

47
2ej-



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

**CARACTERIZACION TEORICA DE MATERIALES
NO CRISTALINOS, UTILIZANDO GEOMETRIA
FRACTAL**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

F I S I C O

P R E S E N T A :

SALVADOR VIQUEZ CANO

MEXICO, D. F.

1992

FALLA DE ORIGEN

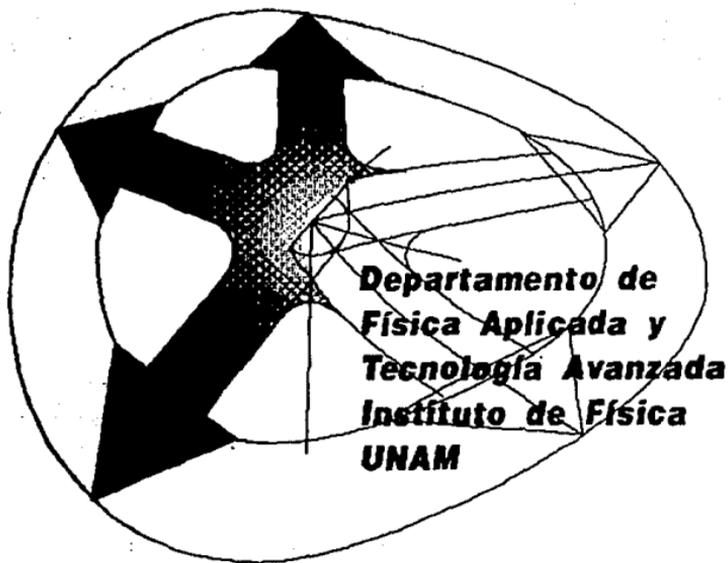


UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



**Departamento de
Física Aplicada y
Tecnología Avanzada
Instituto de Física
UNAM**

INDICE.

Capítulo	Página
Presentación.	01
Geometría Fractal ¿Qué es, Para qué sirve?.	02
I Geometría Fractal.	
Introducción.	05
Autosimilitud y autoafinidad.	07
Autosimilaridad y leyes de potencia.	
Dimensión Fractal.	11
Definición alterna de dimensión.	
Fractales de Masa y de Superficie.	14
Propiedades Físicas Asociadas con Fractales.	16
Modelos Fractales y Estructura de Materiales.	17
II Dispersión de Rayos-X de Bajo-Angulo.	
Origen y características de SAXS.	20
Teoría elemental de dispersión de bajo-ángulo.	23
Análisis de la dispersión de Rayos-X de bajo-ángulo.	24
Uso de dispersión para determinar la dimensión fractal.	26
Dispersión por fractales.	29
Dispersión por fractales de masa.	
Dispersión por fractales de superficie.	

Capítulo.	Página
III Modelos de Crecimiento.	
introducción.	32
Modelos de crecimiento cinético.	34
Agregación por difusión limitada.	
Agregación balística.	
Crecimiento por reacción limitada.	
IV Discusión y Resultados.	42
V Conclusiones y Perspectivas.	59
Apéndice.	62
Diagramas de flujo	
Difusión limitada (monómero-cluster).	
Difusión limitada (cluster-cluster).	
Agregación balística.	
Bibliografía.	68

P R E S E N T A C I O N

La observación de que una gran cantidad de fenómenos en la naturaleza presentan características de irregularidad, aleatoriedad y desorden, no es nueva, de hecho estamos rodeados de ellos. La forma de las nubes, montañas, relámpagos, árboles, la rugosidad de los materiales, la turbulencia en los fluidos, etc. Son estas características las que hacen difícil su descripción.

En el presente trabajo nos ocuparemos de un tipo especial de sistemas con estas características, los materiales no cristalinos.

En el capítulo I, se discute el modelo matemático (geometría fractal) usado para describir la estructura de estos materiales.

En el capítulo II, se revisa la dispersión de rayos-X de bajo ángulo, la cual es una de las técnicas experimentales utilizadas para la determinación de la dimensión fractal.

En el capítulo III, estudiaremos distintos modelos propuestos para generar estructuras fractales (DLA, RLA, BALISTICO, ETC.).

En el capítulo IV, Discutiremos como se puede reunir lo visto en los primeros capítulos, para la caracterización de la estructura de materiales no cristalinos, Se mostrarán ejemplos de simulación de estructuras, y el cálculo de la dimensión fractal mediante un algoritmo de computación.

En el capítulo V, se presentan la conclusiones obtenidas a partir de los resultados de las simulaciones. Se discuten posibles perspectivas.

GEOMETRIA FRACTAL¹: ¿ QUE ES, PARA QUE SIRVE ?

Antes de abordar lo que son los fractales, examinemos lo que no es un fractal, Tomemos una forma geométrica y examinémosla en creciente detalle, es decir, tomemos porciones cada vez más pequeñas alrededor de un punto P y permitamos que cada punto sea dilatado, hasta algún tamaño preestablecido. Si nuestra forma pertenece a la geometría estandar (euclideana), entonces, sabemos que en cada dilatación se "alisará", hasta que se vuelva localmente lineal. En este sentido uno puede decir que una curva es atraída bajo dilataciones hacia una línea, que una superficie es atraída bajo dilataciones hacia un plano, etc.

Aún cuando la geometría estandar y el cálculo han probado ser extraordinariamente efectivos en las ciencias (no existe una pregunta en la que la naturaleza falle a ser "localmente lineal") algunas de las formas en la naturaleza son tan variadas que hasta hace algunos años eran llamadas "geoméricamente caóticas". Esto es quizá el porque muchas de las inquietudes más viejas del hombre, como las concernientes a la forma de las montañas, nubes o árboles no había dado lugar a una ciencia comparable en efectividad con la física de los fenómenos "suaves".

Se puede hablar de una segunda clase de caos que se dió a conocer entre 1895-1925, cuando los matemáticos interesados en la naturaleza reconocieron el hecho de que la rugosidad de una forma geométrica podría no desaparecer cuando la examinación se hace más detallada, sino, variar infinitamente.

¹ FRACTAL : ADJETIVO, DEL LATIN FRACTUS, INTERRUPTO, IRREGULAR.

A pesar de que la geometría estandar era tan poderosa, las formas construidas no podían ser reducidas localmente a líneas rectas. Fueron llamadas "Monstruos" o "Patológicas".

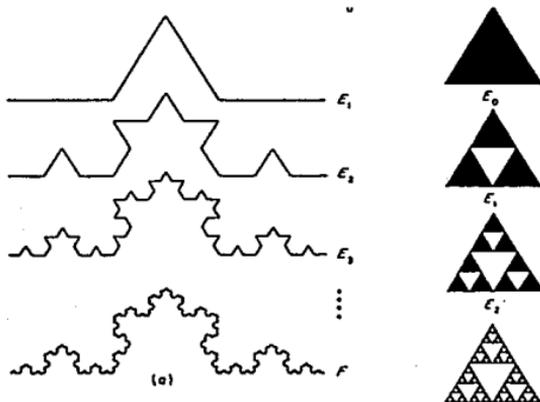


FIG 1. EJEMPLOS DE OBJETOS GEOMETRICOS PATOLOGICOS.

Ante este hecho sorprendente surge la pregunta :

¿Existe un "campo" intermedio de caos geoméricamente "organizado" u "ordenado" entre el orden geométrico lineal y el caos geométrico?. La respuesta a esta pregunta la da Mandelbrot en 1975 en su libro :

"Les Objects Fractals : Forme, Hasard et Dimension "[1].

Creando un lenguaje geométrico, en el que incorpora como "caracteres" varios de los monstruos matemáticos, llamado "Geometría Fractal de la Naturaleza y el Caos". un lenguaje que ha probado su valor por sus usos.

En un sentido amplio, los fractales matemáticos y naturales son formas cuya rugosidad y fragmentación no tiende a desaparecer, ni a fluctuar, sino, que permanece esencialmente inalterada cuando se examinan en forma cada vez más refinada.

Claramente el estudio de orden en el caos geométrico no hubiera dado origen a una materia de estudio especializada, ni sería indispensable un término para denotarlo, si no se hubieran realizado las siguientes observaciones :

1) Diversos patrones de rugosidad en la naturaleza (ruido, turbulencia, características geográficas etc.) son geoméricamente escalados.

2) La herramienta matemática apropiada para abordar el escalamiento en la naturaleza es sugerida por algunos de los viejos monstruos.

En el presente trabajo estamos interesados en el estudio de materiales amorfos y en los modelos surgidos para enfrentar este problema, tales como el crecimiento fractal y los agregados fractales.

CAPITULO I

GEOMETRIA FRACTAL.

I.1 INTRODUCCION.

La Geometría Fractal es un concepto que se origina al estudiar sistemas aparentemente desordenados, donde el desorden es considerado como una característica intrínseca más que perturbativa del sistema, son los sistemas fuertemente desordenados los de interés; diremos que un sistema es fuertemente desordenado si el desorden persiste aún cuando uno observe el sistema a escalas cada vez más pequeñas o cada vez más grandes.

El punto importante de la geometría fractal, es la repetición del desorden en todas las escalas de longitud, es decir, que los sistemas fractales son invariantes ante dilataciones.

Nótese que los sistemas ordenados también son invariantes bajo dilataciones, pero son simultáneamente invariantes bajo traslaciones, lo que no ocurre con los sistemas fractales.

Los sistemas fractales nos enseñan lo que sucede cuando la simetría de traslación se pierde, pero, la simetría de dilatación se conserva.

En su ensayo original Mandelbrot[2] definió un Fractal como un conjunto cuya dimensión de Hausdorff (concepto que definiremos más adelante) es estrictamente mayor que su dimensión topológica. Una definición alterna de Fractal está basada en una lista de propiedades características de los fractales:

Un Fractal tiene estructura fina, i.e., detalle en escalas arbitrariamente pequeñas.

Un Fractal es demasiado irregular para ser descrito en lenguaje geométrico tradicional, tanto local como globalmente.

Un Fractal Posee alguna forma de autosimilitud aproximada o estadística.

Usualmente la "Dimensión Fractal" (definida de algún modo) es más grande que su dimensión topológica.

En muchos casos de interés un fractal puede definirse de una manera muy simple, quizá recursiva.

Para caracterizar a los sistemas fractales es necesario definir ciertos conceptos tales como, Dimensión Fractal, Dimensión espectral, autosimilitud, Fractales de masa, Fractales de Superficie.

Aquí estamos interesados en la caracterización del crecimiento de estructuras mediante procesos aleatorios, tales como polímeros, agregados coloidales, superficies rugosas, geles, materiales porosos. Así como en la dispersión de Rayos-X de Bajo-Angulo que es una de las técnicas experimentales para caracterizar este tipo de materiales desordenados y aleatorios.

La Propiedad de Autosimilitud o escalamiento es uno de los puntos centrales de la geometría Fractal, esta propiedad se encuentra muy ligada con nuestra noción intuitiva de dimensión.

Un objeto normalmente considerado como unidimensional, un segmento de recta por ejemplo, posee una propiedad de escalamiento. Puede ser dividido en N partes idénticas cada una de las cuales estará escalada por un radio $r = 1/N$ del objeto completo. En forma similar, un objeto bidimensional, digamos una región cuadrada en el plano, puede ser dividida en N partes autosimilares cada una de las cuales es escalada por un factor de $r = \sqrt{N}$. Un objeto tridimensional como un cubo sólido puede ser dividido en N pequeños cubos cada uno de los cuales estará escalado en un radio de $r = \sqrt[3]{N}$.

En general un objeto autosimilar D -dimensional puede ser dividido en N pequeñas copias de sí mismo cada una de las cuales estará escalada por un factor r , donde $r = 1/\sqrt[D]{N}$ o $N = 1/r^D$.

Del mismo modo, dado un objeto de N partes escaladas del objeto completo por un radio r , podemos definir su dimensión de similaridad como:

$$D = \frac{\ln(N)}{\ln(1/r)} \quad (I.2.1)$$

Como puede notarse esta dimensión no necesariamente es entera.

De lo anterior podemos definir:

Sistema Autosimilar:

Sistema en el que cada parte es una reducción geométrica lineal del todo con la misma razón de reducción en cualquier dirección.

Sistema Autoafín :

Sistema en el que cada parte es una reducción geométrica lineal del todo con diferentes razones de reducción en direcciones diferentes.

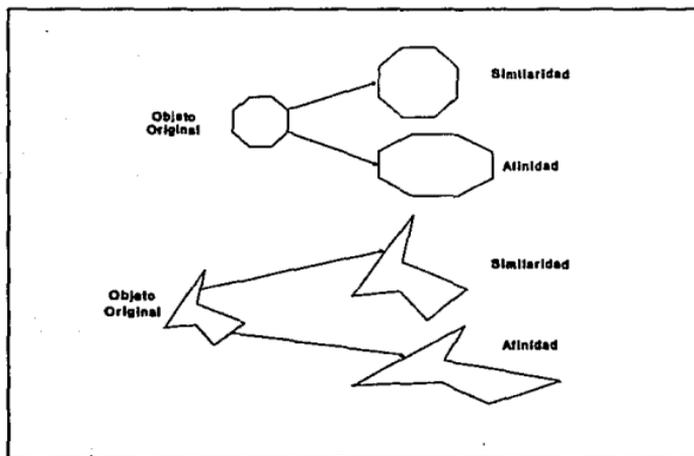


FIG. 2. OBJETOS AFINES Y AUTOSIMILARES.

El concepto de autosimilaridad no es nuevo en Física, se ha estudiado en relación con las propiedades críticas de las transiciones de fase, sin embargo en ese contexto la autosimilaridad se considera como una peculiaridad de la competencia entre orden y desorden, a una temperatura particular para las transiciones de fase en equilibrio. Ahora se sabe que esta propiedad es común en fenómenos en equilibrio y fuera del equilibrio.

AUTOSIMILARIDAD Y LEYES DE POTENCIA.

La mayoría de los métodos en física están basados en funciones analíticas, tales que en cada punto se puede definir una sola línea tangente así como sus derivadas de orden mayor. En geometría euclidiana uno usa objetos idealizados (líneas, planos, esferas etc.) para hacer una descripción de la naturaleza desde el punto de vista de las estructuras "suaves" y desviaciones de éstas formas son consideradas como imperfecciones. Sin embargo es fácil ver que los árboles, nubes, relámpagos, montañas no poseen estas propiedades de suavidad y podríamos concluir que las irregularidades son la norma más que la excepción.

Consideremos un ejemplo: la forma de un relámpago, Los métodos geométricos tradicionales no pueden describir tal estructura, es claro que no se pueden definir tangentes o derivadas y que si amplificamos un pequeño detalle del patrón se observará similar a una porción más grande de la imagen. ésta es una manifestación de la autosimilitud.

De lo anterior podemos concluir que la Autosimilaridad no es compatible con la analiticidad, ya que ésta requiere que a una pequeña escala una curva debe suavizarse hasta aproximarse a una línea tangente y la autosimilaridad implica que a escalas cada vez más pequeñas las nuevas estructuras aparezcan con la misma complejidad de la estructura completa.

Entonces, ¿Cuál es tipo de funciones que están asociadas con la autosimilaridad ?

Consideremos la función de correlación para el número de ocupación $n(r)$:

$$\Gamma(r) = \langle n(r_0) n(r_0 + r) \rangle \quad (1.2.2)$$

Esta función define cuantos puntos ocupados se pueden hallar a una distancia r (escalar por simplicidad) de un punto ocupado en la posición r_0 . El promedio se refiere a todas las posibles elecciones de r_0 . Para fractales aleatorios uno puede promediar sobre todas las posibles realizaciones del patrón entero.

Integrando la ec. (1.2.2) obtenemos una relación entre el volumen promedio y la escala de longitud (R). Para un fractal homogéneo de dimensión D , se tiene:

$$N(r) = \int dr \langle n(r_0) n(r_0 + r) \rangle \approx R^D \quad (1.2.3)$$

Ahora consideremos las restricciones impuestas sobre la función $\Gamma(R)$ [o $N(r)$] por la propiedad de autosimilaridad, ésta implica que las propiedades físicas del sistema deben tener la misma estructura bajo dilataciones o contracciones de la escala de longitud. Es decir, que la transformación de escala dada por :

$$R \rightarrow R' = bR \quad (1.2.4)$$

da origen al mismo tipo de función de correlación.

Lo anterior nos lleva a la siguiente relación funcional:

$$N(R') = N(bR) = A(b)N(R) \quad (1.2.5)$$

donde A es un prefactor que no depende de R, pero puede depender de b.

Como deseamos que la ec. (1.2.5) se satisfaga para cualquier valor de b, las funciones permitidas son simples leyes de potencia

$$N(R) = R^D, \quad A(b) = b^D \quad (1.2.6)$$

donde el exponente D puede tomar cualquier valor.

La mayoría de los conceptos examinados hasta ahora no hacen necesario el uso de la interpretación geométrica de las leyes de potencia en términos de fractales, sin embargo, en problemas que tienen que ver con crecimiento irreversible, la interpretación geométrica puede proveer una imagen intuitiva mucho mejor del fenómeno y en ese sentido es útil.

1.3 DIMENSION FRACTAL.

La Dimensión Fractal es probablemente la característica más importantes de los sistemas fractales.

Existe una amplia variedad de definiciones para la Dimensión-Fractal, la más importante es la definición de Hausdorff[3], que tiene la ventaja de poder aplicarse a cualquier conjunto y matemáticamente conveniente, esta basada en medidas relativamente fácil de manipular, pero en muchos casos es difícil de calcular o estimar por métodos computacionales.

Supongamos que F es un subconjunto de R^n y s es un número no-negativo. Para cualquier $\delta > 0$ se define:

$$\kappa_{\delta}^s(F) = \inf \left\{ \sum |\psi^s| : \{ \psi \} \text{ es una } \delta\text{-cubierta de } F \right\}$$

y tomando el lim cuando $\delta \rightarrow 0$

$$\mathcal{H}^s(F) = \lim_{\delta \rightarrow 0} \mathcal{H}_\delta^s(F) \quad (1.3.1)$$

Se define \mathcal{H}^s como la medida de Hausdorff s-dimensional de F.

La medida de Hausdorff generaliza las ideas familiares de longitud, área, volumen etc.

Como se vió en la sección anterior las propiedades de escalamiento para la longitud, área y volumen (la longitud de una curva se multiplica por λ , el área de una región plana se multiplica por λ^2 etc.) se conservan con la definición de Hausdorff y para un fractal se escala por un factor λ^s .

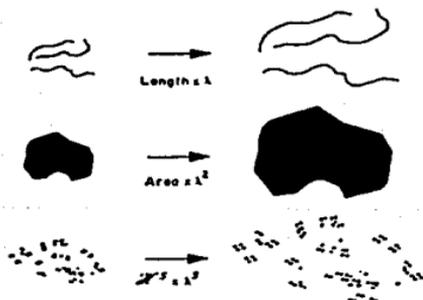


fig. 3 ESCALAMIENTO DE CONJUNTOS.

Formalmente la Dimensión de Hausdorff, \dim_H , se define como:

$$\dim_H F = \inf \left\{ s : \mathcal{H}^s(F) = 0 \right\} = \sup \left\{ s : \mathcal{H}^s(F) = \infty \right\}$$

DEFINICION ALTERNATIVA DE DIMENSION.

La mayoría de las definiciones de Dimensión se basan en la idea de "Medición a la escala δ ", para cada δ medimos un conjunto, ignorando las irregularidades de tamaño menor que δ , y observamos como se comporta ésta medición cuando $\delta \rightarrow 0$.

Por ejemplo, si F es una curva plana, entonces, nuestra medición, $M_\delta(F)$ podría ser el número de pasos requeridos por un compás con abertura δ para atravesar F . La dimensión de F se determina por la ley de potencia (si existe) si se cumple que cuando $\delta \rightarrow 0$, M es de la forma :

$$M_\delta(F) = c\delta^{-s} \quad (1.3.2)$$

para algunas constantes c, s . Decimos que F tiene dimensión s y c representa la longitud s -dimensional de F .

Tomando logaritmos tenemos

$$\log M_\delta(F) = \log c - s \log \delta \quad (1.3.3)$$

despejando s :

$$s = \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{\log M_\delta(F)}{-\log \delta} \quad (1.3.3)$$

Esta formulación es útil para propósitos computacionales o experimentales, ya que se puede calcularse como la pendiente de una gráfica log-log sobre un rango de δ .

Naturalmente para fenómenos reales sólo podemos trabajar con un rango finito para δ , La teoría y el experimento divergen antes de alcanzar una escala atómica.

Una de las definiciones de dimensión fractal más usada es la Dimensión de Correlación, ya que es muy accesible experimentalmente para determinar la dimensión de correlación, uno cuenta cuántos puntos están a una distancia menor que alguna distancia dada r , cuando r varía uno obtiene $C(r)$ definida como la cuenta total dividida entre el cuadrado del número de puntos.

La dimensión de correlación se define :

$$D_2 = \lim_{r \rightarrow 0} \frac{\log C(r)}{\log (r)} \quad (1.3.4)$$

La dimensión de correlación D_2 pertenece a una familia infinita de dimensiones D_q definidas por :

$$D = \lim_{r \rightarrow 0} \frac{\log \sum_{q=1}^{\infty} p_q^q}{(q-1) \log r} \quad -\infty \leq q \leq \infty \quad (1.3.5)$$

donde la suma es sobre todas las celdas de tamaño lineal r en las que ha sido dividido el espacio y p_k es la frecuencia relativa o probabilidad con la que los puntos del fractal caen dentro de la celda k . Para $q = 0$, se obtiene la dimensión de celda y para $q = 2$ la dimensión de correlación.

1.4 FRACTALES DE MASA Y DE SUPERFICIE.

Los Fractales de masa son estructuras para las que la masa $M_{\text{masa}}(r)$ dentro de una superficie esférica de radio r y con su centro dentro del fractal de masa esta dado por :

$$M_{\text{masa}}(r) \propto r^D \quad (1.4.1)$$

La dimensión fractal, D , (llamada también Dimensión de Masa) de un fractal de masa puede determinarse mediante el proceso discutido en la sección anterior. La dimensión de masa es útil para parametrizar el "empaquetamiento" de polvos, porque frecuentemente las partículas primarias forman agregados con una densidad de empaquetamiento, p , suponiendo que estos agregados tienen radios que son r veces más grandes que las partículas primarias, y que se forman agregados de agregados con valores similares de p , r , después de varias "generaciones" se tiene un proceso de escalamiento, al que se puede aplicar la geometría fractal.

La dimensión de masa puede aplicarse a materiales crecidos mediante agregación por difusión-limitada (DLA), esto se discutirá con mayor detalle en el capítulo III.

Un fractal de superficie es una región cuya dimensión fractal-de-masa es $D_{\text{masa}} = 3$, está embebido en un espacio euclideo de dimensión $d = 3$ y está rodeado por una superficie fractal con dimensión fractal-de-superficie igual a D .

Los fractales pueden ser aleatorios o no-aleatorios. Casi todos los fractales reales son aleatorios, sin embargo, los fractales no-aleatorios, que se representan por medio de una serie de aproximantes, en la que el aproximante de orden n se construye a partir del aproximante anterior usando las reglas que definen al fractal, son de gran utilidad en la discusión de las propiedades de los fractales.

Aunque el desorden, frecuentemente complica el análisis e interpretación de algún fenómeno. El hecho de que un sistema sea desordenado permite el uso de conceptos y técnicas que debido al alto grado de desorden simplifican considerablemente este análisis.

La Geometría Fractal da una medida cuantitativa del desorden, así que permite la caracterización de sistemas aleatorios tales como polímeros, agregados coloidales, superficies rugosas, materiales porosos, incluyendo el análisis e interpretación de los datos de dispersión de bajo-ángulo para sistemas desordenados.

Una característica importante de los sistemas fractales es que muchas de sus propiedades pueden describirse por cantidades que son proporcionales a una potencia de otra cantidad, esta relación es llamada una ley de potencia.

En el presente trabajo estudiaremos la dispersión de Rayos-X de Bajo-Ángulo, que se usa para caracterizar el crecimiento de estructuras mediante procesos aleatorios dentro de un sistema, tales procesos pueden ser polimerización, agregación coloidal, separación de fases etc. El concepto de geometría fractal es la llave en el análisis e interpretación de las curvas de dispersión.

La geometría fractal es un concepto para describir objetos aleatorios o desordenados, Los materiales desordenados no presentan simetría traslacional ni rotacional, así que la clasificación cristalográfica convencional no puede usarse.

Sin embargo estos materiales frecuentemente presentan simetría dilatacional lo que significa que se "ven" geoméricamente autosimilares bajo transformaciones de escala, tales como la amplificación de un microscopio.

La mayoría de los procesos cinéticos de crecimiento producen objetos con propiedades fractales autosimilares.

Para ver la importancia de los procesos de crecimiento, consideremos un ejemplo : La generación de vidrios mediante el proceso de sol-gel[3].

Típicamente uno inicia con un silicato soluble tal como el Tetraetilortosilicato [$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, TEOS] y polimeriza en una solución de alcohol por la adición de agua. La polimerización inicial es un proceso de crecimiento químico que puede llevarnos a una variedad de estructuras, desde polímeros altamente ramificados hasta partículas compactas coloidales, en las últimas etapas de crecimiento, la gelación puede tener lugar ya sea por ramificación química continuada (D) o por agregación física de partículas coloidales primarias (E). Generándose un material sólido por secado y sinterizado². Los materiales generados por caminos distintos pueden tener propiedades drásticamente diferentes aunque sean químicamente iguales.

² _____
 SINTERIZADO CONSISTE EN POR UNA PARTE ADHERIR LOS GRAMOS Y
 QUE LOS GRANOS PEQUEÑOS SE UNAN PARA FORMAR GRAMOS MAS GRANDES
 MEDIANTE UN PROCESO DE HORNEADO.

Los modelos fractales ayudan a reconocer las diferencias en la estructura para procesos de crecimiento físico y químico que ocurren en las fases precursoras.

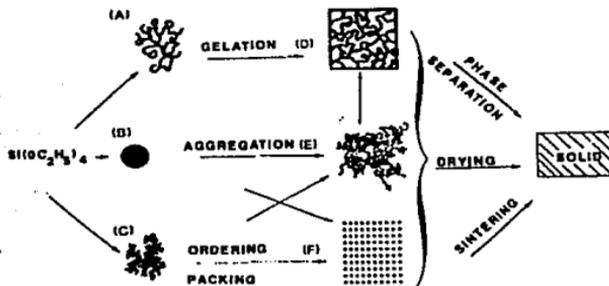


FIG 4. ESTRUCTURAS FRACTALES.

ESTRUCTURAS FRACTALES.

La dimensión fractal puede definirse como el exponente que relaciona la masa, M , de un objeto con su tamaño, R ,

$$M \propto R^D \quad (1.6.1)$$

La ecuación (1.6.1) se aplica claramente a objetos euclidianos normales tales como puntos, discos, esferas para los que el exponente D es igual a 1, 2, 3 respectivamente, que concuerda con la noción convencional de dimensionalidad. Sin embargo, para objetos fractales el exponente en la ecuación (1.6.1) no necesariamente es un número entero.

En un espacio embebido en 2-dimensiones, el exponente D se determina de una gráfica log-log del tamaño contra la masa, usando la ecuación (1.6.1). Se llaman Fractales de masa a aquellos objetos cuya área superficial es proporcional a su masa. Aunque los fractales de masa y superficie parecen drásticamente diferentes, comparten una característica esencial de los objetos fractales, la Autosimilaridad.

La Autosimilaridad o simetría de dilatación significa que los objetos se ven iguales bajo transformaciones de escala, matemáticamente esta característica de autosimilitud se representa mediante la ecuación (1.6.1) para los fractales de masa, y por la siguiente ecuación para los fractales de superficie :

$$S \propto R^{D_s}$$

Donde S es el área superficial y D_s es la dimensión del fractal de superficie. Nótese que para un objeto ordinario $D_s = 2$, que es consistente con nuestra noción común de que una superficie suave es bidimensional. Sin embargo para superficies fractales puede no-entero y provee una medida cuantitativa de la rugosidad.

La caracterización microscópica directa de fractales de masa y superficie es extremadamente difícil, afortunadamente, las dificultades de la medición directa se eliminan a través del uso de técnicas de dispersión.

En el siguiente capítulo discutiremos la técnica de dispersión de bajo ángulo que es esencial en el estudio de sistemas fractales.

CAPITULO II.

DISPERSION DE RAYOS-X DE BAJO ANGULO.

SAXS.³

II.1

ORIGEN Y CARACTERISTICAS DE SAXS.

En un experimento de dispersión se hace incidir radiación sobre una muestra, La intensidad del haz dispersado, depende de la estructura de la muestra así como del ángulo de dispersión. La figura (2.1) muestra esquemáticamente un sistema de dispersión.

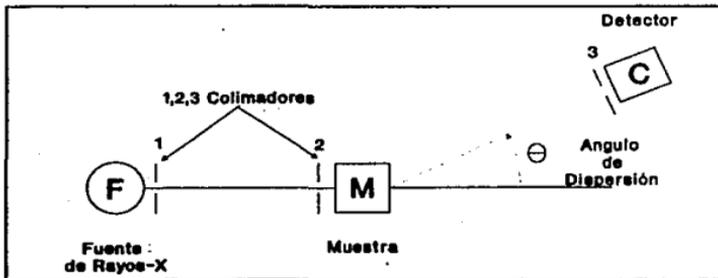


Fig 2.1

SISTEMA DE DISPERSION DE RAYOS-X DE BAJO-ANGULO.

³ SAXS: SMALL-ANGLE X-RAY SCATTERING, DISPERSION DE RAYOS-X DE BAJO-ANGULO.

Midiendo la intensidad del haz dispersado a una serie de ángulos, es posible obtener información acerca de la estructura de la muestra.

El estudio de la dispersión de Rayos-X de Bajo-Ángulo fué introducido cuando se quisieron detectar grandes espaciamentos o estructuras en la red, del orden de decenas o centenas de distancias interatómicas.

Estas estructuras se hallan en algunos minerales y en moléculas complejas, también en polímeros y proteínas. Uno podría considerar usar longitudes de onda más grandes para obtener ángulos de difracción grandes, para un espaciamento de red dado, pero generalmente esto no es posible ya que las longitudes de onda largas son absorbidas en una gran extensión de materia y se complica no solo el aparato de difracción necesario, sino, que además disminuye considerablemente la intensidad del haz difractado, i.e. se tiene una brecha en el espectro de radiación útil en un rango de $\approx 2\text{\AA}$ hasta el ultravioleta lejano.

Si una muestra posee una estructura no periodica o si su red ha sido suficientemente perturbada, los patrones de difracción no se limitan a manchas o líneas sino que contienen regiones más o menos extendidas de dispersión.

Examinaremos esquemáticamente el origen de esta dispersión a ángulos pequeños.

Es bien conocido que el patrón de difracción de una muestra puede ser descrito en terminos de un espacio recíproco o de Fourier. Sea $\rho(\mathbf{r})$ la densidad electrónica del cuerpo difractor en un punto definido por el vector \mathbf{r} , entonces $S(\mathbf{q})$, el transformado de $\rho(\mathbf{r})$ en el punto definido por \mathbf{q} en espacio recíproco está dado por :

$$S(\mathbf{q}) = \int \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.1.1)$$

La teoría de dispersión de Rayos-X se basa en el hecho de $S(q)$ representa la amplitud de la radiación dispersada.

donde q se define como $q = (2\pi/\lambda)(S-S_0)$, λ es la longitud de onda, S es un vector unitario en la dirección del haz dispersado, S_0 es un vector unitario en la dirección del haz incidente.

$|q| = (4\pi/\lambda) \text{Sen}(\theta/2)$ es la magnitud de q , y θ es el ángulo de dispersión.

La ecuación (2.1.1) puede interpretarse como sigue :

La intensidad dispersada observada para condiciones correspondientes a cierto valor de q es igual al cuadrado del valor de $S(q)$; donde $S(q)$ es la componente correspondiente a q en el desarrollo de $\rho(r)$ en una serie de Fourier. Para valores pequeños de q (ángulos muy pequeños), los términos en $\rho(r)$ que controlan principalmente la magnitud de $S(q)$ son aquellos que muestran una periodicidad $x = 2\pi/q$, una periodicidad grande con respecto a la magnitud de la onda de los Rayos-X.

La dispersión a ángulos muy pequeños ($< 2^\circ$) da la información acerca de la estructura de la materia en una escala que es grande comparada con la longitud de onda de los Rayos-X. El estudio de la dispersión central ofrece un método para obtener dimensiones de la partícula, Este método es aplicable sólo para partículas cuyos tamaños se encuentran dentro de ciertos límites.

Si D es demasiado grande la dispersión está limitada a ángulos tan pequeños que son inaccesibles experimentalmente, si D es demasiado pequeño, del orden de varias longitudes de onda, la dispersión es demasiado débil para ser observada.

Las condiciones anteriores pueden precisarse para mostrar los factores de los que depende exactamente la dispersión de bajo-ángulo.

La Teoría de la dispersión de rayos x, fue desarrollada por Guinier[14], Aquí sólo resumiremos algunos de sus resultados que son de interés para nuestro análisis desde el punto de vista de la geometría fractal.

Considere una muestra compuesta de partículas esféricas de radio R, poco compacta (con espacios vacíos entre partículas) y con distancias completamente aleatorias de centro a centro. El poder de dispersión dentro de una partícula se supone constante a ángulos pequeños.

La amplitud dispersada por una partícula [14] esta dada por:

$$S = \int 4\pi^2 r \rho \left(\frac{\text{Sen}(kr)}{(kr)} \right) dr = N\Phi(kR) \quad (2.2.1)$$

donde: ρ es la densidad electrónica de la partícula;
 $k = 2\pi\theta/\lambda$ θ es el ángulo de dispersión;
 N es el número de electrones por partícula esférica.

La cantidad $\Phi(kR)$ es la función de forma esférica⁴, expresada por la relación :

$$\Phi(kR) = \frac{3}{(kR)^3} \left[\text{Sen}(kR) - kR \text{Cos}(kR) \right] \quad (2.2.2)$$

La intensidad dispersada por esta partícula es S^2 y la intensidad total de M partículas es:

$$I = MN^2\Phi(kR) \quad (2.2.3)$$

⁴ _____
 ESTA FUNCION SE OBTIENE DE LA HIPOTESIS DE QUE LOS DISPERSORES SON ESFERICOS.

Esta expresión supone que la dispersión múltiple, la refracción múltiple y la interferencia entre partículas son despreciables.⁵

Una mejor aproximación para la intensidad dispersada de esferas uniformes es:

$$I = MN^2\phi^2(u) \left[1 + P \left\{ 5 \frac{(\text{Sen } 2u)}{2u} - 6\phi(2u) \right\} \right] \quad (2.2.4)$$

donde : $u = kR = 2\pi\theta R/\lambda$

$0 < P < 1$ es un parámetro que representa la compacticidad del empaquetamiento.

Si $P = 0$, la ec. (2.2.4) se convierte en la ec. (2.2.3)

Las expresiones pueden usarse para la determinación del tamaño de partícula por el método de análisis de picos, midiendo las posiciones de uno o más de estos máximos de difracción a ángulos pequeños.

II.3 ANALISIS DE LA DISPERSION DE RAYOS-X DE BAJO-ANGULO

Los materiales que consisten de partículas o agregados, con espaciamentos entre ellos muestran dispersión de bajo-ángulo. La dispersión es continua y de la forma de la curva de dispersión es posible calcular el diámetro de partícula, tamaño del agregado etc.

Típicamente una curva de dispersión de bajo-ángulo puede dividirse en tres regiones, (ver fig. 2.2) :

EN	GENERAL	ES	ACEPTADO	QUE	LOS	DOS	PRINEROS	EFECTOS	NO	SE
OBSERVAN	EXPERIMENTALMENTE,	AUNQUE	HAN	SIDO	REPORTADOS	CASOS	EN			
LOS	QUE	SE	OBSERVA	DISPERSION	MÚLTIPLE	CUANDO	SE	UTILIZAN	MUESTRAS	
GRUESAS,	TAMBIEN	LA	INTERFERENCIA	ENTRE	PARTICULAS	PUEDA				
OBSERVARSE	EN CIERTOS CASOS.									

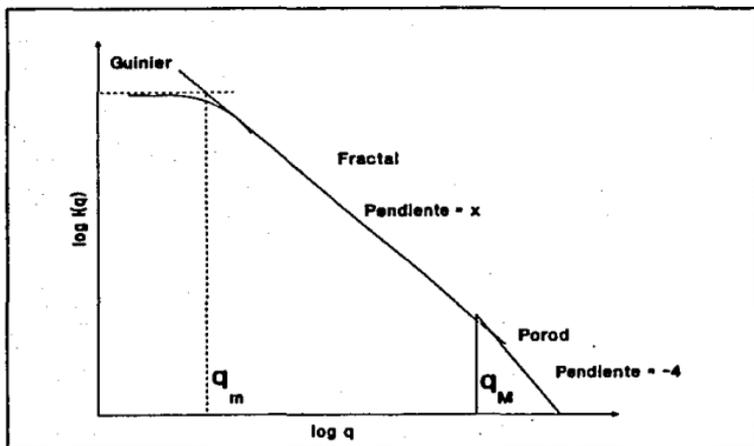


fig 2.2

Grafica (Ideal) donde se aprecian las regiones en las que se puede dividir una curva de dispersión de rayos-x de bajo ángulo, que son la región de Guinier, Fractal y de Porod.

Este hecho, es de suma importancia en la reinterpretación desde el punto de vista fractal, debido a las siguientes observaciones :

Los parámetros r , tamaño de dispersor; R , tamaño de agregado; D , dimensión fractal; están dados por $1/q_m$; $1/q_M$ y $|x|$

Estos parámetros se pueden obtener a partir de la dependencia de la intensidad de dispersión respecto del vector de dispersión, en cada región.

El valor de $|x|$ proporciona el elemento principal de un método de clasificación (semicuantitativa) de los sistemas de interés.

La siguiente tabla muestra la forma en que depende la intensidad de dispersión $I(q)$ respecto del vector de dispersión q , además de establecer los límites de validez para cada región.

Región	Límites de Validez	$I(q)$
Guinier	$q < 1/R$	Constante
Fractal	$1/R \ll q \ll 1/r$	q^{-D}
Porod	$q \gg 1/r$	q^{-4}

q : vector de dispersión.

r : Tamaño de dispersor.

R : Tamaño de Agregado.

D : Dimensión Fractal.

Tabla 1 Tipo de intensidad de dispersión de acuerdo a su región de validez.

II.4 USO DE DISPERSION PARA DETERMINAR DIMENSION FRACTAL

La Dimensión Fractal se puede determinar mediante técnicas experimentales como la dispersión de Rayos-X de bajo ángulo.

En la dispersión por fractales, es importante distinguir entre fractales de masa y fractales de superficie.

En un espacio de (d) dimensiones euclidianas, la masa (M) de un fractal de masa con diámetro l y Dimensión fractal D_m está dada por [10] :

$$M = M_0 l^{D_m} \quad (2.4.1)$$

donde M_0 es una constante y $D_m \leq d$.

Si el fractal es una superficie conectada, $1 \leq D_s \leq 3$. La densidad de un fractal de masa es proporcional a l^{D_s-3} .

Un fractal de superficie tiene una densidad normal, pero, está rodeado por una superficie fractal, con dimensión D_s . Los valores significativos de D_s están en el intervalo $2 \leq D_s \leq 3$; Una estructura con diámetro l rodeado por una superficie fractal tiene una área superficial (A) dada por :

$$A = A_0 l^{D_s} \quad (2.4.2)$$

donde A_0 es una constante.

Debido a que existen diferencias entre las propiedades de dispersión de los fractales de masa y los fractales de superficie, se deben utilizar ecuaciones diferentes para calcular las dimensiones D_s y D_m a partir de los datos de dispersión.

Un principio importante en el análisis de la dispersión de Rayos-X de una estructura que tiene tamaño característico (l) es que la dispersión solo depende del producto ql , donde :

$$q = 4\lambda^{-1} \text{Sen}(\theta/2) \quad (2.4.3)$$

λ es la longitud de onda.

La mayoría de la información obtenible de mediciones de dispersión se encuentra a ángulos para los que se cumple [16]

$$0.1 \leq ql \quad (2.4.4)$$

para ángulos más pequeños de 7 grados, $\text{Sen}(\theta/2)$ puede aproximarse por $\theta/2$; Así que para ángulos pequeños

$$q \approx \theta \quad (2.4.5)$$

Debido a que la dispersión depende de q_l , existe una relación inversa entre el tamaño de los dispersores y los valores de q a los que se observa dispersión. En otras palabras, la dispersión debida a estructuras grandes se mide a q pequeñas y para estructuras más pequeñas se deben usar q grandes.

La cantidad q_l da la escala para decidir cuando un valor para q puede ser considerado grande o pequeño.

Como la mayoría de los fractales de masa que han sido estudiados con técnicas de dispersión son agregados de pequeñas unidades, discutiremos algunas de las propiedades de la dispersión de este tipo de agregados.

Por simplicidad supondremos que esos dispersores son idénticos, rígidos y esféricamente simétricos. Así que la intensidad $I(q)$ de un agregado orientado aleatoriamente, de N dispersores idénticos, rígidos y esféricamente simétricos con diámetro a , promediada sobre todas las orientaciones del agregado, esta dada por :

$$I(q) = NI_0(qa)S(qa) \quad (2.4.6)$$

$I_0(qa)$ es la intensidad dispersada por un dispersor;
 $S(qa) = 1 + 4(N/V) \int_0^l r^2 g(r) \text{Sen}(qr) / (qr) dr$, V es el volumen de la muestra dispersora, l es la distancia más grande entre los centros de cualquier par de dispersores, $g(r)$ es la función de correlación.

La cantidad $4(N/V)r^2 g(r)$ es igual a la probabilidad, promediada sobre todas las orientaciones del agregado y sobre todos los dispersores en el agregado, de que la distancia desde el centro de un dispersor al centro de otro dispersor tenga un valor en el intervalo entre r y $r+dr$.

La ecuación (2.4.6) muestra que la intensidad dispersada $I(q)$ del agregado puede calcularse de las intensidades $I_0(q_a)$ de los N dispersores que componen el agregado.

La información acerca de las distintas características de la estructura se obtiene de diferentes intervalos de q . La localización de los dispersores dentro del agregado determina la forma de $S(q)$. El diámetro puede ser evaluado o estimado de los datos para los cuales $q_l \approx 1$. Las propiedades fractales del agregado se estudian mejor cuando $1 \ll q_l$, pero $q_a \ll 1$, donde l es el tamaño del agregado y a es el diámetro de un dispersor.

La ecuación (2.4.6) da la intensidad dispersada por un agregado, esta expresión puede usarse en muestras que consisten de muchos agregados, que son idénticos y dispersan independientemente, así que la intensidad medida de n agregados es N veces la intensidad dada por la ec. (2.4.6).

DISPERSION POR FRACTALES DE MASA.

Para un agregado fractal de masa orientado aleatoriamente de dispersores esféricamente simétricos de radio a , donde los dispersores esféricos se suponen rígidos, la distancia entre el centro de 2 esferas no puede ser menor que a . Una esfera de radio a alrededor de un centro dispersor no puede contener más de un dispersor.

La dispersión [10] en este caso, es proporcional a q^{-D_m} a esta forma de dependencia de q se le llama ley de potencia. Este hecho es el que nos permite utilizar conceptos de geometría fractal porque una de las características asociadas con la autosimilaridad es que las funciones adecuadas para describir esta propiedad son las leyes de potencia, como se discutió en el capítulo I (sec. I.2).

La característica principal de la dispersión de un fractal de masa es que :

$$I(q) \propto q^{-D_m}$$

cuando $q_1 \gg 1$ pero $q_2 \ll 1$.

Una prueba conveniente de ver si la intensidad dispersada sigue una ley de potencia es graficar el logaritmo de $I(q)$ como función del logaritmo de q , ya que cuando la intensidad es una ley de potencia, la grafica da una línea recta. Más aún, la pendiente de esta línea es igual al exponente de la ley de potencia, que representa la dimensión fractal de la muestra.

DISPERSION POR FRACTALES DE SUPERFICIE.

Las superficies usualmente exhiben propiedades fractales sólo en escalas de longitud apreciablemente más pequeñas que los diámetros de los agregados, fractales de masa, discutidos en la sección anterior. Según Texeira, la dispersión por fractales de superficie puede describirse por el uso de la función $I_0(q_a)$ definida como la intensidad debida a un solo dispersor.

$$I(q) = N I_0(q_a)$$

(2.4.7)

donde N es el número de fractales de superficie en la muestra dispersora. a veces la muestra entera puede considerarse como un solo fractal de superficie, así que $N = 1$.

Cuando las superficies fractales se describen en escalas de longitud mucho más grande que el diámetro de átomos individuales, es conveniente usar la aproximación de dos fases. En esta aproximación la muestra dispersora se supone consistente de 2 fases, cada una de las cuales tiene densidad constante, la Intensidad $I_0(q_a)$ puede escribirse como [14]:

$$I_0(qa) = 4\pi I_e \delta^2 c(1-c)V \int r^2 g_0(r) \frac{\text{Sen}(qr)}{(qr)} dr \quad (2.4.8)$$

donde I_e es la intensidad dispersada por electrón, para Rayos-X.
 c es la fracción del volumen ocupado por una de las fases.
 δ es la diferencia de densidad electrónica.
 $g_0(r)$ es la función de correlación para los dispersores.
 V es el volumen ocupado por los dispersores.

Para $qa \gg 1$, $I_0(qa)$ da una dispersión de ley de potencia característica de la estructura a r -pequeña del dispersor.

La discusión anterior pretende resaltar el uso de una técnica experimental (SAXS) para el estudio de sistemas aleatorios y no cristalinos (en cierto rango de escalas) para los cuales la geometría fractal proporciona un marco adecuado para su descripción y el entendimiento de algunas de sus propiedades microscópicas y su relación con su comportamiento macroscópico.

En el siguiente capítulo se describen algunos modelos teóricos que describen estructuras que pueden clasificarse como sistemas fractales, ya que presentan características tales como escalamiento geométrico, aleatoriedad, "desorden" propias de los objetos fractales.

CAPITULO III.

MODELOS DE CRECIMIENTO.

III.1 INTRODUCCION.

Con excepción de los cristales simples, casi todos los materiales son, en algún modo, desordenados. Pese a este hecho se sabe poco acerca de la estructura de los materiales desordenados o de la relación entre su estructura y los procesos de fabricación.

Aquí estamos interesados en los materiales cuya estructura es el resultado de un proceso de crecimiento aleatorio dentro de un sistema de silica, tales como, geles, coloides, agregados, etc.

Existen distintos modelos para caracterizar estas estructuras aleatorias; Se estudian los llamados Modelos de Crecimiento Cinético [5]. (figura 3.1).

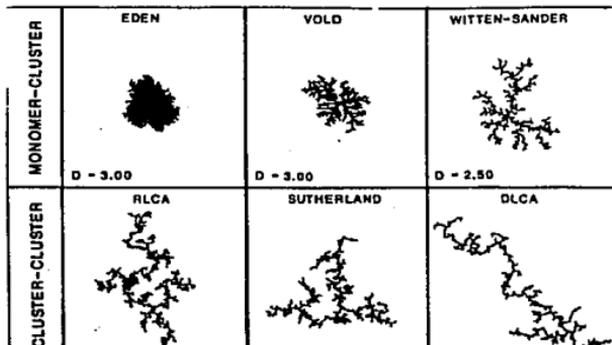


Figura 3.1 Modelos de Crecimiento Cinético

Los modelos de crecimiento cinético describen los procesos de polimerización y agregación que ocurren fuera del equilibrio en sistemas químicos, estos modelos se utilizan cuando las uniones entre las especies en crecimiento son fuertes e irreversibles, son adecuados para la sílica ya que el enlace Si-O-Si es muy fuerte y no se disocia, excepto bajo condiciones muy especiales.

Los modelos cinéticos mostrados en la fig (3.1) se diferencian por dos suposiciones básicas :

- 1) El transporte de masa.
- 2) El modo de acrecentación del agregado.

El transporte de masa se refiere al proceso por el cual se aproximan las moléculas reaccionantes. Si el transporte es browniano el proceso se llama Difusión-Limitada. Si el transporte no juega ningún papel, es decir, que todos los sitios posibles pueden ser centros de crecimiento el proceso se llama Reacción-Limitada. Existe un caso intermedio en el cual el crecimiento se da cuando los clusters se acercan unos a otros siguiendo trayectorias lineales, este proceso se llama Agregación-Balística.

Otra manera de diferenciar los modelos cinéticos es por el proceso de crecimiento.

- 1) Crecimiento por adición de pequeñas unidades a los grandes clusters⁶, denominado crecimiento Monómero-Cluster.
- 2) Crecimiento por unión de clusters de todos los tamaños, denominado Cluster-Cluster.

⁶ CLUSTER : (DEL INGLÉS) AGREGADO, UNION DE PEQUEÑAS PARTICULAS.

AGREGACION POR DIFUSION-LIMITADA.

En el modelo de Witten-Sander [12] se inicia con una partícula "sembrada" en el centro de la red. Una segunda partícula es agregada en algún lugar alejado del origen, esta partícula viaja aleatoriamente hasta visitar un sitio adyacente a la "semilla", cuando esto sucede la partícula viajera se vuelve parte del cluster. Luego otra partícula es introducida en un punto aleatorio alejado y viaja hasta unirse al cluster, repitiéndose este proceso para formar un gran cluster. Si la partícula viajera toca las fronteras de la red en su caminata aleatoria es removida y se introduce otra (fig. 3.2).

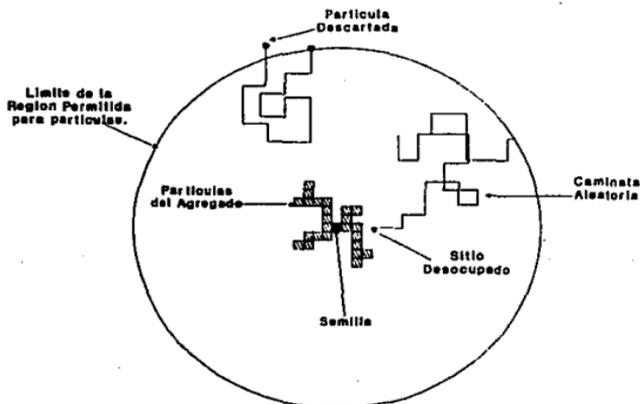
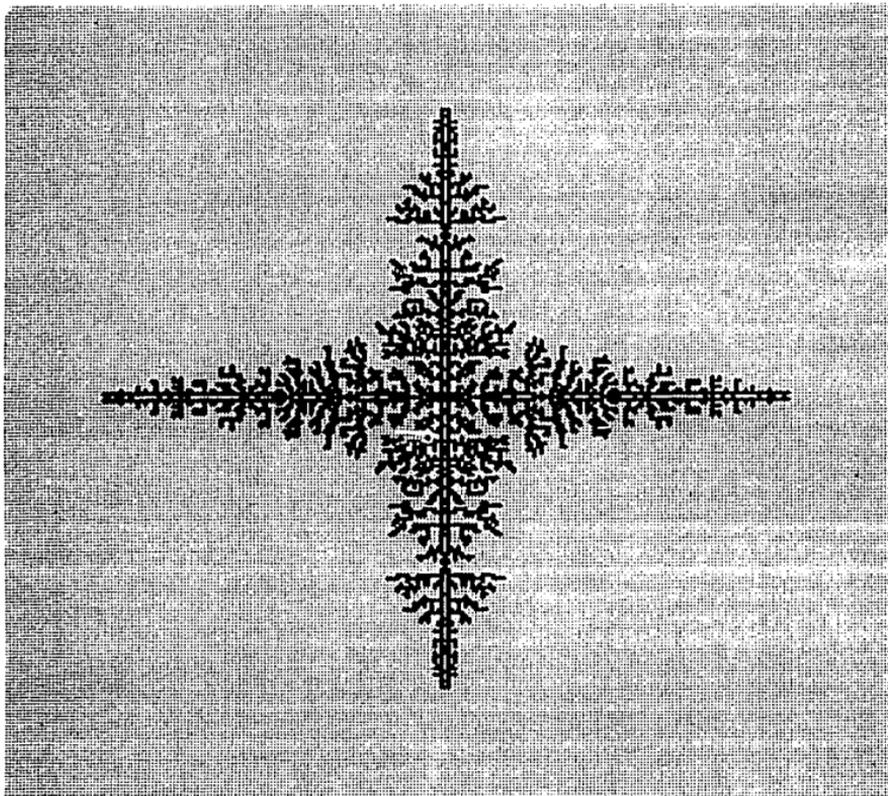


figura 3.2 Modelo (DLA) Para una red cuadrada bidimensional⁷. El cuadro negro representa la semilla original, los cuadros sombreados (diagonales), sitios que han sido ocupados por el proceso de crecimiento.

⁷ SE LLAMA RED CUADRADA BIDIMENSIONAL, PORQUE SOLO EXISTEN CUATRO DIRECCIONES DE MOVIMIENTO PARA LA PARTICULA (NORTE, SUR, ESTE, OESTE).

La siguiente figura, es una simulación del proceso DLA, obtenida mediante el algoritmo implementado en el presente trabajo, (el diagrama de flujo, se puede consultar en el apéndice I).



El modelo de Agregación de Clusters por Difusión-Limitada (DLAC) es una extensión directa del modelo de Witten-Sanders, en este modelo los monómeros se distribuyen aleatoriamente sobre sitios en la red y todas las partículas ejecutan caminatas aleatorias. Cuando los monómeros ocupan sitios vecinos se realiza una unión y el cluster formado se mueve como una unidad (figura 3.3)

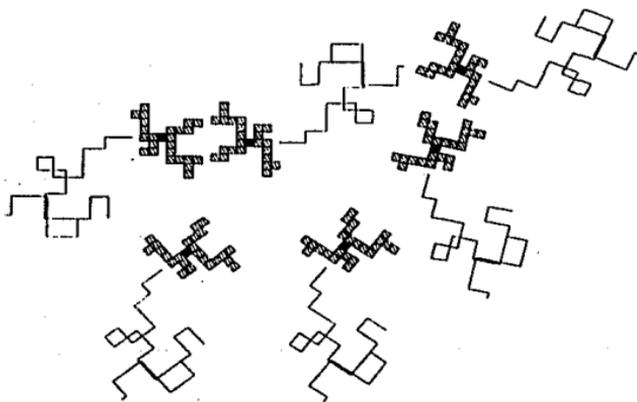
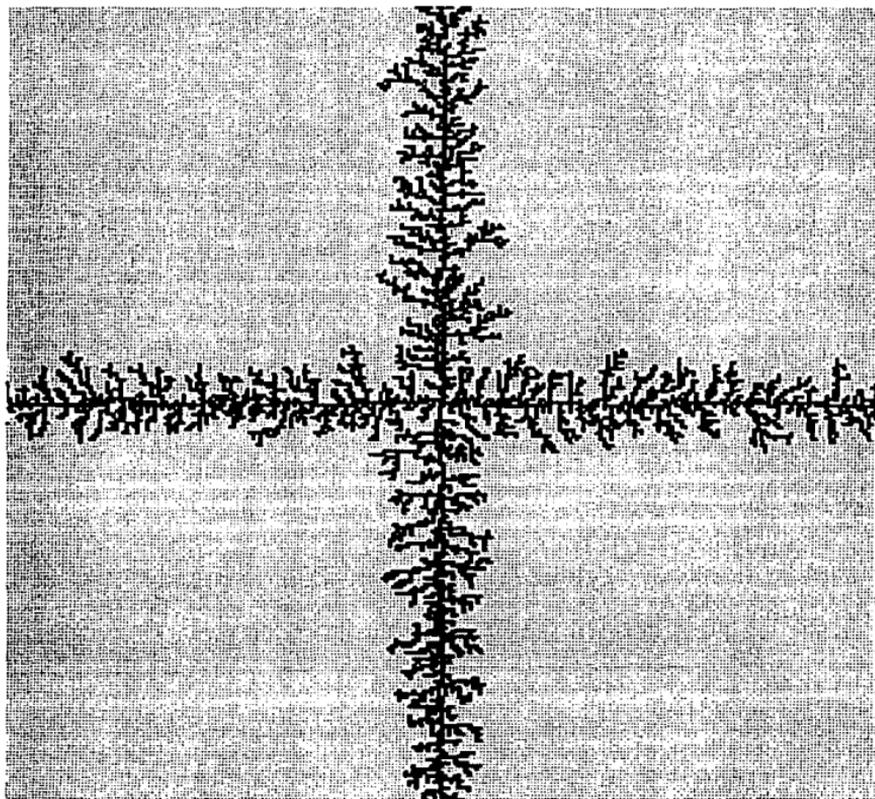


figura 3.3 Modelo (DLCA) para una red cuadrada bidimensional, los cuadrados negros representan la distribución original de sitios de crecimiento.

La figura siguiente es una simulación del proceso DLCA obtenida mediante el algoritmo implementado en este trabajo. (el diagrama de flujo puede consultarse en el apéndice I).



AGREGACION BALISTICA.

EL crecimiento Balístico ocurre cuando el camino libre medio del monómero es grande comparado con el tamaño del cluster, el transporte de los monómeros se caracteriza por trayectorias lineales, que dan como resultado estructuras mas compactas que el caso de Difusión-Limitada.

En este modelo se inicia con una semilla en el centro de la red, una segunda partícula es agregada, lejos de la semilla, la partícula viaja en línea recta hacia el cluster y cuando lo toca es agregada a él. Nuevamente se genera una partícula lejos del cluster y se le hace viajar en línea recta hasta unirse al agregado. Se repite este proceso para formar un gran cluster (fig 3.4).

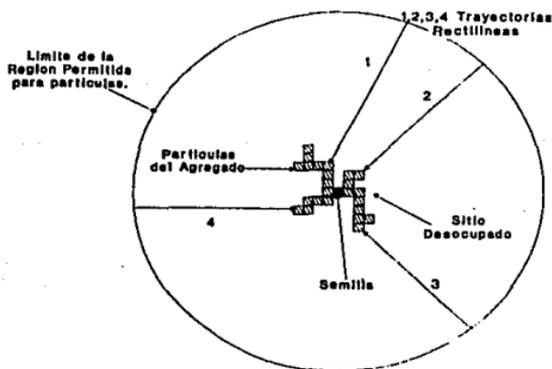
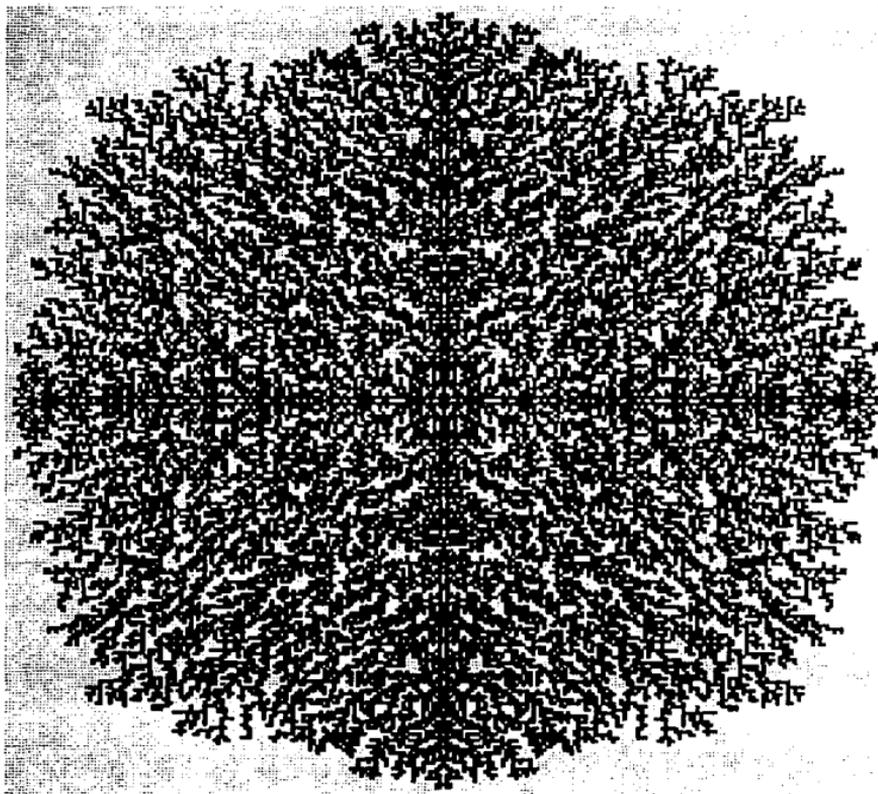


figura 3.4 Modelo (BALISTICO) para una red cuadrada bi-dimensional, se observan las trayectorias rectilíneas.

A continuación se presenta un ejemplo de una estructura típica obtenida mediante el proceso de crecimiento balístico, de acuerdo al algoritmo implementado en este trabajo.



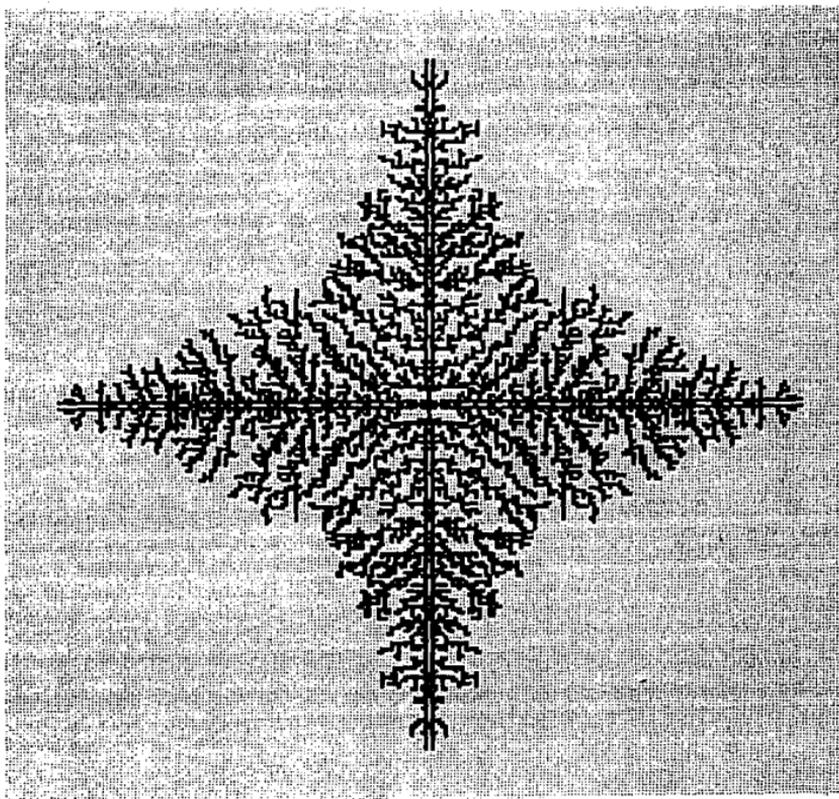
CRECIMIENTO POR REACCION-LIMITADA.

El crecimiento por Reacción-Limitada describe los procesos cinéticos en los que existe una barrera a la formación de enlaces. el efecto de tal barrera es reducir la probabilidad de "estancamiento" (razón de condensación) así que se requieren numerosos contactos antes de formar un enlace.

El crecimiento por Reacción-Limitada puede simularse por una extensión del modelo de Difusión-Limitada en el que se necesitan varios contactos antes de que ocurra un evento de crecimiento.

Al igual que los otros modelos este proceso puede ocurrir por reacciones monómero-cluster o cluster-cluster. El crecimiento por monómero-cluster es llamado Modelo de Eden, Es el modelo más simple para el crecimiento de un cluster de partículas, aquí se Agregan partículas una cada vez, aleatoriamente, en sitios adyacentes a sitios ocupados. Este proceso produce clusters relativamente compactos (fig 3.5).

La siguiente figura es una simulación del proceso RLCA obtenida mediante el algoritmo implementado en este trabajo (el diagrama de flujo puede consultarse en el apéndice I).



CAPITULO IV.

DISCUSION Y RESULTADOS.

Los conceptos estudiados en el primer capítulo, Estructura Fractal, autosimilitud, dimensión fractal, etc. Se pueden usar para caracterizar estructuras no cristalinas, en particular las obtenidas mediante el siguiente proceso :

La agregación de unidades idénticas, cada una obedeciendo la misma dinámica para formar una gran estructura, y de la cual nos preguntamos si podemos predecir algo acerca de sus propiedades macroscópicas cuando ha crecido a un tamaño muy grande comparado con los constituyentes individuales.

Una de las razones por las que este tipo de estructuras no puede estudiarse con técnicas convencionales (cristalografía) es debido al alto grado de desorden que presentan. Aquí es donde entra la descripción en términos de conceptos de geometría fractal

Se puede hacer una clasificación en terminos de fractales de masa, fractales de superficies, hallar la dimensión fractal, etc, utillizando las técnicas estudiadas en el capítulo II.

A partir de los modelos de crecimiento estudiados en el capítulo III, se implementaron algoritmos de computación y se realizaron simulaciones de distintas estructuras a las que se calculo la dimensión fractal mediante un programa de computadora, usando las técnicas de conteo de celdas, y de disco discutidas en el capítulo II. (mas adelante se presentan ejemplos).

Una forma experimental de obtener esta información (tipo de fractal, dimensión Fractal, etc.) es mediante la dispersión de rayos-X de bajo ángulo, ya que básicamente todos los fractales muestran una dependencia potencial entre la intensidad dispersada (I), y el momento transferido (K).

$$I(K) \approx K^{-X}$$

donde :

$$K = 4\pi\lambda^{-1} \text{ Sen}\theta, \quad \theta = \text{ángulo de dispersión.}$$

Notesé que para una K, fija, uno prueba escalas de longitud de orden K^{-1} .

X se llama el exponente de Porod. Al dominio donde es válido la ley de potencia se le denomina región de Porod de la curva de dispersión.

La interpretación del exponente X, depende del origen de la dispersión [11].

Para los fractales de masa (por ej. estructuras poliméricas) el exponente es simplemente D, la dimensión que relaciona el tamaño R del objeto con su masa M,

$$M \approx R^D$$

Para dispersión por objetos tridimensionales con superficies fractales,

$$X = 6 - D_s$$

donde D_s es la dimensión fractal de la superficie ($2 \leq D_s \leq 3$).

Para materiales fractalmente porosos:

$$X = 7 - \gamma$$

donde γ es el exponente que describe la distribución $P(r)$ de los poros de radio r ,

$$P(r) \approx r^{-\gamma}$$

Los experimentos de dispersión son indispensables para el estudio de estructura y las funciones de correlación. La información resultante puede relacionarse a longitudes características de los sistemas estudiados, tales como la longitud de correlación cerca de los puntos críticos, radios de giro de las macromoléculas, etc.

Ahora se presentarán estructuras típicas obtenidas por simulación y a las cuales se les calculo la dimensión fractal mediante un programa de computadora.

Las simulaciones se realizaron en dos etapas :

La primera donde se realizaron mediciones sobre objetos para los cuales se conoce análiticamente la dimensión fractal. para convencernos de que el programa estaba trabajando bien.

La segunda para estructuras fractales simuladas. además de que se nos proporciono una fotografía experimental de una estructura fractal (rompimiento dieléctrico) que digitalizamos y procesamos con el programa.

Las estructuras mostradas en la figura 4.1 son las utilizadas en la primera etapa de la simulación.

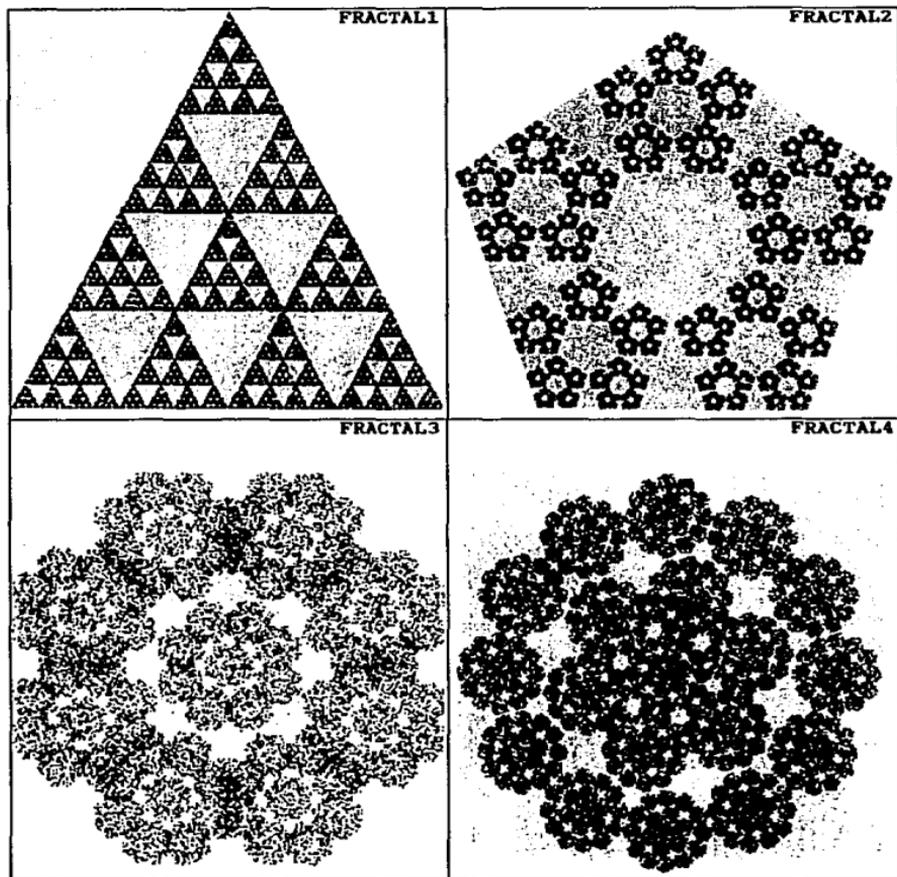
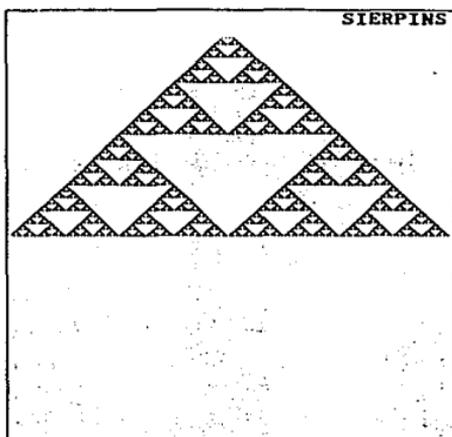


Figura 4.1



La Tabla I muestra los resultados obtenidos al comparar los valores para la dimensión fractal. se observa una concordancia aceptable entre ambos métodos (analítico y numérico).

Nombre	Número de Partículas	Dimensión Fractal	
		Teórica	Númerica
Fractal1	15000	1.66	1.64
Fractal2	16000	1.64	1.69
Fractal3	40000	1.88	1.89
Fractal4	37000	1.87	1.86
Sierpins	5000	1.58	1.55

Tabla I. Comparación entre resultados teóricos y numéricos de la dimensión fractal.

Las siguientes imagenes corresponden a las simulaciones de estructuras fractales, obtenidas por los métodos discutidos en el capítulo III, utilizando el programa implementado en este trabajo.

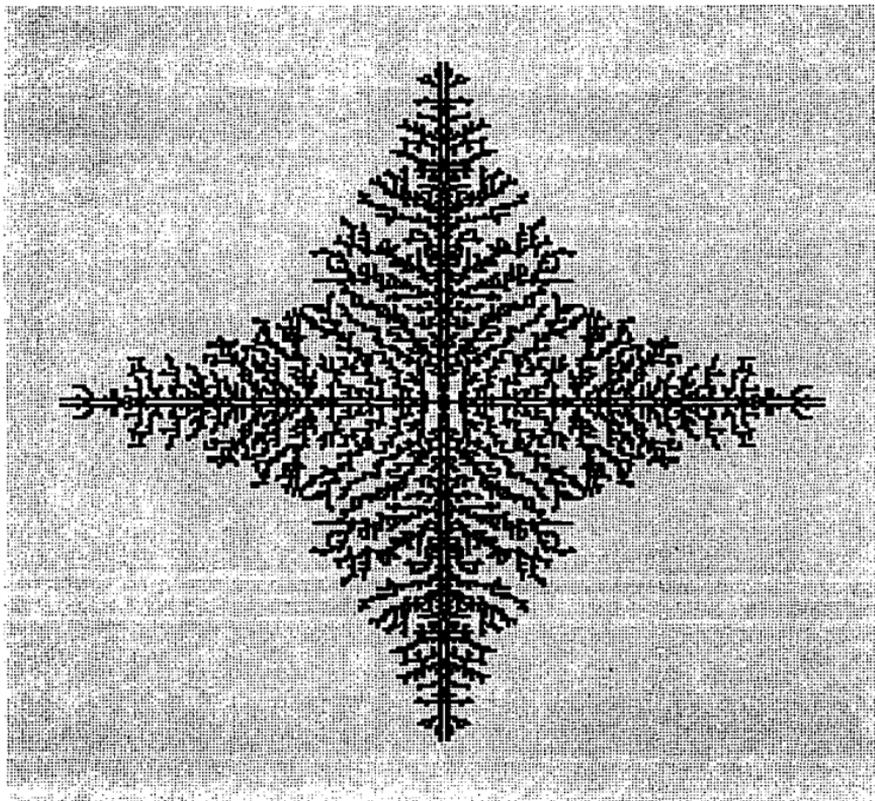


Figura 4.2

DLA.FGI. Estructura obtenida mediante el proceso DLA, el número de partículas es $n = 10000$.

Las siguientes gráficas muestra la dependencia de la masa⁸ del agregado respecto de la escala de medición. y la determinación de la dimensión fractal a partir de la gráfica log-log; Para ambos métodos usados.

Los metodos usados fueron :

RECUBRIMIENTO POR CELDAS.

En este método se elige una escala, en nuestro caso utilizamos unidades de acuerdo con la resolución de la pantalla de computadora (dada en pixels), para este caso fueron 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128 pixels ("Tamaño de celda"); para cada escala (fija) se forma una malla cuadriculada (cada unidad de la malla se denomina celda) que se sobrepone a la imagen y se cuenta el número de celdas que se intersectan con el fractal, este número se almacena. Se cambia de escala, y se repite todo el proceso.

Con los datos obtenidos se forma una gráfica de escalas ("Tamaño de celda") contra número de celdas y una gráfica log-log de estos mismos datos. Estas se muestran en la parte superior de cada página.

RECUBRIMIENTO POR DISCOS.

Este método consiste en contar el número de partículas que se encuentran a una distancia menor o igual que un cierto radio fijo, a partir de un punto (ocupado por otra partícula) y variar el radio para ver el comportamiento de la masa contra el radio para un fractal.

La escala nuevamente esta basada en la resolución de la pantalla (asi se tienen radios de 2, 4, 8,...128 pixels). Las graficas correspondientes se muestran en la parte inferior de cada página.

8

AQUI SE USA EL TERMINO MASA COMO EL NUMERO DE PARTICULAS POR UNIDAD DE AREA.

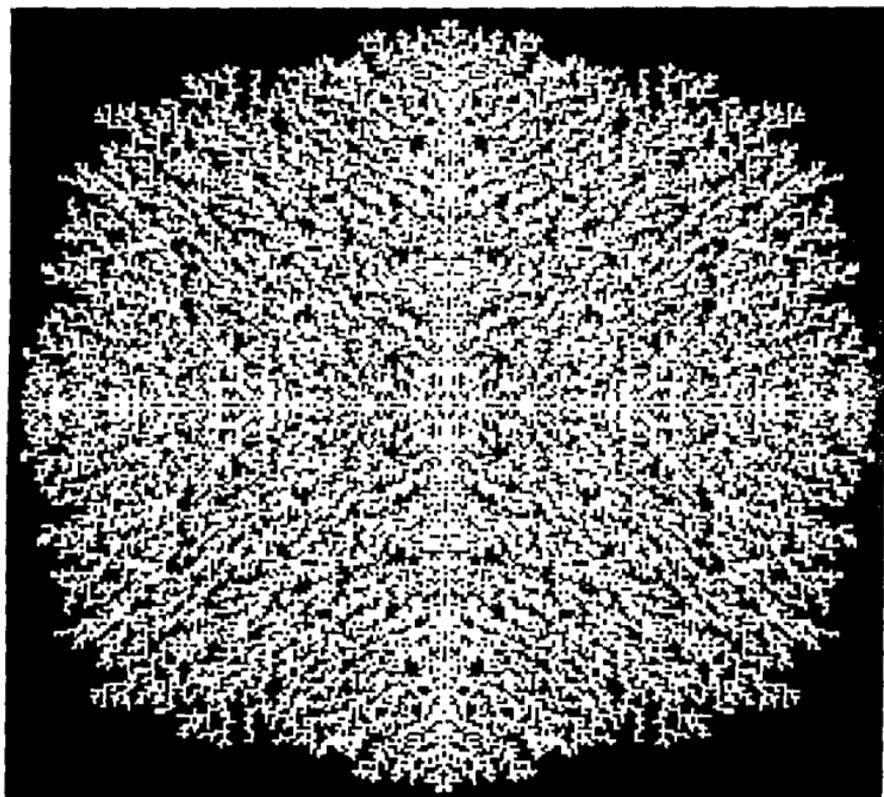


Figura 4.4

BALIS.FGI Estructura obtenida mediante el proceso de agregación balística. el número de partículas es $n = 50000$.

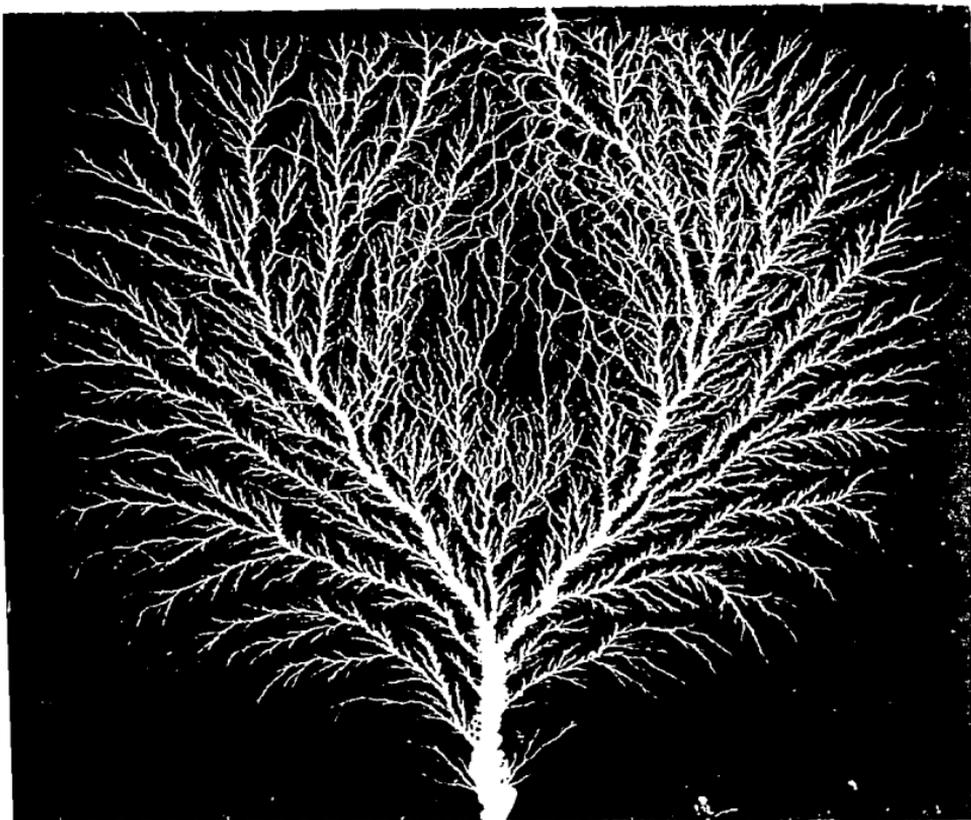


Foto 1

ARBOLINO Foto experimental de un rompimiento dieléctrico, donde se obtiene una estructura fractal.

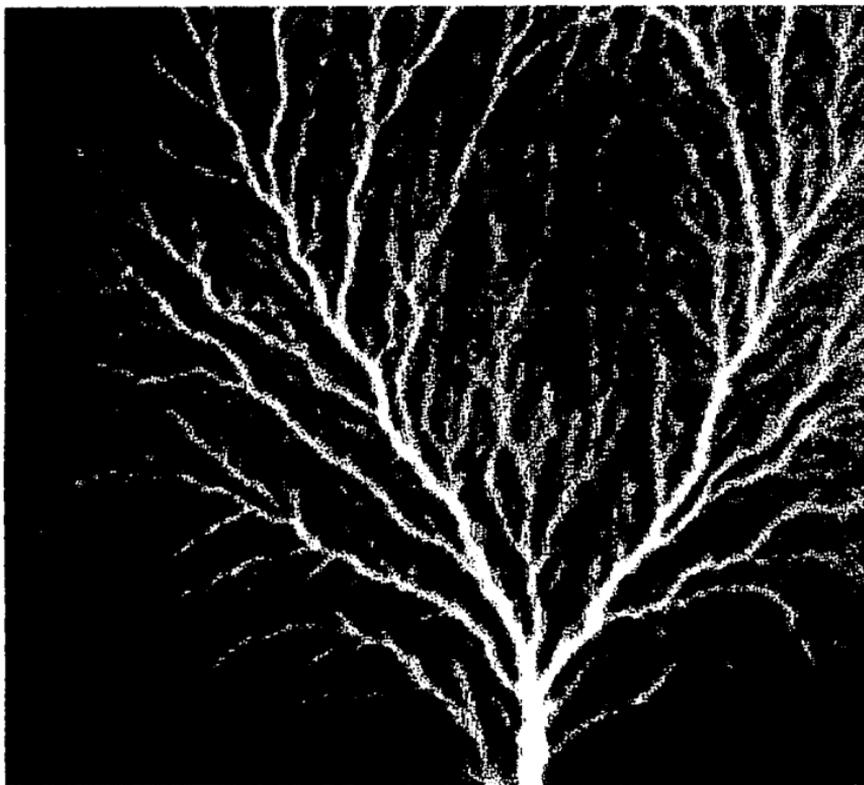


Figura 4.5

ARBOL1.INO Digitalización de la foto 1, a la que se calculo la dimensión fractal mediante el programa implementado.

Las siguientes gráficas muestra la dependencia de la masa⁸ del agregado respecto de la escala de medición. y la determinación de la dimensión fractal a partir de la gráfica log-log; Para ambos métodos usados.

Los metodos usados fueron :

RECUBRIMIENTO POR CELDAS.

En este método se elige una escala, en nuestro caso utilizamos unidades de acuerdo con la resolución de la pantalla de computadora (dada en pixels), para este caso fueron 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128 pixels ("Tamaño de celda"); para cada escala (fija) se forma una malla cuadrículada (cada unidad de la malla se denomina celda) que se sobrepone a la imagen y se cuenta el número de celdas que se intersectan con el fractal, este número se almacena. Se cambia de escala, y se repite todo el proceso.

Con los datos obtenidos se forma una gráfica de escalas ("Tamaño de celda") contra número de celdas y una gráfica log-log de estos mismos datos. Estas se muestran en la parte superior de cada página.

RECUBRIMIENTO POR DISCOS.

Este método consiste en contar el número de partículas que se encuentran a una distancia menor o igual que un cierto radio fijo, a partir de un punto (ocupado por otra partícula) y variar el radio para ver el comportamiento de la masa contra el radio para un fractal.

La escala nuevamente esta basada en la resolución de la pantalla (así se tienen radios de 2, 4, 8, ...128 pixels). Las graficas correspondientes se muestran en la parte inferior de cada página.

⁸ _____
AQUI SE USA EL TERMINO MASA COMO EL NUMERO DE PARTICULAS POR UNIDAD DE AREA.

Las siguientes gráficas muestra la dependencia de la masa⁸ del agregado respecto de la escala de medición. y la determinación de la dimensión fractal a partir de la gráfica log-log; Para ambos métodos usados.

Los metodos usados fueron :

RECUBRIMIENTO POR CELDAS.

En este método se elige una escala, en nuestro caso utilizamos unidades de acuerdo con la resolución de la pantalla de computadora (dada en pixels), para este caso fueron 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128 pixels ("Tamaño de celda"); para cada escala (fija) se forma una malla cuadrículada (cada unidad de la malla se denomina celda) que se sobrepone a la imagen y se cuenta el número de celdas que se intersectan con el fractal, este número se almacena. Se cambia de escala, y se repite todo el proceso.

Con los datos obtenidos se forma una gráfica de escalas ("Tamaño de celda") contra número de celdas y una gráfica log-log de estos mismos datos. Estas se muestran en la parte superior de cada página.

RECUBRIMIENTO POR DISCOS.

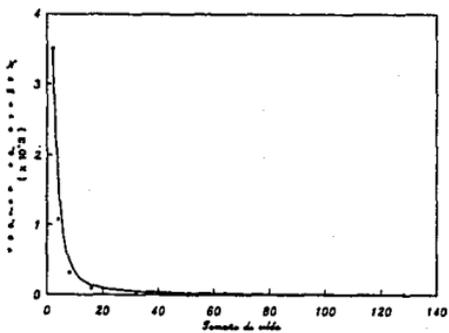
Este método consiste en contar el número de partículas que se encuentran a una distancia menor o igual que un cierto radio fijo, a partir de un punto (ocupado por otra partícula) y variar el radio para ver el comportamiento de la masa contra el radio para un fractal.

La escala nuevamente esta basada en la resolución de la pantalla (así se tienen radios de 2, 4, 8,...128 pixels). Las graficas correspondientes se muestran en la parte inferior de cada página.

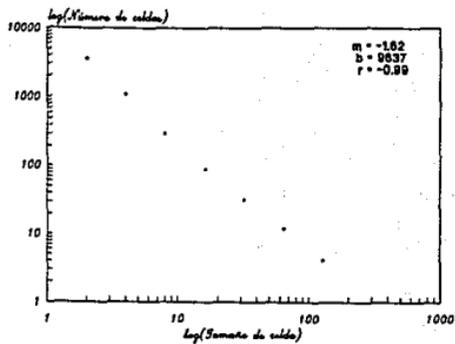
⁸

AQUI SE USA EL TERMINO MASA COMO EL NUMERO DE PARTICULAS POR UNIDAD DE AREA.

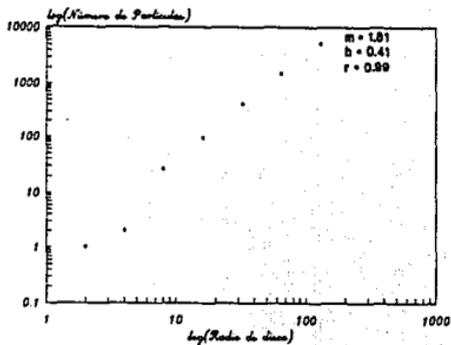
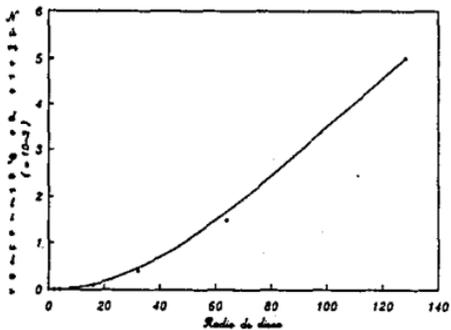
Dimension Fractal



Nieve 5. fgi

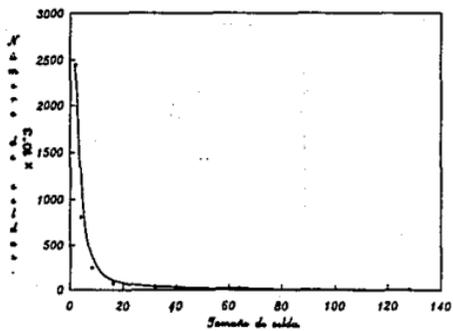


Método: Regresión por células

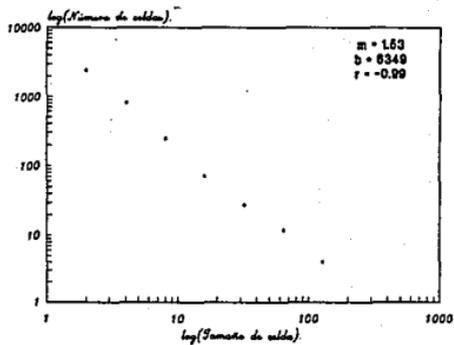


Método: Regresión por disco

Dimensión Fractal

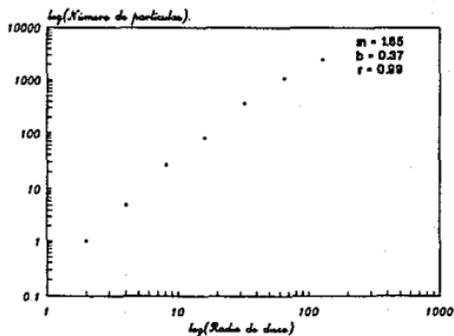
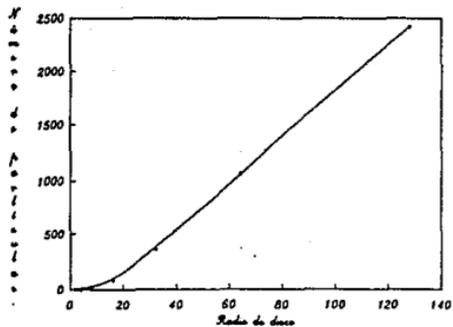


DLA1.F99



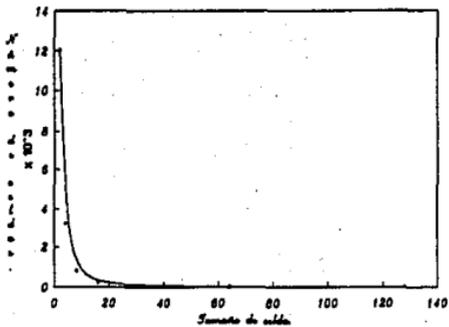
Método: mínimos cuadrados por celdas

54

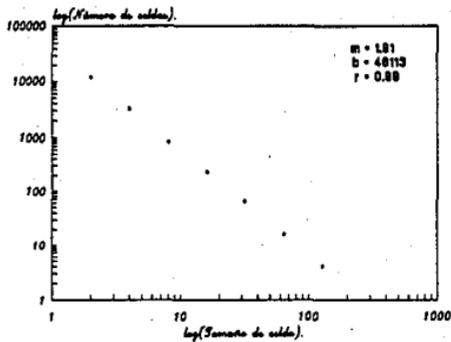


Método: mínimos cuadrados por discos

Dimensión Fractal

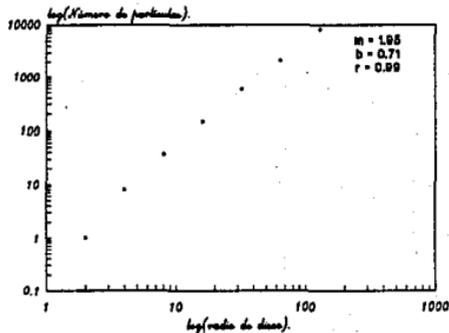
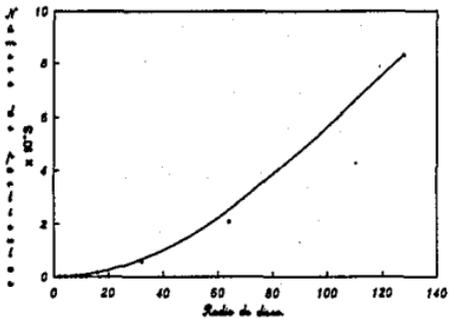


Nieve 3. fgi



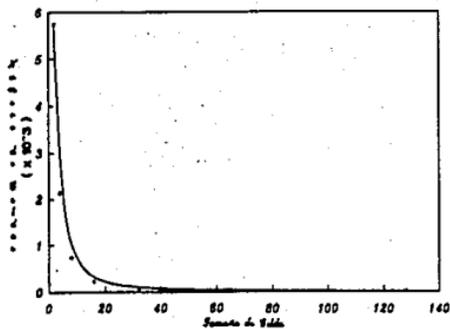
Método: muestreo por celdas.

55

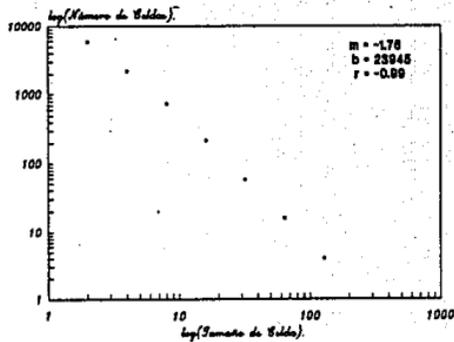


Método: Recubrimiento por disco.

Dimension Fractal

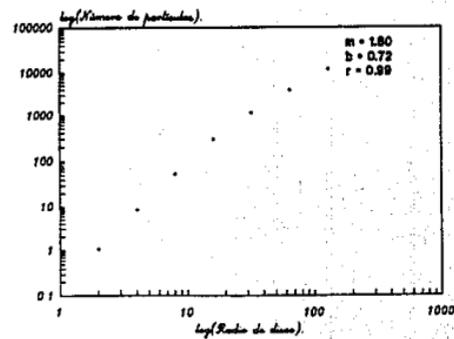
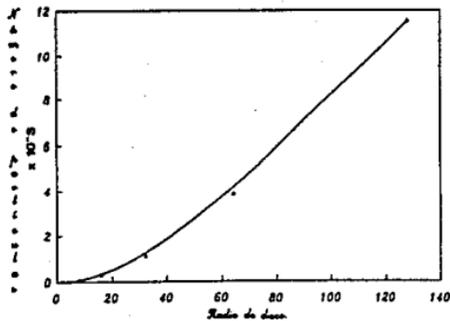


Arbolino



Método: Quadraticidade por vórtices

56



Método: Quadraticidade por disco

La siguiente tabla resume los resultados obtenidos a partir de las simulaciones realizadas por computadora.

Nombre	Modelo	Número de Partículas	Dimensión Fractal	
			Celda	Disco
Nieve5	Difusión Limitada	10000	1.62	1.81
RLA1	Reacción Limitada	6500	1.53	1.65
Nieve3	Agregación Balística	50000	1.91	1.95
Arbol1	Experimental	50000	1.76	1.80

TABLA II.

RESULTADOS OBTENIDOS MEDIANTE EL PROGRAMA IMPLEMENTADO.

Se observa que para cada método el modelo de Difusión Limitada da el valor más alto para la dimensión fractal lo que está de acuerdo con datos reportados en la literatura Schaefer[11], para los otros modelos también se observa esta concordancia.

La diferencia entre ambos modelos (en los valores numéricos) puede explicarse a que estrictamente hablando la definición de dimensión obtenida a partir de el concepto de recubrimiento por celda es diferente de la definición de recubrimiento por disco.

Sin embargo, lo anterior no debe considerarse una falla en la descripción geométrica fractal, sino un indicio de que no basta un solo número (la dimensión fractal) para describir este tipo de estructuras, siendo este hecho hasta cierto punto natural ya que debido al elemento de aleatoriedad podrían existir objetos fractales similares (visualmente) con distintas dimensiones fractales.

De hecho existen estudios [3] en los que se habla de asignar un número infinito de dimensiones a un sistema fractal dando origen a los llamados multifractales, sistemas que caen fuera del alcance de este trabajo.

Para la imagen "Arbol1.ino" se obtuvieron valores para la dimensión fractal (1.72,1.80) que son similares a los reportados (1.75).

A partir de los resultados obtenidos se concluye que los algoritmos implementados son útiles en el cálculo teórico de la dimensión fractal de estructuras con escalamiento geométrico y que esta información es de utilidad en el modelaje, análisis, descripción, de sistemas no cristalinos, particularmente los obtenidos de acuerdo a los modelos estudiados en el capítulo III.

En el siguiente capítulo se presentan las conclusiones obtenidas en el presente trabajo y se discuten posibles perspectivas en el desarrollo futuro de este tema.

CAPITULO V.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.

Después de lo expuesto en los capítulos anteriores se puede concluir que :

Los Conceptos de Geometría Fractal, Dimensional Fractal, Autosimilitud, Fractal de Masa, Fractal de Superficie, etc. proporcionan una herramienta teórica para estudiar fenómenos altamente desordenados y aleatorios, como la polimerización, los agregados coloidales, que dan origen a materiales con estructura no cristalina.

La interpretación en términos de geometría fractal provee algunas ventajas practicas, como :

Cuantificación del grado de desorden relativo entre sistemas similares (por ejemplo reacciones químicas con pequeñas variaciones en las concentraciones).

Clasificación de los sistemas en fractales de masa, fractales de superficie dependiendo de la relación entre la masa (M) y su Tamaño (R), mediante la asociación de la dimensión fractal, ya discutida.

Cuantificación de propiedades que tradicionalmente han sido consideradas como descriptivas y subjetivas como :

- Rugosidad.
- Porosidad.
- Grado de compacticidad.
- etc.

Es importante señalar que la dimensión fractal no es suficiente para describir el amplio rango de comportamiento de un sistema dado, al igual que un solo exponente crítico no es suficiente para describir la naturaleza de un punto crítico.

A partir de experimentos de dispersión de Rayos-X de Bajo-Angulo se puede estudiar la estructura de materiales no cristalinos y clasificarlos en fractales de masa, fractales de superficie, si la intensidad dispersada obedece una ley de potencia y dependiendo del valor del exponente de dicha ley.

La reinterpretación del exponente de la ley de potencia (obtenida a partir de SAXS) en términos de conceptos geométricos (fractales) es la parte esencial en el nuevo análisis propuesto, ya que es lo que da pie a la cuantificación de ciertas propiedades "intrínsecas" a este tipo de sistemas, (desorden, aleatoriedad, falta de simetría traslacional, etc) reflejadas en propiedades tales como rugosidad, porosidad, autosimilaridad, que son observables macroscopicamente.

La información contenida en la ley de potencia que describe la curva de dispersión se puede relacionar con logitudes características del sistema estudiado como : tamaño de partícula, tamaño del agregado, radio de giro de macromoléculas.

El presente trabajo se limito al estudio de modelos (generación de estructuras fractales) puramente geométricos en los que la única característica física que se conservo fue :

El modo de transporte de las partículas, debido al movimiento browniano.

Las estructuras obtenidas (mediante simulación) son visualmente cercanas a las reportadas experimentalmente.

Se implementaron algoritmos (en turbo pascal 5.5) para los distintos modelos de agregación y crecimiento fractal, a partir de los cuales se realizaron simulaciones de estructuras fractales, para una red bidimensional cuadrada, también se realizaron programas para calcular la dimensión fractal para este tipo de sistemas, utilizando el método de recubrimiento con celdas y el de recubrimiento con discos; habiendo obtenido resultados coherentes con la geometría fractal.

La importancia del estudio de estos modelos es que proporcionan una base para relacionar conceptos (fractales) geométricos con leyes e interpretaciones físicas.

Esperamos que este trabajo pueda servir como principio en el estudio de cuestiones que han quedado abiertas. :

Correlación entre modos de generación y propiedades macroscópicas de materiales no cristalinos.

Cálculo teórico de curvas de dispersión para estructuras obtenidas por simulación.

Cálculo teórico de la dimensión fractal de estructuras aleatorias.

Estudio de nuevos modelos teóricos de generación de objetos fractales.

Establecer relaciones entre leyes físicas y conceptos geométricos.

APPENDICE.

MODELOS DE CRECIMIENTO CINETICO.

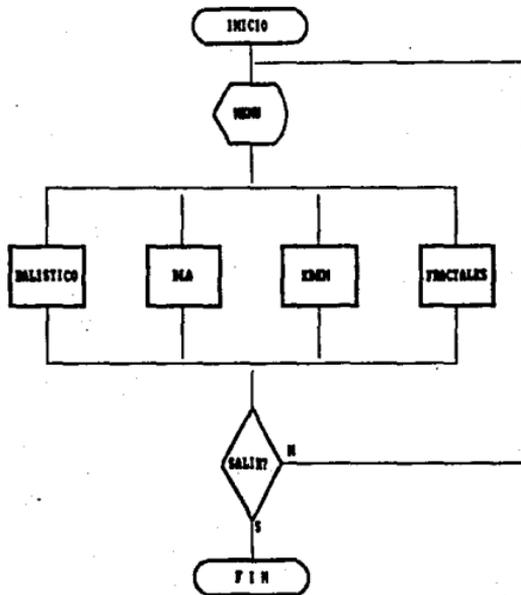


DIAGRAMA DE FLUJO.

Agregación por Difusión Limitada

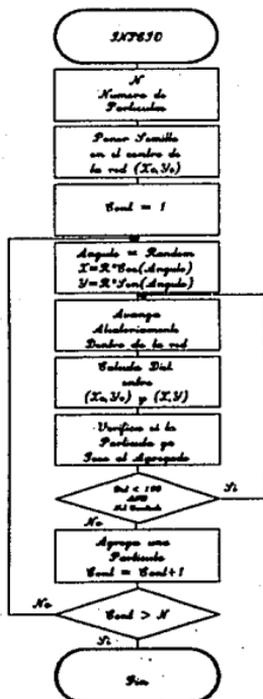


Diagrama de Flujo

Agregación Ballística

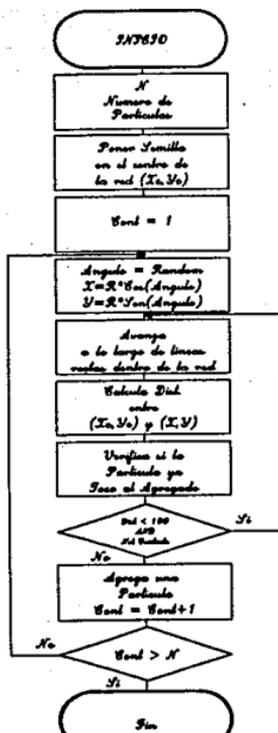


Diagrama de Flujo

Agregación por Reacción Limitada

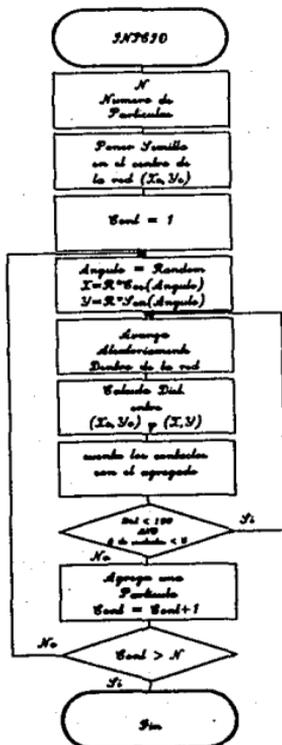


Diagrama de Flujo

FRACTALES.

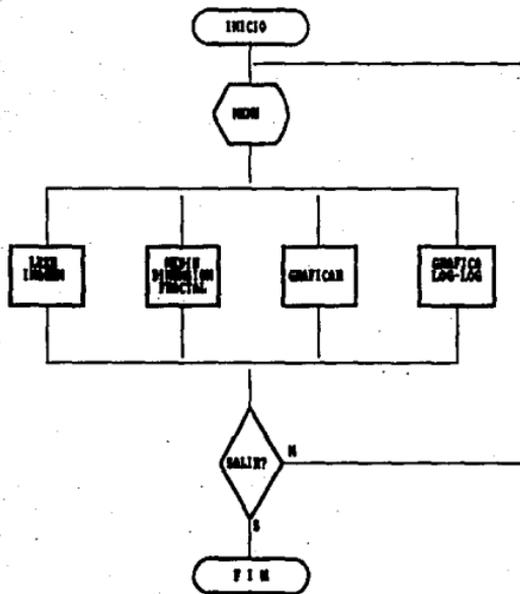


DIAGRAMA DE FLUJO.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] B.B. Mandelbrot, *The Fractal Geometry of Nature*, W.H. Freeman & Co. (San Francisco 1982).
- [2] B.B. Mandelbrot, *Los Objetos Fractales: Forma, Azar y Dimensión*, Tusquets Editores. (Barcelona 1987).
- [3] J. Feder, *Fractals*, Plenum Press, (1988).
- [4] B.B. Mandelbrot, *How Long is the Coast of Britain? Statistical Self-Similarity and Fractional Dimension*, *Science* 156, 636-638, (1967).
- [5] Pietronero, L. and Tosatti E., *Fractals in Physics*, Amsterdam: North-Holland, (Trieste, 1985).
- [6] *Order and Chaos in Nonlinear Physical Systems*, (capítulo 9, *Fractals in Physics: Introductory Concepts* by L. Pietronero.), Edited by Stig Lundquist, Norman H. March and Mario P. Tosi, (Plenum).
- [7] P. Pfeifer, D. Avnir, *Chemistry in Noninteger Dimensions Between Two and Three, I. Fractal Theory of Heterogeneous Surfaces*. *J. Chem. Phys.* 79, No. 7, 3558-3565 (1983).
- [8] D. Avnir, D. Farin, *Chemistry in Noninteger Dimensions Between Two and Three, II. Fractals Surfaces of Adsorbents*. *J. Chem. Phys.* 79, No. 7, 3566-3571 (1983).
- [9] J. E. Martin, *Topological and Geometrical Properties of Random Fractals*. *J. Phys. A: Math. Gen.* 18, L207-L204, (1985).

- [10] J.E. Martin, A.J. Hurd, Scattering from Fractals, Appl. Cryst. 20, 61-78, (1987).
- [11] D.W. Schaefer, Fractal Models and the Structure of Materials, M.R.S. Bulletin, 13, 22-27 (1988).
- [12] D.W. Schaefer, Polymers, Fractals, and Ceramics Materials, Science, 243, 1023-1027, (1989).
- [13] The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry, (capítulo 2, Use of Scattering to Determine The Fractal Dimension, by P.W. Schmidt), Edited by D. Avnir. John Wiley & Sons Ltd. (1989).
- [14] A. Guinier, et Al, Small-Angle Scattering of X-Rays, Wiley, (New York 1955).
- [15] M. Kakudo, N. Kasai, X-Ray Diffraction by Polimers, Kodansha Ltd. (Tokyo 1972).
- [16] P.W. Schmidt, Small-Angle Scattering Studies of Disordered, Porous, and Fractal Systems. (1990).
- [17] P.W. Schmidt, D. Xie, Calculation of the Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering from Nonrandom (regular) Fractals, Physical Review A , 33, 560-566, (1986).
- [18] C.J. Brinker, G.W. Scherer Sol-Gel Science (secciones 2.6.4 a 2.6.5) Academic Press (U.S.A. 1990).
- [19] T.A. Witten, L.M. Sander, Diffusion-Limited Aggregation, a Kinetic Critical Phenomenon, Phys. Rev. Lett. 47, 1400-1403 (1981).
- [20] P. Meakin, Diffusion-Controlled Cluster Formation in 2-6-Dimensional Space, Phys. Rev. A , 27, 1495-1507 (1983)

- [10] J.E. Martin, A.J. Hurd, Scattering from Fractals, Appl. Cryst. 20, 61-78, (1987).
- [11] D.W. Schaefer, Fractal Models and the Structure of Materials, M.R.S. Bulletin, 13, 22-27 (1988).
- [12] D.W. Schaefer, Polymers, Fractals, and Ceramics Materials, Science, 243, 1023-1027, (1989).
- [13] The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry, (capítulo 2, Use of Scattering to Determine The Fractal Dimension, by P.W. Schmidt), Edited by D. Avnir. John Wiley & Sons Ltd. (1989).
- [14] A. Guinier, et Al, Small-Angle Scattering of X-Rays, Wiley, (New York 1955).
- [15] M. Kakudo, N. Kasai, X-Ray Diffraction by Polimers, Kodansha Ltd. (Tokyo 1972).
- [16] P.W. Schmidt, Small-Angle Scattering Studies of Disordered, Porous, and Fractal Systems. (1990).
- [17] P.W. Schmidt, D. Xie, Calculation of the Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering from Nonrandom (regular) Fractals, Physical Review A , 33, 560-566, (1986).
- [18] C.J. Brinker, G.W. Scherer Sol-Gel Science (secciones 2.6.4 a 2.6.5) Academic Press (U.S.A. 1990).
- [19] T.A. Witten, L.M. Sander, Diffusion-Limited Aggregation, a Kinetic Critical Phenomenon, Phys. Rev. Lett. 47, 1400-1403 (1981).
- [20] P. Meakin, Diffusion-Controlled Cluster Formation in 2-6-Dimensional Space, Phys. Rev. A , 27, 1495-1507 (1983)