor específico.

# Agradecimientos

Si algo he tenido en mente durante estos seis años de doctorado, eso han sido los agradecimientos de la tesis. A lo largo de todo este tiempo, la lista de personas ha ido aumentando a medida que pasaba el tiempo. En muchos casos, incluso he pensado en frases concretas con las que agradecer cada cosa a cada persona. Sin embargo, no me dio por escribirlo, y ni siquiera por intentar guardármelas en la memoria (y eso que en algunos casos me parecieron realmente buenas). Al final, con la de tiempo que he tenido para preparar, aunque fuera un bosquejo de los agradecimientos, recurro a la improvisación -y prisas- del último momento. Con todo esto quiero decir que, aunque en estos mismos instantes se me está pasando toda la lista de personas por delante a las que tengo que mencionar, cabe la posibilidad de no mencionar a alguien de manera explícita. E incluso es posible que en algunos casos parezca que los nombres solo están para hacer bulto. Para esos casos, con la idea de disculparme, tened en cuenta mi parquedad en palabras.

Dicho lo cual, paso a la retahíla de nombres y su contribución para poder haber conseguido llegar a este momento. Por empezar en el orden habitual, a mi director de tesis, Miguel Ángel, debo agradecerle varias cosas. En primer lugar, el proponerme y animarme a hacer la tesis. Sinceramente, aun a pesar de que *trabajar en un laboratorio* es algo que desde el instituto me había apetecido, sino es por su insistencia, al final no lo hubiera hecho. Agradecerle también el haberme sentido muy valorado, el tiempo dedicado de manera inmediata cada vez que quería consultar, o simplemente comentar algo, y las veces que bajaba al laboratorio para comentar largo y tendido (avisado por él mismo desde el primer momento de su facilidad de palabra) lo que fuera que rompían la monotonía de los largos y solitarios días de laboratorio.

Continuando en el laboratorio, he de agradecer a José Gabriel el haberme dejado usar su criostato de  $^3\text{He}$  sin el menor inconveniente, y el haberme ayudando a solucionar todos los problemillas que he tenido con él.

Siguiendo en el laboratorio: a Antón y Edwin los consejos que me dieron los primeros días, base de cada una de mis sifonadas. A Juan, Rubén, Pablo, Fran, Marta... agradecer el interés y ánimos, y dejarme coger prestado (puede que a diario, o casi) material: tijeras, polímetros, estaño, barniz, bolis... A Chema, el hacer (o arreglar) todas las piezas que me han hecho falta intentando profesionalizar la ñapa que yo proponía. A Rafa, además de ayuda cada vez que la he pedido, el haberme servido de distracción al ver, preguntar y hablar sobre las pruebas que habían encargado al laboratorio desde sitios de fuera. A José María, el arreglarme la válvula de aguja del criostato de José

Gabriel cuando el resto lo veía muy negro. De Santiago, me basé para hacer mis propias predicciones del nitrógeno que le queda a la botella. A Ricardo e Iván por traer el helio cada día. A todos los técnicos también les tengo que dar las gracias explicarme todas las curiosidades técnicas y los nombres de las cosas que les veía hacer, además alguna que otra conversación que venían bastante bien como distracción y descanso.

A los compañeros del departamento (Mariano, Diego, Yoli, Dani, Juanjo...) les tengo que agradecer el interés en si iban saliendo las cosas, entre otras cosas, y las pequeñas conversaciones (en las escaleras, en alguna comida, o en las clases enseñando) que acaban levantando el ánimo. Prestarme también muchas veces más material. A Diego, por cierto, el agradecerle, ya sea por un mal(buen)entendido de hace 4 años el haber podido llevar a cabo las medidas de la tesis desde entonces, y también otras comidas y descansos muchas veces acompañados de muy útil información de temas bien variados. A los compañeros de carrera que han estado también en estos años haciendo la tesis por hacer sentir que no se hace el camino solo: Diego, Adri (o Gudín), Mariano y Robert. A Rob, junto con Adri y Miguel, las comidas -en primero diarias, y desde entonces más esparcidas en el tiempo- que con rigurosos razonamientos científicos afianzaban conocimientos de diversa índole.

Y antes de pasar a los agradecimientos a personas ajenas a la universidad, un recuerdo a mi *alma máter*, la Universidad Autónoma de Madrid. A la universidad, muchas gracias por el llevadero calor en verano y el fresquito en invierno (desde las aulas durante la carrera, al propio laboratorio), las inundaciones del patio con las primeras lluvias del otoño y de la primavera, las obras tan bien planificadas en tiempo y forma, el intento de hacinamiento con la gran habilitación de espacios para comer durante los dos últimos años, el inmejorable mantenimiento de las grietas de la pista de tenis, etc. Gracias.

Pasando ya a gente que en principio no ha tenido nada que ver con que haya terminado esto, y por proximidad geográfica con el laboratorio, al tenis (reconocer aquí que debería haber hecho caso a mi tío hace muchos años) y a toda la gente del tenis: a Alonso, por pulir (y crear) mi técnica; y a todos los compañeros: Amparo, David, José Luis, Walter, Sergio, Lydia, Pablo, Mikel y Elena... Es probable que por toda esa gente, las dos horitas a la semana de tenis hayan sido lo mejor que he sacado de la universidad al permitirme distraerme (e incluso olvidarme absolutamente por algunos momentos) del laboratorio y la tesis gracias a dejarme hacer -e incluso recibir- algún que otro punto, pero siempre divirtiéndome con las frases y ocurrencias de unos u otros. Incluso el interés (en el caso de los físicos hasta hizo que en ocasiones me pareciese que estaba en un congreso) y, por supuesto, los ánimos, a medida que iba transcurriendo la tesis han sido esenciales para haberla acabado.

Gracias al tenis conocí también a María, Óscar y Andrea, a los que además de lo anterior en el tiempo que compartimos clases, he de agradecerles las comidas de después, los intentos de partidillos, el tomar algo de vez en cuando, ir al Mutua o a la Davis, el comentar interesantes programas de la tele, alguna que otra visita al laboratorio...

Y ya, después de a todos los anteriores, también tengo que agradecer a mi familia varias cosas, más allá del día a día.

Además de a mis padres y hermano, por, por ejemplo, saber disfrutar de un día de turismo para ver *4 piedras*; a la parte de Valladolid: por las Nocheviejas, las comidas de Reyes, los ratos tomando algo por el centro o en la residencia... siempre con sentido del humor. Agradecerle también a mi abuelo Manolo el haber sido (o al menos así lo he considerado yo desde siempre) un claro ejemplo de tesón, de valentía, y de interés y gusto por conocer y aprender. A mi abuela Rosi, le debo agradecer el preguntar por *mis niños* y por lo personal (léase descendencia y temas relacionados) todas y cada una de las veces.

A la parte de Madrid (Álvaro inclusive), agradecer a todos todas las comidas (con gran surtido de aperitivos, entremeses, y acompañamientos gracias a mi abuela Loli) los fines de semana acompañados de anécdotas siempre divertidas. A mis tíos, gracias además por los días de playa, y a mi prima los planes para salir de la rutina. A mi abuelo Antonio, agradecerle el dejar siempre cosas que hacer para el fin de semana en el Roble desde siempre. Por dejar hojas que recoger, chinas que esparcir, piedras que recolocar en los parterres, o cosas por regar. Por puertas que lijar, persianas que bajar, sillas que pintar, o cualquier cosa que arreglar. Por la portería o la casita. Por los relojes. Por los buenos gustos culinarios. Por muchas cosas más. Y en estos seis años de tesis, por el interés en qué, cómo y dónde trabajo. Y por la ilusión en que terminara.

Gracias a todas estas personas he conseguido terminar. He tardado más de lo que jamás hubiera imaginado. Espero al menos haberlo hecho *despacito y con buena letra*.

Alcalá de Henares,

Mayo de 2022