



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS

ESTUDIO COMPUTACIONAL DE PERCOLACIÓN Y  
DIMENSIÓN FRACTAL SUPERFICIAL EN ESTRUCTURAS DE  
SÍLICA VÍTREA

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS**

PRESENTA

**ING. QUIM. LUIS GUILLERMO COTA PRECIADO**

TUTOR: PABLO DE LA MORA Y PALOMAR ASKINASY

JUNIO DE 2011





Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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 esta 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.

## AGRADECIMIENTOS

Mi gratitud, en primer lugar a la UNAM, grandiosa y entrañable *alma máter*, ámbito natural de mi trabajo.

A los integrantes del jurado de examen de tesis (en orden alfabético): Francisco Miguel de Jesús Castro Martínez, Gustavo Adolfo Chapela Castañares, Héctor Domínguez Castro, Jacqueline Quintana Hinojosa y José Manuel Sániger Blesa.

A Pablo de la Mora, asesor de este trabajo, quien pudo tomar la *papa caliente* y, ya fría, la soltó.

A mis buenos amigos, principalmente Pilar Alonso, Gustavo Tavizón y Gerardo Vega, por las fructíferas discusiones y el variado y generoso apoyo.

Por último, agradezco de manera especial a mi hermano, Rodolfo Cota, quien dio, sin reservas, el impulso final a este trabajo.

(La realización de este trabajo, y su autor, sometieron a duras pruebas la paciencia de algunos, cuya buena fe quedó en el camino. Va para ellos la justa medida de agradecimiento).

El apoyo financiero durante el periodo oficial de mis estudios estuvo a cargo del CONACYT (beca número 66056) y de la Dirección General de Estudios de Posgrado de la UNAM, mediante una beca complementaria.

## DEDICATORIA

A mis padres, Rodolfo y Esther, que partieron antes de acariciar este triunfo, también suyo.

A mis dos hijos, Luis y Roberto, testigos presenciales de esta historia, con amor incondicional.

“Cualquier intento de utilizar métodos matemáticos en el estudio de cuestiones químicas debe considerarse profundamente irracional y contrario al espíritu de la Química. Si el análisis matemático alguna vez ocupara un lugar prominente en la Química –una aberración que felizmente es prácticamente imposible– ocasionaría la rápida y amplia degeneración de esa ciencia”.

---

Augusto Comte

## RESUMEN

El propósito de este trabajo fue el estudiar algunas propiedades de la sílica vítrea,  $\text{SiO}_2$ , recurriendo a estructuras simuladas computacionalmente. Estas estructuras fueron sometidas a *experimentos computacionales* usando metodologías originales, que aquí se detallan, esencialmente equivalentes a los procesos de absorción y adsorción en el mundo físico.

El radio de percolación y la concentración de sitios de solubilidad de gases nobles en la sílica vítrea, así como su dimensión fractal superficial y el límite de este comportamiento son algunos de los principales resultados obtenidos, en excelente concordancia con los experimentos físicos.

En otra parte se presenta la teoría de difracción de neutrones para materiales vítreos en una forma un tanto original. Esta teoría fue incorporada a una herramienta computacional que desarrollamos para poder comparar los espectros de difracción de neutrones de nuestras muestras simuladas con los obtenidos de las contrapartes físicas (la comparación resulta esencial para evaluar la calidad de las estructuras simuladas). Con este enfoque discutimos, finalmente, la validez de nuestros resultados.

Por último, emprendemos el estudio computacional *DFT* del peróxido de litio cristalino,  $\text{Li}_2\text{O}_2$ , y con argumentos energéticos y estructurales proponemos una estructura que es más estable y más simétrica que aquellas que fueron reportadas en los años 50, una de las cuales resulta ser, además, inviable a la luz de estos argumentos.

Los resultados fueron publicados en tres artículos en revistas especializadas, indizadas y arbitradas [1–3]. Algunos de estos resultados fueron presentados en la *XI Conference on the Physics of NonCrystalline Solids*, en Rodas, Grecia (noviembre de 2006).

Este trabajo fue realizado en la Facultad de Ciencias y en la antigua Dirección General de Servicios de Cómputo Académico (DGSCA, hoy DGTIC) de la UNAM.

## *Abstract*

*The purpose of this work was to study some properties of vitreous silica,  $\text{SiO}_2$ , resorting to computer-simulated structures. These structures were submitted to computer experiments using original methodologies, herein explained, which are essentially equivalent to absorption and adsorption in the physical world.*

*Percolation radius and the concentration of rare-gas solubility sites in vitreous silica, as well as its surface fractal dimension, and the onset of this behavior are some of the main results obtained, which are in excellent agreement with their real-world counterparts.*

*In another section, the neutron diffraction theory for amorphous materials is presented in a somewhat original form. This theory was built in a computational tool we developed in order to compare the neutron diffraction spectra of our simulated structures with those of their physical counterparts (comparison is essential in assessing the quality of simulated structures). Within this scope we discuss the validity of our results.*

*Lastly, the Density-Functional-Theory study of crystalline lithium peroxide,  $\text{Li}_2\text{O}_2$ , is undertaken. Based on structural and energy arguments we propose a structure which is more stable and more symmetric than those reported in the 1950s, one of which, furthermore, turns out to be inviable in the light of these arguments.*

*Results of this work appear in three articles in specialized, indexed and refereed publications [1–3].*

# ÍNDICE GENERAL

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. De arena y fuego . . . . .	1
1.2. Estructura del trabajo . . . . .	1
<b>2. Fundamentos</b>	<b>5</b>
2.1. Definición de vidrio . . . . .	5
2.2. Estructura de los sistemas vítreos . . . . .	5
2.2.1. Las reglas de Zachariasen . . . . .	6
2.2.2. Empaquetamiento denso aleatorio, DRP . . . . .	8
2.3. Estructuras computacionales . . . . .	10
2.3.1. Relajación de la estructura . . . . .	10
2.3.2. Energía potencial, $V(\mathbf{r}^N)$ . . . . .	12
Energía potencial de dos cuerpos, $V_2(\mathbf{r}^N)$ . . . . .	12
Energía potencial de tres cuerpos, $V_3(\mathbf{r}^N)$ . . . . .	13
2.3.3. Energía electrostática . . . . .	14
2.4. Condiciones de frontera periódica . . . . .	16
2.5. Recapitulación . . . . .	17
<b>3. El sistema de cavidades</b>	<b>19</b>
3.1. Introducción . . . . .	19
3.2. Localización de cavidades en la estructura simulada . . . . .	21
3.2.1. Representación computacional de $H$ . . . . .	24
3.2.2. Desempeño del algoritmo . . . . .	24
3.2.3. Cálculo del volumen del conjunto $H$ , $V_{hoyos}$ . . . . .	29
3.3. Análisis de conectividad . . . . .	31
3.4. Análisis de percolación . . . . .	35
3.4.1. Solubilidad de gases nobles en sílica . . . . .	38
3.5. Recapitulación . . . . .	41



<b>4. Comportamiento fractal de la superficie</b>	<b>43</b>
4.1. Introducción . . . . .	43
4.2. Experimentos computacionales . . . . .	47
4.2.1. Partícula computacional de sílica . . . . .	47
4.2.2. Simulación del proceso de adsorción . . . . .	48
4.3. Tratamiento de los datos y discusión . . . . .	52
4.3.1. Dimensión fractal de la superficie . . . . .	52
4.3.2. Límite fractal inferior y umbral de percolación . . . . .	58
4.4. Recapitulación . . . . .	59
<b>5. El espectro de neutrones</b>	<b>61</b>
5.1. Introducción . . . . .	61
5.2. Función de distribución radial . . . . .	62
5.3. Difracción de un haz de ondas . . . . .	64
5.3.1. Sistemas heteroatómicos . . . . .	68
5.4. Ensanchamiento experimental . . . . .	71
5.5. Calidad de la estructura, $R_x$ . . . . .	74
5.6. Espectro de neutrones de la sílica amorfa . . . . .	76
5.6.1. Partícula de vidrio original . . . . .	77
5.6.2. Partículas de Vink . . . . .	80
5.7. Corolario . . . . .	83
5.8. Recapitulación . . . . .	84
<b>6. La estructura del peróxido de litio</b>	<b>85</b>
6.1. Introducción . . . . .	85
6.1.1. Motivación . . . . .	85
6.1.2. El peróxido de litio . . . . .	85
6.2. Detalles del cálculo . . . . .	86
6.3. Tratamiento de la estructura . . . . .	86
6.3.1. Simplificación de la estructura cristalina . . . . .	86

Estructura de Féher . . . . .	87
Estructura de Föppl . . . . .	91
6.3.2. Optimización de la estructura cristalina . . . . .	93
Estructura simetrizada de Féher . . . . .	94
Estructura simetrizada de Föppl . . . . .	95
6.3.3. Comparación de las dos estructuras optimizadas . . . . .	95
6.4. Recapitulación . . . . .	96

<b>Bibliografía</b>	<b>99</b>
---------------------	-----------

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. DE ARENA Y FUEGO

Embargados de asombro, los visitantes repiten a diario las mismas expresiones al mirar hacia el distante suelo, a 342 metros, en el mirador de la Torre *CN*, en Toronto, Canadá. Los más intrépidos dan el paso en dirección del abismo, luchando por convencerse de que el vidrio que pisan es suficientemente resistente para evitar la caída mortal.

A varios miles de kilómetros, los visitantes del *Skywalk* libran la cornisa de la piedra y se deslizan cuidadosos y arrobados sobre el vidrio, suspendidos sobre el precipicio del Gran Cañón, cuyo río, el Colorado, fluye bajo sus pies, unos 1219 metros por debajo.

Calculado para aguantar, según unos, el peso de varios hipopótamos<sup>1</sup>, y según los otros, el impacto de una bala de alto poder<sup>2</sup>, los diseñadores de estos miradores cifran su éxito en la fiabilidad del material que, sin embargo, imaginamos predestinado a *morir una muerte violenta* [4].

Las proezas de este material —nacido, según Plinio el Viejo, del contacto fortuito del cargamento de natrón de unos navegantes fenicios con la arena de la playa y el fuego de sus fogatas— parecen no tener fin. Es tanto la delgada capa que nos separa del abismo, el espejo del telescopio que escudriña las estrellas, la pantalla táctil de nuestros dispositivos electrónicos, como la delgada fibra que transmite nuestras comunicaciones, la piel de los rascacielos o, simplemente, la ventana que nos aísla de los rigores del clima.

Esta milenaria serendipia<sup>3</sup> de una transparente melaza endurecida entre las cenizas, dio pie a los primeros usos del vidrio hecho por el hombre<sup>4</sup>, recreando esta melaza en condiciones controladas y dándole forma de vasijas, botellas y ornamentos varios. De entonces acá, el conocimiento empírico de las técnicas de fabricación del vidrio se ha enriquecido enormemente con el concurso del conocimiento científico, llegando hasta las aplicaciones mencionadas y a muchas otras, actuales y por venir, que aseguran al vidrio su alianza permanente con la especie humana.

## 1.2. ESTRUCTURA DEL TRABAJO

El estudio científico del vidrio es tan vasto y variado, que el esfuerzo individual sólo es suficiente para arrojar luz sobre algún pequeño rincón, quizá poco conocido, de la

---

<sup>1</sup>[http://www.cntower.ca/plan\\_your\\_visit/attractions/glass\\_floor/](http://www.cntower.ca/plan_your_visit/attractions/glass_floor/).

<sup>2</sup><http://www.grandcanyonskywalk.com/engineering.html>.

<sup>3</sup>Serendipia: descubrimiento o hallazgo inesperado y afortunado. Término creado por Horace Walpole en el siglo XVIII a partir de un cuento persa, *Los tres príncipes de Serendip*, quienes libraban sus predicamentos por increíbles casualidades [5]. El término aún no ha sido sancionado por la Real Academia Española.

<sup>4</sup>En contraste, desde los albores del género humano, una variedad de vidrio natural, la obsidiana, fue utilizado en forma de cuchillos, hachas y lanzas.

naturaleza de este fascinante material. En el ámbito de la investigación *básica*<sup>5</sup> es donde se sitúa este trabajo, recurriendo a la computación como herramienta principal para abordar el estudio del material vítreo por excelencia: la sílica<sup>6</sup>.

La exposición está organizada de la siguiente manera:

- ★ El capítulo 2 lo dedicamos a exponer los fundamentos de la estructura vítrea y a enunciar los elementos de la simulación computacional atomística de las estructuras. Este capítulo ofrece una exposición minimalista de la teoría a modo de referencia breve, y no pretende sustituir el tratamiento de los textos formales<sup>7</sup>.
- ★ En el capítulo 3 establecemos un par de definiciones y a partir de ellas abordamos el estudio sistemático de las cavidades existentes en la sílica, la coalescencia de éstas, la percolación y la correlación con los experimentos físicos de absorción de gases<sup>8</sup>.
- ★ El capítulo 4 sienta las bases del estudio de los materiales con respecto a su naturaleza fractal, y una vez fijado este precedente, aborda el estudio computacional de la dimensión fractal de la superficie de la sílica, la concordancia con los experimentos físicos y los límites del comportamiento fractal superficial.
- ★ El capítulo 5 presenta un desarrollo un tanto original y con una notación unificada de la teoría de difracción de neutrones, que incorporamos en una herramienta de *software* que permite evaluar la calidad de las *muestras* computacionales. Con esta herramienta ponemos a prueba algunas preparaciones y discutimos los resultados obtenidos y sus implicaciones.
- ★ El capítulo 6 aborda el estudio computacional de un material cristalino, el peróxido de litio, cuya estructura no había sido revisada en mucho tiempo. Si bien este capítulo no trata de la sílica, la intención inicial de simular el silicato de litio nos condujo a esta *serendipia*, que ha sido bien acogida en la comunidad cristalográfica.

---

<sup>5</sup>Es decir, cuyo objetivo no es necesariamente la aplicación tecnológica, sino el conocimiento fundamental.

<sup>6</sup>Para efectos de nuestro trabajo, en lo sucesivo nos referiremos al *vidrio* exclusivamente como la variante vítrea de la sílica, SiO<sub>2</sub>, salvo mención en contrario.

<sup>7</sup>A lo largo del trabajo, con excepción quizá de algunas secciones del capítulo 5, nuestra intención ha sido la de aplicar con parsimonia la *navaja de Occam*: “*entia non sunt multiplicanda praeter necessitatem*” (“las entidades no deben multiplicarse innecesariamente”). Es decir, intentamos atenarnos a las explicaciones más simples (y breves).

<sup>8</sup>Nuestro trabajo se compone de *experimentos computacionales*, que se sitúan convenientemente entre la teoría y el experimento físico [6, 7].

A lo largo del texto recurrimos al uso más o menos abundante de las notas al pie, como una forma de ofrecer información complementaria, notas históricas, notas etimológicas e incluso notas personales. Es posible omitir su lectura sin incurrir en omisiones importantes y sin comprometer la fluidez de la exposición. Sin embargo, creemos que su lectura aclara, enriquece y salpimenta el texto principal.

Ofrecemos, pues, este trabajo, con modestia, esperando que tenga alguna utilidad para alguien más, decidido, como nosotros, a arrancarle algún secreto a este material *nacido de arena y fuego*.

## 2. FUNDAMENTOS

### 2.1. DEFINICIÓN DE VIDRIO

Cuando nos referimos al *vidrio* es conveniente precisar una definición operativa tan concisa como sea posible. Tal definición la tomaremos prestada de Elliott [8]: “El vidrio es un sólido amorfo que exhibe una transición vítrea”<sup>1</sup>. Es decir, nos referiremos a un sólido<sup>2</sup> cuya estructura interna acaso posee un orden local<sup>3</sup> y que además, al calentarlo, se va reblandeciendo gradualmente en un intervalo de temperaturas hasta hacerse completamente líquido<sup>4</sup>.

A diferencia del cristal, que posee una celda unitaria definida, simetría y periodicidad, el sólido amorfo, carente de todas estas cualidades, no puede ser descrito totalmente en términos estructurales si no se especifican las posiciones de *todos* sus átomos, lo cual resulta claramente imposible<sup>5</sup>. Además, como el vidrio no está sujeto a las restricciones del cristal, exhibe, a diferencia de éste, un *polimorfismo continuo*, lo que quiere decir que los mismos rasgos estructurales prevalecen para amplios intervalos de composiciones y de temperaturas y que además dependen del método de preparación.

### 2.2. ESTRUCTURA DE LOS SISTEMAS VÍTREOS

Hace unos 80 años, en 1932, después de haber publicado ya unos 35 artículos sobre estructura cristalina, rayos X y radios atómicos, un joven doctor noruego de 26 años, entonces profesor asistente de Física en la Universidad de Oslo, Frederick Zachariasen, fijó su atención en la problemática de la estructura de los vidrios y publicó un *único* artículo sobre el tema [9].

La teoría de Zachariasen logró aceptación inmediata entre la comunidad científica y

---

<sup>1</sup>La *ASTM* norteamericana proporciona, en cambio, una definición “oficial” (y quizá menos completa) del vidrio como “un producto inorgánico de fusión que se ha solidificado sin cristalizar”.

<sup>2</sup>Sólido, puesto que su viscosidad es mayor a  $10^{14.6}$  poise. Es decir, que su tiempo de relajación es mayor que un día. Esto es simplemente otra definición operativa. Se dice que con el paso de las centurias los vidrios que conforman los vitrales de las catedrales europeas se han vuelto ligeramente más gruesos en su base, lo cual implica que el vidrio se escurre lentamente hacia abajo, o dicho de otra manera, que su tiempo de relajación *no* es infinito.

<sup>3</sup>Es una estructura con *desorden* (a falta de un nombre mejor) topológico, que no posee simetría translacional. Es decir, no posee la periodicidad “infinita” de un cristal. Además de esto, el difractograma de un vidrio (este tema lo trataremos en el capítulo 5) *debe* ser un halo difuso.

<sup>4</sup>Es decir, que su viscosidad pasa de ser “infinita” (con un tiempo de relajación que tomamos como infinito), hasta hacerse finita (con un tiempo de relajación menor —mucho menor— a un día). Un cristal, por el contrario, se funde gradualmente, y mientras dura la fusión coexisten la fase sólida y la fase líquida a una temperatura bien definida, la temperatura de fusión.

<sup>5</sup>Existe, sin embargo, la posibilidad de describir estructuralmente un vidrio a través de la *función de distribución radial*, que se aborda en el capítulo 5.

logró desplazar del favor mayoritario a la de la escuela soviética<sup>6</sup>. El artículo en cuestión, cuyo contenido mencionaremos brevemente a continuación, enuncia una serie de simples reglas para la construcción de vidrios, y ha sido probablemente el más citado en la literatura del tema.

### 2.2.1. LAS REGLAS DE ZACHARIASEN

Zachariasen postuló que en un vidrio de óxido simple<sup>7</sup> el contenido energético era sólo ligeramente mayor que su contraparte cristalina y que, por lo tanto, su estructura debía ser similar. Cuatro reglas debían ser cumplidas para que un material fuera un buen *formador de vidrio*:

1. Que el número de cationes que rodean al oxígeno (es decir, el número de coordinación del oxígeno) sea menor o igual a dos.
2. Que el número de oxígenos que rodean al catión (el número de coordinación del catión) sea pequeño (3 o 4).
3. Que los poliedros elementales no compartan caras ni aristas.
4. Que el número de poliedros que rodean a otro poliedro sea mayor que 3.

Según Zachariasen las tres primeras reglas aseguraban que la energía del material vítreo fuera sólo ligeramente superior al de su contraparte cristalina, y la cuarta aseguraba que se formara una estructura tridimensional, la *red continua aleatoria*<sup>8</sup>.

Se sabe, sin embargo, que la violación de alguna de estas reglas no necesariamente impide la formación del vidrio, pero sí lo coloca en una situación energéticamente desfavorable, por lo cual estos casos son relativamente infrecuentes.

Para ejemplificar consideremos el caso del vidrio de dióxido de silicio,  $\text{SiO}_2$ , cuyo estudio abordaremos en breve. En este compuesto el oxígeno está rodeado de dos silicios, por lo que se cumple con la primera regla. El catión, silicio, a su vez, está rodeado de cuatro oxígenos, formando una unidad tetraedral primaria, por lo que se cumple con la segunda regla. Además, el poliedro elemental, el tetraedro, está conectado en sus vértices, los

---

<sup>6</sup>Entre cuyos integrantes estaba el célebre Evgeny Porai-Koshits, quien resistió tenazmente el sitio de las tropas nazis a Leningrado preparando entre grandes penurias su tesis doctoral. Según esta corriente, el vidrio está formado por *crystalitas* (traducción libre de *crystallites*, en inglés), minúsculos agregados cristalinos rodeados por zonas no cristalinas (ver figura 2.1).

<sup>7</sup>En esos tiempos no se conocían, o al menos no se reconocían como tales los vidrios de polímeros orgánicos o los metales amorfos.

<sup>8</sup>*CRN*, *Continuous Random Network*, en inglés.

átomos de oxígeno, con otros cuatro tetraedros, por lo que se comparten vértices y no aristas ni caras, y con esto se cumplen las reglas tercera y cuarta<sup>9</sup>.

Una red vítrea bidimensional se esquematiza en la figura 2.1, junto con la red cristalina.

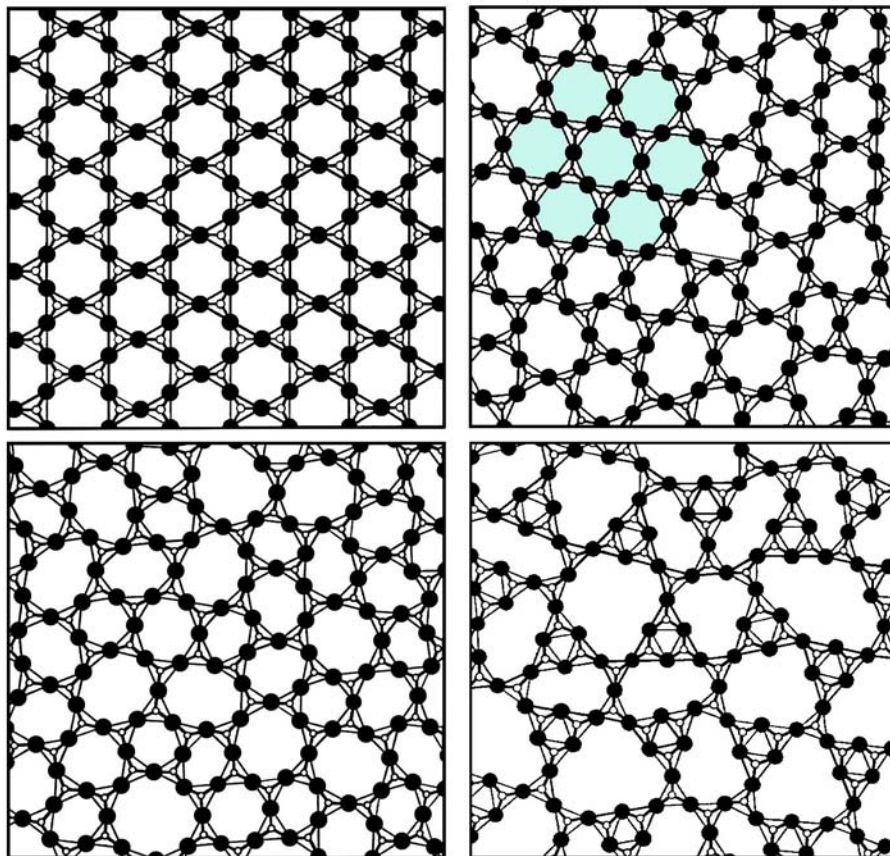


Figura 2.1: Representación bidimensional de arreglos estructurales de un óxido formador de vidrios compuesto por poliedros de coordinación  $AO_3$  (un anión rodeado de tres oxígenos). De izquierda a derecha y de arriba a abajo: óxido en estado cristalino; modelo de vidrio con una zona cristalina (*crystalita*, resaltada en color tenue); vidrio formado por una red continua aleatoria (*CRN*, por sus siglas en inglés); red continua aleatoria constituida por poliedros  $A_3O_6$ .

La construcción de una red vítrea tridimensional se basa en la libertad de los poliedros característicos de acomodarse entre ellos en una variedad de orientaciones (figura 2.2).

<sup>9</sup>Esta interpretación, sin embargo, es un *modelo estructural* al que nos apegamos, teniendo en cuenta que no es posible afirmar que cierto modelo sea el único representante posible de la estructura de un vidrio (véase la nota 37 en el capítulo 5).



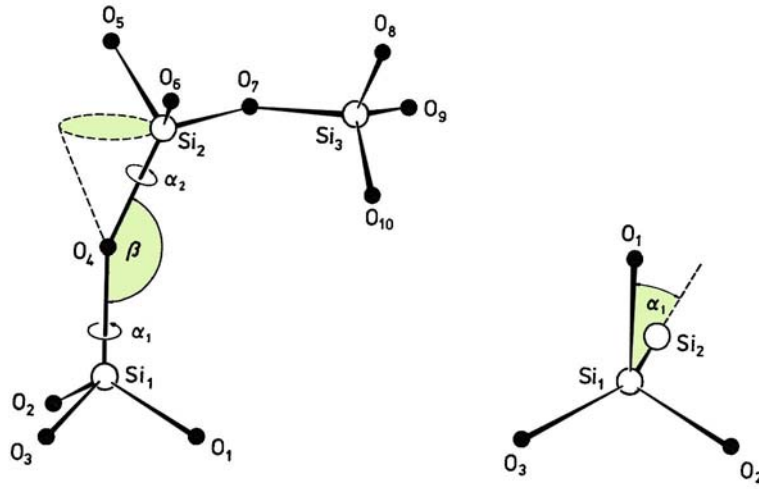


Figura 2.2: Sin la restricción de la simetría cristalina, la red continua tridimensional se forma aleatoriamente al variar los ángulos característicos,  $\alpha$  y  $\beta$ , resaltados en color. Aquí se ilustra la interconexión de los tetraedros  $SiO_4$  de la sílica vítrea.

Esto produce una estadística de distribuciones de ángulos característicos. Para la sílica, por ejemplo, la distribución angular de  $\beta$ , el ángulo intertetraedral, va de los  $120^\circ$  a los  $180^\circ$ , con un pico alrededor de  $145^\circ$  [10]. Por el contrario, la distribución de los ángulos de torsión,  $\alpha$ , es uniforme, excepto donde hay efectos estéricos<sup>10</sup> [11].

Mencionemos, para terminar, que el modelo de la red continua aleatoria no puede explicar estructuralmente los casos de materiales para los que no existen enlaces direccionales, como los vidrios formados por sistemas iónicos o por metales.

### 2.2.2. EMPAQUETAMIENTO DENSO ALEATORIO, DRP

Una forma muy útil de modelar la estructura de los líquidos y de los vidrios de una manera genérica la constituyen los *empaquetamientos densos aleatorios*, DRP en inglés<sup>11</sup> (denominación que usaremos en lo sucesivo) estudiados sistemáticamente por Bernal [12, 13]. La representación de uno de estos sistemas se muestra en la figura 2.3.

<sup>10</sup>Es decir, donde la cercanía excesiva con otros átomos lo impide.

<sup>11</sup>*Dense Random Packing, DRP*. Omitiremos las cursivas haciendo la apropiación de estas siglas a la jerga que manejaremos.

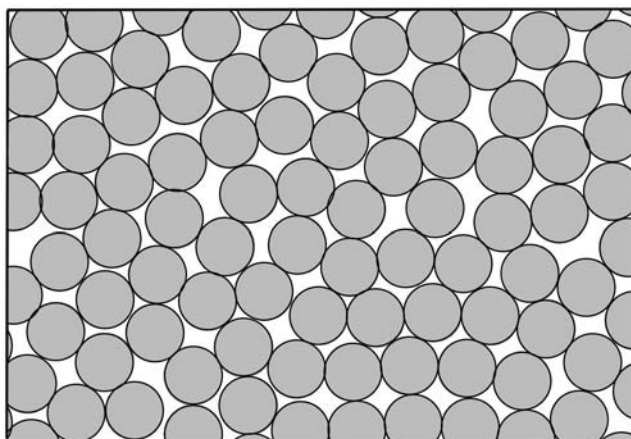


Figura 2.3: Empaquetamiento denso aleatorio. Este modelo estructural sirve para explicar el ordenamiento interno en metales y sólidos iónicos vítreos, puesto que la teoría de la red continua aleatoria, *CRN*, no aplica en estos materiales.

Los prototipos físicos se construían con esferas metálicas adheridas entre sí, y las posiciones y la conectividad de cada esfera con otras eran medidas afanosamente a mano. En la búsqueda de un mejor modelo, el afán pareció llegar a su clímax con el prototipo de Finney, quien construyó y caracterizó un modelo de 7934 esferas [14]. Los intentos por construir modelos físicos más grandes probablemente menguaron cuando poco después aparecieron los primeros algoritmos computacionales para construir modelos DRP simulados [15], aunque recientemente hubo quien llevó la construcción y el análisis de modelos DRP físicos a los extremos<sup>12</sup>. La calidad de los prototipos computacionales resultó bastante aceptable, aunque la eficiencia de empaquetamiento resultó ligeramente menor que la de los modelos físicos. Torquato *et al.* estudiaron con profusión los sistemas DRP y lograron construir modelos computacionales de muy alta calidad [17, 18].

Si bien el modelo *CRN* no es apto para estudiar ciertos materiales vítreos, el modelo DRP sí puede ser usado para formular explicaciones estructurales de los óxidos vítreos que cumplen con las reglas de Zachariasen. Puesto que generalmente el catión tiene un radio pequeño con respecto al radio del oxígeno, la red vítrea se puede contemplar como un sistema DRP formado por átomos de oxígeno, en medio de los cuales se sitúa el catión. En el capítulo siguiente entraremos en materia a partir de los conceptos del modelo DRP.

---

<sup>12</sup>En un *tour de force*, Aste *et al.* construyeron varios modelos de más de 380,000 esferas de radio único, que analizaron con tomografía axial computarizada, llegando a ubicar las coordenadas individuales de cada esfera con una precisión del 0.1 % [16].

### 2.3. ESTRUCTURAS COMPUTACIONALES

En los laboratorios de química inorgánica de las universidades es todavía relativamente común toparse con empolvados modelos tridimensionales de cristales hechos de alambre o tubo de plástico, representando los enlaces químicos, y esferas coloreadas, representando átomos. La incuestionable utilidad de estos modelos tridimensionales ha sido innegable en el entendimiento de la estructura vítrea. El primero de ellos, del  $\text{SiO}_2$ , fue construido por Bell y Dean en 1966 [19]. El análisis de estos modelos era, igual que con los modelos DRP, bastante laborioso, y era preciso recurrir a técnicas fotogramétricas para calcular distancias y ángulos.

Tan pronto como les fue posible echar mano de su nueva herramienta, algunos investigadores se dieron a la tarea de construir modelos *computacionales* de estructuras vítreas, lo cual inauguró la muy prolífica vertiente del estudio de los materiales en la cual se inscribe nuestro estudio. Los primeros modelos computacionales se construyeron de una manera muy similar a los modelos físicos: átomo por átomo, buscando el sitio de menor deformación estructural y procurando eliminar átomos no enlazados (o *colgantes*<sup>13</sup>). Otros enfoques más actuales se basan en la modificación de estructuras conocidas, la alteración (gradual o súbita, según el método) de una red cristalina para convertirla en amorfa, o incluso la creación de una red amorfa tridimensional a partir de un conjunto aleatorio inicial de posiciones.

#### 2.3.1. RELAJACIÓN DE LA ESTRUCTURA

Cualquiera que sea el método usado<sup>14</sup>, la preparación de la estructura no está completa si la estructura no está *relajada*. Esto quiere decir que el sistema debe hacerse evolucionar hacia una configuración que represente un mínimo local de energía, en el cual las deformaciones de los enlaces y la distorsión de las geometrías locales sean, *en promedio*, mínimas.

La energía total de un sistema de  $N$  átomos,  $E(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ , es función de las  $3N$  componentes de las posiciones y las  $3N$  componentes de los momentos,

$$E(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = K(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N) + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

---

<sup>13</sup>*Dangling bonds*, en inglés.

<sup>14</sup>Mecánica molecular, *simulated annealing*, algoritmos genéticos, Monte Carlo o dinámica molecular, por citar los métodos principales.

$$\begin{aligned}
&= \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_i}{2m_i} + V(\mathbf{r}^N) \\
&= \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i + V(\mathbf{r}^N), \tag{2.1}
\end{aligned}$$

donde  $\mathbf{p}_i$ ,  $\mathbf{r}_i$  y  $\mathbf{v}_i$  son el momento, la posición y la velocidad del átomo  $i$ , respectivamente. El primer término de la ecuación anterior,  $K(\mathbf{p}^N)$ , es la energía cinética, y el segundo,  $V(\mathbf{r}^N)$ , es la energía potencial.

Algunos métodos, como la mecánica molecular o el de Monte Carlo<sup>15</sup>, consideran que el sistema es estático, por lo que no se efectúa el cálculo de la energía cinética, y la relajación equivale entonces a encontrar un mínimo de la energía potencial. En la dinámica molecular, por otro lado, la evolución hacia un mínimo de energía se obtiene mediante la resolución numérica de las ecuaciones de movimiento para cada átomo:

$$m_i \frac{d^2}{dt^2} \mathbf{r}_i = -\nabla_i V(\mathbf{r}^N). \tag{2.2}$$

La incorporación del término de energía cinética, así como de la variable *tiempo*, otorga más *realismo* a la simulación y posibilita entre otras cosas el cálculo de las propiedades del transporte, como la difusividad, la viscosidad y la conductividad iónica.

La figura 2.4 muestra los primeros momentos de la relajación de una de nuestras muestras de tetrasilicato de litio vítreo, de 810 átomos.

El cálculo de la energía cinética del sistema resulta trivial, pues sólo es necesario conocer las velocidades de las partículas. La energía potencial, en cambio, es función de las interacciones entre las partículas,

$$V(\mathbf{r}^N) = \sum_{ij} \sum V_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_{ijk} \sum V_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots, \tag{2.3}$$

donde  $V_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$  es la energía potencial de dos cuerpos (es decir, se necesitan *dos* átomos,  $i$  y  $j$ , para calcular cada uno de los términos de la suma),  $V_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k)$  es la energía potencial de tres cuerpos (se necesitan *tres* átomos,  $i$ ,  $j$  y  $k$ , para calcular cada uno de los términos de la suma), etcétera.

---

<sup>15</sup>Ver nota 34 en el capítulo 5.

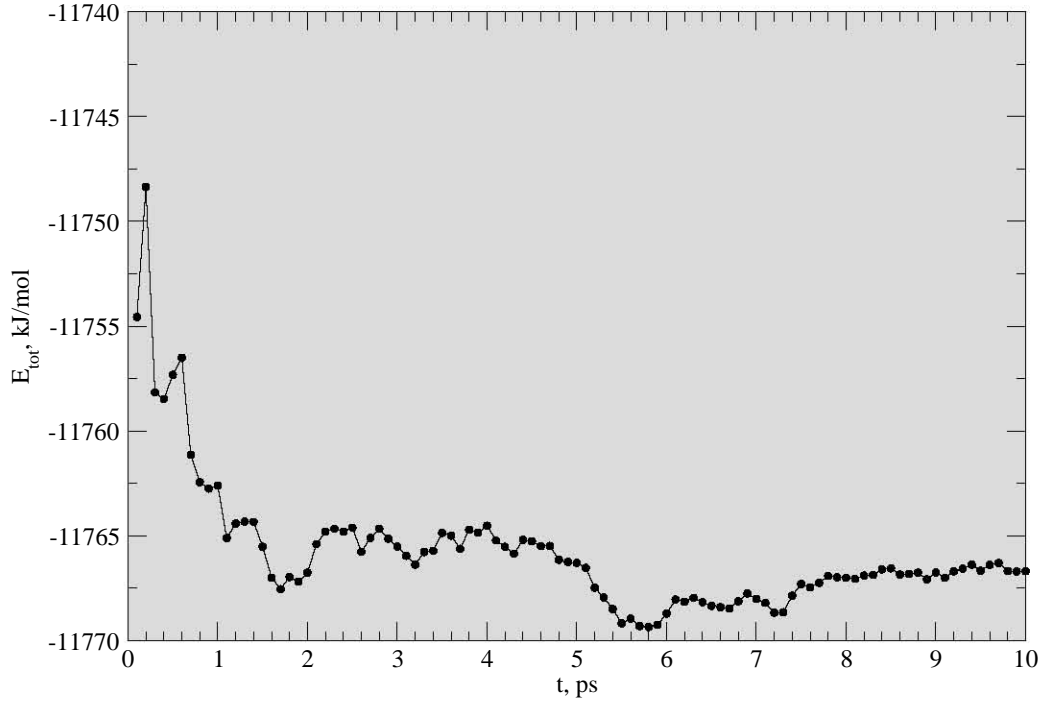


Figura 2.4: Evolución de la energía total en los primeros 10 picosegundos de una corrida de dinámica molecular de tetrasilicato de litio vítreo de 810 átomos, preparada usando el potencial de Habasaki *et al.* [20] (ver el apartado 2.3.2).

### 2.3.2. ENERGÍA POTENCIAL, $V(\mathbf{r}^N)$

#### ENERGÍA POTENCIAL DE DOS CUERPOS, $V_2(\mathbf{r}^N)$

La contribución dominante de la energía potencial de nuestros sistemas de interés es la energía de dos cuerpos, que se expresa como la suma de las interacciones iónicas (cuando las hay), covalentes (cuando las hay), de dispersión (cuando las hay), etcétera,

$$\begin{aligned}
 V_2(\mathbf{r}^N) &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N V_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \\
 &= \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N V_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \\
 &= \sum_{ij} V_2(\mathbf{r}_{ij})
 \end{aligned} \tag{2.4}$$

A diferencia de la interacción coulombiana, las demás contribuciones energéticas<sup>16</sup> se calculan mediante fórmulas con parámetros que es necesario determinar por separado. Por ejemplo,

$$V_2(\mathbf{r}^N) = \sum_{ij} \sum \left\{ \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + A_{\alpha\beta} \exp(-B_{\alpha\beta} r_{ij}) - \frac{C_{\alpha\beta}}{r_{ij}^6} \right\} \quad (2.5)$$

es la expresión de la energía potencial de dos cuerpos, donde el primer término es la energía coulombiana (con cargas  $q_i$  y  $q_j$  para cada átomo  $i$  y  $j$ , respectivamente) y los siguientes constituyen el llamado *potencial de Buckingham*<sup>17</sup>, el cual precisa de tres parámetros,  $A$ ,  $B$  y  $C$ , para cada par  $\alpha\beta$  de especies atómicas<sup>18,19</sup>. Aquí  $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}| = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  es la distancia entre el átomo  $i$  y el átomo  $j$ .

Existe un buen número de modelos de potencial (entre ellos el de Buckingham), llamados genéricamente *potenciales empíricos*, y dado que la funcionalidad en ellos es más o menos arbitraria, no siempre existe un correlato físico directo de sus parámetros<sup>20</sup>.

### ENERGÍA POTENCIAL DE TRES CUERPOS, $V_3(\mathbf{r}^N)$

La inclusión de términos de orden superior en el cálculo de la energía potencial,  $V_3(\mathbf{r}^N)$ , y  $V_4(\mathbf{r}^N)$ , *afina* la descripción energética del sistema, aunque puede significar un costo considerable en el tiempo de cálculo<sup>21</sup>. La energía de tres cuerpos, por ejemplo, añade

<sup>16</sup>Como se ve de las ecuaciones 2.3 y 2.4, la notación de la doble suma sobre  $N$  átomos se simplifica,

$$\sum_{ij} \sum = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N .$$

En lo sucesivo la expresaremos de esta manera. La suma triple se representa también con una abreviación equivalente en la ecuación 2.3.

<sup>17</sup>Originalmente,  $A_{\alpha\beta} \exp(-B_{\alpha\beta} r_{ij}) - \frac{C_{\alpha\beta}}{r_{ij}^6} - \frac{D_{\alpha\beta}}{r_{ij}^8}$ , aunque es usual la omisión del último término.

<sup>18</sup>Para nuestro estudio de la sílica, se necesitan los parámetros para los pares Si—Si, Si—O y O—O.

<sup>19</sup>El potencial de Habasaki, mencionado anteriormente, y el potencial BKS, mencionado en la sección 5.6.2, son ejemplos del potencial de Buckingham. Los autores respectivos llevan el crédito por haber propuesto sus respectivos juegos de parámetros, que reproducen exitosamente las propiedades de los materiales para los que fueron ajustados y las de otros de composición y estructura similar (a esto se le llama *transferibilidad del potencial*).

<sup>20</sup>El potencial de Buckingham constituye una excepción, pues es posible demostrar que el término  $r^{-6}$  corresponde a la interacción de dipolos instantáneos, o *energías de dispersión* o de Van der Waals, y el término  $r^{-8}$  corresponde a la interacción dipolo-cuadrupolo. Estos términos son dos de las llamadas *interacciones intermoleculares*, esenciales no sólo en el estudio de sistemas físicos y químicos, sino también en el estudio de sistemas biológicos. Lo que es más, si no existieran las interacciones intermoleculares nuestro mundo sería un gas ideal uniforme [21].

<sup>21</sup>En la simulación de silicatos es frecuente encontrar que los modelos de potenciales se limitan al cálculo de la energía de dos cuerpos. Esto se justifica empíricamente, pues se ha encontrado que la

direccionalidad a la descripción energética de un enlace y se usa con cierta frecuencia para simular enlaces covalentes. Una de las expresiones utilizadas en el cálculo de la energía de tres cuerpos es

$$V_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) = \frac{1}{2}k(\cos(\theta_{ijk}) - \cos(\theta_0))^2. \quad (2.6)$$

El parámetro  $\theta_0$  es un ángulo característico del sistema, por ejemplo, el ángulo intratetraedral, O—Si—O ( $109.45^\circ$ ), del  $\text{SiO}_2$ . El cálculo se realiza entre las triadas  $ijk$  de átomos correspondientes a un sólo tetraedro a la vez. Como se puede ver de la ecuación 2.6, la inclusión de la energía de tres cuerpos impone una penalidad energética a la deformación del enlace, por lo que la relajación del sistema implica la aproximación del ángulo intertetraedral *promedio* al valor del ángulo característico.

La existencia de un buen juego de parámetros de potencial es indispensable para tener una representación computacional aceptable de un material. Los parámetros se ajustan a partir de propiedades físicas, como el índice de refracción, las constantes piezoeléctricas, las frecuencias de vibración o el calor específico, por ejemplo, o a partir de cálculos cuánticos de la hipersuperficie de la energía potencial (ver 5.1 y 6.1).

Este es quizá el punto más fino de la simulación, y no existe aún un modelo de potencial o un juego de valores que pueda reproducir razonablemente bien todas las propiedades de un compuesto real. Kaplan [21] presenta una amplia discusión sobre el sentido físico y el proceso de ajuste de los parámetros de los potenciales empíricos. El programa *GULP* (*General Utility Lattice Program*) [22] ofrece la posibilidad de ajustar parámetros de potenciales de diversas funcionalidades.

### 2.3.3. ENERGÍA ELECTROSTÁTICA

Mencionemos por último el cálculo de la energía electrostática. Si bien la evaluación de los términos de la ley de Coulomb,  $q_i q_j / r_{ij}$ , es completamente trivial, el comportamiento de la suma de éstos no lo es en un sistema simulado de tamaño reducido, pues la energía coulombiana decae lentamente con la distancia. Esto implica que la energía coulombiana del material simulado no es una buena representante de la energía del material real (el “sólido infinito”).

La solución más obvia consiste en *replicar* el sistema, es decir, rodear la *caja computacional*<sup>22</sup>, de sus propias réplicas por todos sus lados y por todas sus aristas, de tal forma que la energía coulombiana de un sistema replicado  $n$  veces se expresa como

---

energía de dos cuerpos es capaz de reproducir la geometría elemental de los silicatos, incluyendo su distribución angular característica. Ejemplos de estos potenciales son el *BKS* y el de Habasaki.

<sup>22</sup>Un sistema se simula generalmente como una caja, frecuentemente cúbica, de lado  $L$ , dentro de la cual se sitúa el conjunto de átomos.

$$E_{coul} = \sum_{ij} \sum_{\mathbf{n}}' \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_i - (\mathbf{r}_j + \mathbf{n}L)|}, \quad (2.7)$$

donde  $\sum'$  indica que  $i \neq j$  cuando  $\mathbf{n} = 0$ . Esto implica que el sistema inicial de  $N$  partículas en su primera replicación tendrá  $3 \times 3 \times 3 \times N$  partículas, en la segunda tendrá  $5 \times 5 \times 5 \times N$ , etcétera, es decir, tendrá  $(2n+1)^3 N$  partículas en la  $n$ -ésima replicación, y será necesario calcular la interacción electrostática entre cada par de átomos. El costo computacional de este cálculo es claramente muy elevado, y no obstante, la energía electrostática sólo estará bien representada si  $(2n+1)^3 N \approx N_{av}$ , el número de Avogadro.

La solución a esta problemática la propuso Ewald en 1921<sup>23</sup> [23]. Ewald dio con una solución ingeniosa que permite obtener la convergencia energética completa, lo que equivale a una réplica infinita de la caja computacional:

$$E_{coul} = \sum_{ij} \sum_{\mathbf{n}} \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_{ij}|} \operatorname{erfc}(\alpha |\mathbf{r}_{ij}|) \quad (2.8)$$

$$+ \frac{1}{2\pi L} \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \frac{\exp(-\frac{\pi^2 |\mathbf{n}|^2}{L^2 \alpha^2})}{|\mathbf{n}|^2} \left| \sum_i q_i \exp(-\frac{2\pi i}{L} \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}_i) \right| \quad (2.9)$$

$$+ \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_i q_i^2. \quad (2.10)$$

Esta expresión contiene una suma en el espacio real, el primer término, una suma en el espacio recíproco, el segundo, y un término constante, el tercero (también llamado *autoenergía*). Con  $\alpha$ , que es un parámetro arbitrario, se regula la porción de la energía que es calculada simultáneamente en el espacio real y en el espacio recíproco, pero el resultado no depende grandemente del valor de ésta.

Aún cuando la expresión anterior es, formalmente, mucho más compleja que la ecuación 2.7, su cómputo resulta mucho más eficiente, pues basta con evaluar unos cuantos términos de la suma sobre el vector  $\mathbf{n}$  para obtener la convergencia energética. Sin este recurso sería imposible la evaluación dinámica de energías y fuerzas de un sistema, como lo requiere la dinámica molecular.

En la figura 2.5 se presenta la gráfica de la energía coulombiana de la partícula de dióxido de silicio vítreo analizada en el capítulo 3. Es fácil observar que a medida que  $n$  crece el intervalo de valores de  $\alpha$  para los cuales hay convergencia energética es mayor.

---

<sup>23</sup>Cuando ni siquiera se habían planteado las bases teóricas de la computación, y por supuesto tampoco existían las computadoras.



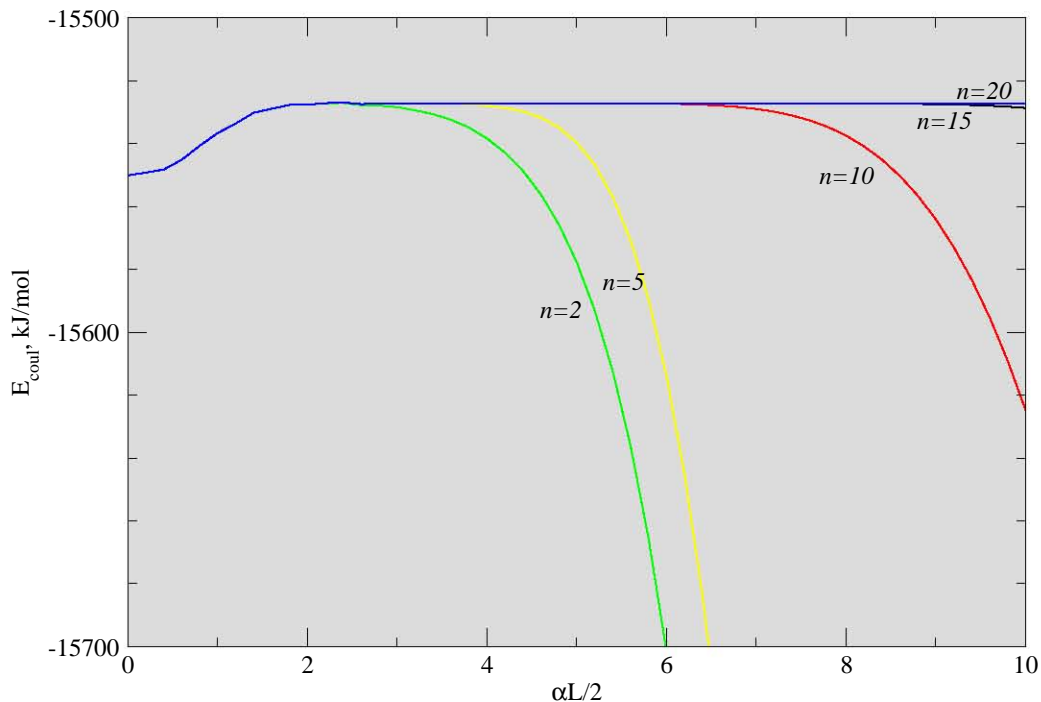


Figura 2.5: Cálculo de la energía electrostática por el método de Ewald de la partícula de sílica del capítulo 3. Es evidente que la convergencia energética es menos dependiente de  $\alpha$  a medida que  $n$  crece.

La correcta elección de  $\alpha$  implica entonces un balance entre convergencia energética y velocidad de ejecución. Una manera sistemática de abordar esto se presenta en [24] y [22].

## 2.4. CONDICIONES DE FRONTERA PERIÓDICA

Es preciso mencionar por último un ingrediente cuya importancia se vislumbra ya en el apartado anterior. Dado que se pretende generalmente investigar las propiedades en el seno de un material, es necesario encontrar un artificio para evitar la discontinuidad energética y topológica que suponen las fronteras de la caja computacional. Para esto se recurre a las *condiciones de frontera periódica*<sup>24</sup>, que equivalen a crear un material *sin superficie exterior*. Mediante este artificio, computacionalmente trivial, los átomos de cualquier cara de la caja computacional tienen como vecinos, para efectos de cálculo, los átomos de la cara opuesta. Esto es el equivalente funcional de un toro en cada una de las tres dimensiones, por lo que, si un átomo llega a salir por una de las caras,

<sup>24</sup>PBC: *Periodic Boundary Conditions*, en inglés.

necesariamente entra por la cara opuesta. El efecto de este artificio es que cada átomo, aún estando en el extremo de la caja, aparece rodeado por  $N-1$ , átomos (ya sean los originales o las *imágenes* de éstos<sup>25</sup>).

La simulación de una *superficie* material se lleva a cabo, por el contrario, desactivando las condiciones de frontera periódica. Es decir, los átomos situados en los bordes de la caja ya no tienen conexión con los de la cara opuesta, y las caras corresponden a los límites del continuo.

## 2.5. RECAPITULACIÓN

Aquí hemos mencionado brevemente los conceptos mínimos necesarios para situar en el marco conceptual adecuado la temática de este trabajo. Si bien en lo sucesivo se recurrirá a exposiciones teóricas cuando sea necesario, en este capítulo hemos omitido intencionalmente conceptos relevantes. La justificación se funda, por un lado, en la intención de mantener este reporte de un tamaño manejable<sup>26</sup>, y por otro, en que el énfasis de nuestro trabajo no está puesto en la creación de estructuras mediante dinámica molecular<sup>27</sup>, Monte Carlo o *DFT*, sino en el estudio de las estructuras computacionales con técnicas originales, que a continuación expondremos.

---

<sup>25</sup>Esto se conoce como *convención de la imagen mínima*.

<sup>26</sup>Téngase en cuenta lo mencionado en la nota 7, en el capítulo anterior.

<sup>27</sup>Aunque en el transcurso de nuestra investigación preparamos un buen número.



## 3. EL SISTEMA DE CAVIDADES

### 3.1. INTRODUCCIÓN

En una estructura simulada, con frecuencia es necesario localizar las posiciones en las cuales la estructura no está tan densamente empaçada, de tal forma que una *sonda atómica*, o *penetrante* (un átomo o molécula prueba) puede insertarse. La inserción tiene su equivalente en el mundo físico en la difusión iónica y la difusión gaseosa, la adsorción y la catálisis, por nombrar algunos, en donde la especie química que se disuelve puede jugar un papel relevante.

La distribución espacial de las posiciones de las cavidades puede ser vista en forma de una estructura complementaria, que proporciona una muy útil descripción *alternativa*<sup>1</sup> del sistema [25]. Esto es importante cuando se trata de sistemas amorfos, donde la ausencia de periodicidad de largo alcance impide una descripción estructural sucinta y completa<sup>2</sup>.

El estudio de las peculiaridades de los sistemas de cavidades ha sido abordado de diversas formas. Bernal, por ejemplo, visualizó la estructura DRP como un empaquetamiento de poliedros<sup>3</sup> [12, 13], logrando con ello la caracterización de 5 tipos de intersticios, los cuales llamó *hoyos canónicos*<sup>4</sup> (Figura 3.1).

Algunos autores elaboraron sobre las ideas de Bernal y añadieron otros tipos de intersticios a la clasificación. En particular, Shackleford, considerando enlaces no metálicos<sup>5</sup>, logró clasificar 126 hoyos posibles (poliedros, prismas y antiprismas, todos de caras regulares), que se podían reducir a 44 casos [27]. El estudio de las cavidades en las estructuras DRP fue abordado también por muchos otros [25, 28–31].

En lugar de analizar una estructura DRP otros autores estudiaron polímeros inorgánicos, como Chan y Elliott [32], quienes analizaron la estructura de cavidades de la sílica amorfa, y muchos otros se dedicaron al estudio de polímeros orgánicos [33–37], dado el interés que existe por entender la correlación entre las propiedades difusionales y la estructura de cavidades para aplicaciones tecnológicas (en membranas permeables, por ejemplo). Otros más estudiaron la evolución temporal de las cavidades en materiales poliméricos [35–37].

---

<sup>1</sup>Pues no se basa en la posición de los átomos.

<sup>2</sup>En cambio, la descripción estructural de un cristal en principio está completa en cualquier escala al especificar su composición, las posiciones atómicas dentro de ella, las dimensiones de su celda unitaria y su grupo espacial.

<sup>3</sup>El crédito por la originalidad se le debe, sin embargo, a Stephen Hales, un botánico aficionado que publicó *Vegetable staticks: an account of some statistical experiments on the sap in vegetables*, en 1727. Hales observó que, cuando remojava chícharos, al expandirse por acción del agua, éstos se reordenaban, sujetos a presión exterior, formando “bonitos y regulares dodecaedros” [8].

<sup>4</sup>Del griego *κωνών*: (probablemente de “caña”): reducido a su forma más simple [26].

<sup>5</sup>Es decir, direccionales, en lugar de los no direccionales, o metálicos, estudiados por Bernal [12, 13].

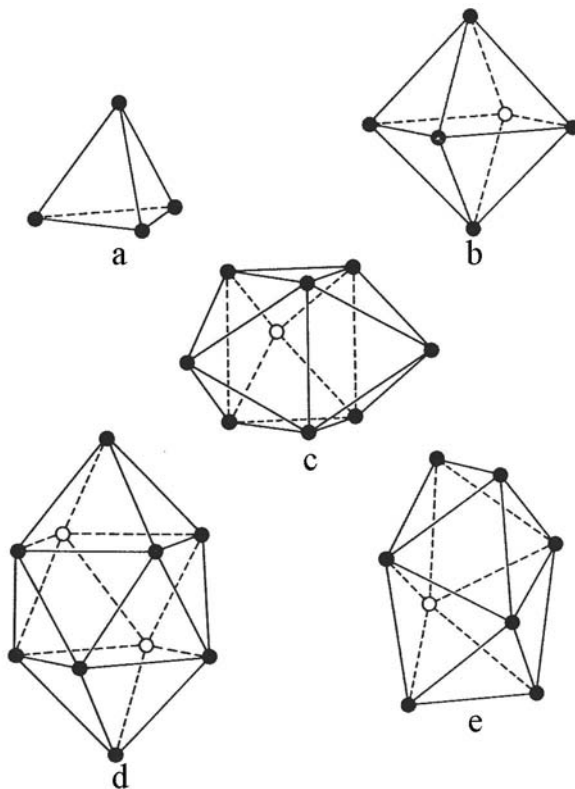


Figura 3.1: Los *hoyos canónicos* de Bernal [12, 13]: a) tetraedro; b) octaedro; c) prisma trigonal; d) antiprisma de Arquímedes; e) dodecadeltaedro.

En lugar de analizar una estructura DRP otros autores estudiaron polímeros inorgánicos, como Chan y Elliott [32], quienes analizaron la estructura de cavidades de la sílica amorfa, y muchos otros se dedicaron al estudio de polímeros orgánicos [33–37], dado el interés que existe por entender la correlación entre las propiedades difusionales y la estructura de cavidades para aplicaciones tecnológicas (en membranas permeables, por ejemplo). Otros más estudiaron la evolución temporal de las cavidades en materiales poliméricos [35–37].

Una vertiente del estudio de cavidades son los procedimientos de generación aleatoria de posiciones (modelos probabilísticos, “tipo Monte Carlo” o conocidos también por el curioso nombre de “modelos de queso gruyère<sup>6</sup>”). En el análisis que sigue, se adoptará precisamente este enfoque. Nuestra descripción alterna se basará en el análisis de *una* estructura, lo que implica realizar un muestreo o una “instantánea” en un momento

<sup>6</sup>El término genérico *gruyère* abarca toda una familia de quesos, entre ellos el Comté, el Beaufort y el Emmental, que es el que en realidad tiene hoyos, formados por burbujas del  $\text{CO}_2$  producido durante su fermentación.

cualquiera del sistema en equilibrio termodinámico (y por lo tanto estadísticamente equivalente a otro momento cualquiera). Esto implica que se dejan fuera fluctuaciones térmicas en la estructura, necesarias para explicar mecanismos de difusión, que no serán abordados aquí.

En términos de tiempos de programación (aunque no necesariamente en tiempos de cálculo) es común que los modelos probabilísticos superen en simplicidad conceptual y facilidad de implementación a los algoritmos determinísticos, y sin embargo son capaces de producir información relevante y precisa (de hecho, una virtud de este tipo de métodos es que su precisión es generalmente ajustable y arbitraria), como aquí veremos en breve.

### 3.2. LOCALIZACIÓN DE CAVIDADES EN LA ESTRUCTURA SIMULADA

A continuación se describe el formalismo del algoritmo iterativo que nos permite localizar de forma no ambigua las cavidades en el sistema. Como quedará claro más adelante, cuán precisa sea la descripción del sistema tendrá que ver con cuánto avance el proceso iterativo. Es necesario señalar que para efecto de nuestros análisis, los átomos se considerarán en este capítulo *esferas duras* (es decir, incompresibles e impenetrables).

Una manera simple de describir el espacio vacío existente entre los átomos,  $V_{vac}$ , dentro de un espacio virtual de volumen  $V$ , la *caja computacional*, en donde está contenida nuestra sustancia simulada, es recurrir a un conjunto,  $H$ , de esferas (que para los fines de este capítulo llamaremos *hoyos*), que están completamente contenidas en  $V_{vac}$  (es decir, no hay hoyos en  $H$  que no contribuyan a  $V_{vac}$ . En otras palabras, todos los hoyos forman parte del volumen vacío).  $H$  debe cumplir con dos condiciones:

- ★ Que el volumen total de hoyos,  $V_{hoyos}$  sea aproximadamente igual a  $V_{vac}$  (y entonces  $V \approx V_{hoyos} + V_{atomos}$ , donde  $V_{atomos}$  es el volumen total de los átomos contenidos en la caja computacional).
- ★ Que el número de elementos del conjunto  $H$  (es decir, la *cardinalidad*) tienda a un mínimo eficiente (es decir, que el mínimo número de esferas abarque el máximo volumen vacío).

Por consecuencia, la correcta elección de tamaño y posición de cada hoyo son importantes para poder dar cuenta de una parte sustancial de  $V_{vac}$  mediante el conjunto  $H$  con un número razonablemente pequeño de hoyos. En otras palabras, se desea que cada hoyo en  $H$  ocupe el mayor volumen posible en  $V_{vac}$ , y que los hoyos de este conjunto se intersecten mutuamente tan poco como sea posible, evitando siempre el caso en que un hoyo esté completamente contenido en otro. Esta descripción es similar a la propuesta por Hausdorff [38] para describir un espacio en términos de su *contenido*, idea precursora del concepto de *dimensión fractal* (véase el capítulo 4).

Para los propósitos de nuestra discusión un *hoyo* será entonces *una porción esférica del volumen vacío del sistema*, independientemente de su dimensión y posición. En un sentido restringido, un hoyo es equivalente a un *intersticio*<sup>7</sup>. A diferencia de la metodología usada por Chan y Elliott [25, 32], donde los intersticios están rodeados por *compuertas*<sup>8</sup> formadas por tres átomos<sup>9</sup> (a través de las cuales migraría un penetrante entre un intersticio y otro adyacente), este modelo no asume ninguna restricción estructural, por lo que los huecos mayores del sistema, poros o defectos, e incluso el claro de las mismas compuertas, pueden ser contabilizados, sin más, como hoyos en  $H$ . Sin embargo, con el propósito de conseguir un conjunto de hoyos con significado físico relevante, es necesario aplicar condiciones a la formación del conjunto, como se verá enseguida.

El proceso para la construcción de  $H$  se basa en una sucesión aleatoria de posiciones candidatas de los hoyos en  $V_{vac}$ , de manera que cada nuevo hoyo sólo será considerado como un nuevo elemento de  $H$  si y sólo si el espacio que “ocupa” no está ocupado mayoritariamente por otro hoyo que pertenezca ya a  $H$ . El criterio según el cual un hoyo debe o no ser aceptado como elemento de  $H$  es el siguiente:

- ★ *Criterio de contención.* Un hoyo  $A$  de radio  $r_a$  centrado en  $P_a(x_a, y_a, z_a)$  contiene a un hoyo  $B$  de radio  $r_b$  centrado en  $P_b(x_b, y_b, z_b)$ , si (ver figura 3.2):
  - $B$  está dentro de  $A$  (es decir,  $d_{AB} \leq r_a$ , donde  $d_{AB}$  es la separación entre los centros de los hoyos) y  $r_b \leq r_a$ .

Una vez establecido el criterio de contención entre hoyos, el conjunto  $H$  se construye mediante iteraciones sucesivas de los siguientes pasos:

- ★ Se obtiene un punto  $P$  perteneciente a  $V_{vac}$ .
- ★ Se calcula el radio máximo posible para un hoyo,  $A$ , centrado en  $P_a$ . El radio máximo será la distancia entre  $A$  y el centro de la partícula más cercana (es decir, una esfera que representa a un átomo) menos el radio de la partícula (esto es muy fácil de entender si se imagina un proceso en el cual el hoyo se “infla” desde su posición inicial hasta que “choca” con un átomo).

---

<sup>7</sup>La posición del átomo sonda más grande que puede ser insertado en esa zona se denomina *intersticio* [25] y éste define necesariamente una cavidad esférica del radio máximo situada entre átomos vecinos. En este punto, el concepto de intersticio de Elliott y Chan es equivalente a nuestro concepto de *hoyo*. Por otro lado, *porción de volumen libre* es, de acuerdo a estos autores, un hueco en la estructura accesible a una sonda de radio  $r$ , y ésta crece a medida que el radio disminuye. En otras palabras, el intersticio es el volumen mínimo de la porción de volumen libre.

<sup>8</sup>*Doors* [25] o *doorways* [32, 39] respectivamente.

<sup>9</sup>Considérese que, por ejemplo, los átomos situados en los vértices de un tetraedro delimitan un intersticio, rodeado, o más bien dicho, formado por 4 compuertas de tres átomos (una por cada lado del tetraedro).

- ★ Si el hoyo resultante,  $A$ , centrado en  $P_a$ , contiene al hoyo  $B$  ( $B \in H$ ), centrado en  $P_b$ , este último es descartado de  $H$ . Si, por el contrario, el hoyo  $B$  contiene al hoyo  $A$ ,  $A$  es descartado.
- ★ El conjunto  $H$  de hoyos se actualiza con el nuevo hoyo  $A$ .

Los pasos anteriores se repiten hasta que se alcance un número límite predeterminado de puntos aleatorios.

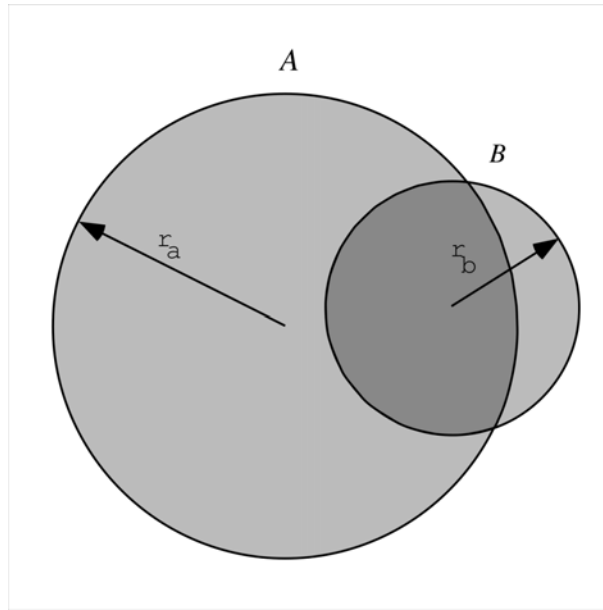


Figura 3.2: Criterio de contención de hoyos. El hoyo  $B$  está contenido en el hoyo  $A$ , pues  $r_b \leq r_a$  y  $d_{AB} \leq r_a$ , por lo que será descartado de  $H$ .

De acuerdo al procedimiento delineado arriba, un nuevo hoyo que tenga una posición más apropiada tendrá necesariamente un radio mayor y contabilizará mejor el volumen previamente descrito por otros hoyos más pequeños, desplazándolos de  $H$ , a la vez que disminuye la cardinalidad del conjunto. Si el número de puntos aleatorios es suficientemente grande se obtendrá la convergencia, y por lo tanto habrá reproducibilidad.

Cada hoyo en  $H$  toca necesariamente un átomo en el sistema, y posiblemente también otros hoyos. Es conveniente hacer notar aquí que la intersección de dos hoyos no tiene una equivalencia directa con lo que se conoce en [25, 32] como compuerta. Por esto, el concepto de *intersticio* mencionado en estas referencias no se relaciona unívocamente con nuestro concepto genérico de hoyo, que es más bien probabilístico que determinístico. En sentido estricto, un intersticio será equivalente a un hoyo siempre y cuando el



hoyo esté situado equidistantemente entre cuatro átomos; de otra manera el hoyo será parte de un subconjunto de hoyos adyacentes en  $H$ , el cual equivale a una *región de volumen libre*, que se forma por un conjunto de intersticios elementales conectados por compuertas [25].

### 3.2.1. REPRESENTACIÓN COMPUTACIONAL DE $H$

Debido a la intensa manipulación que se efectúa sobre el conjunto  $H$ , es importante usar una representación computacional eficiente. Un buen candidato lo constituye una *lista ligada*, en donde para cada hoyo de  $H$  existe una entrada o “nodo” en la lista, que se crea o se destruye de acuerdo al criterio de contención (figura 3.2). Con el uso de listas ligadas se evitan los problemas de dimensionamiento estático de arreglos y se hace un uso mucho más eficiente de la memoria y del tiempo de cálculo<sup>10</sup>. Cada uno de estos nodos es una *estructura de datos*<sup>11</sup> que contiene la descripción de cada hoyo (la descripción de cada hoyo sólo consta del radio y la posición), así como una *liga* (un *apuntador*, en términos computacionales) al siguiente nodo, que a su vez contiene la descripción del siguiente hoyo en la lista, y así sucesivamente, hasta el final de la lista que representa a  $H$ .

### 3.2.2. DESEMPEÑO DEL ALGORITMO

A continuación abordaremos directamente el estudio del sistema de cavidades del  $\text{SiO}_2$ <sup>12</sup> al mismo tiempo que caracterizamos el funcionamiento del algoritmo. Aquí diferiremos del enfoque de Chan y Elliott, quienes primero aplicaron su algoritmo a una estructura DRP [25] y luego lo aplicaron al  $\text{SiO}_2$  amorfo<sup>13</sup> [32]. La figura 3.3 es la representación gráfica de la versión computacional de la sílica pura, que preparamos mediante dinámica molecular (sección 2.3) a 300 K, base de nuestras simulaciones<sup>14</sup>. Otros autores publi-

---

<sup>10</sup>De hecho, el costo computacional, el llamado *orden de complejidad* de la operación, baja de  $n^2$  a  $n \log_2 n$ , donde  $n$  es el número de elementos de la lista.

<sup>11</sup>En la jerga del lenguaje  $C$ , en el que se programó el algoritmo, aunque el concepto no es exclusivo de este lenguaje.

<sup>12</sup>La publicación de una versión previa del artículo [1] fue declinada por una prestigiosa revista internacional aduciendo que la sílica no es un material importante para estudios de percolación. Esto es parcialmente cierto, pues el radio de percolación (sección 3.4) es muy pequeño con respecto a cualquier sonda gaseosa, incluso la del hidrógeno molecular. Sin embargo, con este trabajo logramos decir cosas importantes, con correlato experimental directo, sobre las cualidades del sistema de cavidades de la sílica.

<sup>13</sup>El resultado de la comparación fue que, en general, las distribuciones de las medidas (por ejemplo coordinación o tamaño de intersticios) eran más amplias para la sílica que para la estructura DRP.

<sup>14</sup>El planteamiento teórico, los valores de los parámetros y los detalles de la preparación se describen en la referencia [40].

caron estudios analizando una estructura que fue un precursor directo<sup>15</sup> de la nuestra [32, 40, 41]. La muestra es más o menos un “buen” ejemplar de SiO<sub>2</sub>, pues concuerda, *por lo menos*, con la densidad experimental (2.2 g/cm<sup>3</sup>), con la coordinación interatómica y se acerca a las distancias interatómicas típicas para este compuesto (otra medida de la calidad de la muestra simulada, y sus implicaciones en el desarrollo de nuestro trabajo, serán discutidas en 5.6.1 y 5.7).

Una vez que se aplica el algoritmo de localización de cavidades al material simulado resulta evidente que existen por lo menos *dos* descripciones posibles del sistema: la primera, basada en la composición, las distancias de enlace, los ángulos característicos, etcétera, representada en la figura 3.3, y la segunda, formada por las posiciones y dimensiones de las esferas que conforman el conglomerado de hoyos del sistema, la descripción alterna de la que hablábamos antes. La representación gráfica conjunta de ambas descripciones se ilustra en la figura 3.4.

En lo que resta del capítulo se ejemplifica lo que es posible hacer estableciendo restricciones al radio del hoyo *utilizado como unidad de medida* o “instrumento” de descripción del sistema de cavidades<sup>16</sup>. La figura 3.5 muestra el sistema de cavidades de la matriz de sílica vítrea de la figura 3.3, descrita exclusivamente en términos de hoyos con radio mayor a 0.92 Å<sup>17,18</sup>. (El capítulo 4 aborda un tema, el análisis fractal de superficies, cuya conexión con éste no es por lo pronto evidente, y sin embargo se verá que el algoritmo utilizado en el capítulo 4 no es más que una variante del utilizado aquí).

La figura 3.6 muestra un histograma de radios para un conjunto de 32,000 hoyos del sistema simulado representado en la figura 3.3. La información físicamente relevante se localiza en el extremo derecho del histograma (reproducido en el recuadro), pues los rasgos característicos del sistema de cavidades se describen más apropiadamente por un número reducido de hoyos mayores. Los hoyos menores sirven únicamente para afinar la descripción. Y aunque éstos no poseen un significado físico relevante por sí mismos, sí contribuyen en la contabilización del espacio vacío total de la celda computacional. En la práctica, un conjunto de unos cuantos cientos de hoyos será suficiente para describir el sistema de cavidades bastante bien, como se ve en la figura 3.7a. La figura 3.7b ilustra cómo se vuelve progresivamente más difícil situar un nuevo hoyo en donde no hay otros presentes (es decir, agregar a  $H$  hoyos que *no* cumplan con el criterio de contención, figura 3.2).

---

<sup>15</sup>Y por lo tanto, estadísticamente equivalente.

<sup>16</sup>Sin proponérselo, con esto introducimos tangencialmente la noción de que el resultado de la medida depende del instrumento de medición [42].

<sup>17</sup>Éste es el radio atómico del Li<sup>+</sup>, de acuerdo a [43, 44].

<sup>18</sup>Recuérdese que el objetivo de este capítulo es hacer una descripción *alterna* del sistema en términos de sus cavidades.

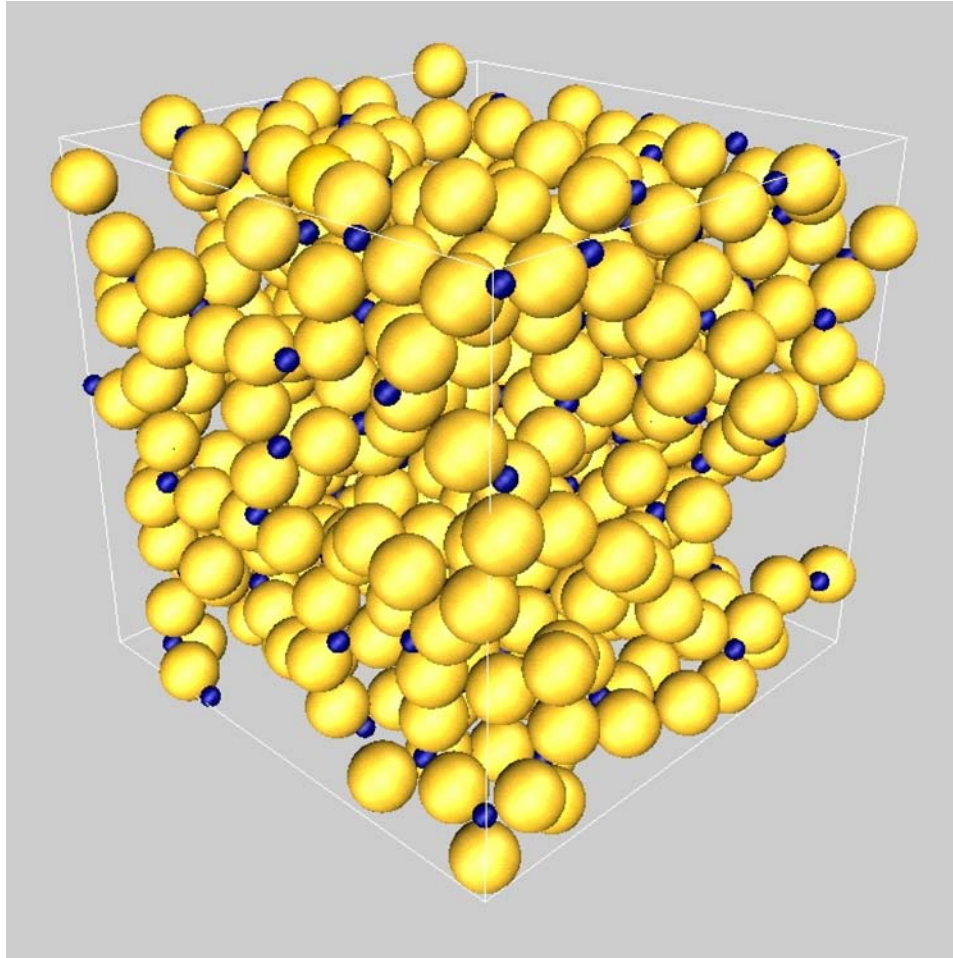


Figura 3.3: Representación computacional de un sistema de  $\text{SiO}_2$  vítreo, compuesto de 648 átomos, de los cuales 216 son silicios (esferas azules) y 432 son oxígenos (esferas amarillas). Este sistema representa al sólido infinito a través de las condiciones de frontera periódica (ver 2.4), y servirá de base para los resultados que se expondrán en el resto del capítulo. La falta de conectividad interatómica en los átomos limítrofes de la caja computacional es sólo aparente y no existe en el sistema simulado, sino que es consecuencia del “corte” en el seno del material; sin embargo, es fácil apreciar los considerables huecos existentes en la estructura, representativos de los existentes en el sólido real (sección 3.4). La caja computacional mide  $21.4003 \text{ \AA}$  de lado.

Cuando se establecen restricciones al tamaño del radio de los hoyos que se pueden insertar en la lista, esto tiene un efecto deletéreo sobre el tiempo de cómputo, pues el algoritmo genera aleatoriamente toda una distribución de tamaños<sup>19</sup>, de entre los

<sup>19</sup>En sus estudios, Shackelford encontró que la distribución de tamaños intersticiales seguía una distribución log-normal [39]. Esto difiere esencialmente de nuestro modelo, pues en aquél, los intersticios

cuales sólo algunos podrán librar las restricciones impuestas (por ejemplo, que el radio del hoyo sea menor a  $0.5 \text{ \AA}$ , o que esté comprendido entre 1 y  $1.001 \text{ \AA}$ , o que sea mayor que  $2.5 \text{ \AA}$ ).

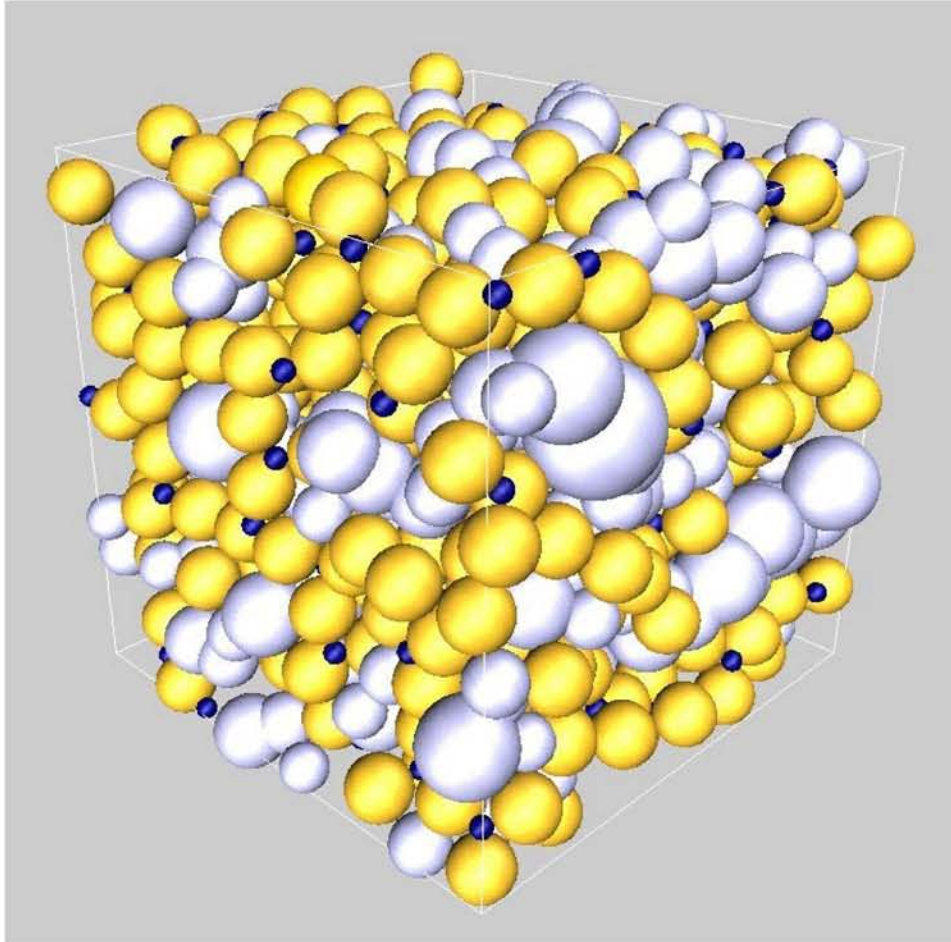


Figura 3.4: Representación simultánea del sistema de partículas (el mismo de la figura 3.3) y del sistema de cavidades (esferas blancas). El sistema de cavidades se aprecia mejor en la figura 3.5.

Sin embargo, una condición necesaria para arrancar un significado físico plausible al conjunto  $H$  es precisamente el imponer este tipo de restricciones. La posibilidad de

---

sólo pueden describirse por *una* esfera, mientras que en el nuestro, el número no está acotado *a priori*. El resultado es que la distribución de tamaños de nuestro modelo parece estar mejor descrita como la parte positiva de de una distribución normal (es decir, son mucho más frecuentes los hoyos más pequeños).

fijar restricciones confiere gran versatilidad a nuestro algoritmo<sup>20</sup>, pues incluso permite, quitando las condiciones de frontera periódicas, situar hoyos en la superficie exterior del sólido, lo cual resulta idóneo para la caracterización fractal (capítulo 4).

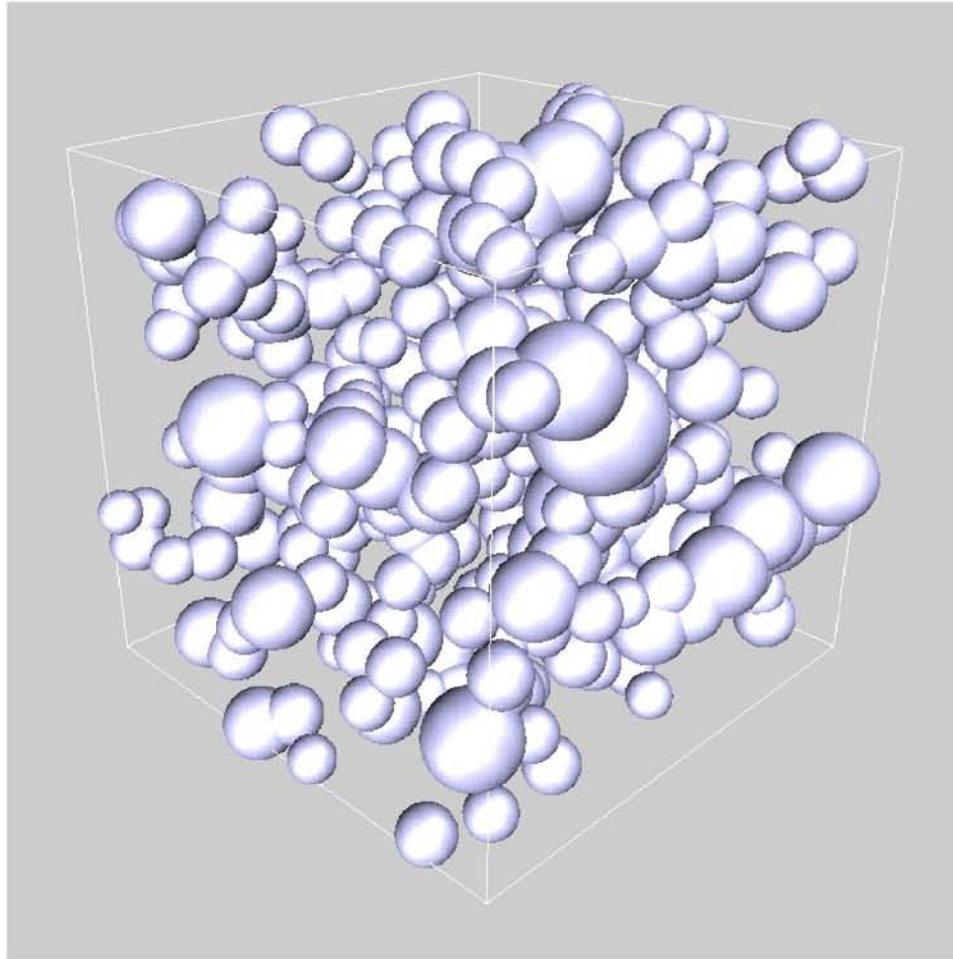


Figura 3.5: El conjunto de hoyos corresponde a la *estructura de cavidades* y sirve como una descripción alterna del sistema vítreo. Como  $V = L^3 \approx V_{\text{atomos}} + V_{\text{hoyos}}$ , la descripción alterna no está completa hasta que, en el límite,  $V_{\text{vac}} = V_{\text{hoyos}}$ . Aquí se muestran solamente los hoyos con radio mayor a  $0.92 \text{ \AA}$ .

---

<sup>20</sup>A diferencia del de Chan y Elliott.

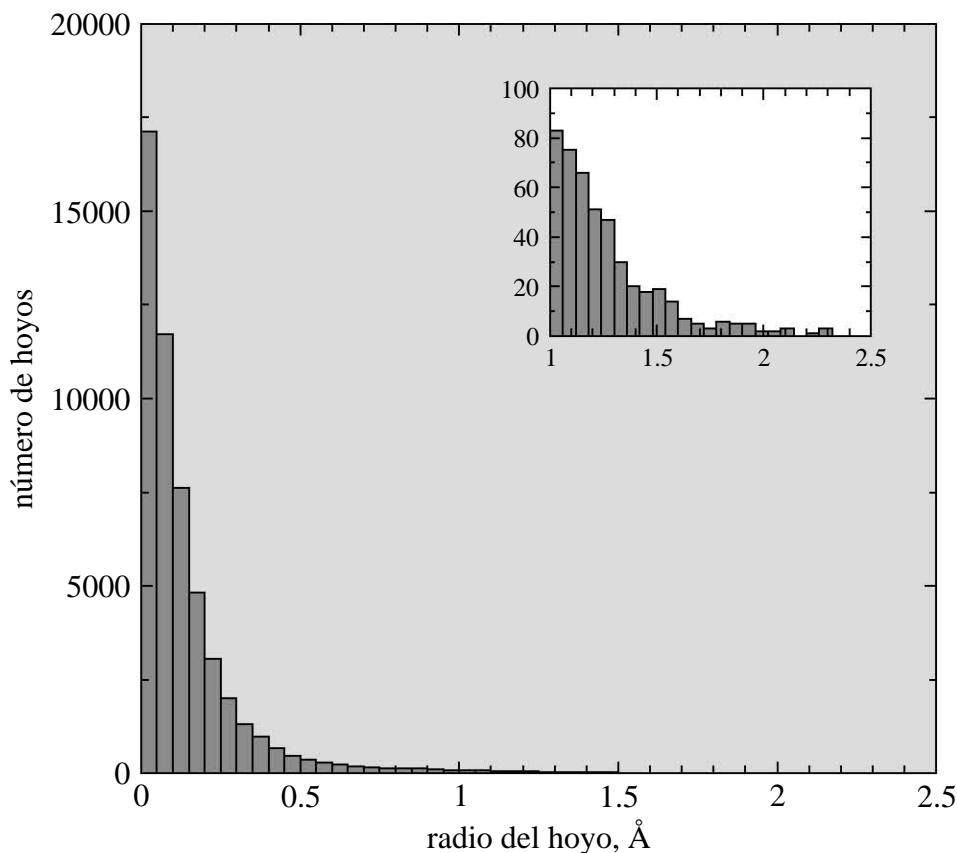


Figura 3.6: Distribución de tamaños de hoyos para el sistema de la figura 3.3. La información físicamente relevante se encuentra en el lado derecho del histograma ( $r \geq 1 \text{ \AA}$ , recuadro).

### 3.2.3. CÁLCULO DEL VOLUMEN DEL CONJUNTO $H$ , $V_{\text{hoyos}}$

El cálculo del volumen del sistema de cavidades está relacionado con el problema matemático del cálculo del volumen del *casco convexo*<sup>21</sup>, muy conocido en geometría computacional, en el cual se basan los estudios de algunos autores. Para calcular el volumen del sistema de cavidades utilizamos dos procedimientos conceptualmente diferentes, pero

<sup>21</sup>El casco convexo es una secuencia de vértices que representan la frontera de un polígono, o de un poliedro. En nuestro caso, los átomos están situados en esos vértices.

con resultados similares:

En el primero, que llamaremos *integración cúbica*, el volumen total es dividido en porciones cúbicas de dimensión  $l$ , de manera que existen aproximadamente  $n \propto (L/l)^3$  de esas porciones en todo el volumen ( $L$  es el lado de la caja computacional). Cuando una de esas porciones está situada en el interior de un hoyo<sup>22</sup>, el volumen de ésta,  $l^3$ , es agregado a la contabilidad del volumen libre. En el límite, cuando  $l \rightarrow 0$ , el cálculo de  $V_{\text{hoyos}}$ , el volumen reportado por la integración cúbica será exactamente el ocupado por el conjunto de hoyos<sup>23</sup>.

El segundo procedimiento, que llamaremos *integración esférica*, suma directamente el volumen de los hoyos individuales (cuyo cálculo es trivial, pues son esferas) y resta el volumen del traslape entre dos hoyos, calculado mediante integración analítica<sup>24</sup>. Si bien este procedimiento es enormemente más rápido, su precisión decrece a medida que se encuentran intersecciones de tres o más hoyos, lo cual es un caso común.

Por la razón anterior, nos parece más apropiado reportar los resultados arrojados por la primera variante, la integración cúbica (figura 3.7a). Sin embargo, se insiste en que la determinación exacta del volumen libre total no es necesaria (recuérdese que la parte relevante de la descripción del sistema de cavidades la constituyen los hoyos con mayor radio).

---

<sup>22</sup>Es decir, cuando está situada dentro de la esfera que describe al hoyo.

<sup>23</sup>Aunque el tiempo de ejecución aumentará proporcionalmente a  $n$ , y como el número de cubos,  $n \propto l^{-3}$ , la complejidad computacional es  $O(l^{-3})$ .

<sup>24</sup>Recuérdese que en el conjunto  $H$  sólo pueden existir hoyos cuyo traslape con cualquier otro sea menor que el radio del menor de los dos (figura 3.2).

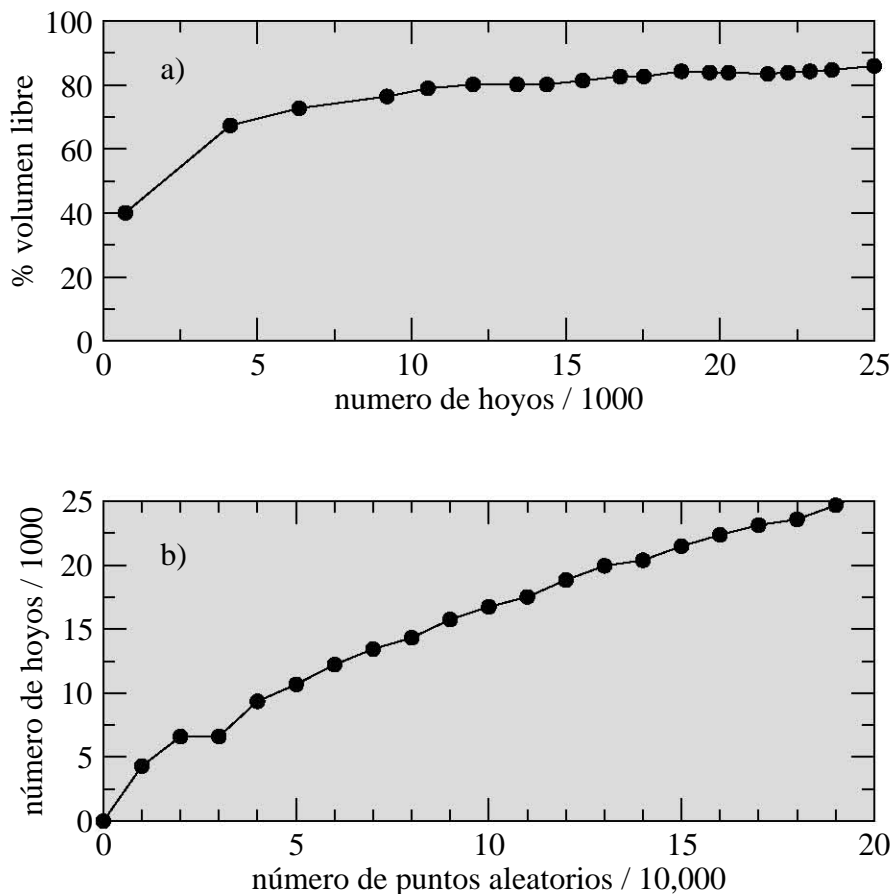


Figura 3.7: a) Fracción del volumen total contabilizado en términos del número de hoyos en  $H$ ; b) Número de hoyos en  $H$  con respecto al número de puntos aleatorios generados. El comportamiento asintótico de la fracción del volumen en términos del número de hoyos y la progresiva dificultad de localizar nuevos hoyos resultan evidentes.

### 3.3. ANÁLISIS DE CONECTIVIDAD

Si se describe el sistema con base en el agrupamiento de hoyos en “familias” o “cavidades” (definiremos aquí una cavidad como un *grupo* de hoyos) es posible obtener datos interesantes que trascienden el nivel de interés puramente teórico, para hacer contacto con el experimento físico. La *conectividad*,  $C$ , de la familia de  $k$  hoyos coalescentes será la suma de las distancias entre sus centros,

$$C = \sum_{i=2}^k |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i-1}|, \quad (3.1)$$



y el significado físico asociado será justamente la distancia que una sonda atómica podría recorrer sin abandonar esa misma cavidad<sup>25</sup>.

Es pertinente mencionar que la aplicabilidad física del concepto de conectividad usado aquí es limitado, debido a que no hemos tomado en cuenta el entorno electrostático de las cavidades ni su naturaleza fluctuante [35–37]. Por otro lado, en apoyo de nuestro enfoque simplista está el hecho de que las fluctuaciones de densidad local son relativamente pequeñas en un *vidrio* (a diferencia del fundido [37]), pero sobre todo, que aunque la posición y la forma instantánea de las cavidades cambie, su volumen *promedio* no puede hacerlo. Los datos experimentales confirman la validez de este enfoque. Enseguida veremos cómo podemos derivar información útil.

La figura 3.8 muestra la conectividad total (es decir, la suma de las conectividades de todas las cavidades o familias calculadas individualmente) existente en nuestro vidrio de sílica pura, en términos del número máximo de puntos aleatorios generados por el localizador de hoyos. El radio de la sonda utilizado para esta gráfica es de 0.92 Å, igual que en la figura 3.5.

Nótese en la gráfica cómo la conectividad tiende a nivelarse cuando el número de puntos aleatorios alcanza aproximadamente 125,000. Para esta estructura éste parece ser un buen número si queremos obtener un compromiso razonable entre precisión y tiempo de cálculo. Aunque la nivelación de la curva ocurre a un número de puntos aleatorios mucho mayor que para los cálculos de volumen mostrados anteriormente (figura 3.7a), esto se debe exclusivamente a la restricción de que la conectividad es descrita exclusivamente por hoyos de radio mayor o igual a 0.92 Å.

Como se sugirió anteriormente, si el algoritmo localizador de hoyos fuera a trabajar con una cantidad muy grande de números aleatorios, los centros de los hoyos convergirían lentamente hacia su valor óptimo, pagándose un costo considerable en términos de tiempo de cálculo. Con el fin de obtener datos relativamente precisos en tiempos relativamente cortos es conveniente darle cierta holgura al criterio de convergencia. Para esto es necesario establecer un criterio de coalescencia entre hoyos, bajo el cual se analiza el conjunto  $H$ :

- ★ *Criterio de coalescencia.* Dado un par cualquiera de hoyos,  $A$  y  $B$ , su distancia entre centros,  $d_{AB}$ , debe ser tal que

$$d_{AB} \leq r_a + r_b + \varepsilon, \quad (3.2)$$

donde  $r_a$  y  $r_b$  son los radios de  $A$  y  $B$ , respectivamente, y  $\varepsilon$  es un parámetro de tolerancia.

---

<sup>25</sup>Recuérdese que sólo interesan los hoyos con significado físico relevante.

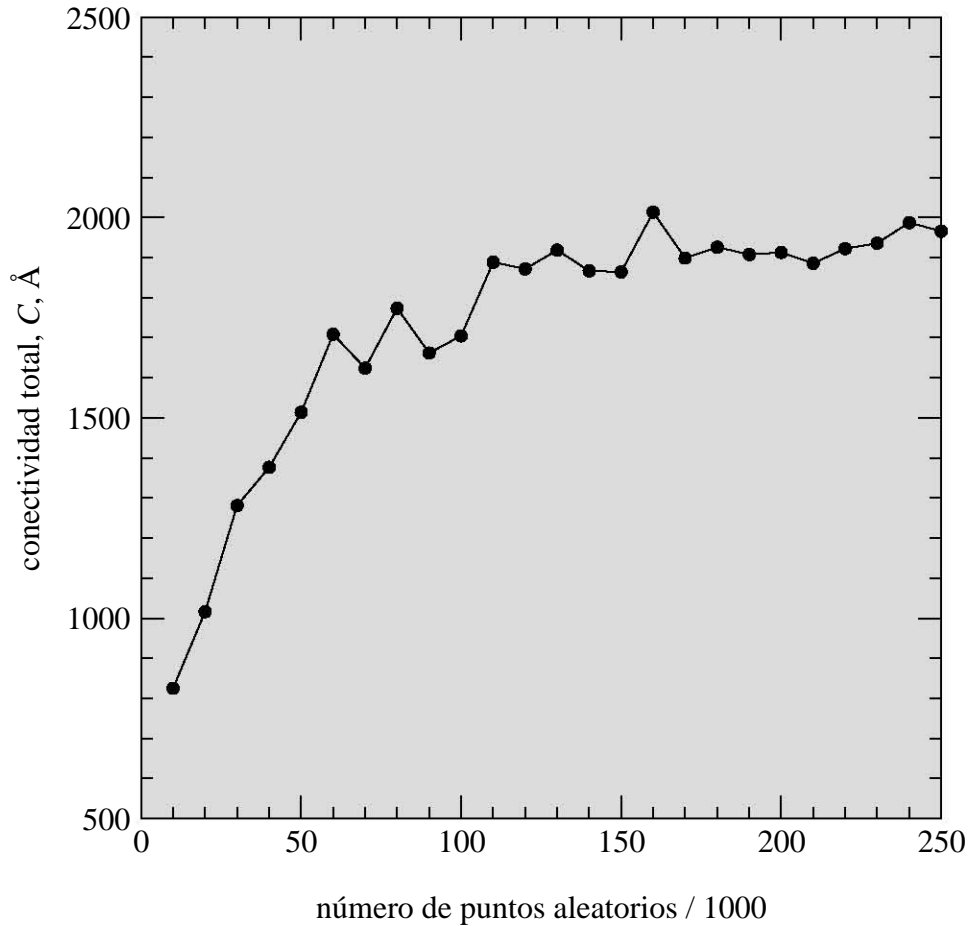


Figura 3.8: Conectividad total en función del número de puntos aleatorios generados. Es posible apreciar aquí que la conectividad tiende a un valor asintótico después de un abrupto incremento inicial. En términos de tiempos computacionales es aconsejable usar un valor intermedio (un buen valor sería, en este caso, 125,000).

Usando el criterio anterior es posible identificar una *familia* de hoyos escribiendo recursivamente en una lista un hoyo, sus vecinos, los vecinos de sus vecinos, etc., hasta que, *siempre de acuerdo al criterio 3.2*, no puedan ser añadidos mas hoyos a la lista. La influencia de  $\varepsilon$  en la conectividad *promedio* puede apreciarse en la figura 3.9, donde la conectividad promedio representa la conectividad total dividida entre el número de

familias.

Los hoyos aislados no se cuentan como familias, pues, por definición, *una familia cuenta con dos o más hoyos como miembros*<sup>26</sup>. Si dos familias están separadas por una distancia igual o menor a  $\varepsilon$ , éstas se consideran una sola familia, siempre y cuando  $\varepsilon$  no sea tan grande como para que se forme un puente entre éstas<sup>27</sup> a través del átomo más pequeño del sistema. Es obvio que la elección correcta de  $\varepsilon$  garantizará resultados consistentes, pero dependerá fuertemente del sistema.

Para darnos una idea de lo que lo anterior significa en otra escala, resulta ilustrativo relacionar la conectividad,  $C$  (ecuación 3.1), existente en nuestra celda computacional, con la conectividad existente en un centímetro cúbico de material. Esto es sólo cuestión de multiplicar la conectividad en la celda computacional por el número de celdas computacionales que caben en un centímetro cúbico:

$$\begin{aligned} 2000 \times \left(\frac{1}{10^{10}}\right) \times \left(\frac{1}{21.4003 \times 10^{-8}}\right)^3 &= 2.0406 \times 10^{13} \text{ m/cm}^3 \\ &= 2.0406 \times 10^{10} \text{ km/cm}^3. \end{aligned}$$

En *un centímetro cúbico* de sílica existen, pues, aproximadamente 20 mil millones de kilómetros de trayectorias *únicas*. Esta cantidad revela una interconexión entre las distancias microscópicas y las distancias astronómicas. Recurriendo a la licencia poética tenemos aquí, en verdad, un universo en un grano de arena; el infinito en la palma de la mano<sup>28</sup>. Poniendo esta cifra en perspectiva, considérese que la distancia entre la Tierra y la Luna es de *tan sólo* 384,400 km, y que la distancia entre la Tierra y el Sol es de  $1.5 \times 10^8$  km. Éste es, a nuestro juicio, el resultado más sorprendente de nuestro trabajo.

---

<sup>26</sup>Un concepto similar lo constituye el de “árboles”, planteado por Taraskin *et al.* [41], según el cual los árboles se forman de huecos (situados por definición entre cuatro oxígenos) que se traslapan (de [25, 32]). Sin embargo, la similitud termina en este punto, dado que estos autores no fijan restricciones al radio de sus huecos, además de que un árbol para ellos puede estar formado por un solo hueco. Partiendo de estos elementos los autores logran hacer interesantes observaciones cuantitativas sobre la geometría de los árboles.

<sup>27</sup>En nuestros modelos el radio del átomo más pequeño, el silicio, es de 0.4 Å, por lo que  $\varepsilon$  tendría que ser menor a 0.8 Å para evitar el *punteo*.

<sup>28</sup>

*“Para tener el infinito en la palma de la mano  
Y la eternidad en una hora  
Hay que ser capaz de ver el mundo en un grano de arena  
Y el Cielo en una flor silvestre.”*

William Blake

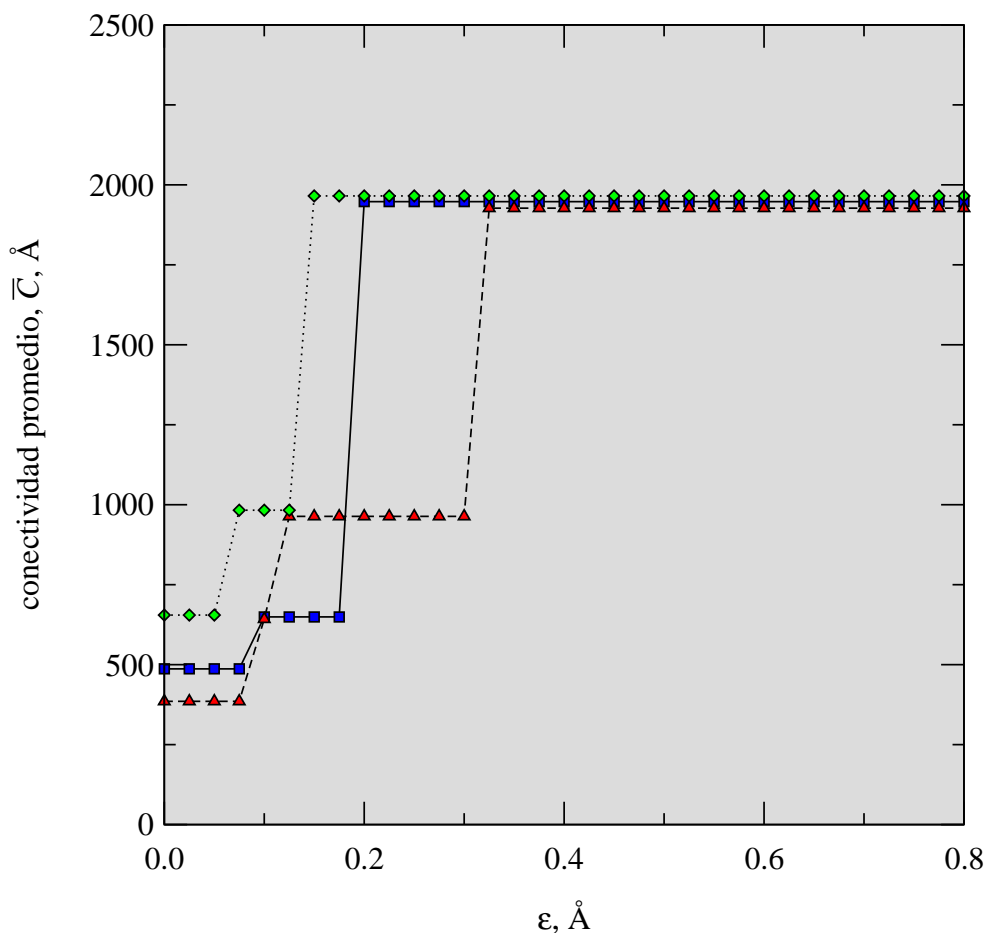


Figura 3.9: Influencia del parámetro de tolerancia,  $\epsilon$ , sobre la conectividad promedio del sistema de cavidades. Es posible apreciar que el valor de la conectividad promedio (la conectividad total dividida por el número de familias) se incrementa escalonadamente en función de  $\epsilon$  hasta un valor de aproximadamente  $0.2 \text{ \AA}$ , alrededor del cual la conectividad promedio representa el valor de la conectividad *total*, debido a que todas las familias coalescen en una sola, formando una gran cavidad formada por múltiples ramales. Las diferentes curvas se refieren a diferentes valores del radio.

### 3.4. ANÁLISIS DE PERCOLACIÓN

En las secciones anteriores hemos mostrado algunos resultados que tienen que ver más con el desempeño del algoritmo que con el sistema simulado. En esta parte veremos que el algoritmo resulta bastante útil para determinar características estructurales importantes de la sílica vítrea, como el radio de percolación y su concentración de sitios de solubilidad de gases nobles.

Como se sugirió anteriormente, si una especie química ha de disolverse en una matriz sólida, su capacidad de penetrar en ésta estará determinada, desde un punto de vista simplificado, por el tamaño de la especie que se disuelve tanto como por el tamaño y el número de las cavidades en la matriz. Una vez conocido esto, es posible elaborar una *gráfica de percolación*, como las que se muestran en las referencias [25, 32, 33, 37]. En una gráfica de percolación típica se muestra la fracción de volumen de los compartimientos (cavidades u hoyos, en nuestro contexto) que pueden acomodar en su interior una sonda dada, *versus* el radio de la sonda. En la figura 3.10 se presenta una gráfica equivalente para nuestro sistema de sílica amorfa, y se grafica el volumen normalizado de los hoyos con radio mayor o igual al radio indicado en el eje  $x$ . Sin considerar la diferencia entre las metodologías empleadas, es preciso mencionar que existe cierta similitud en la forma de esta figura con las mostradas en [25, 32, 37].

La implicación física de esta curva es que una sonda de un tamaño dado será capaz de viajar a través de zonas mas grandes en  $V_{vac}$  a medida que su radio decrece. Es interesante, entonces, conocer el radio de la sonda para la cual ya no habrá impedimentos estructurales que eviten que la sonda viaje libremente por toda la matriz. Como esto no se puede determinar con precisión a partir de la figura 3.10, el término usual, “gráfica de percolación” no resulta, en nuestra opinión, del todo apropiado.

El concepto de familia introducido en la sección 3.3 nos será útil para determinar el radio característico mencionado arriba, conocido como *radio de percolación*,  $r_p$ . Si una familia de hoyos de un cierto radio es un subconjunto  $H'$  de  $H$ , en la cual cada hoyo tiene *por lo menos* un hoyo vecino que lo toca, y  $N$  es el número de familias, entonces, mientras más pequeños sean los hoyos mayor será la cardinalidad de  $H'$ , y por lo tanto, menor será  $N$ . En el límite inferior  $N=1$ , y  $H'=H$ , y su cardinalidad será máxima *con respecto a la cardinalidad de  $H$* . Nótese que esto no se opone a la conveniencia de que la cardinalidad *total* sea mínima (de lo que se habló en la sección 3.2).

En el límite superior, por el contrario, los hoyos más grandes estarán aislados en la estructura, y no formarán familias, por lo que  $N=0$ , la cardinalidad de  $H'$  será cero (recuérdese que una familia está compuesta por dos o más hoyos) y la cardinalidad de  $H$  será mínima. La figura 3.11 es una manera alterna –y a nuestro parecer más clara– de explicar la percolación en el sistema. En otras palabras, es nuestra propuesta de lo que debe ser una gráfica de percolación.

Ésta muestra el comportamiento de  $N$ , el número de familias, *versus* el radio mínimo de los hoyos. Como es de esperarse, existe un intervalo de radios para el cual el sistema de cavidades en su conjunto se vuelve *una* sola cavidad (es decir, el número de familias es igual a uno). La fragmentación comienza alrededor de  $0.7 \text{ \AA}$ , valor que corresponde al radio máximo que una sonda atómica podría tener si pretendiera viajar libremente, o *percolar*, por el continuo de cavidades de la matriz de sílica. Éste es, pues, el radio de percolación. Aquí es interesante mencionar, de pasada, que, usando argumentos geométricos, Chan y Elliott [32] llegaron a la conclusión de que el radio de percolación

para la sílica vítrea es igual a  $0.60 R_O$ , donde  $R_O$  es el radio del oxígeno. Si se usa el valor de  $1.21 \text{ \AA}$  para éste [43, 44], valor en el cual basamos nuestros cálculos de dinámica molecular, entonces  $r_p = 0.60 \times 1.21 = 0.726$ , que concuerda bastante bien con nuestros resultados (aunque estos autores obtienen un  $r_p$  mayor porque usan el radio de Van der Waals para el oxígeno,  $1.51 \text{ \AA}$ , por lo que para ellos  $r_p \approx 0.9$ )<sup>29</sup>

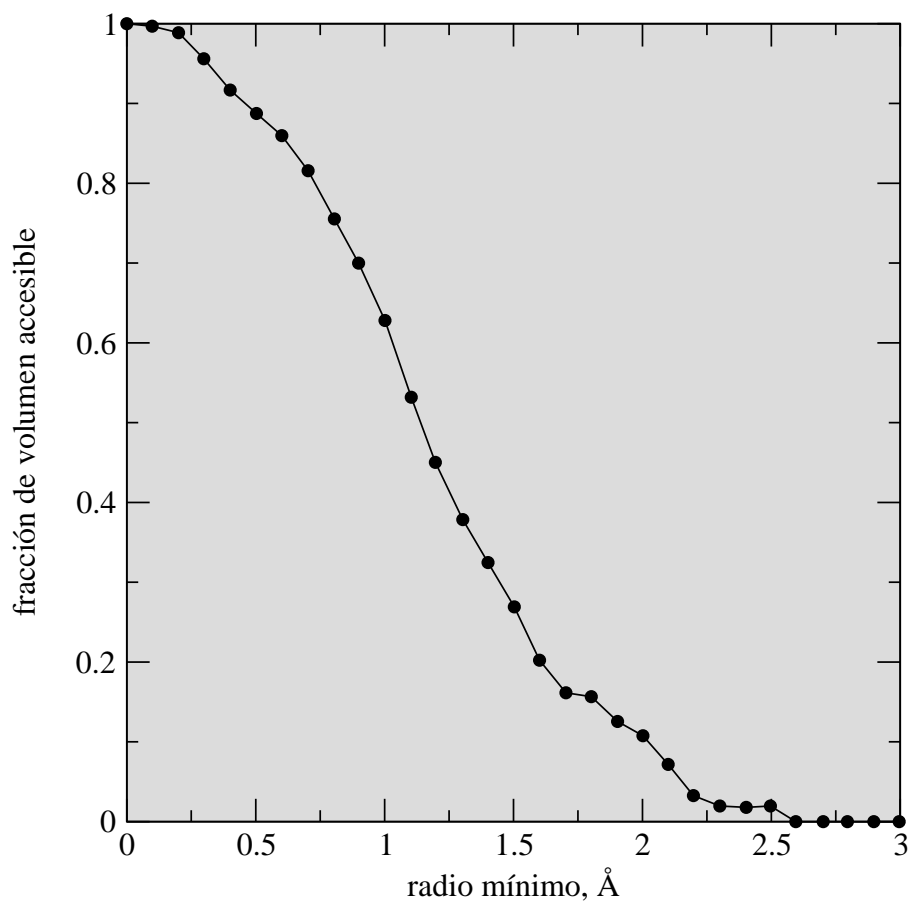


Figura 3.10: Fracción de volumen de  $V_{vac}$  accesible a una sonda de un radio dado en el eje  $x$ . A medida que el radio decrece, el volumen accesible se incrementa hasta que la sonda puede viajar por todo el volumen libre de la estructura, es decir, alcanza la *percolación*.

<sup>29</sup>Para polímeros orgánicos el valor del radio de percolación no parece ser muy diferente. Greenfield y Theodorou reportan un valor de entre  $0.9$  y  $1.1 \text{ \AA}$  para el polipropileno atáctico.

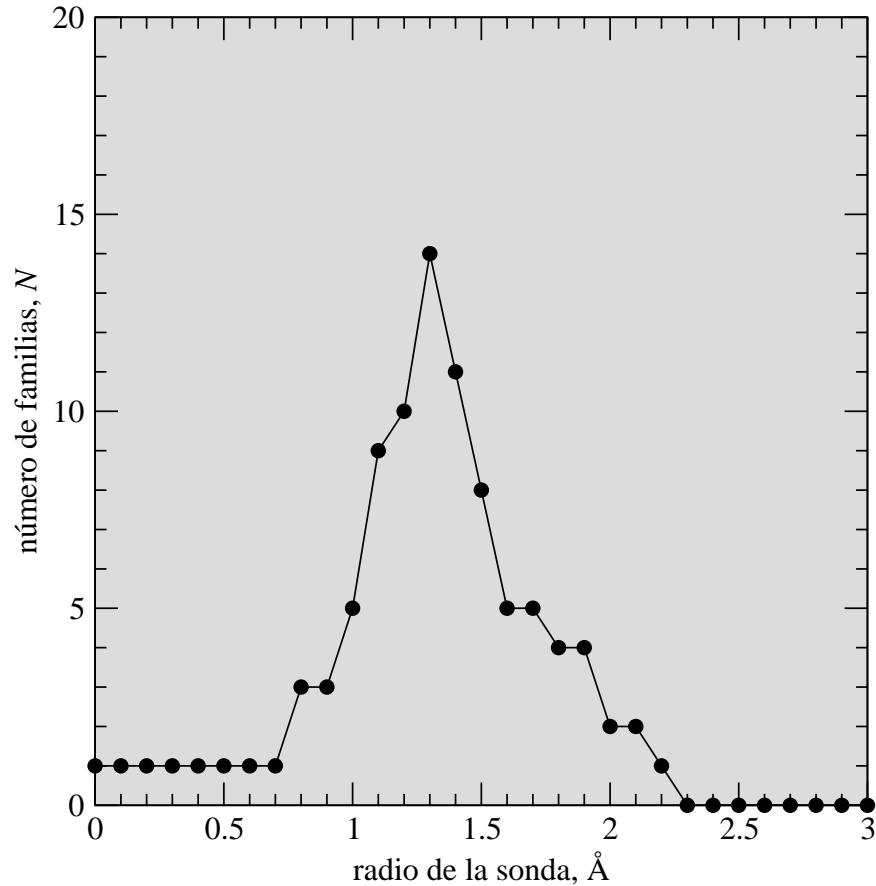


Figura 3.11: Número de familias de hoyos en términos del radio de los hoyos que la forman. *Familia* es una yuxtaposición de por lo menos dos hoyos individuales. La percolación se completa cuando todos los hoyos se conectan formando una sola familia. Esta gráfica se entiende mejor si se lee de derecha a izquierda.

### 3.4.1. SOLUBILIDAD DE GASES NOBLES EN SÍLICA

De acuerdo a lo anterior, el valor del radio de percolación para la estructura de la sílica vítrea excluiría toda posibilidad de realizar experimentos reales de percolación con técnicas de solubilidad de gases, debido a que éstas se llevan a cabo usando gases inertes, de los cuales ninguno tiene un radio atómico tan pequeño. Sin embargo, los estudios experimentales llevados a cabo no respaldan esta aseveración. Shackeford propuso un modelo de osciladores armónicos de la solubilidad de gases nobles en sílica fundida [45] y en base a eso pudo determinar el número de sitios accesibles en la estructura para cada gas, en concordancia con los datos experimentales. En estudios posteriores [39, 46, 47] propuso un modelo *bidimensional* de “balsas triangulares” para explicar el tránsito de

los gases a través de la estructura. Su modelo arrojó buena concordancia para el número de sitios accesibles para cada gas en la estructura y, de acuerdo a sus predicciones, el radio de percolación debía ser de  $1.88 \text{ \AA}$  [46].

Sin embargo, en ese mismo estudio desestimó esa posibilidad (la de una trayectoria intersticial continua), y por otro lado desestimó también, usando argumentos de energías de activación, la posibilidad de que las deformaciones continuas de la red, análogas al flujo viscoso, o de que las vacancias de oxígeno,  $\text{O}^{2-}$ , mediaran en el transporte del gas. La única posibilidad que consideró plausible fue la de las deformaciones locales de la red alrededor del penetrante.

La contraparte computacional de los cálculos de Shackelford de la concentración de sitios de solubilidad,  $N_s$ , se lleva a cabo en una estructura simulada atomísticamente contando el número de hoyos suficientemente grandes como para acomodar en su interior una sonda de un tamaño determinado, que generalmente es el radio de Van der Waals de los átomos de helio y neón ( $1.8$  y  $1.6 \text{ \AA}$ , respectivamente). Si tomamos en cuenta que nuestra celda computacional mide  $21.4003 \text{ \AA}$ , existen  $(21.4003 \times 10^{-8})^{-3} = 1.02 \times 10^{20}$  de nuestras celdas computacionales por centímetro cúbico. Entonces  $N_s$  será este número multiplicado por el número de hoyos del tamaño apropiado por cada celda computacional.

Para el He, encontramos que en promedio, es posible insertar  $20.45$  átomos en nuestra celda computacional. Es decir,  $N_s \approx 20.45 \times (1.02 \times 10^{20}) = 2.09 \times 10^{21}$  sitios por centímetro cúbico, bastante cercano al valor experimental reportado por Shackelford,  $2.3 \times 10^{21}$  [39, 46, 47] y aún más cercano a  $1.9 \times 10^{21}$ , consignado por Shelby [48]. Para el Ne, la concentración de sitios de solubilidad en la estructura de sílica encontrado fue de  $35.65 \times (1.02 \times 10^{20}) = 3.64 \times 10^{21}$  por centímetro cúbico, que se aleja un poco, mas está en el mismo orden de magnitud que el resultado experimental,  $1.3 \times 10^{21}$ .

El número de hoyos por celda se calculó promediando los resultados de 20 corridas del localizador de hoyos para cada radio. La tabla 3.1 muestra más claramente la comparación con los resultados experimentales.

	Este estudio	Shackelford [39, 46, 47]	Shelby [48]
He	$2.09 \times 10^{21}$	$2.3 \times 10^{21}$	$1.9 \times 10^{21}$
Ne	$3.64 \times 10^{21}$	$1.3 \times 10^{21}$	$1.3 \times 10^{21}$

Tabla 3.1: Número de sitios de solubilidad por centímetro cúbico ( $N_s$  en el texto) de gases nobles en  $\text{SiO}_2$ .

Con respecto a *cómo* llegan ahí esas sondas gaseosas, siendo que el material está en estado sólido (y por lo tanto sus átomos están esencialmente “congelados” en pozos de



potencial), y cómo logran incluso a atravesar el material (lo cual, por cierto, constituye un problema tecnológico en aplicaciones de alto vacío [48]), no hay todavía una respuesta clara desde las hipótesis de Shackelford. La migración del gas a través del material ha sido estudiada más recientemente para polímeros orgánicos y parece haber quedado bien establecido que la difusión gaseosa tiene una correlación con el tamaño del penetrante y la fracción de volumen accesible para ese tamaño [33, 34]<sup>30</sup> (figura 3.10). Es decir, la difusión es mayor para penetrantes más pequeños. Además, la difusión, aún en el estado sólido, parece deberse a la interconexión momentánea entre cavidades adyacentes, debida a la deformación de las cadenas poliméricas libres. La difusión del gas, además, parece ser un fenómeno en el cual el penetrante es sólo un “pasajero” sin ningún papel activo en la definición de su propia trayectoria.

Para polímeros orgánicos los estudios no son siempre concluyentes (e incluso llegan a contradecirse [34, 36]) debido a que los tiempos de relajación de las cadenas poliméricas son del orden de los tiempos asequibles a la dinámica molecular siempre y cuando la temperatura esté en la vecindad de la temperatura de transición vítrea. Esto complica las simulaciones y en algunos casos las determinaciones sólo tienen validez cualitativa.

El caso de la sílica es todavía más complicado, pues ésta no es un polímero lineal, sino tridimensional (es decir, su entrecruzamiento es total). Sólo recientemente se ha estudiado la difusión de gases nobles en la sílica *fundida* [49]<sup>31</sup>.

Al migrar el penetrante dentro de la estructura es probable que se abra paso a través de las cavidades ya existentes, lo cual le resulta energéticamente más favorable que abrir otras nuevas. Sin embargo, la longitud combinada de las cavidades es una cantidad astronómica, como se mencionó en la sección 3.3. Cómo encuentran su camino los átomos de gas a través de la matriz de sílica es, pues, todavía una pregunta abierta.

---

<sup>30</sup>Estos autores derivan la expresión

$$D(T, \phi) = A \exp\left(-\frac{V_t B}{\bar{N} \langle V \rangle}\right),$$

donde  $D$  es el coeficiente de difusión,  $\phi$  es la fracción de volumen del gas penetrante,  $A$  y  $B$  son constantes,  $V_t$  es el volumen total de las cavidades,  $\langle V \rangle$  el volumen promedio libre de las cavidades y  $\bar{N}$  es el número medio de cavidades a la temperatura  $T$ .

<sup>31</sup>En el caso del fundido la difusión sigue la ley de Einstein, según los autores,

$$\langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle = 6Dt, \quad (3.3)$$

donde  $D$  es el coeficiente de difusión y  $t$  es el tiempo. Sin embargo, dado el reducido tamaño de su sistema no se aventuraron a proponer un mecanismo. El caso de la difusión en el sólido probablemente sea cualitativamente otro.

### 3.5. RECAPITULACIÓN

En síntesis mencionemos que hemos desarrollado un algoritmo probabilístico para localizar cavidades, pensado para analizar estructuras amorfas, aunque no limitado a este tipo de estructuras. El algoritmo optimiza recursivamente la cantidad de volumen libre mientras que reduce el número de hoyos con el que se describe el sistema de cavidades.

Con un par de condiciones adicionales logramos una descripción sucinta del sistema de cavidades de la sílica amorfa y llegamos a un estimado de la cifra astronómica de la longitud de cavidades que hay presentes en un centímetro cúbico de sílica vítrea.

Definiendo además una familia como un conjunto de hoyos que coalescen logramos determinar el radio de percolación para esta sustancia. Con estas bases se sugiere aquí una forma alterna de una gráfica de percolación. Por último, también llegamos a una buena aproximación del valor experimental de la concentración de sitios de solubilidad para gases nobles en sílica amorfa.

El contenido de este capítulo fue publicado en la revista *Molecular Simulation* [1].



## 4. COMPORTAMIENTO FRACTAL DE LA SUPERFICIE

### 4.1. INTRODUCCIÓN

Ya que dimos con una forma de arrancarle un par de secretos al *bulto*<sup>1</sup> de la sílica, intentaremos ahora jugar con nuestro método de esferas virtuales para analizar la superficie de una partícula computacional de este material.

Gracias a las reinterpretaciones pioneras de los experimentos de adsorción hechas por Avnir *et al.* [50–57] ya se tiene bien claro que una amplia gama de sustancias en polvo poseen una superficie “rugosa” o *fractal* (en vez de ser “lisa” o euclidiana) a escala microscópica (ver nota 4). Un principio distintivo de la fractalidad es que el valor de la propiedad que se mide depende del tamaño del instrumento de medida o “vara”<sup>2</sup> usada en la medición (y puede también depender de la forma [58]).

Debido a que en la escala microscópica los adsorbatos usados como instrumentos de medición son átomos o moléculas (gases nobles, nitrógeno, polímeros helicoidales), el área superficial que se reporta experimentalmente para el mismo sustrato (adsorbente) es diferente para cada especie “vara” empleada, pues cada especie tiene una dimensión característica (que puede ser el radio atómico, el radio de giro<sup>3</sup> o la sección transversal efectiva). La excepción a este comportamiento sólo se da cuando la superficie es euclidiana<sup>4</sup>.

El concepto unificador de *dimensión fractal* expresa la conexión cuantitativa entre ru-

---

<sup>1</sup>Este término, traducción del inglés *bulk*, se usa comúnmente para denotar las propiedades en el seno del material tridimensional, lejos de la perturbación energética que supone su superficie externa.

<sup>2</sup>La pregunta histórica, “*How long is the coast of Britain?*” fue planteada originalmente por Lewis Fry Richardson y fue englobada en el contexto de los fractales por Benoît Mandelbrot [42], recientemente fallecido. La paráfrasis “¿Cuál es el área superficial de un gramo de silica gel?” fue planteada originalmente por Avnir *et al.* [51].

<sup>3</sup>El *radio de giro* para un agregado de forma arbitraria de partículas (o átomos) se define como:

$$R_g^2 = \frac{\sum_i m_i (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_M)^2}{\sum_i m_i},$$

donde  $\mathbf{r}_M$  es la posición del centro de masa, y  $\mathbf{r}_i$  y  $m_i$  son la posición y la masa de la partícula  $i$ .

<sup>4</sup>Durante años las determinaciones de la sección transversal efectiva de las diversas especies químicas estuvieron erradas debido a la interpretación ingenua de la planaridad de las superficies a nivel microscópico. La noción fue expresada originalmente nada menos que por Irving Langmuir: “...un mundo real bidimensional donde los fenómenos son similares a los que se describen en *Flatland*” [57]. En la novela satírica *Flatland*, de Edwin Abbott, escrita en 1884, los habitantes son figuras geométricas que existen en el plano (*Flatland*) y desprecian a las criaturas inferiores que habitan en la recta (*Lineland*). Una esfera es el habitante del ultramundo tridimensional (*Spaceland*) que amenaza con sembrar la discordia en el plano, pues en éste, el contemplar la posibilidad de una tercera dimensión es castigado severamente [59].

gosidad y dimensión, mediante la ecuación fundamental dada por

$$D = - \lim_{r \rightarrow 0} \frac{\log n(r)}{\log r} \quad (4.1)$$

donde  $n$  es el número de adsorbatos de tamaño  $r$  sobre una superficie de dimensión fractal  $D$ . El límite en la expresión enfatiza el hecho de que la irregularidad persiste a cualquier escala. Sin embargo, dado que, a diferencia de un objeto fractal ideal<sup>5</sup>, los objetos fractales naturales sólo cumplen con esta relación en cierto intervalo, podemos simplemente expresar la relación fundamental como

$$n \propto r^{-D}. \quad (4.2)$$

$D$  sirve entonces de herramienta para caracterizar las imbricaciones superficiales intrínsecas de un sólido de una manera cuantitativa, e implica necesariamente que la rugosidad permanece invariante ante los cambios de escala. Así pues, la observación de la superficie con microscopía acusaría crestas y valles característicos vistos a cierta escala, y éstos serían prácticamente indistinguibles de los que presentaría la superficie a otras escalas. En términos de experimentos de adsorción, esto quiere decir que cualquier especie química adsorbida en la superficie “verá” necesariamente un *paisaje* equivalente, independientemente de su tamaño y de la energía de la *fisisorción* (de hecho, los factores topológicos parecen tener más relevancia que la interacción local entre la especie adsorbida y el sustrato [53])<sup>6</sup>.

Es posible expresar la dimensión fractal de un sustrato como la dimensión fractal de una cobertura uniforme de átomos o moléculas de adsorbato [50] sobre ese sustrato. El límite inferior de los valores reportados experimentalmente es muy cercano a 2 (superficie euclidiana,  $L^2$ ) para las superficies más tersas, como por ejemplo la del grafito y la del Aerosil<sup>®</sup>. En el extremo opuesto de la escala, la dimensión fractal de la superficie de algunos materiales es muy cercana a 3, lo cual implica una superficie extremadamente imbricada, difícil de imaginar, que es *casi un volumen* ( $L^3$ ) y que implica que los sitios

---

<sup>5</sup>Un objeto fractal matemático, como el *Polvo de Cantor*, la *Isla de von Koch* o la *Esponja de Menger*, por ejemplo. Por definición, los fractales ideales cumplen con la condición de *autosimilaridad* (es decir, que sus propiedades topológicas se repiten a cualquier escala).

<sup>6</sup>A diferencia de la *quimisorción*, la *fisisorción* tiene una especificidad baja (es decir, puede ocurrir para muchas especies en el papel de adsorbatos para el mismo adsorbente o sustrato). La *fisisorción* tiene una energía de activación baja (del orden de 10 kcal/mol o menos, mientras que para la *quimisorción* la energía de activación es de 20 kcal/mol o más). En la *fisisorción* la adsorción se puede dar en multicapas, a diferencia de la *quimisorción*, que ocurre en una capa única. Por último, en la *fisisorción* la desorción es fácil, pues el adsorbato se adhiere al sustrato mediante fuerzas de Van der Waals, por lo que tiene una dependencia fuerte con la temperatura [60]. En la *quimisorción*, en cambio, el adsorbato se adhiere mediante enlaces químicos. Ejemplo de ésta es la oxidación de una superficie.

en los que se adsorbe la molécula están distribuidos uniformemente por todo el *volumen* del material<sup>7</sup>. Ejemplos de esto son la sílica gel y algunos carbones activados<sup>8</sup> [51–53].

La dimensión fractal  $D$  de una superficie, entonces, será tal que  $2 \leq D \leq 3$ . La tabla 4.1 muestra los valores de la dimensión fractal de algunos materiales comunes.

Material	Dimensión fractal, $D$
Aerosil <sup>®</sup>	$2.02 \pm 0.06$
grafito (Vulcan 3G <sup>®</sup> )	$2.07 \pm 0.01$
<i>Snowit</i> , vidrio de cuarzo de arena belga muy pura	$2.15 \pm 0.06$
negro de humo	$2.25 \pm 0.09$
carbón activado Fujisawa <i>B-CG</i> de fibra de coco	$2.80 \pm 0.16$
sílica gel [51]	$2.94 \pm 0.04$
roca dolomítica de Bellevue, Ohio	$2.97 \pm 0.01$

Tabla 4.1: Dimensión fractal de algunos materiales en polvo (de [53], excepto donde se indica).

Sin embargo, la investigación del comportamiento fractal de la superficie de un material con técnicas de adsorción depende también de la geometría de la “vara”<sup>9</sup> o “sonda” empleada, que no tiene por qué ser esférica. De hecho, se han llevado a cabo experimentos con adsorbatos de geometrías muy diversas: esférica o casi esférica (gases nobles o nitrógeno molecular), lineal ( $n$ -alcanos y ácidos  $n$ -alcanóicos, o hidrocarburos poliaromáticos –naftaleno, antraceno y fenantreno–), en forma de disco (*verde de malaquita*) y en forma de ovillo (como las moléculas del poliestireno y la del copolímero aleatorio formado por estireno y metil metacrilato), entre otras<sup>10</sup> [53, 57]. La adsorción se lleva a cabo desde la fase gaseosa o desde una solución en fase líquida<sup>11</sup>, para las moléculas de mayor tamaño. En la tabla 4.2 aparecen las relaciones cuantitativas existentes entre la dimensión fractal y alguna dimensión característica. Nótese que la dimensión característica puede ser del adsorbato (radio atómico, sección transversal, radio de giro, concentración superficial), o del material adsorbente (tamaño de partícula, diámetro

<sup>7</sup>Un ejemplo más ilustrativo, mencionado recientemente por Benoît Mandelbrot, en una breve e interesante conferencia *Ted*, a la que se puede acceder en línea, es el de los pulmones, cuyo volumen está compuesto casi totalmente por superficie [61].

<sup>8</sup>Fripiat y su equipo presentan una versión de lo que ellos llaman “El Fractal Extremo” (*The Ultimate Fractal*, en la referencia original [62]).

<sup>9</sup>La palabra inglesa original, *yardstick*, puede traducirse más elocuentemente como “instrumento de medida”.

<sup>10</sup>La condición única es que las moléculas pertenezcan a una serie homóloga (por ejemplo, naftaleno, antraceno y fenantreno) para la cual la relación entre la dimensión lineal característica,  $r$ , elevada al cuadrado y la sección transversal efectiva,  $\sigma$ , cuyo valor depende del acomodo de la molécula sobre el sustrato, sea constante. A esto se le llama una *serie isotrópica* [50].

<sup>11</sup>Curiosamente, la isoterma de adsorción de Langmuir aplica también para este último caso [57].

del poro) [50–52]. En otras palabras, la determinación de la dimensión fractal puede calcularse en función del adsorbato o de la superficie [58].

Ecuación	Comentario
$n \propto r^{-D}$	relación fundamental
$n \propto \sigma^{-D/2}$	serie isotrópica (forma arbitraria para $D = 2$ )
$n \propto v^{-D/3}$	serie isotrópica de adsorbatos esféricos, en líquidos
$A \propto \sigma^{(2-D)/2}$	
$n \propto R_g^{-D}$	serie de adsorbatos lineales (forma arbitraria para $D = 2$ ), paralelos
$n \propto \sigma^{-D+1}$	serie de adsorbatos lineales, paralelos, en líquidos
$n \propto v^{-D+1}$	serie de adsorbatos lineales homólogos, planos sobre la superficie
$v_m \propto \sigma^{-D/2}$	
$A \propto R^{D-3}$	adsorbato de forma arbitraria, radio de partícula variable
$-\frac{dV}{d\rho} \propto \rho^{2-D}$	material poroso

Tabla 4.2: Relaciones cuantitativas para la determinación de la dimensión fractal [50–52]. La concentración necesaria para lograr la cobertura monocapa de la superficie (expresada, por ejemplo, en moles de adsorbato por gramo de adsorbente) es  $n$ ;  $\sigma$  es la sección transversal efectiva del adsorbato;  $A$  es el área superficial aparente del adsorbente (expresada en  $m^2/g$ ) y  $R$  es su radio;  $R_g$  es el radio de giro y  $v$  es el volumen molar del adsorbato;  $v_m$  es la concentración de la cobertura monocapa a condiciones NPT en el método BET (ver nota 16);  $\rho$  es el radio de los poros (considerados cilíndricos) de un material, y  $V$  es el volumen acumulado de los poros con radio mayor o igual a  $\rho$ . “Paralelos” implica que la adsorción se da con las moléculas de adsorbato alineadas paralelamente sobre la superficie.

La tabla 4.3 muestra los valores de la sección transversal para algunas especies químicas.

Especie química	Sección transversal efectiva, $\sigma$ , Å <sup>2</sup>
Ar	14
N <sub>2</sub>	16.2
Kr	20
<i>n</i> -heptano	68
verde de malaquita	150
copolímero estireno-metilmetacrilato	1400-180,000

Tabla 4.3: Sección transversal efectiva de algunos adsorbatos. Para átomos, la sección transversal es simplemente el área proyectada en el plano,  $\pi r_{at}^2$ .

Esto implica que el intervalo de tamaños investigado es de unos cuatro órdenes de

magnitud con respecto a la sección transversal efectiva<sup>12</sup>. Sin embargo, los límites del comportamiento fractal superficial son difíciles de definir, y precisamente por esta razón nos proponemos investigar el comportamiento fractal recurriendo a una muestra de sílica amorfa simulada y a adsorbatos simulados – a los que llamaremos *adsorbatos virtuales*– de radio ajustable *ad hoc*.

## 4.2. EXPERIMENTOS COMPUTACIONALES

### 4.2.1. PARTÍCULA COMPUTACIONAL DE SÍLICA

La muestra (a la que llamaremos indistintamente también “partícula”) de SiO<sub>2</sub> que empleamos es una caja computacional cúbica de 165.5 Å de lado, formada por 300,000 átomos, preparada por una variante del método de Monte Carlo<sup>13</sup> que involucra el potencial BKS, uno de los más usados para el cálculo de estructuras de dióxido de silicio (ver las notas 19 y 21 en el capítulo 2, y el apartado 5.6.2). La figura 4.1 muestra la representación de una partícula mucho más pequeña, de 3000 átomos, preparada por este mismo método<sup>14</sup>. Para llevar a cabo el estudio se eligió la partícula más grande porque, por un lado, es un excelente modelo de una partícula real de sílica<sup>15</sup>, y por otro, porque tiene una gran superficie exterior, lo cual permite hacer una buena estadística de los adsorbatos sobre ella.

Aquí es preciso mencionar que, si bien existe una excelente concordancia entre nuestra partícula simulada y el “bulto” del material real, no hemos incluido ningún tratamiento específico de la *superficie* de nuestra partícula. En otras palabras, los datos que presentaremos en este capítulo no se refieren a una superficie *relajada*. Esto quiere decir que la superficie de la partícula es equivalente a un corte virtual hecho en el seno del material, sin perturbar la energía de los átomos individuales y sin modificar sus posiciones como respuesta a esta nueva situación. Este tipo de superficies, que en sentido estricto no lo son, emerge naturalmente de las condiciones de frontera periódica (condiciones que aquí relajaremos), artificio muy utilizado en los cálculos atomísticos de sólidos para simular el material infinito a partir de pocos átomos (sección 2.4). La superficie de nuestra partícula es, pues, sólo una aproximación a la superficie real. La preparación de una superficie simulada más “físicamente correcta” es un proceso no exento de complicaciones y hemos preferido omitirla, dada la buena concordancia de nuestros datos con los reportados, como se verá más adelante.

<sup>12</sup>Aproximadamente entre dos y tres órdenes de magnitud con respecto a la medida lineal característica del adsorbato (radio, longitud o radio de giro).

<sup>13</sup>La muestra nos fue proporcionada por Richard Vink [63].

<sup>14</sup>Elegimos aquí representar esta partícula en lugar de la más grande, debido a que el *software* disponible no puede visualizar eficientemente tal cantidad de átomos.

<sup>15</sup>Con un error en  $T(r)$  de 4% con respecto a una muestra experimental, entre 1 y 10 Å (la evaluación de la calidad de las muestras computacionales es el tema del capítulo 5).



Por último, dejaremos asentado que los resultados a los que nos referiremos en breve corresponden al análisis sistemático de *una* configuración, o conjunto de posiciones atómicas, del sistema simulado. Como lo mencionamos en el capítulo anterior, esto es válido cuando el sistema está en equilibrio, y en este caso una configuración es estadísticamente equivalente a cualquier otra.

### 4.2.2. SIMULACIÓN DEL PROCESO DE ADSORCIÓN

En el caso más simple de los experimentos reales de adsorción los adsorbatos forman una monocapa sobre la superficie del sustrato en polvo<sup>16</sup>.

Nuestros experimentos simulan este proceso colocando al azar esferas de un radio dado –los adsorbatos virtuales– en la superficie de la muestra (de hecho, en cualquier parte del volumen, como quedará claro más adelante), como se ilustra en las figuras 4.2 y 4.3.

Para que un adsorbato virtual sea considerado como parte de la monocapa, en vez de ser eliminado en el proceso de selección, se deben cumplir dos condiciones:

- ★ que el adsorbato no se traslape con otros adsorbatos
- ★ que el adsorbato no se traslape con ningún átomo.

Sin embargo, con el fin de ahorrar un tiempo de cálculo considerable, la primera restricción, bastante severa, fue cambiada por un traslape máximo de 0.5 % entre adsorbatos

---

<sup>16</sup>El proceso de adsorción a una temperatura dada,  $v = v(P, E)$  donde  $v$  es el volumen adsorbido a la presión de equilibrio,  $P$ , y  $E$  es la energía de interacción entre el sustrato y el adsorbato, se conoce como *isoterma de adsorción*, y se conocen 5 variantes. La ecuación de Langmuir expresada forma lineal,

$$\frac{P}{v} = \frac{1}{kv_m} + \frac{P}{v_m},$$

corresponde a la primera y proporciona una medida de la cobertura de una *monocapa* molecular sobre un adsorbente, donde  $v_m$  es el volumen de adsorbato necesario para formar una monocapa sobre el sustrato, y  $k$  es una constante que depende de la energía de la fisisorción y de la temperatura. La teoría BET, por otro lado, proporciona la cuantificación de la cobertura por un número *arbitrario* (entre 1 e  $\infty$ ) de capas de adsorbato sobre la superficie,

$$\frac{P}{v(P_0 - P)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{C - 1}{v_m C} \frac{P}{P_0},$$

( $C$  es una constante y  $P_0$  es la presión de saturación de la superficie, en la cual se empiezan a formar multicapas sin límite). A presiones reducidas ( $P \ll P_0$ ) esta expresión es equivalente a la de Langmuir, pero también es capaz de reproducir las otras 4 isotermas de adsorción [64]. Aunque nuestros experimentos simulan el proceso de adsorción de Langmuir, el cálculo de la dimensión fractal de una superficie puede hacerse partiendo de cualquiera de estos métodos con resultados consistentes, e incluso consistentes con los experimentos de adsorción de un soluto orgánico a partir de una solución [52, 57].

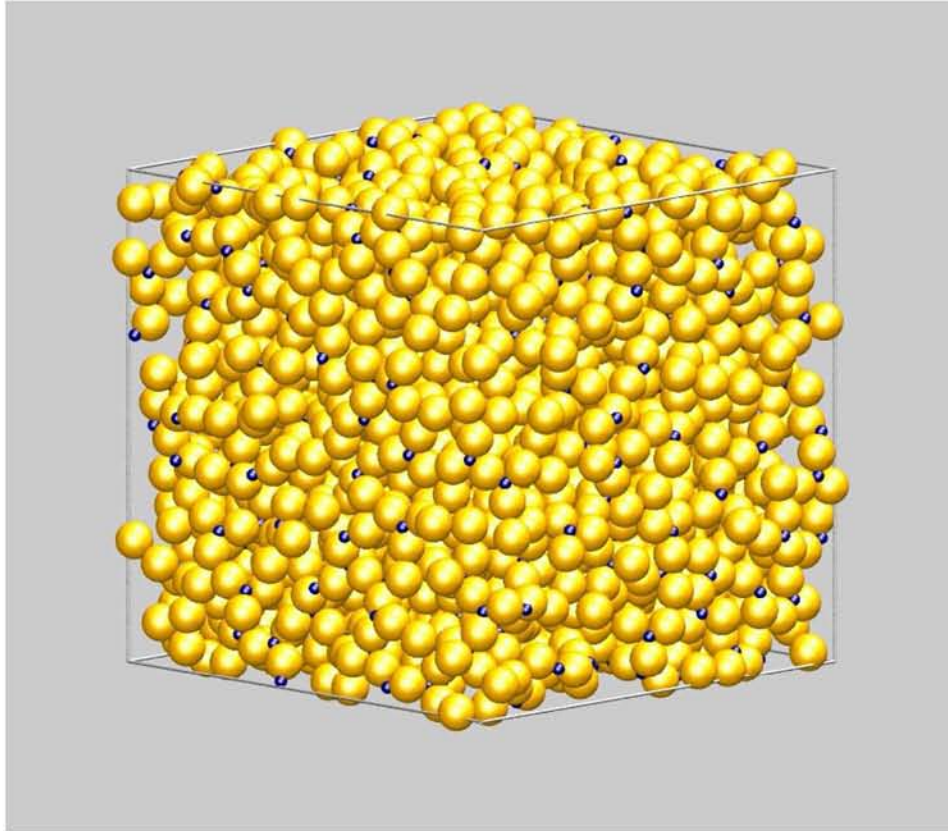


Figura 4.1: figura . Representación de una partícula cúbica de sílica vítrea de 3000 átomos[63].

vecinos<sup>17</sup>.

Si lo que intentamos con la simulación es reproducir los resultados de un experimento real de adsorción, es importante conocer el número de pruebas aleatorias suficiente para conseguir una monocapa completa de adsorbatos virtuales sobre la superficie simulada dentro del intervalo de radios estudiado.

Si esta condición no se cumple se obtendrá de todas formas una dimensión fractal,

<sup>17</sup>La fracción de cobertura,  $\theta$ , está relacionada con el coeficiente  $C$  de la teoría BET,

$$1 - \theta = \frac{\sqrt{C} - 1}{C - 1}.$$

Esto implica que el valor de la fracción de cobertura siempre será menor que 1 para valores típicos de  $C$ , lo que quiere decir que siempre existe cierta holgura en el acomodo de los adsorbatos [64].

Por otro lado, el traslape permitido entre los adsorbatos virtuales de nuestros experimentos computacionales implica que  $\theta \approx 1$ , por lo que la dimensión fractal de la superficie calculada por este método diferirá en alguna medida de la calculada a partir de los datos experimentales.

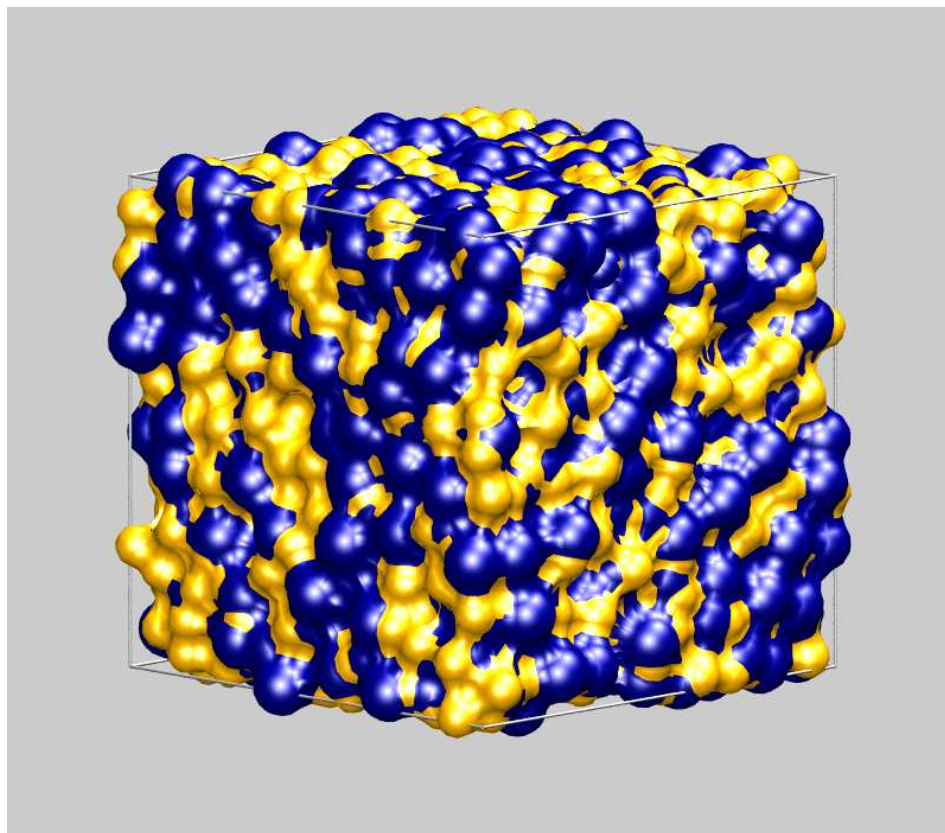


Figura 4.2: Representación arbitraria de la superficie exterior de la partícula cúbica de  $\text{SiO}_2$  de la figura 4.1. Se observa que la rugosidad de este material tiene su origen en el acomodo de los átomos. La medida de la rugosidad es la dimensión fractal.

aunque *no* la de la superficie subyacente, pues es bien conocido que la dimensión fractal de un arreglo aleatorio de esferas depende del factor de ocupación del arreglo con respecto al espacio euclidiano del experimento. La figura 4.4 muestra el proceso simulado de creación de una monocapa con respecto al número de pruebas aleatorias.

La monocapa completa se obtiene cuando al incrementar el número de pruebas aleatorias no se incrementa más el número de adsorbatos virtuales sobre la superficie<sup>18</sup>. Es evidente que incluso un número relativamente pequeño de pruebas aleatorias,  $10^6$ , ya produce una monocapa completa (para la partícula pequeña a cuyos datos corresponde la figura) a valores del radio mayores de alrededor de  $0.3 \text{ \AA}$ . Sin embargo, se escogió un valor mucho mayor,  $10^{10}$  (equivalente a unas 2200 pruebas aleatorias por  $\text{\AA}^3$ ) para las corridas de producción.

<sup>18</sup>El método de adsorbatos virtuales no está diseñado para crear multicapas.

Una de las bondades de este método es que una vez que ya está formada la monocapa completa, el error estadístico entre diferentes corridas de producción es relativamente pequeño, por lo menos en nuestro intervalo de interés. La figura 4.5 muestra este comportamiento. Sin embargo, el error relativo crece a consecuencia de la relación  $r/L$  (la relación entre el radio del adsorbato virtual y la dimensión de la caja computacional). En otras palabras, a medida que crece el radio los adsorbatos se vuelven demasiado grandes para proporcionar una buena estadística *para esta partícula*<sup>19</sup>.

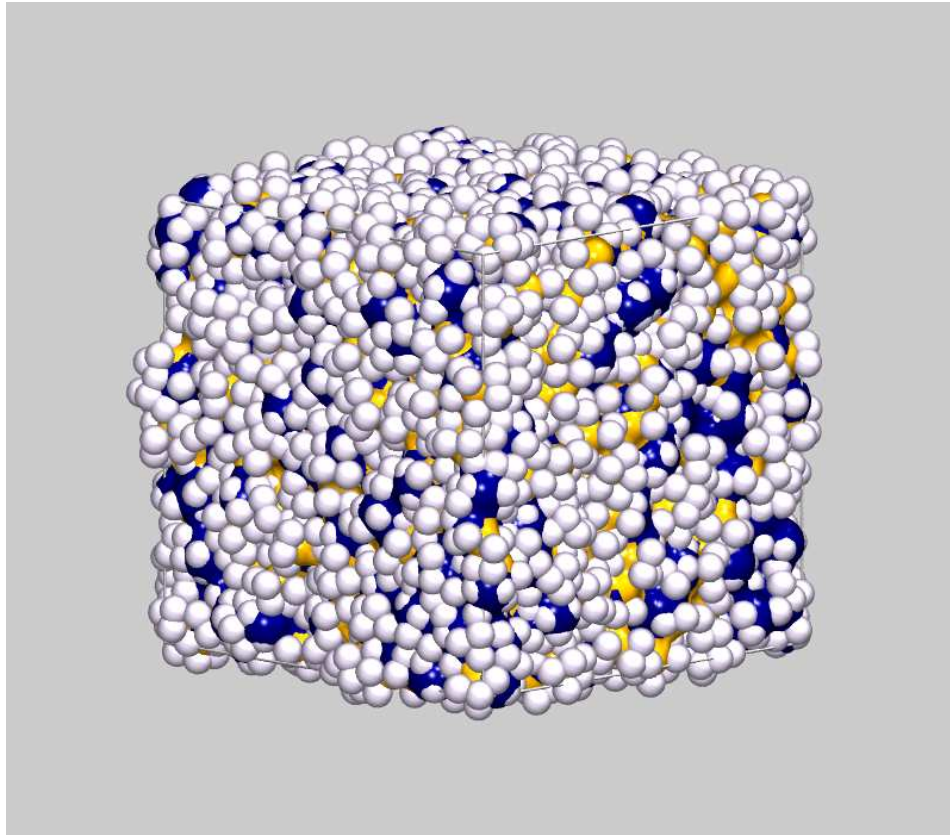


Figura 4.3: Representación del proceso de adsorción sobre la superficie de la partícula de sílica de la figura 4.2.

Esto trae como consecuencia que el límite superior del comportamiento fractal superficial (el radio para el cual cesa este tipo de comportamiento), si es que existe<sup>20</sup>, no es

---

<sup>19</sup>Para radios grandes nuestro método está en desventaja con respecto a los experimentos reales, pues éstos se realizan con materiales pulverizados, cuyos granos exceden por órdenes de magnitud el tamaño representado por nuestra partícula simulada.

<sup>20</sup>Cabría preguntarse cuál sería la dimensión fractal de una pared de roca de sílica amorfa más o

posible determinarlo con precisión en estas condiciones. Por el contrario, si se observa el extremo izquierdo de la figura 4.5 se observa fácilmente que, a medida que el radio del adsorbato decrece, decrece también el error asociado a la medición.

Precisamente debido a que el estudio del límite inferior del comportamiento fractal natural<sup>21</sup> determinado por experimentos de adsorción está limitado en última instancia por el tamaño del adsorbato más pequeño (la molécula de nitrógeno o el átomo de argón<sup>22</sup>), nos proponemos explorar alrededor de este límite recurriendo a los adsorbatos virtuales, que no tienen esa limitante.

La dimensión fractal de la superficie se puede calcular una vez obtenida una serie de puntos que representan el número de adsorbatos sobre la superficie de la partícula *versus* el radio de los adsorbatos. La curva que representan estos puntos se puede describir mediante la relación  $n \propto r^{-D}$ , donde  $n$  es el número de adsorbatos sobre la superficie y  $D$  es la dimensión fractal de la superficie (tabla 4.2).

Aquí es oportuno mencionar que este método se basa en el hecho de que, como se señaló anteriormente, los factores geométricos parecen predominar sobre las interacciones energéticas entre el adsorbato y el sustrato [53]. Por lo tanto, en este estudio no se hizo ninguna consideración explícita de la energía superficial involucrada.

En la simulación se usaron los radios atómicos de Shannon y Prewitt (0.4 Å para el Si y 1.21 Å para el O [43, 44]).

### 4.3. TRATAMIENTO DE LOS DATOS Y DISCUSIÓN

#### 4.3.1. DIMENSIÓN FRACTAL DE LA SUPERFICIE

La figura 4.6 muestra el comportamiento de adsorción de la partícula de sílica. Es evidente que hay un comportamiento lineal en buena parte del intervalo estudiado (ver recuadro).

Es precisamente aquí donde tiene lugar el comportamiento fractal *superficial*, y que puede describirse sucintamente por la pendiente de la línea recta, que constituye, de hecho, la dimensión fractal de la superficie ( $2 < D < 3$ ).

---

menos pura.

<sup>21</sup>A diferencia de un objeto fractal ideal, un objeto fractal natural sólo lo es en un intervalo de escalas.

<sup>22</sup>Existen algunos datos de adsorción para H<sub>2</sub> y para D<sub>2</sub>, lo cual seguramente implica una quimisorción.

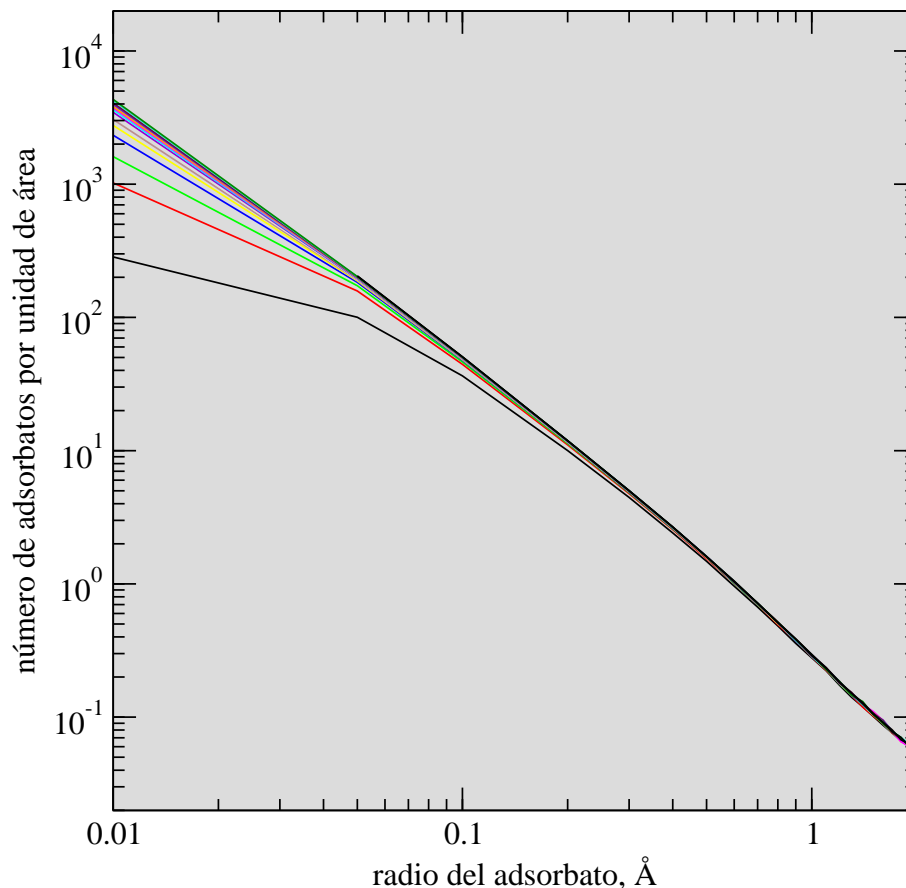


Figura 4.4: Creación de una monocapa completa sobre la superficie de un conglomerado de sílica de 648 átomos. La curva inferior corresponde a  $10^6$  pruebas aleatorias (equivalentes a alrededor de  $10^2$  pruebas aleatorias por  $\text{Å}^3$ ). La curva superior corresponde a  $10^9$  pruebas aleatorias (correspondientes a alrededor de  $10^5$  pruebas por  $\text{Å}^3$ ). Se muestran también algunos valores intermedios. Unidad de área en el eje  $y$  se refiere a la superficie de la caja computacional.

Debido a que no es fácil asignar *a ojo* un valor límite inferior, el *radio inferior de corte*,  $r_c$ , para el comportamiento fractal superficial (ver el recuadro de la figura 4.6), fue preciso recurrir al análisis estadístico multivariable<sup>23</sup>. Los resultados se presentan en la

<sup>23</sup>Donde  $N, r$ , definidas anteriormente, y  $r_c$ , el radio inferior de corte, fueron las variables. Específicamente, era preciso determinar los parámetros  $\beta$  de las ecuaciones

$$\log(N) = \beta_0 + \beta_1 \log(r) + \beta_2 H(r_c) + \varepsilon,$$

donde  $H(r_c)$  es la función escalón unitario (que vale 0 cuando  $r \leq r_c$  y 1 cuando  $r \geq r_c$ ) y  $\varepsilon$  es el error asociado. El término  $\beta_2 H(r_c)$  es una “variable artificial” en la regresión, que ayuda a corroborar o a rechazar la “hipótesis”, en la jerga estadística, de que a un valor dado de  $r_c$  se presenta un “cambio

figura 4.7.

Resulta evidente que cualquiera de las medidas estadísticas de ajuste aquí presentadas (desviación estándar mínima, coeficiente de determinación máximo y valor máximo de la prueba  $F$  de Fisher) es óptima cuando  $r_c = 2.55 \text{ \AA}$ . Éste es, entonces, el límite inferior del comportamiento fractal superficial en la sílica amorfa.

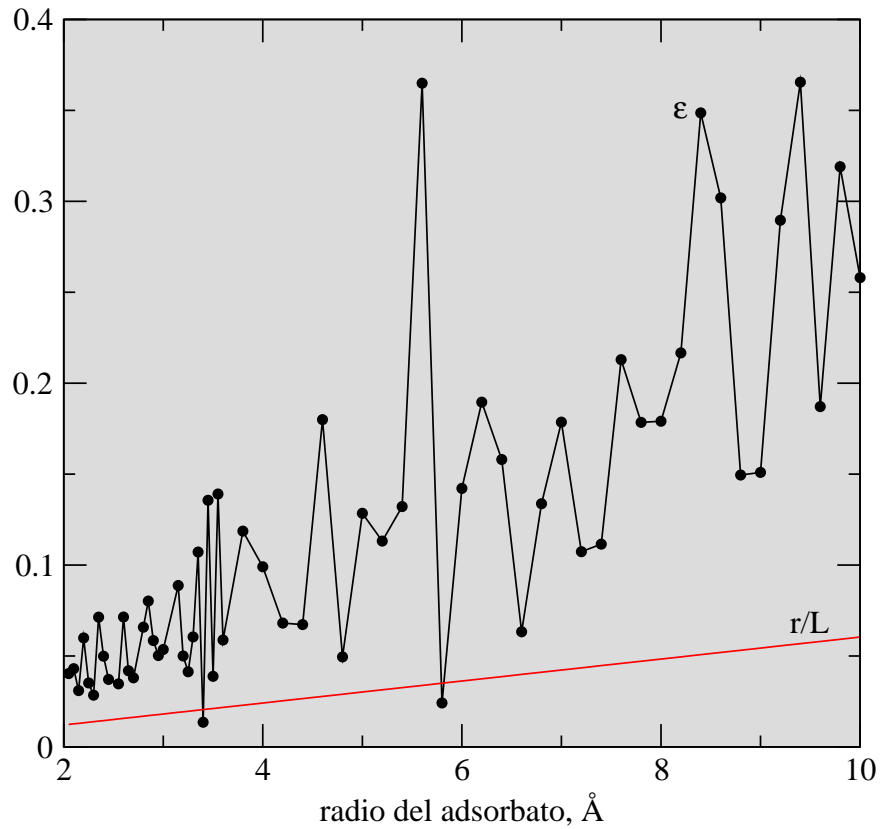


Figura 4.5: Error relativo,  $\varepsilon = (n_{max} - n_{min})/n_{prom}$  entre 4 corridas sucesivas del proceso simulado de adsorción. Aquí  $r/L$  es el cociente entre el radio del adsorbato y la longitud de la caja computacional.

estructural” en los datos. El cambio estructural se evidencia en los valores de la desviación estándar,  $\sigma$ , el coeficiente de determinación,  $R^2$ , y la prueba  $F$  de Fisher, todos los cuales son medidas de dispersión, obtenidos para cada valor de  $r_c$ :  $\sigma$  es la medida de la dispersión de los puntos alrededor de la media,  $R^2$  es la desviación de los datos con respecto a la correlación lineal perfecta (que se da cuando  $R^2 = 1$ ) y  $F$  es el cociente entre los cuadrados de los errores de la regresión y el cuadrado en el error residual (mientras más grande es  $F$ , mejor es la regresión).

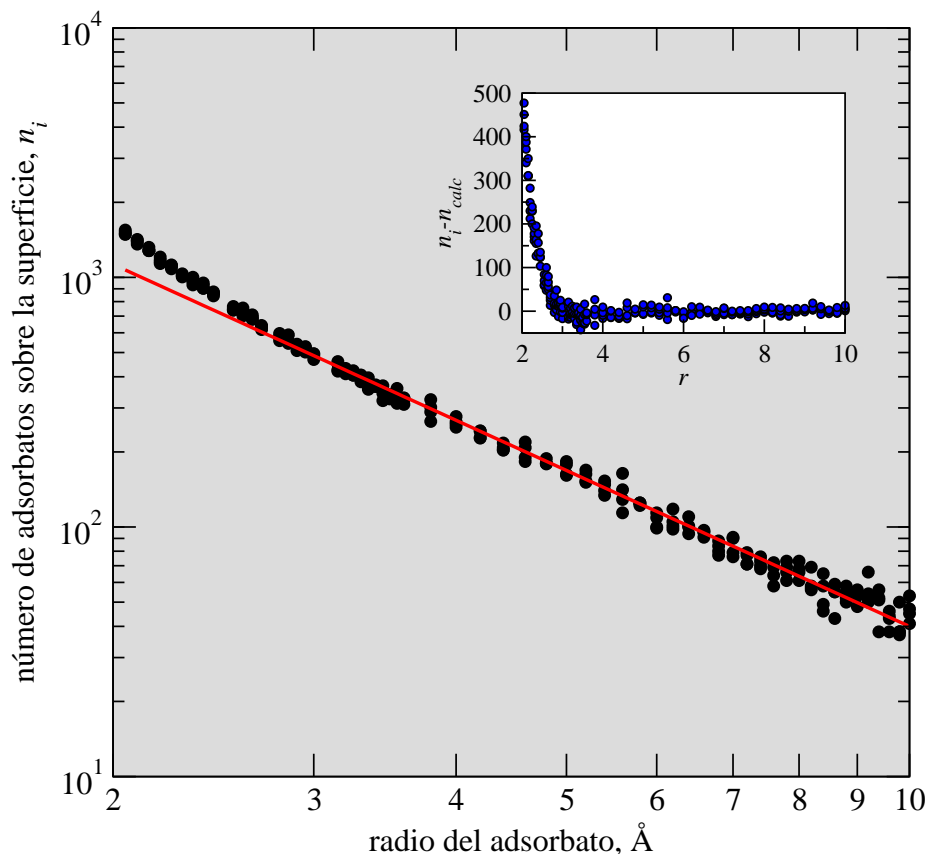


Figura 4.6: Gráfica logarítmica de la relación  $n(r)$  vs.  $r$  para el experimento de adsorción virtual. El comportamiento fractal superficial está presente en el intervalo para el cual existe una correlación lineal, cuya pendiente es la dimensión fractal,  $D$ . La línea roja representa en esta gráfica el mejor ajuste, que corresponde a  $D = 2.093$  (una vez descontados los *outliers*, ver más abajo). El valor reportado de experimentos físicos es de  $2.15 \pm 0.06$  [53]. Recuadro: diferencia entre el número de adsorbatos en la superficie,  $n_i$  y el número de adsorbatos calculado de acuerdo al mejor ajuste de los datos,  $n_{calc}$ , correspondientes al radio  $r_i$ . Esta es una medida del alejamiento del comportamiento lineal en la cercanía del radio inferior de corte.

Con el fin de estabilizar la creciente varianza de los datos con respecto a  $r$ , (visible en la figura 4.5) fue conveniente hacer el análisis excluyendo los puntos más discrepantes (u *outliers*, anglicismo aceptado en español) aplicando el criterio de rechazo más común,  $\pm 2\sigma$ . Es decir, se tomaron como buenos todos los puntos dentro del intervalo  $n_{calc} \pm 2\sigma$  y se rechazaron los demás. Con estas consideraciones, nuestra determinación de la dimensión fractal de la sílica amorfa arroja el valor  $2.093 \pm 0.028$  ( $R^2 = 0.99624$ ;  $F = 29, 949$ ).

En [53] se reporta el valor de  $2.15 \pm 0.06$  para el vidrio de cuarzo belga de alta pureza, *Snowit*, que parece ser la sustancia real más cercana a nuestra sustancia simulada. Es



evidente que la concordancia es bastante buena, a pesar del hecho que nuestros datos se refieren a una superficie *no relajada* y a pesar de que en nuestro modelo permitimos un pequeño traslape entre los adsorbatos, lo cual no corresponde rigurosamente con la adsorción física (ver nota 17).

Algunas pruebas preliminares nos hacen sospechar que la dimensión fractal no es tan sensible a las diferencias estructurales entre las diversas variedades de sílica, y quizá mucho menos entre una superficie relajada y una no relajada. Para despejar estas dudas es necesario hacer más experimentos computacionales, tarea que se deja pendiente para mejor ocasión.

Por otro lado, la dimensión fractal reportada en experimentos reales para el vidrio de plomo Corning pulverizado es de  $2.35 \pm 0.11$  [53]. Esto, en vez de evidenciar una determinación errónea o una cifra a la cual nuestra determinación de la dimensión fractal de la sílica vítrea debiera acercarse, más bien sugiere una interesante correlación, todavía no explorada, entre la dimensión fractal de la sílica vítrea y su composición.

Por lo que respecta al límite superior del comportamiento fractal superficial es evidente que, si es que existe alguno, no parece encontrarse dentro del intervalo de nuestro experimento. Aquí es conveniente echar mano de los resultados de Avnir y colaboradores, quienes determinaron la fractalidad de la sílica en un intervalo de secciones transversales de moléculas sonda entre 16 y  $10,600 \text{ \AA}^2$  [53]. Sin embargo, debido a que por cuestiones de geometría no existe siempre un correlato directo entre sección transversal molecular y radio efectivo [57], no es posible extraer de esos datos un valor preciso para el radio de corte inferior.

Por el contrario, sí existe un correlato directo entre radio y sección transversal para un esfera, y nuestros datos se refieren exclusivamente a adsorbatos esféricos. En otras palabras, si expresamos nuestros datos en función de la sección transversal, podemos equipararlos a los obtenidos a partir de la sección transversal de cualquier geometría<sup>24</sup>.

Dado que pudimos determinar con precisión el radio inferior de corte del comportamiento fractal, es posible afirmar que el intervalo cubierto en nuestro caso fue de  $20.4$  a  $314 \text{ \AA}^2$  (correspondientes al intervalo de  $2.55$  a  $10 \text{ \AA}$ ). La implicación necesaria es que la sección transversal de la molécula de nitrógeno (cuyo valor es de  $16.2 \text{ \AA}^2$ ) subestima ligeramente el límite inferior del comportamiento fractal superficial. Por esta razón, el comportamiento fractal superficial se presenta en un intervalo de sección transversal de la sonda molecular que comienza en  $20.4 \text{ \AA}^2$  y que se extiende *por lo menos* hasta  $10,600 \text{ \AA}^2$ , lo que implica que, de acuerdo a los datos disponibles, la fractalidad superficial de la sílica aún persiste a valores del radio molecular de  $58 \text{ \AA}$ , considerando una molécula esférica.

---

<sup>24</sup>Pues el área superficial del adsorbente está dado por  $S = N_m \sigma$  ( $N_m$  es el número de adsorbatos que forman una monocapa completa y  $\sigma$  es la sección transversal).

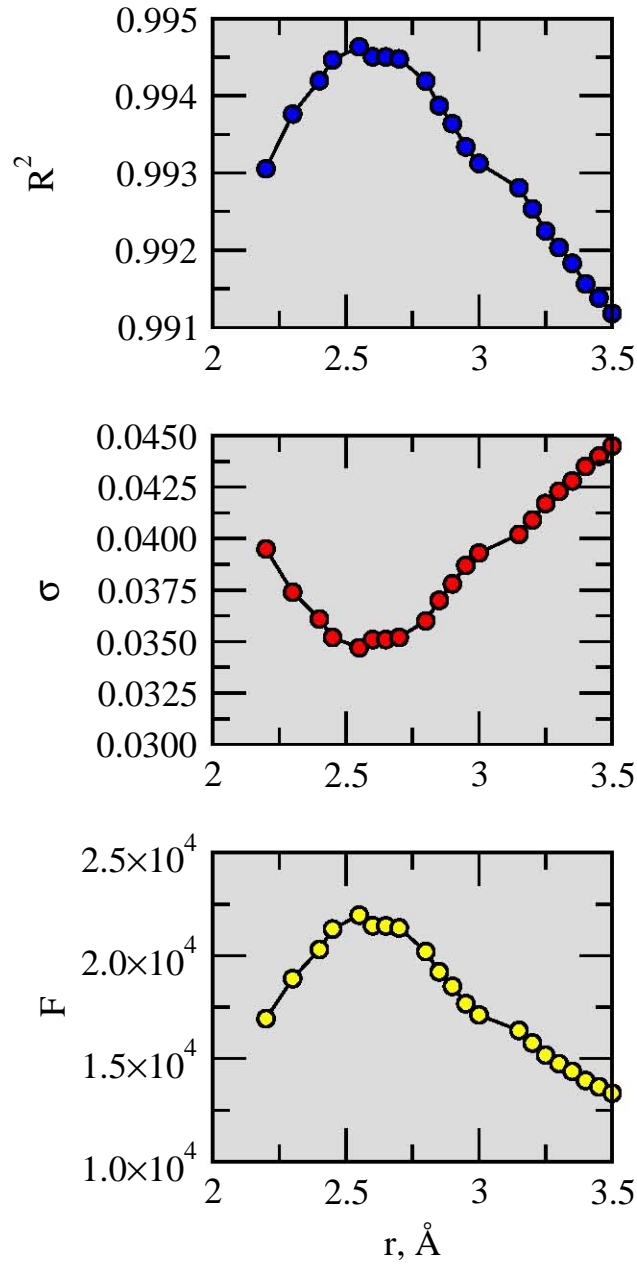


Figura 4.7: Localización de la cota inferior del comportamiento fractal superficial -el *radio inferior de corte*,  $r_c$ , - mediante el coeficiente de determinación,  $R^2$ , la desviación estándar,  $\sigma$  y el valor de la prueba  $F$  de Fisher, respectivamente, de arriba hacia abajo. De acuerdo a estas cifras de mérito, el radio inferior de corte se sitúa a 2.55 Å.

### 4.3.2. LÍMITE FRACTAL INFERIOR Y UMBRAL DE PERCOLACIÓN

Avnir y colaboradores recopilaron profusas evidencias teóricas y experimentales del rango finito del comportamiento fractal en una variedad de sistemas [65–68]. En base a esto, quedó bien establecido que muchos sistemas experimentales poseen un intervalo intrínseco (es decir, no acotado por el experimento) de comportamiento fractal de entre uno y dos periodos logarítmicos de su unidad básica<sup>25</sup>. Es muy probable que el comportamiento fractal superficial de la sílica no sea la excepción de esta regla. Sin embargo, hasta donde tenemos conocimiento, la evidencia experimental existente no es suficiente para sustanciar este aserto.

Ahora nos concentraremos en el límite inferior del comportamiento fractal superficial con el fin de correlacionarlo con una característica material específica, el radio de percolación de la sílica, determinado en la sección 3.4. La figura 3.11 ilustra el comportamiento de percolación de una muestra de sílica simulada en término del radio de la sonda insertada en las cavidades existentes en el material. Aquí es pertinente mencionar que el algoritmo usado en el análisis de percolación del capítulo 3 es esencialmente el mismo al usado en este capítulo. Si bien aquél intenta llenar los huecos estructurales con sondas de un radio específico (secciones 3.3 y 3.4) que se traslapan (o más bien dicho, que se interconectan), y éste intenta saturar la superficie de adsorbatos virtuales (que en realidad son también sondas), ambos algoritmos poseen un núcleo común cuyo único objetivo es encontrar lugares para situar átomos virtuales *en el bulto*. En el caso de los adsorbatos virtuales, sin embargo, éstos se adhieren a la superficie exterior simplemente por restricciones de tamaño y por la eliminación de las condiciones de frontera periódica<sup>26</sup>. A medida que el radio de los adsorbatos decrece, éstos comienzan a penetrar en el seno del material y esto se refleja en la curva  $n$  vs.  $r$  (figura 4.6). Si esta figura se compara con la figura 3.3 es evidente que los cambios observados en ambos casos *corresponden al inicio de la percolación*, cerca de los  $2.55 \text{ \AA}$ , que parece completarse cerca del valor  $0.7 \text{ \AA}^{27}$ .

---

<sup>25</sup>Por ejemplo, los frentes bidimensionales de corrosión en aluminio presentan comportamiento fractal entre 2 y  $10^4$  micras; la agregación de porfirinas en soluciones acuosas es fractal entre  $0.65$  y  $30 \mu\text{m}^{-1}$ ; la distribución de hipocentros sísmicos es fractal entre 5 y 120 km; la agregación de partículas de oro coloidal es fractal entre  $0.23$  y  $2.3 \text{ \AA}^{-1}$  etcétera.

<sup>26</sup>Es decir, al eliminar las condiciones de frontera periódica, la celda computacional ya no representa más al sólido infinito, sino que las fronteras de la celda constituyen ahora los límites de la superficie de la partícula contenida en ella.

Otra diferencia que tiene más bien que ver con la eficiencia en el cálculo consiste en que en el método de adsorbatos virtuales los adsorbatos se generan siempre a una distancia fija  $r_{at} + r_{ads}$ , con respecto a un átomo dado, donde  $r_{at}$  es el radio atómico y  $r_{ads}$  es el radio del adsorbato. Lo que varía aleatoriamente es la orientación del adsorbato, expresada en coordenadas polares. El *criterio de contención*, (figura 3.2) en este caso, es de  $0.5 \%$ , como se mencionó en la sección 4.2. Para esta determinación los radios son necesariamente iguales.

<sup>27</sup>Es pertinente mencionar que la resolución de a los experimentos del capítulo 3 es muy inferior a la de los de este capítulo, debido a que entre uno y otro estudio el poder computacional de los equipos

Debido al hecho de que el tiempo de cómputo requerido para continuar el experimento a radios aún menores se incrementa muy abruptamente a medida que decrece el radio<sup>28</sup>, el radio mínimo usado para los experimentos de adsorción virtual fue de 2 Å para la partícula de 300,000 átomos. Como se mencionó arriba, este valor cae dentro de la transición percolativa, y, por lo demás, el valor de la pendiente de la curva de adsorción en este punto es cercano a 3, lo cual es de esperarse, pues  $D$  toma como límite el valor del espacio euclidiano del experimento [65].

En resumen, si el experimento se continuara para abarcar valores del radio suficientemente pequeños, el escenario más probable sería el siguiente: La dimensión fractal,  $D$ , iría de un valor mayor que 2, correspondiente al que caracteriza la superficie, a un valor de 3, que implica que los adsorbatos penetran por completo el volumen de las cavidades del material. Al disminuir el radio aún más, la dimensión fractal disminuiría paulatinamente hasta llegar a 2, donde los adsorbatos sólo describirían la uniformidad de la superficie de las esferas que representan los átomos<sup>29</sup> (pues si bien las esferas no son planas, sí son tersas, y, por lo tanto, se alcanzaría el valor euclidiano).

#### 4.4. RECAPITULACIÓN

En este capítulo abordamos el estudio de las características de la superficie fractal de la sílica amorfa mediante técnicas computacionales y para ello implementamos una técnica que es el análogo computacional de los experimentos de adsorción en muestras pulverizadas. Nuestros experimentos fueron bastante exitosos al acercarse bastante a los resultados de los experimentos físicos.

Encontramos que el valor de la dimensión fractal de la superficie de la sílica vítrea es de  $2.093 \pm 0.028$ , bastante cercano al valor experimental, pero con menor dispersión de datos, lo cual es una característica muy deseable y que se presenta con frecuencia en los experimentos computacionales. Por otro lado, con la ayuda de análisis estadístico multivariable fue posible determinar que el radio de corte inferior del comportamiento fractal superficial de la sílica es de 2.55 Å. La correlación existente entre los fenómenos de adsorción y percolación resultó evidente al compaginar los resultados del capítulo 3 y los de éste. Es decir, nuestros experimentos computacionales prueban la existencia de la conexión fenomenológica entre la adsorción y la percolación: el límite de un fenómeno es el inicio del otro.

---

creció notablemente.

<sup>28</sup>Con un orden de complejidad  $O(r^{-3})$ .

<sup>29</sup>La figura 4.4 aporta evidencia en este sentido, pues aún haciendo una determinación bastante burda, la pendiente de las líneas superiores en el extremo izquierdo es un poco mayor que -1.9. Es evidente que la pendiente crece hacia la derecha, aunque el experimento termina en el valor de 2 Å. Alrededor 1 Å, el valor de la pendiente es de -2.5. Sin embargo, dado el reducido tamaño del modelo, estos valores sólo son ilustrativos.

Los resultados presentados en este capítulo fueron publicados en la revista *Molecular Simulation* [2].

## 5. EL ESPECTRO DE NEUTRONES

### 5.1. INTRODUCCIÓN

La construcción de una estructura simulada es generalmente un proceso complicado. Existen muchas variables que deben ser determinadas con antelación y usadas como parámetros en la simulación. Un ejemplo de éstas son los parámetros del potencial, de los cuales se habló la sección 2.3.2, pues son específicos para cada interacción (silicio con oxígeno, por ejemplo), dependen del modelo de potencial utilizado, y dependen también en buena medida de la composición química (la interacción silicio–silicio, por ejemplo, no es la misma en el silicio metálico que en un silicato). Es posible obtener parámetros de potencial a partir de datos experimentales o a partir de cálculos cuánticos<sup>1</sup>, que proporcionan directamente la equivalencia esencial entre energía y configuración.

Una vez fijados todos los parámetros de la simulación surgen frecuentemente complicaciones varias, entre ellas, la lenta convergencia energética, o lo opuesto, la divergencia energética o *explosión* de la muestra simulada<sup>2</sup>. Aún alcanzando una convergencia energética aparentemente buena es frecuente que las estructuras representadas en la simulación no tengan correlato físico alguno<sup>3</sup>, y es también posible que las simulaciones conduzcan a conclusiones erróneas<sup>4</sup>.

Una condición necesaria, pero no suficiente, para considerar correcta una estructura, es que ésta reproduzca las distancias interatómicas típicas del material real (las distancias Si–Si, Si–O, O–O, en nuestro caso). La herramienta fundamental de análisis es la *función de distribución radial*, que enseguida abordaremos. De ésta partiremos y, recurriendo a un planteamiento teórico, podremos comparar directamente los resultados de las simulaciones con los resultados de los experimentos reales de difracción.

La necesidad de contar con una herramienta de *software* que nos permitiera evaluar la calidad de nuestras muestras simuladas con respecto a las experimentales fue la motivación de esta parte de nuestro trabajo.

---

<sup>1</sup>Este propósito dio pie al estudio que se presenta en el capítulo 6.

<sup>2</sup>La energía del sistema se dispara y la simulación falla irremediablemente.

<sup>3</sup>Por este motivo, algunos autores son partidarios de la idea de desechar sin más análisis las estructuras cuando sus densidades no corresponden a las experimentales.

<sup>4</sup>Este autor dedicó considerable tiempo y energías a caracterizar las *cuatro* variedades de oxígenos apreciables en el silicato de litio vítreo a temperatura ambiente, que aparecen en función de la posición del oxígeno en la estructura, pues sus simulaciones de dinámica molecular de carga variable mostraban esos resultados. Los experimentos físicos muestran que a temperatura ambiente sólo son apreciables *dos*: los oxígenos puente y los oxígenos no puente. Un análisis posterior reveló errores importantes en la instrumentación del método.

## 5.2. FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN RADIAL

Es posible formular explicaciones termodinámicas importantes a partir de conceptos simples, uno de los cuales es la *función de distribución radial*, a la que arribaremos partiendo de la función de densidad radial,  $\rho(\mathbf{r})$ , expresada como

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \quad (5.1)$$

que indica simplemente que la materia está concentrada en la posición  $\mathbf{r}_i$ , de cada uno de los  $N$  átomos. La densidad promedio de la muestra, conocida también como *perfil de densidad*, será entonces

$$\rho = \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle = \rho^{(1)}(\mathbf{r}). \quad (5.2)$$

Más común es trabajar con el cociente de esta función,

$$g(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})/\rho, \quad (5.3)$$

donde  $g(\mathbf{r})$  es la denominada *función de distribución por pares*, que expresa la probabilidad de encontrar un átomo en la posición  $\mathbf{r}$  con respecto al origen fijado en la posición de un átomo arbitrario<sup>5</sup>. Cuando el material es isotrópico, la función es simplemente  $g(r)$ , se denomina *función de distribución radial*, y es una medida de cuánto se desvía la estructura de la aleatoriedad completa. Obsérvese que  $g(\mathbf{r}) \rightarrow 1$  (figura 5.1) cuando  $r$  crece.

Además,  $g(r)$  tiene la interesante propiedad de que el número de átomos se expresa en función de ésta:

$$n(\mathbf{r}) = \int \rho g(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (5.5)$$

y por lo tanto

$$\begin{aligned} N &= \int_0^\infty \rho g(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho g(r) dr. \end{aligned} \quad (5.6)$$

---

<sup>5</sup>La expresión original para un medio *homogéneo* de  $N$  átomos [69],

$$\rho^n g_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n), \quad (5.4)$$

donde  $(n)$  indica que la variable es función de  $n$  posiciones atómicas,  $\mathbf{r}^{(n)} = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n\}$ . Esto sugiere que en nuestro caso  $n = 1$ , es decir, el cálculo de  $g(\mathbf{r})$  implica un vector *separación*,  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$  para cualquier par de átomos  $i$  y  $j$ , y no el vector de posición absoluta de cada uno de los átomos.

Dado que lo que se obtiene de las simulaciones atomísticas son precisamente las posiciones atómicas, la función de distribución radial provee una conexión formal entre los resultados de las simulaciones y los postulados de la mecánica estadística. Para el caso de líquidos, gases y sólidos amorfos, la función de distribución radial provee la *única* descripción estructural posible, puesto que, a diferencia de los sólidos cristalinos, en aquéllos no existe periodicidad alguna.

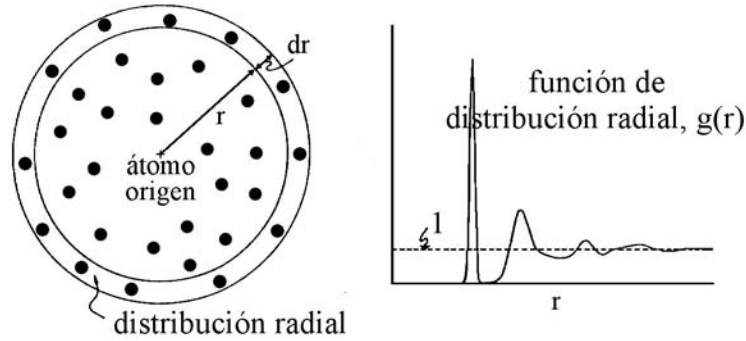


Figura 5.1: La función de distribución radial contiene información de la correlación entre las posiciones de los átomos en una estructura. Si en un vidrio se grafica ésta con respecto a la posición de un átomo, se obtiene una gráfica como la que se ve a la derecha.

Es posible definir una función  $G(\mathbf{r})$ , la *función de distribución radial total*, que sea la autocorrelación de densidades,

$$\begin{aligned}
 G(\mathbf{r}) &\equiv \frac{1}{N} \int \langle \rho(\mathbf{r}' + \mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') \rangle d\mathbf{r}' \\
 &= \frac{1}{N} \left\langle \int \sum_{i \neq j} \delta(\mathbf{r}' + \mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) d\mathbf{r}' \right\rangle + \delta(\mathbf{r}) \\
 &= \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i \neq j} \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i) \right\rangle + \delta(\mathbf{r}) \\
 &= \rho g(\mathbf{r}) + \delta(\mathbf{r}), \tag{5.7}
 \end{aligned}$$

donde  $\delta(\mathbf{r})$  representa los términos para los cuales  $i = j$ . Para llegar a esta deducción hicimos uso de la ecuación 5.1 y de una de las propiedades de la función delta de Dirac<sup>6</sup>.

La transformada de Fourier de la ecuación anterior,

---

<sup>6</sup>  $\int f(r) \delta(r - a) dr = f(a)$ .



$$\begin{aligned}
S(\mathbf{k}) &\equiv \int \exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})G(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\
&= \int \exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) (\rho g(\mathbf{r}) + \delta(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \\
&= 1 + \rho \int \exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})g(\mathbf{r})d\mathbf{r}
\end{aligned} \tag{5.8}$$

da lugar al llamado *factor estático de estructura*,  $S(\mathbf{k})$ , del cual nos ocuparemos en breve.

### 5.3. DIFRACCIÓN DE UN HAZ DE ONDAS

Enseguida abordaremos la interacción entre un haz de ondas y un medio material. Si bien el planteamiento es esencialmente el mismo para cualquier tipo de radiación (rayos X, electrones y neutrones) nosotros nos limitaremos a este último caso. La deducción que se presenta a continuación es en su mayor parte original, aunque abrevia de [69] y [11].

Consideremos la interacción de un haz de ondas con un centro dispersor (un átomo) localizado en  $\mathbf{r}$ . La onda incidente,  $\psi_0(\mathbf{k}_0, \mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}_0\cdot\mathbf{r})$ , es desviada en el punto  $\mathbf{r}$  de su trayectoria, modificando su vector de onda, tal que  $\psi_1(\mathbf{k}_1, \mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}_1\cdot\mathbf{r})$  es la onda resultante. Es preciso mencionar que aquí nos ocuparemos exclusivamente de la difracción elástica, de tal manera que  $|\mathbf{k}_0| = |\mathbf{k}_1|$ , aunque existe un cambio neto de momentum,  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0$ . Esto implica que los núcleos se consideran estáticos (aproximación de Born-Oppenheimer) y que los átomos no absorben la energía de la radiación ( $E_0 \approx E_1$ )<sup>7</sup>. El cambio de momentum se asocia con el ángulo de difracción,  $2\theta$ , mediante la relación  $|\mathbf{k}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta)$ .

La difracción elástica da lugar a un cambio de fase,  $\phi$ , en la onda, tal que

$$\phi = \mathbf{r}\cdot(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1) = \mathbf{r}\cdot\mathbf{k}. \tag{5.9}$$

Para un conjunto de  $N$  átomos, la onda resultante será

$$\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}^N) = \sum_{i=1}^N \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i). \tag{5.10}$$

---

<sup>7</sup>La difracción inelástica de neutrones, por otro lado, ofrece una ventaja exclusiva, puesto que la energía de éstos es conmensurable con la energía térmica de los átomos, lo cual hace esta técnica muy apropiada para el estudio de la densidad de estados vibracionales en el material.

La *intensidad* del haz difractado estará entonces dada por

$$\begin{aligned}
 I \propto |\psi|^2 &= \psi\psi^* \\
 &= \sum_{i=1}^N \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i) \sum_{j=1}^N \exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j) \\
 &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \exp(i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)), \tag{5.11}
 \end{aligned}$$

es decir, la intensidad del haz será una función de la posición de los átomos, o más específicamente, de las distancias interatómicas,  $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ .

El término de la derecha puede reexpresarse como

$$\begin{aligned}
 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \exp(i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)) &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \exp(-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)) \\
 &= \int \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r}' - (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)) d\mathbf{r}' \\
 &= \int \sum_{i \neq j} \sum \exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r}' + \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) d\mathbf{r}' + \\
 &\quad \int \sum_{i=j} \sum \exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r}' + \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) d\mathbf{r}' \\
 &= \int \sum_{i \neq j} \sum \exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r}' + \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) d\mathbf{r}' + N. \tag{5.12}
 \end{aligned}$$

Como aún no hemos establecido la constante de proporcionalidad, podemos dividir la ecuación anterior por  $N$  y escribir

$$\begin{aligned}
 I &\propto 1 + \frac{1}{N} \int \sum_{i \neq j} \sum \exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r}' + \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) d\mathbf{r}' \\
 &\propto 1 + \frac{1}{N} \int \exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}') \sum_{i \neq j} \sum \delta(\mathbf{r}' + \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) d\mathbf{r}'. \tag{5.13}
 \end{aligned}$$

Es posible intercambiar los índices  $i$  y  $j$  y cambiar  $\mathbf{r}'$  por  $\mathbf{r}$ , y entonces, observando la ecuación 5.7, llegamos a la conclusión de que la *intensidad del haz difractado es proporcional a la transformada de Fourier de la función de distribución radial*,

$$I(\mathbf{k}) \propto 1 + \rho \int \exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})g(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (5.14)$$

en completa analogía con la definición del factor estático de estructura (ecuación 5.8). En otras palabras, la función de distribución radial,  $g(\mathbf{r})$  es la descripción matemática de la estructura, y a su vez el factor estático de estructura,  $S(\mathbf{k})$ , es la respuesta *lineal*<sup>8</sup> del material al haz de radiación de longitud de onda  $2\pi/k$ . La intensidad del haz difractado estará entonces relacionada con el factor de estructura mediante una simple constante de proporcionalidad,  $b^2$ , la *sección transversal de dispersión*,

$$I(\mathbf{k}) = b^2 S(\mathbf{k}). \quad (5.15)$$

La cantidad  $b$  es una medida de la interacción entre la radiación y los átomos individuales, independientemente de su posición, y se denomina *longitud de dispersión de neutrones*. Este parámetro es independiente de  $k$ , pero depende fuertemente del isótopo en cuestión, e incluso del estado de magnetización<sup>9,10</sup>.

---

<sup>8</sup>La teoría de la respuesta lineal supone una perturbación débil –y por lo tanto una respuesta lineal, en primera aproximación– del sistema.

<sup>9</sup>El potencial de dispersión de neutrones de un sistema de  $N$  núcleos se expresa como una suma de pseudopotenciales de corto alcance,

$$\Phi(\mathbf{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \sum_{i=1}^N b_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \quad (5.16)$$

y la función de onda de los neutrones debe ser una solución de la ecuación de Schrödinger,

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \Phi(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \quad (5.17)$$

Es posible demostrar que la magnitud de la amplitud de la onda dispersada por un núcleo es, precisamente,  $b$ , la longitud de dispersión de neutrones [69] ( $m$  es la masa del neutrón y  $E$  su energía). Para el silicio y el oxígeno, los valores, ponderados de acuerdo a su composición isotópica, son 4.149 y 5.803 fm, respectivamente [70]. Ver nota 15 en este capítulo.

<sup>10</sup>Para rayos X, en cambio, la constante de proporcionalidad se denomina *factor de forma atómica*, que es una función de los electrones en el átomo y está definida por

$$f(\mathbf{k}) = \left\langle \sum_{n=1}^Z \exp(-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_i^{(n)} - \mathbf{r}_i)) \right\rangle_C, \quad (5.18)$$

donde  $\mathbf{r}_i^{(n)}$  es la posición del  $n$ -ésimo electrón del átomo  $i$  y el sufijo  $C$  denota el valor mecanocuántico esperado, de tal manera que  $f(0) = Z$ , el número de electrones en éste. Es evidente entonces que ambas técnicas, difracción de neutrones y difracción de electrones, no son rigurosamente equivalentes, sino complementarias.

Si el sistema es isotrópico,  $g(\mathbf{r})$  se vuelve  $g(r)$  y también  $S(\mathbf{k})$  pierde su carácter vectorial, de tal manera que<sup>11</sup>

$$\begin{aligned} S(k) &= 1 + \int 4\pi r^2 \rho g(r) \frac{\text{sen}(kr)}{kr} dr \\ &= 1 + \frac{1}{k} \int 4\pi r \rho g(r) \text{sen}(kr) dr \\ &= 1 + \frac{1}{k} \int t(r) \text{sen}(kr) dr, \end{aligned} \quad (5.19)$$

donde hemos usado la definición de la *función de correlación*,

$$t(r) \equiv 4\pi r \rho g(r). \quad (5.20)$$

En este punto aprovecharemos para definir la *función de correlación diferencial* como

$$\begin{aligned} d(r) &\equiv 4\pi r \rho (g(r) - 1) \\ &= t(r) - 4\pi r \rho. \end{aligned} \quad (5.21)$$

Volvamos atrás por un momento y veamos que la ecuación 5.8 esconde un hecho experimental importante, que resulta evidente cuando hacemos la siguiente manipulación:

$$\begin{aligned} S(\mathbf{k}) &= 1 + \rho \int \exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) g(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= 1 + \rho \int \exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) (g(\mathbf{r}) - 1) d\mathbf{r} + \rho \int \exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= 1 + \rho \int \exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) (g(\mathbf{r}) - 1) d\mathbf{r} + (2\pi)^3 \rho \delta(\mathbf{k}). \end{aligned} \quad (5.22)$$

La ecuación anterior indica que el factor de estructura (y por consiguiente la intensidad del haz difractado) consta de tres componentes, el tercero de los cuales es una delta de Dirac en el espacio recíproco. En otras palabras, esta componente coincide con el haz primario, que no es difractado ( $\mathbf{k}=0$ ), y que no aporta información estructural<sup>12</sup>. Dado

---

<sup>11</sup>

$$S(k) = 1 + 2\pi\rho \int r^2 g(r) \int_{-1}^1 \exp(-ikr \cos\theta) d(\cos\theta) dr$$

<sup>12</sup>El espectro de difracción obtenido de un sólido amorfo será un punto de gran intensidad,  $I(k) \sim \delta(k=0)$ , y una serie de círculos concéntricos ( $I(k > 0)$ ), que son los que contienen la información estructural. Nótese que la variable en el espectro es  $k$  y no  $r$ , puesto que éste constituye un mapeo de la información de la estructura, del espacio real,  $\mathbf{r}^N$ , al espacio recíproco,  $k$ .

este hecho, el factor estático de estructura se representa con frecuencia como

$$S(\mathbf{k}) = 1 + \rho \int \exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})(g(\mathbf{r}) - 1)d\mathbf{r}. \quad (5.23)$$

El operando de la transformada de Fourier,  $g(\mathbf{r}) - 1$ , es la invariante traslacional de  $g(\mathbf{r})$ , y recibe el nombre de *función de correlación por pares*,  $h(\mathbf{r})$  [69].

### 5.3.1. SISTEMAS HETEROATÓMICOS

La intensidad del haz difractado, ecuación 5.15, sólo es válida para un sistema homoatómico. Es fácil, sin embargo, generalizar esta expresión para un sistema heteroatómico

de  $n$  elementos químicos<sup>13</sup>, tal que  $N = \sum_{\nu} N_{\nu}$ , y la fracción de cada componente sea  $x_{\nu} = N_{\nu}/N$ . El factor de estructura estará entonces dado por

$$\begin{aligned} S(\mathbf{k}) &= \sum_{\nu\mu} S_{\nu\mu}(\mathbf{k}) \\ &= \sum_{\nu\mu} x_{\nu}x_{\mu} + \\ &\quad \rho \int \exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) \sum_{\nu\mu} x_{\nu}x_{\mu}(g_{\nu\mu}(\mathbf{r}) - 1)d\mathbf{r} \\ &= 1 + \rho \int \exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) \sum_{\nu\mu} x_{\nu}x_{\mu}(g_{\nu\mu}(\mathbf{r}) - 1)d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (5.24)$$

pues existen ahora  $\frac{1}{2}n(n+1)$  funciones de distribución por pares para  $n$  especies elementales<sup>14</sup> ( $\delta_{\nu\mu}$  es aquí la delta de Kronecker). La intensidad del haz difractado (ecuación 5.15) entre los átomos de la especie  $\nu$  y  $\mu$  se puede expresar como  $I_{\nu\mu}(\mathbf{k}) = b_{\nu}b_{\mu}S_{\nu\mu}(\mathbf{k})$ , de tal manera que

$$\begin{aligned} I(\mathbf{k}) &= \sum_{\nu\mu} x_{\nu}b_{\nu}b_{\mu}\delta_{\nu\mu} + \\ &\quad \rho \int \exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) \sum_{\nu\mu} x_{\nu}x_{\mu}b_{\nu}b_{\mu}(g_{\nu\mu}(\mathbf{r}) - 1)d\mathbf{r} \\ &= \sum_{\nu} x_{\nu}b_{\nu}^2 + \\ &\quad \rho \int \exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) \sum_{\nu\mu} x_{\nu}x_{\mu}b_{\nu}b_{\mu}(g_{\nu\mu}(\mathbf{r}) - 1)d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (5.25)$$

<sup>13</sup>como los vidrios de  $\text{SiO}_2$ , donde  $n=2$ .

<sup>14</sup>En el caso del dióxido de silicio,  $g_{O-O}(r)$ ,  $g_{Si-O}(r)$  y  $g_{Si-Si}(r)$ , por ejemplo.

Es pertinente enfatizar de nuevo que la longitud de dispersión de cada componente,  $b_\nu$ , es diferente para cada isótopo del elemento  $\nu$ , por lo que, en la práctica, el valor efectivo será la suma ponderada de la distribución isotópica natural, expresada en la literatura como  $\bar{b}$  o  $\langle b \rangle$ <sup>15</sup>.

En lo sucesivo prescindiremos del carácter vectorial de la ecuación anterior, lo cual implica que trataremos con un sistema homogéneo e isotrópico. De manera que

$$\begin{aligned}
 I(k) &= \sum_{\nu} x_{\nu} b_{\nu}^2 + \\
 &\quad \int \sum_{\nu\mu} x_{\nu} x_{\mu} b_{\nu} b_{\mu} 4\pi r^2 \rho(g_{\nu\mu}(r) - 1) \frac{\text{sen}(kr)}{kr} dr \\
 &= \sum_{\nu} x_{\nu} b_{\nu}^2 + \\
 &\quad \frac{1}{k} \int \sum_{\nu\mu} x_{\nu} x_{\mu} b_{\nu} b_{\mu} d_{\nu\mu}(r) \text{sen}(kr) dr
 \end{aligned} \tag{5.27}$$

que es, usando la ecuación 5.21, la versión multicomponente de la ecuación 5.15<sup>16</sup>.

En la ecuación anterior se observa que sólo el integrando es una función de la estructura (puesto que contiene las funciones de distribución radial), por lo que conviene hacer a

<sup>15</sup>Esta cualidad se explota, de hecho, preparando compuestos de composiciones isotópicas precisas, para las cuales  $b_\nu$  es negativa, o  $b_\nu \approx 0$ . Dado que las componentes individuales de la intensidad del haz de difracción,  $I_{\nu\mu}$ , son funciones de la composición (ecuación 5.26), se preparan compuestos de igual composición química pero de diferente composición isotópica. La manipulación algebraica de los espectros puede en algunos casos proporcionar sin ambigüedad las componentes individuales, lo cual es especialmente útil en regiones donde se traslapan los picos. La aplicabilidad de esta técnica se ve limitada, sin embargo, por dificultades experimentales, además de que sólo es posible aplicarla a compuestos de unos cuantos elementos para los cuales existen isótopos con  $b$  negativa (H, Li, Ti, Cr, Ni, Sm, Dy y W) [11]. Uhlig *et al.* [71] y Zhao, *et al.* [72] han usado esta técnica para estudiar silicatos de litio vítreos.

<sup>16</sup>Es frecuente encontrar en la literatura la intensidad de la difracción expresada como

$$I(k) = \sum_i \bar{b}_i^2 + \sum_i \sum_j \bar{b}_i \bar{b}_j \int 4\pi r^2 \rho(g_{ij}(r) - 1) \frac{\text{sen}(kr)}{kr} dr,$$

donde la intensidad se expresa normalizada a una unidad de composición (por ejemplo, SiO<sub>2</sub>). En este caso el índice  $i$  abarca los átomos de la unidad de composición (Si, O, O) y el índice  $j$  abarca las especies elementales en la unidad de composición (Si y O). Si bien esta manera de expresar la intensidad es más o menos mayoritaria, su utilización se dificulta cuando la unidad de composición es compleja o tiene índices fraccionarios, por lo que nos parece que la forma 5.27 resulta más apropiada en el caso general. Es frecuente también encontrar en el primer término de la derecha el promedio del cuadrado,  $\overline{b_i^2}$ , en vez del cuadrado del promedio,  $\bar{b}_i^2$ .

un lado el primer término y definir<sup>17</sup>

$$\begin{aligned} i(k) &= I(k) - \sum_{\nu} x_{\nu} b_{\nu}^2, \\ &= I(k) - I_s(k), \end{aligned} \quad (5.28)$$

por lo que

$$i(k) = \frac{1}{k} \int \sum_{\nu\mu} x_{\nu} x_{\mu} b_{\nu} b_{\mu} d_{\nu\mu}(r) \text{sen}(kr) dr, \quad (5.29)$$

y finalmente,

$$\begin{aligned} ki(k) &= \int \sum_{\nu\mu} x_{\nu} x_{\mu} b_{\nu} b_{\mu} d_{\nu\mu}(r) \text{sen}(kr) dr \\ &= \int G(r) \text{sen}(kr) dr. \end{aligned} \quad (5.30)$$

Lo anterior implica que hemos reemplazado la suma ponderada de las funciones de correlación diferencial por la *función de distribución radial total*,

$$G(r) = \sum_{\nu\mu} x_{\nu} x_{\mu} b_{\nu} b_{\mu} d_{\nu\mu}(r). \quad (5.31)$$

La transformada de Fourier de seno de ésta es igual al producto  $ki(k)$ , que recibe el nombre de *función de interferencia*. Dado que en los modelos estructurales, como los nuestros, se conocen las posiciones de todos los átomos, es posible calcular las funciones de distribución radial y con ellas las funciones de correlación y hacer la conexión directa con los experimentos de difracción de neutrones usando la ecuación 5.30. La figura 5.2 ilustra el proceso de la obtención de la función de correlación a partir del espectro experimental.

Es preciso mencionar que el término  $\sum_{\nu} x_{\nu} b_{\nu}^2$  de la ecuación 5.28, que se identifica como la *autodifracción*,  $I_s(k)$ , en realidad no es una constante, sino que es también una función de  $k$ . Esto se debe a que en el caso de los neutrones la aproximación estática mencionada anteriormente ( $|\mathbf{k}_1| \approx |\mathbf{k}_0|$ ) falla<sup>18</sup>, y es necesario tomar en cuenta este hecho

<sup>17</sup>Usualmente se define  $i(k)$  como

$$i(k) \equiv I(k) - I_s(k) - I_0(k),$$

donde el último término,  $I_0(k)$ , corresponde a  $I(k = 0)$ , que coincide con el haz primario y que se corresponde con la delta de Dirac en la ecuación 5.22.

<sup>18</sup>Una discusión de esto se puede encontrar en la referencia [73].

mediante la llamada corrección de Placzek<sup>19</sup>.

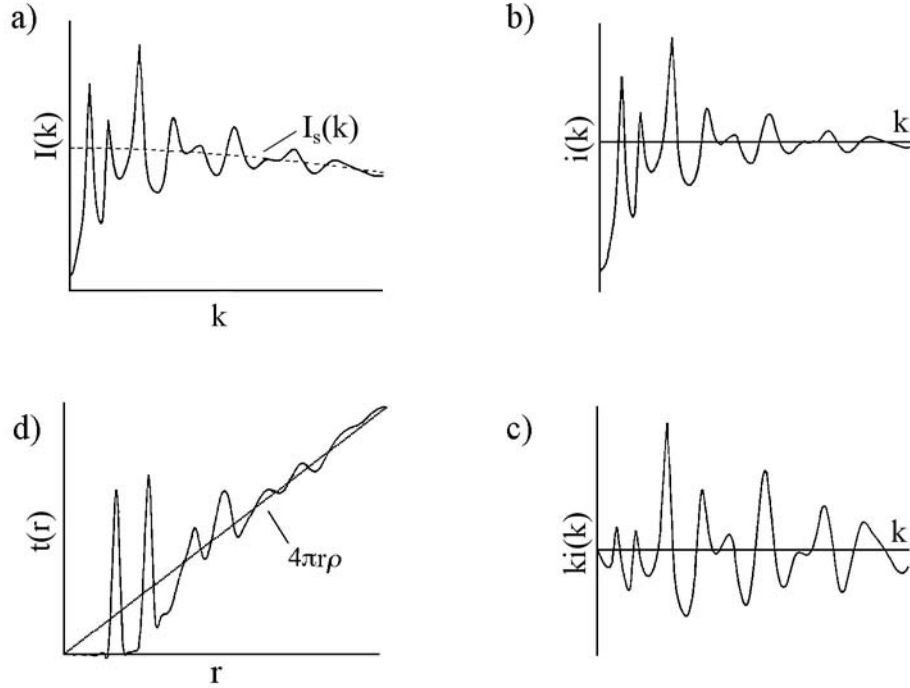


Figura 5.2: La secuencia a) — d) ilustra el procedimiento experimental para la obtención de la función de correlación de una sustancia monoatómica: a) gráfica de la intensidad total,  $I(k)$ ; b) a la intensidad total se resta el término de autodifracción,  $I_s(k)$ , lo cual proporciona  $i(k)$ ; c) al multiplicar por  $k$  se obtiene la función de interferencia,  $ki(k)$ ; d) para obtener la función de correlación,  $t(r)$ , se aplica la transformada de Fourier a la función de interferencia [11].

## 5.4. ENSANCHAMIENTO EXPERIMENTAL

Hasta ahora hemos dejado fuera intencionalmente los límites de las integrales en las transformadas de Fourier, pero es momento de puntualizarlos. La transformada de Fourier implica por definición un mapeo al espacio inverso de una función *periódica*, por

<sup>19</sup>

$$I_s(k) = \sum_i b_i^2 \left\{ 1 - \frac{\alpha_i}{2E} \left( 1 - \frac{1}{A_i} \right) + \frac{\bar{K}_m}{3E} \left( \frac{1}{A} - \frac{\alpha_m}{2E} \right) \right\},$$

donde  $E = E_0/k_bT$ ,  $E_0$  es la energía de los neutrones incidentes,  $k_b$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura,  $\bar{K}$  es la energía cinética promedio del átomo (en unidades de  $k_bT$ ),  $A$  es el cociente de la masa del núcleo y el neutrón, y  $\alpha = \hbar^2 k^2 / 2Mk_bT$ , donde  $M$  es la masa del núcleo. El índice  $i$  abarca todos los átomos de la unidad de composición [74].



lo que sus límites naturales son 0 y  $+\infty$ . Sin embargo, por un lado nuestros modelos son finitos y por otro lado los experimentos de difracción sólo se pueden realizar hasta cierto valor,  $k_{max}$ . Es decir,

$$ki(k) = \int_0^{r_{max}} G(r) \text{sen}(kr) dr, \quad (5.32)$$

o bien la transformada inversa,

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{k_{max}} ki(k) \text{sen}(kr) dk. \quad (5.33)$$

Esto quiere decir que estamos necesariamente *truncando* la integración al intervalo donde está definido el integrando. En otras palabras, estamos alimentando a la transformada, cuyo argumento natural es una función periódica, una función no periódica definida sólo en un pequeño intervalo. La consecuencia de este truncamiento es la aparición de oscilaciones espurias (o “satélites”) que dificultan la interpretación o conducen de plano a interpretaciones erróneas [11]. Waser y Schomaker [75] propusieron como solución la multiplicación de los integrandos por una función simétrica, llamada comúnmente *función de modificación*, o *función ventana*,  $M(k)$ , lo que tiene por resultado la eliminación (casi) completa de los picos espurias. De esta manera la función anterior se vuelve

$$G'(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{k_{max}} ki(k) M(k) \text{sen}(kr) dk, \quad (5.34)$$

la función de distribución radial total *ensanchada*. La función de modificación más comúnmente usada es la obtenida por Lorch mediante argumentos físicos [74],

$$M(k) = \frac{\text{sen}(k\Delta r)}{k\Delta r}, \quad (5.35)$$

donde  $\Delta r = \pi/k_{max}$  es la resolución de la función de distribución radial. Esta función tiene la virtud de introducir de manera natural  $k_{max}$ , la resolución experimental<sup>20</sup>, a diferencia de otras, como las propuestas en [75], que contienen parámetros arbitrarios.

La función de distribución radial total se puede ahora expresar como la transformada de Fourier de un producto de funciones o como la *convolución*<sup>21</sup> de las transformadas de las funciones. Es costumbre usar esta última forma,

<sup>20</sup>A su vez  $k_{max}$  es función del ángulo de difracción,  $k = 4\pi \text{sen}(\theta)/\lambda$ .

<sup>21</sup>Según el Teorema de Convolución,  $F\{M(k) \cdot ki(k)\} = F\{M(k)\} \star F\{ki(k)\}$ , donde  $F\{\dots\}$  es la transformada de Fourier y ' $\star$ ' es el operador de convolución,

$$f(t) \star g(t) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} f(\tau) g(t - \tau) d\tau.$$

$$G'(r) = G(r) \star \frac{2}{\pi} \int_0^{k_{max}} M(k) \text{sen}(kr) dk, \quad (5.36)$$

y efectuando un desarrollo matemático adicional<sup>22</sup> es posible llegar a la expresión

$$G'(r) = \int_0^\infty G(u) \{P(r-u) - P(r+u)\} du, \quad (5.37)$$

donde

$$P(r) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty M(k) \cos(kr) dk \quad (5.38)$$

es la transformada de Fourier de coseno de la función de modificación, ecuación 5.35.

$G'(r)$  es una función de distribución radial total en la que cada uno de sus picos ha sufrido un ensanchamiento, *que es función de la resolución experimental,  $k_{max}$* . Si pretendemos hacer una comparación entre nuestra estructura simulada y el espectro experimental, es preciso, pues, conocer el dato de la máxima resolución experimental en el espacio recíproco y construir así  $P(r)$  para hacer la convolución con  $G(r)$ , obtenida a partir de nuestros datos. En cualquier caso, ya sea que partamos de los datos experimentales –la función de interferencia– o de los datos de algún modelo, como en nuestro caso, el paso por la función de distribución radial total ensanchada resulta obligado. Como se puede observar de la expresión 5.37, partiendo de los datos de la simulación sólo es necesario calcular una transformada de Fourier,  $P(r)$ , cuya evaluación es muy rápida<sup>23</sup>.

La *función de correlación total*,  $T(r)$ , se define como

$$T(r) = G'(r) + T^0(r), \quad (5.39)$$

donde

$$\begin{aligned} T^0(r) &= 4\pi r \rho \sum_{\nu\mu} x_\nu x_\mu b_\nu b_\mu \\ &= 4\pi r \rho \left( \sum_{\nu} x_i b_\nu \right)^2, \end{aligned} \quad (5.40)$$

lo cual proviene de la definición 5.21 y de 5.31<sup>24</sup>. Es habitual que se exprese la correlación espacial de un material amorfo mediante  $T(r)$ , cuyos picos coinciden en  $r$  con

<sup>22</sup>Usando la propiedad  $f(x) = \frac{1}{2}\{f(x) + f(-x)\} + \frac{1}{2}\{f(x) - f(-x)\}$ .

<sup>23</sup>Usando la identidad  $\text{sen}(x) \cos(y) = \frac{1}{2}[\text{sen}(x+y) + \text{sen}(x-y)]$  el *producto* de dos cosenos se vuelve la *suma* de dos senos, y las integrales de seno resultantes se evalúan muy eficientemente mediante una aproximación[76].

<sup>24</sup>Este término permanece igual después de la convolución.

los de  $G'(r)$ , con los de  $G(r)$  y con los de las funciones de correlación y de distribución radial para cada par de especies atómicas. El procesamiento no desplaza los picos.

Cerraremos esta sección mencionando que, dado que en algunos casos es posible aislar experimentalmente las funciones de distribución radial individuales, como se explicó en la sección anterior, es posible obtener las funciones de distribución radial individuales ensanchadas (ver Ecs. 5.19, 5.21 y 5.31),

$$t'_{\nu\mu}(r) = \int t_{\nu\mu}(u)\{P(r-u) - P(r+u)\}du, \quad (5.41)$$

$$d'_{\nu\mu}(r) = \int d_{\nu\mu}(u)\{P(r-u) - P(r+u)\}du, \quad (5.42)$$

$$r(g'_{\nu\mu}(r) - 1) = \int u(g_{\nu\mu}(u) - 1)\{P(r-u) - P(r+u)\}du. \quad (5.43)$$

Por último, nótese que el proceso bosquejado en la figura 5.2 no está completo hasta que se ha incluido el ensanchamiento experimental, como acabamos de explicar. Nótese también que sólo en el caso de un material homoatómico,  $T(r) = b^2t(r)$ , en correspondencia con la ecuación 5.15.

## 5.5. CALIDAD DE LA ESTRUCTURA, $R_\chi$

Una vez incorporada la resolución experimental en la función de distribución radial total existen ya las condiciones para comparar el espectro experimental con el espectro obtenido de nuestras simulaciones. La comparación visual que se obtiene de superponer ambos espectros en una única gráfica proporciona una medida cualitativa de la calidad de nuestro modelo. Es esencial en primer lugar que los picos principales de la estructura simulada (en nuestro caso, los picos de la función de correlación total (correspondientes a las distancias características para los pares Si—Si, Si—O y O—O) estén en el mismo lugar que los picos de la función experimental. Otra medida de la calidad de la simulación es que el área bajo la curva de los picos principales sea igual. Esto último tiene que ver con la ecuación 5.5 y tiene un significado físico muy claro para la primera esfera de coordinación del silicio en la sílica<sup>25</sup>: en un sistema vítreo formado por tetraedros, el número de oxígenos que rodea al silicio debe ser exactamente cuatro.

En los compuestos<sup>26</sup> la primera esfera de coordinación supone un enlace químico y las esferas sucesivas indican el estado de agregación. En un vidrio la interpretación se complica, pues sólo existe en él el *orden de corto alcance*<sup>27</sup> y no se han formulado

<sup>25</sup>La primera esfera de coordinación de la sílica amorfa es esencialmente igual a la de la mayoría de las variedades polimórficas de la sílica cristalina.

<sup>26</sup>No así en los metales o las aleaciones, por ejemplo.

<sup>27</sup>La correlación invariable de distancias entre vecinos que están a menos de unos 3 Å. En un cristal existe, en contraste, orden de corto, mediano y largo alcance.

todavía asociaciones unívocas entre la estructura y los picos secundarios de  $G(r)$ . Más allá del corto alcance sólo es posible describir la estructura en términos estadísticos (estadística de distancias, estadística de ángulos, estadística de anillos, etcétera).

Superadas las pruebas anteriores es posible preguntarse qué tan bueno es el modelo estructural, lo cual supone formular una comparación cuantitativa y obtener una *cifra de mérito* de la estructura. Una medida de concordancia<sup>28</sup> la constituye el factor [11]

$$R_\chi = \sqrt{\frac{\sum_i [T_{exp}(r_i) - T(r_i)]^2}{\sum_i T_{exp}(r_i)^2}}, \quad (5.44)$$

donde  $T_{exp}(r_i)$  y  $T(r_i)$  son los valores de la función de correlación total del espectro experimental y del espectro calculado en el punto  $r_i$ , respectivamente.

$R_\chi$  cobra especial importancia en la determinación de la calidad de una estructura vítrea simulada, pues aún sin que exista una interpretación clara de la parte secundaria del espectro, un buen modelo debe poder reproducirla [77]. La tabla 5.1 muestra los valores reportados para algunas estructuras de sílica vítrea.

Potencial	BKS	VSL	TTAM	VKRE	S	FG
$R_\chi, \%$	7.2	9.3	15.5	4.4	10	15

Tabla 5.1: Cifras de mérito de algunas estructuras simuladas de sílica vítrea, entre 1 y 8 Å (para VKRE entre 1 y 10 Å). La comparación se realiza con respecto al espectro experimental de Grimley *et al.* [73], con una resolución experimental,  $k_{max}$ , de 45.1 Å<sup>-1</sup>, excepto para las tres últimas, para las cuales no se reporta el dato. Las siglas se refieren a estructuras simuladas mediante diferentes potenciales: Van Beest *et al.* (BKS) [78], Vessal *et al.* (VSL) [79], Tsuneyuki *et al.* (TTAM) [80], Vashishta *et al.* (VKRE) [81], Soules (S) [82] y Feuston y Garofalini (FG) [83], respectivamente. De [84].

La experiencia indica que las mejores estructuras tienen una  $R_\chi$  de menos de 0.04 (es decir, del 4%)<sup>29,30</sup>, aunque, en rigor, sólo son válidas las comparaciones con espectros

<sup>28</sup>O más bien, de la discordancia entre el espectro real y el simulado.

<sup>29</sup>Esta métrica otorga el mismo peso a los puntos más distantes del espectro, aún cuando su interpretación estructural permanece un tanto en el misterio, que a los puntos más próximos, cuya concordancia es fundamental. Elliott dice al respecto que la concordancia en forma y posición de los picos secundarios es lo que otorga validez a los modelos [8]. Cormack, a su vez, afirma que sólo los peores modelos son incapaces de reproducir los picos principales [84].

Por otro lado, es obvio por su definición que el valor de  $R_\chi$  es función del número de puntos  $i$ . Sería más conveniente reportar  $\overline{R_\chi}$ , lo que implica dividir la expresión anterior por el número de puntos.

<sup>30</sup>La comparación entre los valores calculados y los experimentales la llevamos a cabo usando la

experimentales a la misma  $k_{max}$ . El valor de  $R_\chi$  (es decir, la discordancia estructural) aumenta con  $k_{max}$ , pues ésta es una medida de la resolución del experimento, lo cual supone una prueba de calidad más severa para la estructura simulada a medida que  $k_{max}$  crece.

## 5.6. ESPECTRO DE NEUTRONES DE LA SÍLICA AMORFA

A pesar de las ventajas que ofrece la técnica de difracción de neutrones, son relativamente pocas las fuentes experimentales de neutrones que existen en el mundo, y por consiguiente, el número de estudios de difracción de neutrones que se han hecho de materiales vítreos es bastante escaso<sup>31</sup>. El análisis que aquí presentamos se basa en los datos de Wright *et al.* [73]<sup>32</sup>.

---

técnica del *spline* cúbico. Este procedimiento es necesario pues el conjunto de ordenadas de los valores experimentales nunca coincide con el conjunto de ordenadas de los valores calculados.

El planteamiento del *spline* cúbico implica que entre dos valores de referencia,  $y_i$  y  $y_{i+1}$ , se construye el polinomio  $Y(t) = a + bt + ct^2 + dt^3$ , donde  $t \in [0, 1]$ ,  $Y(0) = y_i$ , y  $Y(1) = y_{i+1}$ . Esto da lugar a que, para el conjunto de valores  $y_0, \dots, y_n$ , existan  $4n - 2$  coeficientes a determinar mediante un sistema de  $n + 1$  ecuaciones del tipo

$$\begin{bmatrix} 2 & 1 & & & & & & \\ 1 & 4 & 1 & & & & & \\ & 1 & 4 & 1 & & & & \\ & & 1 & 4 & 1 & & & \\ & & & & \ddots & & & \\ & & & & & 1 & 4 & 1 \\ & & & & & & 1 & 2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ b_2 \\ b_3 \\ \vdots \\ b_{n-1} \\ b_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3(y_1 - y_0) \\ 3(y_2 - y_0) \\ 3(y_3 - y_1) \\ \vdots \\ 3(y_{n-1} - y_{n-3}) \\ 3(y_n - y_{n-2}) \\ 3(y_n - y_{n-1}) \end{bmatrix}.$$

Para resolver este sistema de ecuaciones incorporamos a nuestro programa la subrutina *DPSTV* de la biblioteca *LAPACK*, especializada en la resolución eficiente de matrices tridiagonales.

Una vez conocidos los coeficientes individuales del polinomio cúbico entre dos valores de  $r$  del espectro experimental, es posible interpolar los valores del espectro calculado para esos mismos valores de  $r$ . De esta manera ya conocemos  $T_{exp}(r_i)$  y  $T(r_i)$  y es posible proceder al cálculo de  $R_\chi$ .

<sup>31</sup>Las fuentes de difracción de rayos X, por el contrario, están disponibles en innumerables laboratorios, incluyendo varios de la UNAM. Sin embargo, el efecto de polarización de los enlaces en compuestos con carácter covalente complica la determinación exacta de los picos de las funciones de distribución radial. Por este motivo preferimos comparar nuestros datos con los espectros de neutrones, además de la simplicidad que implica tabular las longitudes de dispersión de neutrones *versus* la dificultad de programar los factores de forma atómica (ver nota 10).

<sup>32</sup>Para disponer de los datos experimentales fue preciso hacer manipulaciones varias a partir de la referencia original impresa: digitalizar la imagen del gráfico original; *limpiar* gráficamente la imagen (con el programa *GIMP*); extraer la información de la curva en forma cartesiana (con el programa *WinDig*) y finalmente suavizar estos datos aplicando medias móviles (con el programa *Grace*). La curva final es un buen sucedáneo de los datos originales, a los que sólo habiéramos podido acceder a través del autor.

### 5.6.1. PARTÍCULA DE VIDRIO ORIGINAL

El punto de partida de todo nuestro estudio fue una muestra computacional de 648 átomos de sílica vítrea, preparada mediante dinámica molecular con transferencia de carga [40]. Esta partícula fue precisamente la que utilizamos en los estudios de percolación del capítulo 3, y cuya representación gráfica aparece en la figura 3.3.

Las funciones de distribución radial obtenidas de esta partícula se muestran en la figura 5.3.

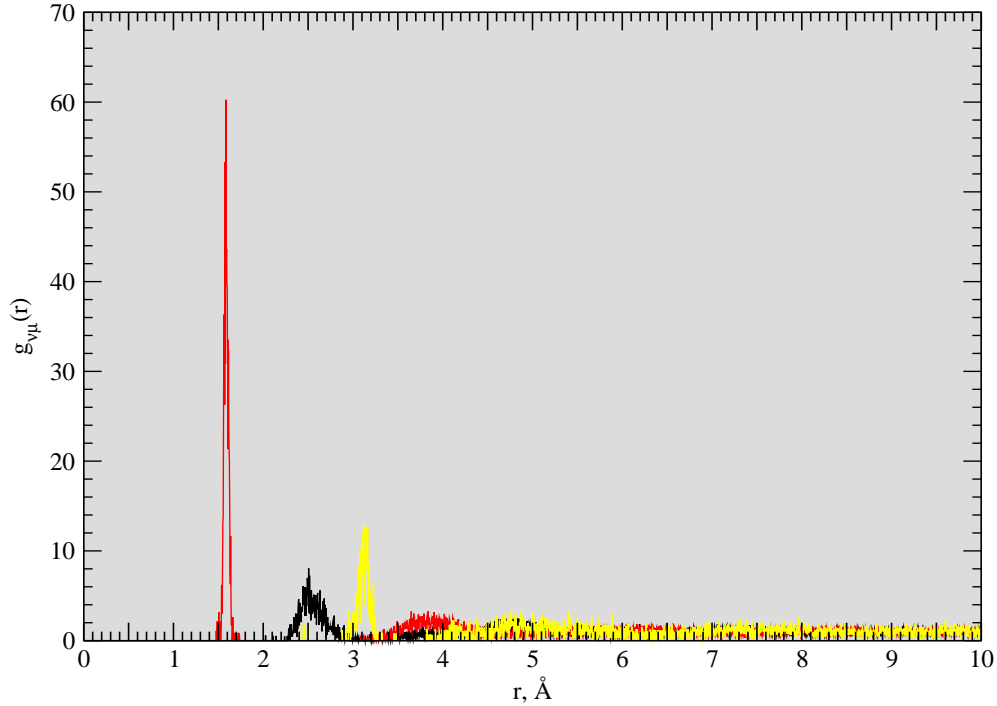


Figura 5.3: Funciones de distribución radial,  $g_{\nu\mu}$ , (sección 5.2 y ecuación 5.27) de la partícula original de sílica amorfa.  $g_{O-O}$  se representa en negro,  $g_{Si-O}$  se representa en rojo y  $g_{Si-Si}$  se representa en amarillo. Los picos representan las distancias características. La distancia de enlace Si—O en esta preparación es de 1.59 Å, aproximadamente. ( $g(r)$  es adimensional).

El paso siguiente para la obtención de  $G(r)$  consiste en construir la suma ponderada de las funciones de correlación (ecuación 5.19) para cada par de especies,

$$\sum_{\nu\mu} \sum_{\nu\mu} x_{\nu} x_{\mu} b_{\nu} b_{\mu} t_{\nu\mu}(r),$$

lo cual se muestra en la figura 5.4. Téngase en cuenta que, en virtud de la ecuación 5.31, lo que se representa en la gráfica es en realidad  $G(r)$  más el término  $4\pi r \rho \sum_{\nu\mu} x_{\nu} x_{\mu} b_{\nu} b_{\mu}$ ,

es decir, el término  $4\pi r\rho(\sum_{\nu} x_{\nu}b_{\nu})^2$ . En la figura hemos dividido esta cantidad por la autodifracción,  $I_s(k)$  (ecuación 5.28), con el fin de armonizar nuestros resultados con los datos tomados de la literatura para nuestro análisis [73].

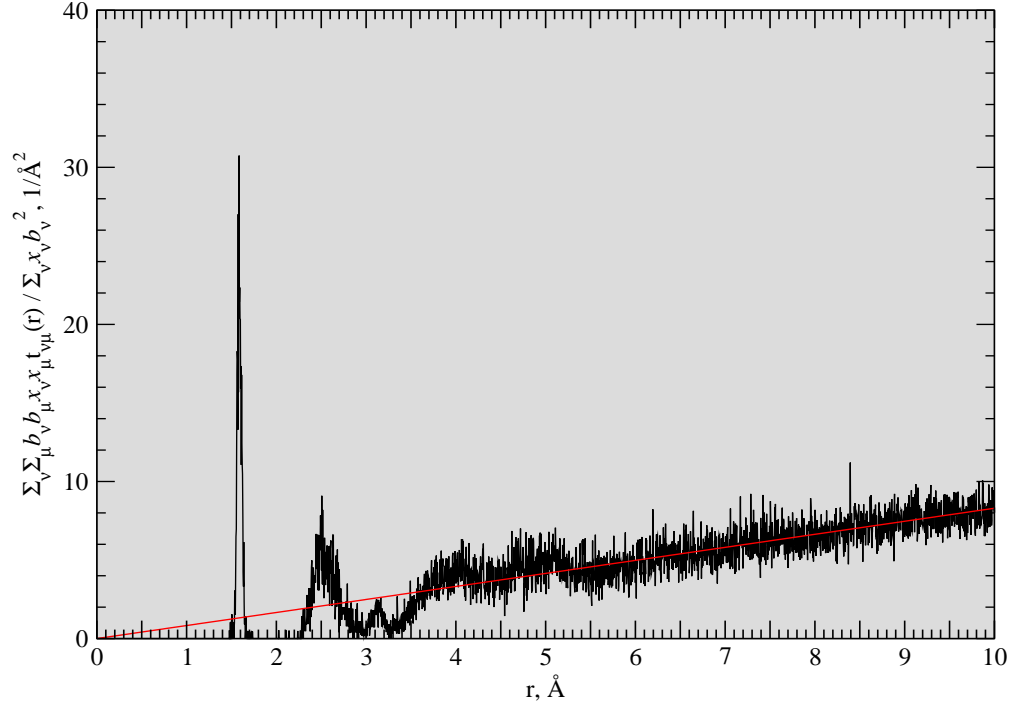


Figura 5.4: Suma ponderada de las funciones de distribución radial. Aquí se incorpora ya la respuesta,  $b_{\nu}$ , de los átomos componentes al haz de neutrones. La línea roja representa la recta  $4\pi r\rho(\sum_{\nu} x_{\nu}b_{\nu})^2$ .

El último paso es ahora el cálculo de la función de distribución radial ensanchada,  $G'(r)$ , (ecuación 5.37) de acuerdo a la resolución experimental en el espacio recíproco,  $45.2 \text{ \AA}^{-1}$  [73], y, con ésta, calcular la *función de correlación total*,  $T(r)$ . Esto se muestra en la figura 5.5.

Aquí representamos los datos de la misma manera que la referencia original<sup>33</sup>, donde

$$\begin{aligned} T(r) &= G'(r) + 4\pi r\rho \sum_{\nu\mu} x_{\nu}x_{\mu}b_{\nu}b_{\mu} \\ &= G'(r) + 4\pi r\rho(\sum_{\nu} x_{\nu}b_{\nu})^2. \end{aligned} \quad (5.45)$$

<sup>33</sup>Excepto por un cambio de notación. En el original  $T(r) = D(r) + T^0(r)$  [11, 73].

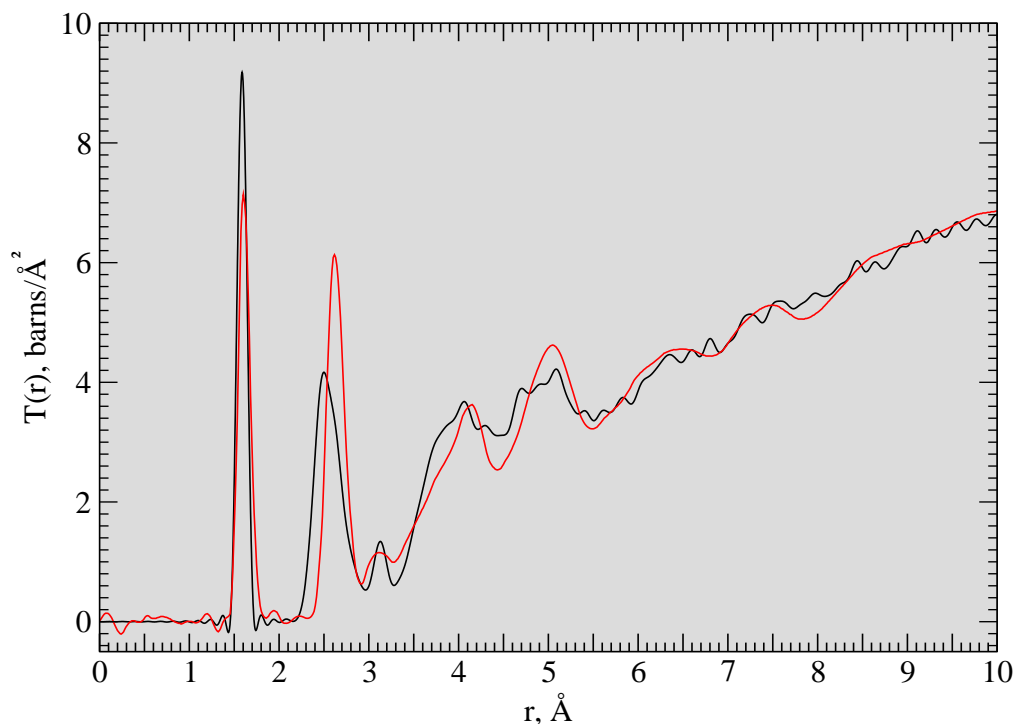


Figura 5.5: Función de correlación total *ensanchada*,  $T(r)$ , para la partícula original. En negro se representa la función calculada a partir de los datos de nuestra simulación. En rojo se representa la función calculada a partir del espectro de difracción de la sílica amorfa [73]. Es posible observar claramente en la base del primer pico de la función simulada las oscilaciones espurias o “satélites” de terminación, que no se amortiguaron del todo con la convolución. Asumimos que esto se debe al tamaño reducido de nuestra partícula (21.4 Å), y que este fenómeno está presente también en otras regiones del espectro.

Es preciso mencionar que, en este punto, ya hemos empatado los resultados de nuestras simulaciones con los resultados experimentales, arribando a  $T(r)$ , punto “d)” de la figura 5.2. Es posible ya, por fin, calcular  $R_\chi$ . La salida directa de nuestro programa para la partícula original de sílica es

```

Leyendo visual.loc
Numero de elementos quimicos presentes:  2
Numero de atomos por unidad de composicion (molecula):      3
Numero de unidades de composicion en la muestra:      216

Suma de coeficientes = 1.0000
Calcula las fdr's
Calcula T(r)

```



```

Transformada de funcion ventana
Convolucion: ensanchamiento experimental
Hace interpolacion cubica
Calcula R_{\chi}
R_{\chi} en [ 1.0, 10.0]:    14.416%

```

La cifra de mérito es, pues, del 14.4%. Dejemos por el momento la interpretación de esta cifra y pasemos a analizar otras partículas.

### 5.6.2. PARTÍCULAS DE VINK

En este apartado vamos a realizar en forma abreviada lo que hicimos en 5.6.1 para la partícula original, pero echando mano ahora de las muestras computacionales de Vink [63]. Éstas fueron preparadas mediante una variante del método de Monte Carlo en la cual la probabilidad de aceptación del movimiento es formulada en función del producto de la energías de un oscilador armónico y la del potencial BKS [78]<sup>34</sup>. Estas muestras contienen 3,000, 60,000 y 300,000 átomos, respectivamente. La mayor de ellas fue, por cierto, la que utilizamos en el análisis fractal del capítulo 4. La figura 5.6 muestra las funciones de correlación total respectivas.

La tabla 5.2 muestra los valores de los picos de la función de correlación total, que corresponden a los primeros vecinos en la sílica amorfa<sup>35</sup>.

---

<sup>34</sup>La esencia del método de Monte Carlo consiste en una secuencia de movimientos aleatorios de los átomos, movimientos que son aceptados o rechazados de acuerdo a su conveniencia energética de acuerdo al criterio probabilístico de Metrópolis,

$$P = \min[1, \exp(\frac{E_f - E_i}{k_b T})],$$

donde  $E_f$  y  $E_i$  corresponden a las energías después de y antes del movimiento, respectivamente,  $k_b$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura. En este método no existe la variable *tiempo*, y las configuraciones convergen lentamente hacia la estructura óptima.

<sup>35</sup>Es evidente que los picos correspondientes a los segundos vecinos resultan mucho más difícil de asignar en el espectro, y esta tarea resulta infructuosa sin la ayuda de un *modelo*, cuyas funciones de distribución radial pueden calcularse por separado, como muestra la figura 5.3.

Partícula	Si—O	O—O	Si—Si	$R_x$ , %
648	1.589	2.500	3.127	14.4
3,000	1.609	2.613	3.166	4.27
60,000	1.611	2.615	3.164	3.89
300,000	1.609	2.613	3.159	4.01
Experimental	1.602	2.617	3.111	—

Tabla 5.2: Valores de los primeros picos de la función de correlación total,  $T(r)$ , de la partícula de sílica original y de las partículas de Vink. Es fácil notar que el valor de la cifra de mérito,  $R_x$ , decrece a medida que aumenta el tamaño de la partícula, exceptuando el de la partícula mayor (lo cual quizá tenga que ver con los tiempos de simulación). Todos los valores de distancias se presentan en Å.

La concordancia de los picos de  $T(r)$  entre los espectros de las partículas de Vink y el espectro simulado es excelente, aún para la más pequeña. Como se mencionó en la sección 5.5, ésta es una condición necesaria, pero no suficiente, para garantizar la validez de una estructura. Otra condición necesaria para que una estructura sea considerada buena, como mencionamos anteriormente, es que  $R_x$  sea de alrededor de 4%<sup>36</sup>. Este también es el caso para todas ellas.

Si bien de acuerdo a los criterios anteriores modelos como éstos son buenos, su validez sólo se sostiene si sus propiedades no se contraponen con alguna –cualquiera– evidencia experimental. Esto, según Wright, descarta automáticamente la mayoría de los modelos que se han tomado como buenos por otros autores<sup>37</sup>.

Nuestro análisis de la calidad de las estructuras termina en este punto, pues hemos probado que la herramienta que construimos es capaz de arrojar datos útiles. Si bien el análisis se ha limitado al vidrio de sílica, el programa sólo necesita como datos las posiciones atómicas, por lo que su utilidad no se limita a este sistema.

<sup>36</sup>Esto indica, en justicia, una calidad notable, si se tiene en cuenta que la discordancia entre dos espectros experimentales tomados de la misma muestra en el mismo equipo es de alrededor de 2% [77].

<sup>37</sup>Por otro lado, aún con una buena concordancia experimental, existe en los vidrios –a diferencia de los cristales– el problema de la *no unicidad* de una estructura. Esto quiere decir que no existe forma de probar que el espectro producido por un modelo estructural dado no pueda ser reproducido por otro diferente [71, 85]. Por ejemplo, Ebeid *et al.* construyeron un espectro simulado de sílica amorfa a partir de *crystalitas* de cuarzo (ver figura 2.1), es decir, partiendo de una base cristalina [86]. La teoría de las *crystalitas* es la otra interpretación, persistente, pero minoritaria, de la estructura de los amorfos, proveniente de la escuela rusa fundada por Lebedev.

Lo anterior da una idea de la complejidad de la interpretación estructural de los sólidos amorfos.

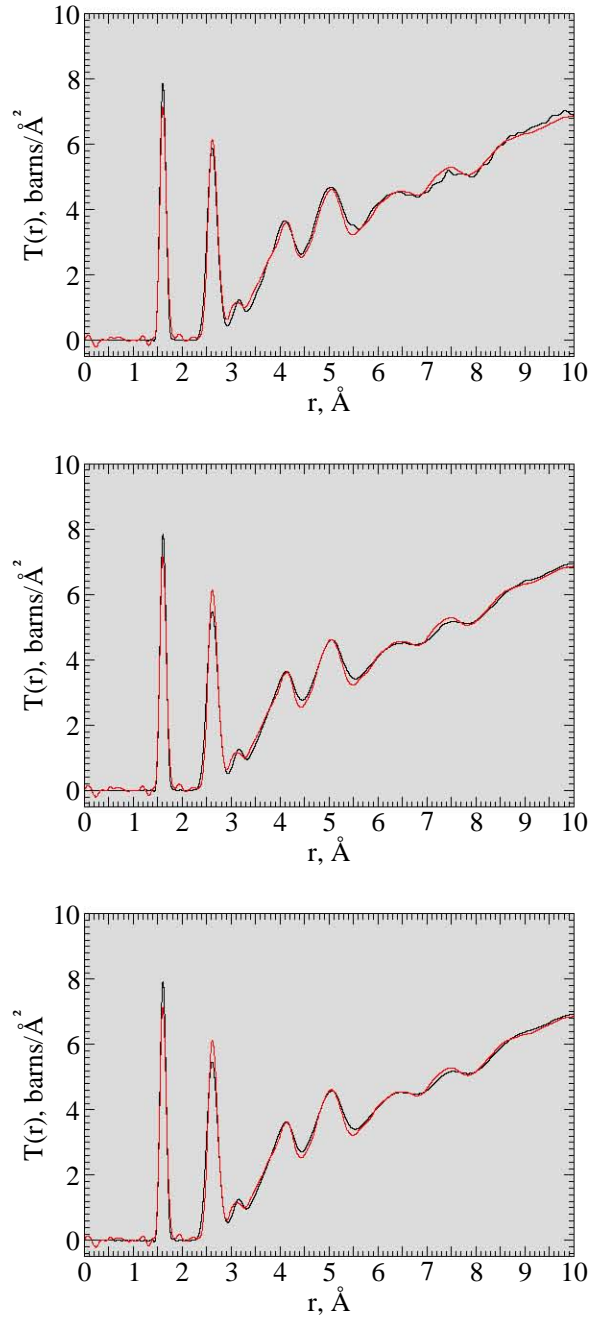


Figura 5.6: Funciones de correlación total,  $T(r)$ , para partículas de 3,000, 60,000 y 300,000 átomos (de arriba a abajo, respectivamente) [63]. La curva en rojo corresponde a la función experimental. Nótese que las oscilaciones espurias son menos evidentes a medida que aumenta el número de átomos (ver, por ejemplo, la zona de 7.5 Å).

## 5.7. COROLARIO

Hemos postergado intencionalmente hasta el último el comentar sobre la calidad de nuestra partícula original. De acuerdo a los valores consignados en la tabla 5.1, la cifra de mérito de nuestra estructura resulta ser una de las más altas, sólo superada por la estructura TTAM (para  $k_{max} = 45.2 \text{ \AA}^{-1}$ ). Ya que el tamaño de la muestra impacta decididamente en la cifra de mérito<sup>38</sup>, las reducidas dimensiones de nuestra partícula original son en parte responsables de la elevada  $R_\chi$  obtenida. Por otro lado, si bien nuestra partícula reproduce aceptablemente el pico Si—O y también resulta aceptable con otras métricas<sup>39</sup>, ésta falla al no poder reproducir razonablemente el pico O—O, hecho que resulta evidente al inspeccionar la figura 5.5.

Los métodos de dinámica molecular con carga variable<sup>40</sup> ofrecen la enorme ventaja de que la carga es función del ambiente que rodea al átomo, y esto dota a la simulación de un grado más de *realismo*. Dado que se establece naturalmente una relación entre carga y estructura local, es posible en principio utilizar estas técnicas para interpretar o predecir resultados de espectroscopía infrarroja o de resonancia magnética nuclear.

Sin embargo, estos métodos parecen presentar una problemática general que les impide producir estructuras de buena calidad [93, 94], y quizá por ello no han tenido una gran aceptación.

La falta de concordancia estructural de las muestras preparadas con la metodología de Alavi *et al.*, puesta en evidencia en 5.6.1, parece llegar a un clímax cuando se introducen en la red cationes modificadores, como el litio, pues aparecen en la simulación variedades espurias de oxígeno que no tienen sustento experimental alguno (ver nota 4).

Teniendo en cuenta que la cifra de mérito citada anteriormente, 14.4 %, no es excesiva para una partícula pequeña, este resultado dio pie, no obstante, a una exhaustiva revisión del código de dinámica molecular utilizado, lo que resultó en el hallazgo de errores importantes en la instrumentación del formalismo de la transferencia de carga. El extenso trabajo realizado por este autor sobre las propiedades estructurales del silicato de litio vítreo<sup>41</sup> hubo de ser desechado.

Debemos hacer mención de que, si bien la evaluación de la estructura mediante  $R_\chi$  es una prueba contundente, no es necesariamente cierto que cualquier conclusión que se

---

<sup>38</sup>Lo que resulta claro al revisar las figuras 5.5 y 5.6.

<sup>39</sup>Entre ellas, mencionemos, obviando la prueba, que el número de oxígenos que rodean a un silicio es en éste también 4. Otras medidas de consistencia estructural, si bien indirectas, son las analizadas en el capítulo 3.

<sup>40</sup>Entre ellos el *EEM (Electronegativity Equalization Method)* [87], el *QEq (Charge Equilibration Method)* [88–90], el de Streitz y Mintmire [91, 92], incorporados en el programa *GULP* [22], y el de Alavi *et al.* [40].

<sup>41</sup>Y del resto de la serie alcalina.

formule con respecto a una estructura con una cifra de mérito relativamente alta sea incorrecta. Prueba de esto es el análisis de percolación presentado en el capítulo 3.

## 5.8. RECAPITULACIÓN

En este capítulo presentamos la teoría de difracción de neutrones de materiales amorfos en una forma asequible, aunque no demasiado prolija, y usando una notación uniforme. Creemos que, en principio, nuestra exposición resulta más o menos suficiente para entender el problema sin recurrir necesariamente a otros textos. La exposición sienta las bases teóricas del programa de cómputo que elaboramos con el fin de evaluar la calidad de nuestras muestras computacionales. Evaluamos finalmente con éste la calidad de varias preparaciones de sílica amorfa. El programa, una vez que esté traducido a lenguaje *C*, estará eventualmente disponible para su descarga gratuita en internet.

## 6. LA ESTRUCTURA DEL PERÓXIDO DE LITIO

### 6.1. INTRODUCCIÓN

#### 6.1.1. MOTIVACIÓN

La búsqueda de parámetros idóneos como punto de partida para nuestras simulaciones atomísticas<sup>1</sup> nos llevó a abordar el tema de las simulaciones mecanocuánticas de algunas estructuras cristalinas de SiO<sub>2</sub>, la del LiO y la del Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, algo que inicialmente estaba fuera de nuestros objetivos. Una observación casual<sup>2</sup> dio origen al estudio que aquí se reporta. En este capítulo haremos uso de los métodos cuánticos como caja negra, sin hacer una exposición formal de la teoría, dada su complejidad.

#### 6.1.2. EL PERÓXIDO DE LITIO

A pesar de sus aplicaciones como agente oxidante, como regenerador de atmósferas respirables confinadas (como las de las naves espaciales y de los submarinos)<sup>3</sup>, y como material de celdas de combustible, entre otros, al parecer el peróxido de litio, Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, no ha sido suficientemente estudiado, al punto de que aún su estructura cristalina no había sido determinada sin ambigüedad. Antes de este estudio, la bases de datos cristalografía *ICSD*<sup>4</sup> reportaba dos estructuras, la primera, propuesta por Féher *et al.* en 1953 [95], y la otra por Föppl, en 1957 [96]. Desde entonces, la validez de estas estructuras no había sido cuestionada. La posibilidad de que ambas fueran polimorfos del mismo compuesto no estaba sustentada por más evidencia experimental que la interpretación de los datos de difracción de rayos X y esto no resultaba del todo apropiado, pues el litio, al contar con sólo 3 electrones, no es un buen dispersor de este tipo de radiación.

Puesto que los datos experimentales existentes no nos ayudan a dilucidar esta cuestión ni a decidir cuál estructura es la correcta, se justifica una argumentación adicional, que presentaremos a continuación. El estudio se apoya en el hecho de que actualmente es posible realizar cálculos cuánticos de excelente calidad, que no sólo ofrecen predicciones cualitativas, sino predicciones cuantitativas precisas, lo que los sitúa a la par de las mejores técnicas experimentales de difracción.

---

<sup>1</sup>Para obtener buenos modelos energéticos de un material -los llamados *potenciales empíricos*- es preciso recurrir o bien a la experimentación con sustancias reales o bien al cálculo de la energía del material mediante la solución aproximada de la ecuación de Schrödinger. Este último enfoque se conoce genéricamente como *cálculos cuánticos*. En [6, 7] abordamos este tema a nivel divulgación.

<sup>2</sup>Hecha por Pablo de la Mora.

<sup>3</sup>Mediante la reacción química  $2\text{Li}_2\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 \longrightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2$  el peróxido de litio reacciona con el CO<sub>2</sub> y produce oxígeno. Además, es el más ligero de los peróxidos sólidos.

<sup>4</sup>*International Crystal Structure Database.*

## 6.2. DETALLES DEL CÁLCULO

Los cálculos se realizaron utilizando el programa *WIEN2k* [97], que implementa un método de ondas planas linealizadas aumentadas de potencial completo (*FP-LAPW*)<sup>5</sup>, basado en la Teoría de funcionales de la densidad (*DFT*)<sup>6</sup>. Para el tratamiento de las interacciones de correlación-intercambio se recurrió a la aproximación de gradiente generalizado, *GGA*<sup>7</sup> [98]. El número de puntos  $k$  usados fue de 1000 (lo que equivale a 72 puntos en la cuña irreductible). Para el número de ondas el criterio aplicado fue  $R_{MT}^{max} \times K^{max} = 8^8$ . Los mismos valores de  $R_{MT}$  fueron utilizado para cada átomo en todas las estructuras,  $R_{MT}(\text{Li})=1.8$  u.a.,  $R_{MT}(\text{O})=1.4$  u.a., excepto para la estructura de Féher, donde  $R_{MT}(\text{O})=1.2$  u.a. El análisis de los grupos espaciales se realizó con el programa *Sgroup* [99], incorporado al programa *WIEN2k*.

## 6.3. TRATAMIENTO DE LA ESTRUCTURA

### 6.3.1. SIMPLIFICACIÓN DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA

La estructura cristalina del peróxido de litio fue reportada hace más de 50 años por Féher *et al.*, por primera vez [95], y un poco después por Föppl [96]. Ambos autores propusieron sus respectivos modelos estructurales basándose en el análisis de sus datos de difracción de rayos X. Sin embargo, recurriendo al estudio sistemático de varios peróxidos alcalinos, Föppl sostuvo que su estructura estaba más de acuerdo con el principio

<sup>5</sup> *Full-potential, linearized augmented plane waves*, en inglés.

<sup>6</sup> *Density Functional Theory*, en inglés. La energía del sistema se expresa de acuerdo a esta teoría simplemente como  $T^e + V_{Hartree}^{e-e} + V^{e-n} + E^{x-c}[\rho(r)]$ , donde  $T^e$  es la energía cinética de los electrones (los núcleos se consideran estáticos en la aproximación de Born-Oppenheimer),  $V^{e-e}$  es la energía de interacción electrón-electrón,  $V^{e-n}$  es la energía de interacción electrón núcleo y el último término,  $E^{x-c}[\rho(r)]$  es la energía de correlación-intercambio, que engloba varias contribuciones energéticas, y está expresada como un *funcional* (es decir, una función de una función) de la densidad electrónica.

El tratamiento teórico que permite expresar este término simplemente como una *función* de la densidad electrónica local,  $E^{x-c}(\rho(r))$ , le valió a Walter Kohn el Premio Nobel en 1998. Kohn y Pierre Hohenberg mostraron que la densidad electrónica local era suficiente para describir el estado base de una molécula o de un cristal (*LDA*, o *Local Density Approximation*), en vez de expresarlo usando múltiples funciones de onda electrónicas.

<sup>7</sup> *Generalized Gradient Approach*, en inglés. Es una variante de la *Local Density Approximation*, *LDA*, y expresa la energía de correlación-intercambio como  $E^{x-c}(\rho(r), \nabla\rho(r))$ .

<sup>8</sup>  $R_{MT}$ , *Muffin-Tin Radius*. Describe el radio de una esfera, en el centro de la cual está el átomo, para la cual la función de onda se describe en su interior como el átomo hidrogenoide. Fuera de esta esfera la función de onda se aproxima con ondas planas.  $K^{max}$  es función del número de términos de la serie de Fourier con la que se aproxima la función de onda fuera de la esfera. Cuando el producto de estos dos términos es 8 o mayor la convergencia energética del método es muy aceptable [97]. El nombre *Muffin-Tin* se refiere a la forma de “bandeja de panqués”, plana y con hendiduras en forma de cono truncado, que representa la energía potencial en un plano cristalino, resultante de las aproximaciones del método.

general de construcción de éstos<sup>9</sup>, aunque no proporcionó más evidencia concerniente al peróxido de litio mismo.

### ESTRUCTURA DE FÉHER

La estructura de Féher se presenta en la tabla 6.1 y en la figura 6.1 .

	Sitio	$x$	$y$	$z$
Li1	$2(g)$	0	0	$\pm 0.1580$
Li2	$2(d)$	$-1/3$	$1/3$	$1/2 \pm 0.1580$
Li3	$6(l)$	$1/2$	$1/2$	$\pm 0.1580$
		0	$1/2$	$\pm 0.1580$
		$1/2$	0	$\pm 0.1580$
Li4	$6(l)$	$1/6$	$-1/6$	$1/2 \pm 0.1580$
		$-1/3$	$-1/6$	$1/2 \pm 0.1580$
		$1/6$	$1/3$	$1/2 \pm 0.1580$
O1	$2(g)$	0	0	$1/2 \pm 0.0830$
O2	$2(i)$	$-1/3$	$-1/3$	$\pm 0.0830$
O3	$6(l)$	$1/2$	$1/2$	$1/2 \pm 0.0830$
		0	$1/2$	$1/2 \pm 0.0830$
		$1/2$	0	$1/2 \pm 0.0830$
O4	$6(l)$	$1/6$	$-1/6$	$\pm 0.0830$
		$-1/3$	$-1/6$	$\pm 0.0830$
		$1/6$	$1/3$	$\pm 0.0830$

Tabla 6.1: Estructura de Féher *et al.* [95]. Grupo espacial  $P\bar{6}$  (grupo espacial número 174), hexagonal. Celda unitaria:  $a = 6.3050$ ,  $b = 6.3050$ ,  $c = 7.7100$  Å.  $\alpha = 90$ ,  $\beta = 90$ ,  $\gamma = 120^\circ$ .

Se puede ver fácilmente que si los Li3 se desplazan media celda en la dirección  $a$  o en la dirección  $b$ , quedan en la posición Li1, y lo mismo es válido para los demás átomos, de tal manera que Li4 queda en la posición Li2, O3 queda en la posición O1 y O4 queda en la posición O2. Esto sugiere claramente que existen posiciones redundantes y por lo tanto la celda unitaria puede reducirse si hacemos  $a' = a/2$ ,  $b' = b/2$  ( $a' = b' = 3.1525$  Å), las posiciones  $2(g)$   $(0,0,z)$  permanecen inalteradas y las posiciones  $2(i)$   $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, z)$  cambian a  $2(d)$   $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, z)$ . La estructura resultante se muestra en la tabla 6.2 y en la figura 6.2.

<sup>9</sup>La distancia entre oxígenos debía ser de aproximadamente  $1.5$  Å, en lugar de  $1.3$  Å, como reportaba Féher.



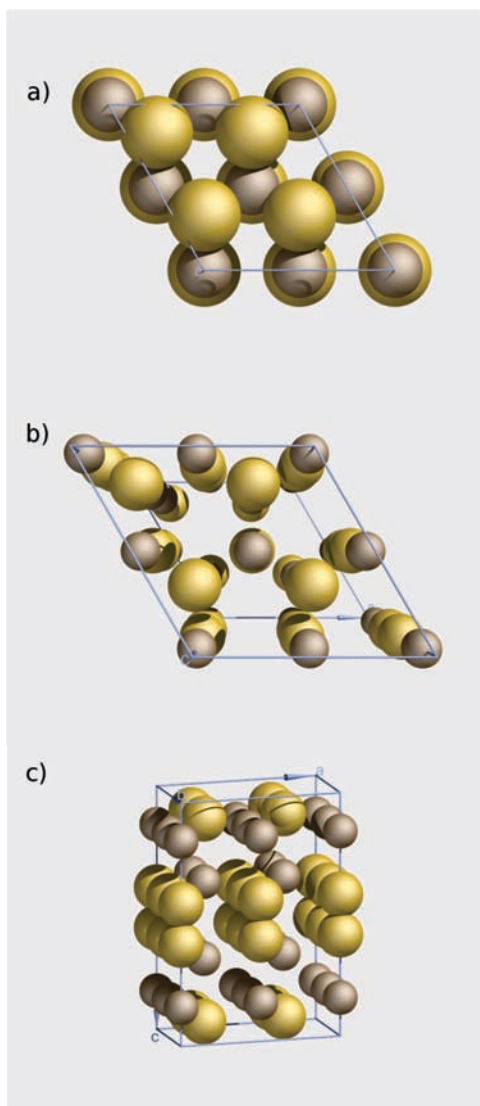


Figura 6.1: Estructura original de Féher del peróxido de litio: a) cristal visto en el plano perpendicular al eje  $\vec{c}$ ; b) cristal visto en perspectiva en el plano perpendicular al eje  $\vec{c}$ , con el valor de los radios atómicos reducidos por un factor de 0.6; c) cristal visto en el plano  $ac$  rotado ligeramente alrededor del eje  $\vec{c}$ . En las figuras siguientes el factor de escalamiento será el mismo.

	Sitio	$x$	$y$	$z$
Li1	2( $g$ )	0	0	$\pm 0.1580$
Li2	2( $d$ )	1/3	-1/3	$1/2 \pm 0.1580$
O1	2( $g$ )	0	0	$1/2 \pm 0.0830$
O2	2( $d$ )	1/3	-1/3	$\pm 0.0830$

Tabla 6.2: Estructura de Féher *et al.*, reducida. Grupo espacial:  $P\bar{6}$  (grupo espacial número 174), hexagonal. Celda unitaria:  $a = 3.1525$ ,  $b = 3.1525$ ,  $c = 7.7100$  Å.  $\alpha = 90$ ,  $\beta = 90$ ,  $\gamma = 120^\circ$ .

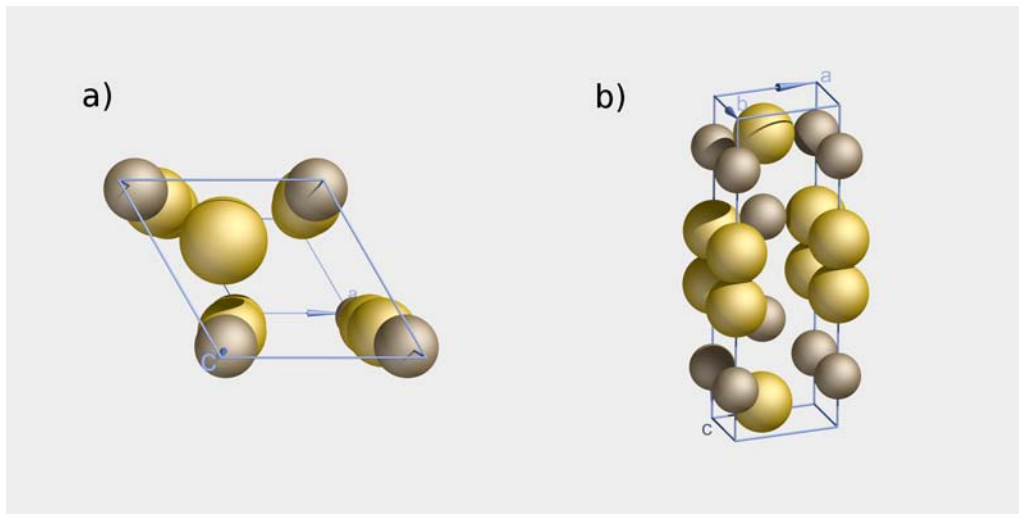


Figura 6.2: Estructura de Féher reducida: a) vista del plano perpendicular al eje  $\vec{c}$ ; b) vista del plano  $ac$  rotado ligeramente con respecto al eje  $\vec{c}$ .

Esta celda, que es más simple, pues sólo tiene cuatro átomos de litio y cuatro de oxígeno, no posee aún simetría de inversión. Sin embargo, haciendo un corrimiento de todos los átomos por el vector  $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4})$ , Li1 y Li2 y también O1 y O2 se conectan ahora por inversión. La celda resultante pertenece ahora a un grupo espacial diferente, como se muestra en la tabla 6.3 y la figura 6.3<sup>10</sup>.

<sup>10</sup>Estas simplificaciones, en particular la inversión, reducen considerablemente –en cerca de un 90 %– el costo computacional de los cálculos de estructura electrónica.

	Sitio	$x$	$y$	$z$
Li1	4( $f$ )	1/3	-1/3	1/4 $\pm$ 0.1580
		-1/3	1/3	-1/4 $\pm$ 0.1580
O1	4( $f$ )	1/3	-1/3	-1/4 $\pm$ 0.0830
		-1/3	1/3	1/4 $\pm$ 0.0830

Tabla 6.3: Estructura de Féher *et al.*, reducida y simetrizada. Grupo espacial:  $P6_3/mmc$  (grupo espacial número 194), hexagonal. Celda unitaria:  $a = 3.1525$ ,  $b = 3.1525$ ,  $c = 7.7100$  Å.  $\alpha = 90$ ,  $\beta = 90$ ,  $\gamma = 120^\circ$ .

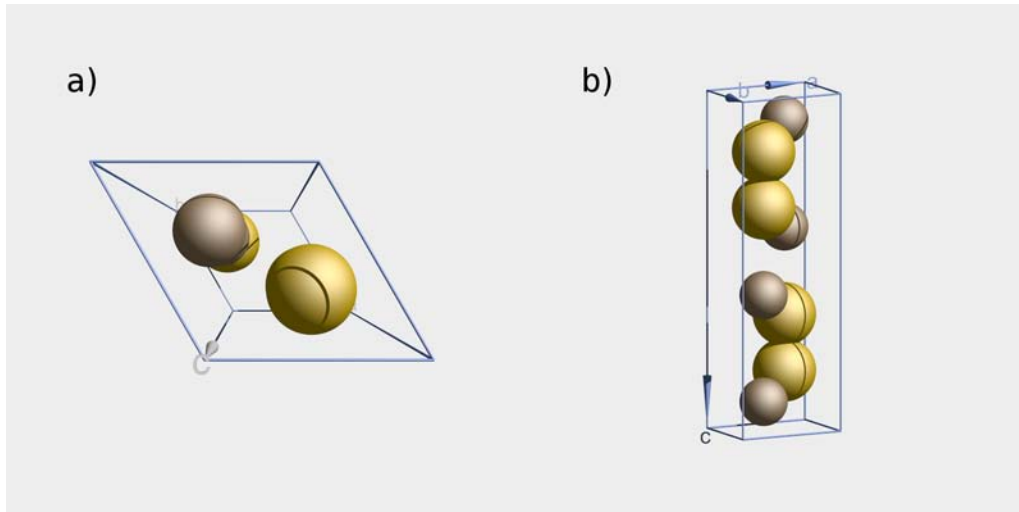


Figura 6.3: Estructura de Féher reducida y simetrizada: a) vista del plano perpendicular al eje  $\vec{c}$ ; b) vista del plano  $ac$  rotado ligeramente con respecto al eje  $\vec{c}$  del cristal. A esta estructura se llega haciendo un corrimiento de todos los átomos de la estructura de la figura 6.2 por el vector  $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4})$ .

Es posible observar que los átomos de litio se acomodan como en la estructura de diamante hexagonal, similar a la estructura  $hcp$ <sup>11</sup>, pero en vez de tener capas triangulares alternadas,  $BCBC\dots$ , cada capa se repite dos veces,  $BCCBCC\dots$ . Igualmente, los átomos de oxígeno ocupan sitios alternados,  $CCBCCBB\dots$ . Entonces, la nueva estructura puede verse como dos estructuras de diamante hexagonal interpenetrantes, una desplazada de la otra por media celda en la dirección  $c$ . Ésta es, de hecho, una estructura abierta con los sitios  $A$  vacantes. En esta estructura las distancias verticales entre dos

<sup>11</sup>Hexagonal compacta.

átomos de litio y entre dos átomos de oxígeno no pueden determinarse por simetría. Sin embargo, cada par de estos átomos se sitúa a una distancia fraccionaria  $\alpha$  de un punto de simetría de la estructura. Por lo tanto, las distancias entre cada par serán igual a  $2\alpha$ . Se tiene entonces que  $2\alpha(\text{Li}) = 0.3160$  ( $0.3160 \times 7.7100 = 2.4300 \text{ \AA}$ ) y  $2\alpha(\text{O}) = 0.1660$  ( $1.2800 \text{ \AA}$ ).

### ESTRUCTURA DE FÖPPL

La estructura original de Föppl se presenta en la tabla 6.4 y en la figura 6.4.

	Sitio	$x$	$y$	$z$
Li1	1( $a$ )	0	0	0
Li2	1( $d$ )	1/3	-1/3	1/2
Li3	2( $i$ )	-1/3	1/3	$\pm 1/4$
O1	2( $g$ )	0	0	$1/2 \pm 0.1020$
O2	2( $h$ )	1/3	-1/3	$\pm 0.1020$

Tabla 6.4: Estructura original de Föppl [96]. Grupo espacial:  $P\bar{6}$  (grupo espacial número 174), hexagonal. Celda unitaria:  $a = 3.1420$ ,  $b = 3.1420$ ,  $c = 7.6500 \text{ \AA}$ .  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ .

De nuevo es posible observar que se puede incorporar la simetría de inversión haciendo un corrimiento de los átomos por el vector  $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4})$ . De esta manera, el Li1 y el Li2 se conectan por inversión y ambos se vuelven Li2, Li3 se vuelve Li1, y finalmente O1 y O2 también se conectan por inversión<sup>12</sup>. La nueva celda se muestra en la tabla 6.5 y en la figura 6.5.

	Sitio	$x$	$y$	$z$
Li1	2( $a$ )	0	0	0
		0	0	1/2
Li2	2( $c$ )	1/3	-1/3	1/4
		-1/3	1/3	-1/4
O1	4( $f$ )	1/3	-1/3	$-1/4 \pm 0.1020$
		-1/3	1/3	$-1/4 \pm 0.1020$

Tabla 6.5: Estructura de Föppl, simetrizada. Grupo espacial:  $P6_3/mmc$  (grupo espacial número 194), hexagonal. Celda unitaria:  $a = 3.1420$ ,  $b = 3.1420$ ,  $c = 7.6500 \text{ \AA}$ .  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ .

<sup>12</sup>La inclusión de esta simetría también redundaría en una agilización notable de los cálculos de estructura electrónica.

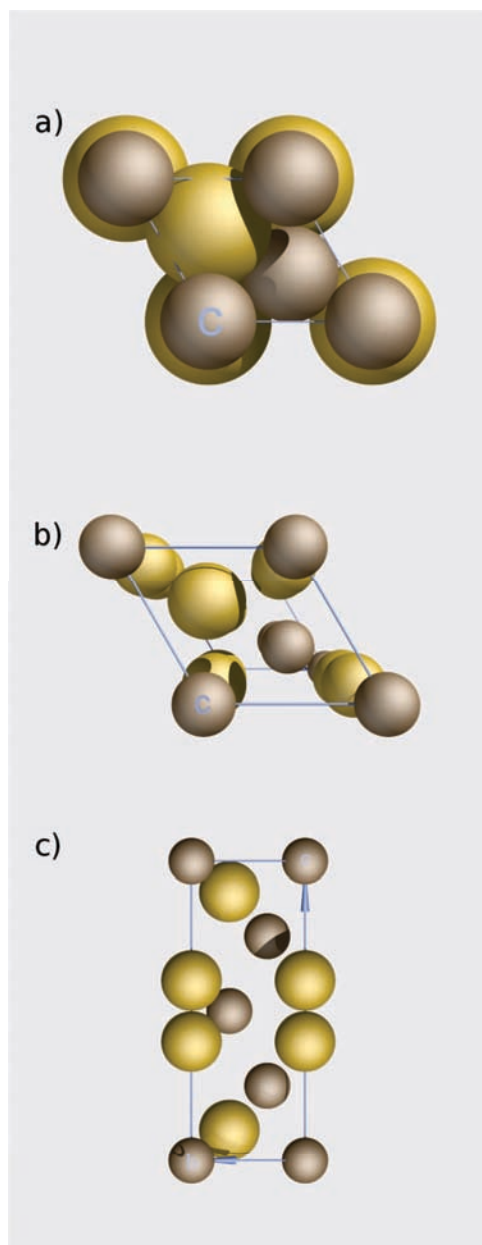


Figura 6.4: Estructura original de Föppl. a) cristal visto en el plano perpendicular al eje  $\vec{c}$ ; b) cristal visto en perspectiva en el plano perpendicular al eje  $\vec{c}$ ; c) cristal visto en el plano  $bc$ .

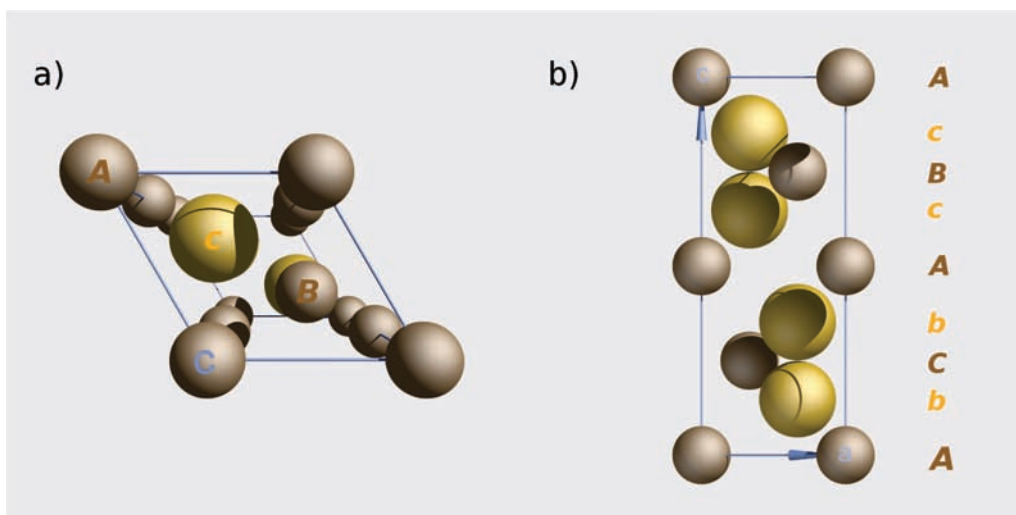


Figura 6.5: Estructura de Föppl simetrizada. a) cristal visto en perspectiva en el plano perpendicular al eje  $\bar{c}$ ; b) proyección ortogonal del cristal sobre el plano  $ac$ . Las letras corresponden a planos cristalográficos en una estructura compacta. La asignación se hizo con referencia al extremo derecho, denotado como “A”. Las letras azules corresponden a los ejes cristalinos.

Se puede ver que esta estructura es muy similar a la estructura reducida de Féher *et al.* (tabla 6.2), pues los oxígenos tienen las mismas posiciones  $4(f)$ , pero con mayor separación,  $2\alpha(O) = 0.2040$  (1.5600 Å). Los átomos de litio, sin embargo, están en diferente posición: en vez de estar *en* los planos de los oxígenos están *entre* éstos. Este arreglo puede describirse por la secuencia vertical  $AcBcAbCbA$  (aquí las letras mayúsculas se refieren a los planos de litio y las minúsculas a los planos de oxígeno). Esto se puede considerar un arreglo compacto comprimido en la dirección  $c$ . La secuencia  $BcAbC$  forma un arreglo cúbico denso,  $ccp$ <sup>13</sup>, seguido por la secuencia inversa  $CbAcB$ . Por esta razón, la estructura de Föppl se puede considerar como un arreglo especular de arreglos  $ccp$ . Los átomos de litio forman por sí mismos una estructura compacta,  $ABACA$ , que aún comparada con un arreglo ideal de esferas duras, está comprimida en la dirección  $c$ , pues en el primer caso  $c/a = 2.43$ , *versus*  $c/a = 3.26$  para el segundo.

### 6.3.2. OPTIMIZACIÓN DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA

En su artículo, Föppl argumentó que una distancia O—O tan corta como la reportada por Féher podría reproducir bien el espectro de difracción de rayos X. Sin embargo, usando la analogía que observó con la serie homóloga de peróxidos de sodio, potasio, rubidio y cesio, Föppl concluyó que la longitud de enlace O—O debería ser de alrededor

<sup>13</sup> *Cubic Close Packed.*

de  $1.5 \text{ \AA}$ , lo que implicaba que el patrón de difracción debía ser notablemente diferente. En esta sólo observación se basó Föppl para concluir que la estructura propuesta por Féher *et al.* debía estar equivocada.

Con el fin de averiguar si estas dos estructuras representan isomorfos del  $\text{Li}_2\text{O}_2$  o si, en efecto, una de ellas estaba equivocada, nos dimos a la tarea de hacer cálculos electrónicos con las versiones simetrizadas de ambas estructuras (las representadas en las tablas 6.3 y 6.5). Los cálculos reportaron que ambas estructuras estaban deformadas, pues existían fuerzas significativas actuando sobre cada átomo. Fue necesario llevar a cabo una optimización completa de posiciones atómicas y parámetros de celda, que abordaremos a continuación.

### ESTRUCTURA SIMETRIZADA DE FÉHER

Los átomos en esta estructura estaban sujetos a fuerzas considerables: la fuerza neta de atracción entre los átomos de litio en la dirección  $z$  era de  $374 \text{ mRy/u.a.}$ , mientras que la fuerza neta de separación entre los átomos de oxígeno en la dirección  $z$  era de  $10 \text{ mRy/u.a.}$  La relajación de las coordenadas atómicas (hasta que la fuerza neta sobre los átomos fue despreciable, es decir, de menos de  $1 \text{ mRy/u.a.}$ ) produjo cambios drásticos en la estructura, como se puede ver en la tabla 6.6:

Estructura	$a$	$c$	$2\alpha(\text{Li})$	$2\alpha(\text{O})$	Dist. O—O	Energía
No relajada	3.1525	7.7100	0.3160	0.1660	1.2800	-662.2907
Rel. fzas.	3.1525	7.7100	0.2952	0.1943	1.5000	-662.4002
Rel. total	3.3339	7.9300	0.2937	0.1923	1.5300	-662.4269

Tabla 6.6: Optimización de la estructura de Féher *et al.* simetrizada. “Rel. fzas.” se refiere a la relajación de las coordenadas de los átomos en posiciones no simétricas y “Rel. total” se refiere a la relajación adicional de las dimensiones de la celda. Las energías se expresan en Ry y las distancias de enlace en  $\text{Å}$ .

La energía total se reduce en  $0.11 \text{ Ry}$ , y la distancia de enlace O—O cambia de  $1.2800$  a  $1.5000 \text{ Å}$ , lo cual valida la conjetura de Föppl y en consecuencia prácticamente descarta la estructura de Féher.

La optimización completa de la estructura se llevó a cabo mediante ciclos sucesivos consistentes en minimización de fuerzas, optimización del volumen de la celda, optimización de la relación  $c/a$  (al optimizar  $a$  se optimiza  $b$ , puesto que  $a = b$ ) y optimización de las coordenadas internas de los átomos<sup>14</sup>. Durante el último ciclo, los cambios en el

<sup>14</sup>Téngase en cuenta que al modificar las dimensiones de la celda las coordenadas internas se mo-

volumen y en el cociente  $c/a$  fueron relativamente pequeños, de 0.39 % y 0.29 %, respectivamente. Las fuerzas finales fueron también aceptablemente pequeñas, del orden de 1.3 mRy/u.a. sobre el litio, y sobre el oxígeno de 2.8 mRy/u.a.

La optimización después de la relajación de las coordenadas atómicas no tuvo un gran impacto en la energía total ni en la longitud de enlace O—O, pero produjo un cambio considerable, de 15 % en el volumen de la celda, y una reducción de 2.7 % en la relación  $c/a$ . Discrepancias tan considerables deben estar relacionadas con una mala interpretación de los patrones de rayos X, lo cual aporta un argumento más en contra de la estructura de Féher *et al.*

### ESTRUCTURA SIMETRIZADA DE FÖPPL

Aquí nuestros cálculos muestran que existe una fuerza moderada, de 11 mRy/u.a., sobre el átomo de oxígeno. La optimización completa de la estructura, que se presenta en la tabla 6.7 resulta en un incremento moderado del volumen de la celda, de 3.6 %, y otros cambios relativamente menores: una reducción de energía total de 1.8 mRy, y el acortamiento de la longitud de enlace O—O de 1.5606 a 1.5500 Å, así como un cambio de 0.31 % en la relación  $c/a$ .

Estructura	$a$	$c$	$2\alpha(\text{O})$	Dist. O—O	Energía
No relajada	3.1420	7.6500	0.2040	1.5606	-662.5025
Compl. relajada	3.1830	7.7258	0.2006	1.5500	-662.5043

Tabla 6.7: Optimización de la estructura de Föppl. Las energías se expresan en Ry y las distancias de enlace en Å.

Durante el último ciclo de optimización los cambios en el volumen de la celda y en  $c/a$  fueron de 0.22 % y de 0.15 %, respectivamente. La fuerza final sobre los átomos de oxígeno fue de 1.6 mRy/u.a.

#### 6.3.3. COMPARACIÓN DE LAS DOS ESTRUCTURAS OPTIMIZADAS

Si comparamos las energías de las dos estructuras simetrizadas (tablas 6.6 y 6.7) es evidente que existe una gran diferencia energética, de -106 mRy por unidad de peróxido, entre la estructura de Féher *et al.* y la estructura de Föppl, la cual se reduce a sólo -39 mRy después de las respectivas optimizaciones. Sin embargo, esta diferencia energética

---

difican y es necesario optimizar las fuerzas sobre los átomos que no están en posiciones especiales de simetría.



es aún demasiado grande [100], lo que constituye una razón adicional para concluir que el peróxido de litio *no* presenta la estructura de Féher *et al.*

#### 6.4. RECAPITULACIÓN

Nuestro estudio aporta pruebas de la inviabilidad de la estructura de Féher y desecha la posibilidad de que ésta sea una variedad cristalina del peróxido de litio. La evidencia indica que éste tiene la misma estructura propuesta por Föppl, sin embargo, ahora con simetría de inversión (grupo espacial número 194) y unas posiciones atómicas ligeramente modificadas (Tabla 6.7 y figura 6.5). La estructura optimizada tiene los siguientes parámetros de celda:  $a = 3.1830$ ,  $b = 3.1830$ ,  $c = 7.7258$  Å, con  $\alpha = 0.1003$  (en vez de  $\alpha = 0.1020$ ).

Los resultados de este trabajo han tenido un impacto positivo, pues dieron lugar a que se enmendaran las entradas de la *ICSD* correspondientes al peróxido de litio: se añadió la estructura número 50658, que se acredita a Féher *et al.* y a Cota y a de la Mora, y en ella se corrigen los errores de la estructura original, la número 24143, acreditada a Féher (1953)<sup>15</sup>. La estructura número 25530 se acredita a Föppl (1957), pero ahora aparece simetrizada, tal como se propone aquí, aunque no se menciona este estudio. La entrada número 152183 se acredita a Cota y a de la Mora y presenta la versión optimizada de la estructura que aparece en la tabla 6.7.

El artículo *On the structure of lithium peroxide, Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*, que contiene lo expuesto en este capítulo, fue publicado en la revista *Acta Crystallographica B* [3] y ha sido citado ya por varios autores [101–105]


---

<sup>15</sup>La estructura de Féher, reducida simetrizada y optimizada se sigue considerando válida, lo cual discrepa con nuestras observaciones.

## ACERCA DEL *software*

Además del *software* hecho en casa, entre ellos numerosos programas en *AWK*, *Bash*, *C*<sup>1</sup> y *FORTRAN*, y de los programas mencionados antes, este estudio fue hecho casi en su totalidad usando versiones gratuitas de algunos programas, o *software libre*<sup>2</sup>. A continuación se enumeran algunos de los programas utilizados, sin un orden particular:

<i>GULP</i>	cálculos de dinámica molecular
<i>Grace</i>	graficación bidimensional
<i>VMD</i>	visualización estructural
<i>Diamond</i>	visualización estructural
<i>POV-Ray</i>	<i>rendering</i> (cálculo de luces y sombras en estructuras)
<i>Statistica</i>	análisis estadístico multivariable
<i>GIMP</i>	procesamiento gráfico
<i>Inkscape</i>	procesamiento gráfico
<i>VirtualBox</i>	servidor de virtualización
<i>KPDF</i>	visualización de documentos
<i>Xchat</i>	cliente de <i>chat</i>

La composición de este documento se hizo totalmente en , L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X y sus programas asociados. El ambiente de trabajo fue, en un inicio, el sistema operativo *Irix*, de *Silicon Graphics*, y, mayormente, por supuesto, Linux (*Red Hat*, *Ubuntu* y *Mint*).

Gracias a las prodigiosas mentes que crearon este *software*, y al generoso tiempo cedido por los expertos de los canales *IRC*<sup>3</sup> de ayuda (*#ubuntu*, *#linux*, *#latex*, *#C*, *#bash*, *#gimp*, etcétera) fue posible llevar a término este trabajo.

---

<sup>1</sup>Incluyendo el programa con el que se visualizó la estructura del capítulo 3, hecho por Rodrigo Correa.

<sup>2</sup>Los pilares que se basa el *software libre* son la libertad de usarlo, la libertad de estudiar su funcionamiento, la libertad de modificarlo y la libertad de redistribuirlo.

<sup>3</sup>*Internet Relay Chat*.



## BIBLIOGRAFÍA

- [1] L. G. COTA, G. VEGA, R. CORREA, Y L. J. ALVAREZ, “Determination of structural features in simulated amorphous materials by straightforward methods”, *Molecular Simulation*, Vol. 20, p. 315, 1998.
- [2] LUIS GUILLERMO COTA, PILAR ALONSO, Y PABLO DE LA MORA, “On the limits of fractal surface behaviour in silica. a virtual adsorbates simulation”, *Molecular Simulation*, Vol. 33, No. 12, p. 1005, 2007.
- [3] LUIS GUILLERMO COTA Y PABLO DE LA MORA, “On the structure of lithium peroxide,  $\text{Li}_2\text{O}_2$ ”, *Acta Crystallographica B*, Vol. 61, p. 133, 2005.
- [4] WILLIAM S. ELLIS, *Glass*. New York: Avon Books Inc., 1998.
- [5] WIKIPEDIA, “Serendipia — Wikipedia, la enciclopedia libre”, 2011. [Internet; descargado 28-febrero-2011].
- [6] LUIS GUILLERMO COTA Y PABLO DE LA MORA, “Los experimentos computacionales atomísticos”, *Ciencia y Desarrollo en Internet*, Vol. 184, 2005.
- [7] LUIS GUILLERMO COTA, LUIS ROSALES, Y PABLO DE LA MORA, “El laboratorio más limpio: la Computación Atomística y las ciencias naturales”, *Revista Ciencias*, Vol. 89, 2008.
- [8] STEPHEN RICHARD ELLIOTT, *Physics of Amorphous Materials*. John Wiley & Sons, New York (Co-publ.): Longman Scientifical & Technical, 2<sup>da</sup> Ed., 1990.
- [9] W. H. ZACHARIASEN, “The atomic arrangement in glass”, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 54, p. 3841, 1932.
- [10] R. L. MOZZI Y B. E. WARREN, “The structure of vitreous silica”, *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 2, p. 164, 1969.
- [11] ADRIAN C. WRIGHT, *Experimental Techniques of Glass Science*, Cap. 8, p. 205. Westerville, Ohio: American Ceramic Society, 1993.
- [12] JOHN DESMOND BERNAL, “The Bakerian lecture, 1962. The structure of liquids”, *Proceedings of the Royal Society of London, Series A: Mathematical and Physical Sciences*, Vol. 280, p. 299, 1964.
- [13] JOHN DESMOND BERNAL, *The Geometry of the Structure of Liquids*, pp. 25–47. Amsterdam: Elsevier, 1965.

- [14] J. L. FINNEY, "Random packings and the structure of simple liquids. I. the geometry of random close packing", *Proceedings of the Royal Society of London A*, Vol. 319, No. 1539, p. 479, 1970.
- [15] CHARLES H. BENNETT, "Serially deposited amorphous aggregates of hard spheres", *Journal of Applied Physics*, Vol. 43, p. 2727, 1972.
- [16] T. ASTE, M. SAADATFAR, Y T. J. SENDEN, "Geometrical structure of disordered sphere packings", *Physical Review B*, Vol. 71, No. 6, p. 061302, 2005.
- [17] M. D. RINTOUL Y S. TORQUATO, "Computer simulations of dense hard-sphere systems", *Journal of Chemical Physics*, Vol. 105, No. 20, p. 9258, 1996.
- [18] S. TORQUATO, T. M. TRUSKETT, Y P. G. DEBENEDETTI, "Is random close packing of spheres well defined?", *Physical Review Letters*, Vol. 84, No. 10, p. 2064, 2000.
- [19] R. J. BELL Y P. DEAN, "Properties of vitreous silica: Analysis of random network models", *Nature*, Vol. 212, p. 1354, 1966.
- [20] J. HABASAKI, I. OKADA, Y Y. HIWATARI, "Origins of the two-step relaxation and the boson peak in an alkali silicate glass studied by molecular-dynamics simulation", *Physical Review E*, Vol. 52, No. 3, p. 2681, 1995.
- [21] ILYA G. KAPLAN, *Intermolecular interactions*. West Sussex, England: John Wiley & Sons, 2006.
- [22] J. D. GALE Y A. L. ROHL, "The General Utility Lattice Program", *Molecular Simulation*, Vol. 29, p. 291, 2003.
- [23] P. EWALD, "Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale", *Annalen der Physik*, Vol. 64, p. 253, 1921.
- [24] C. R. A. CATLOW, R. JAMES, Y W. C. MACKRODT, "Defect energetics in  $\alpha$ -alumina and rutile  $\text{TiO}_2$ ", *Physical Review B*, Vol. 25, p. 1006, 1982.
- [25] S. L. CHAN Y S. R. ELLIOTT, "Interstices, diffusion doorways and free volume percolation studies of a dense random packed atomic structure", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 124, p. 22, 1990.
- [26] WIKIPEDIA, "Canonical — Wikipedia, The Free Encyclopedia", 2010. [En línea; acceso 27-May-2010].
- [27] JAMES F. SHACKLEFORD, "The interstitial structure of non-crystalline solids", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 204, p. 205, 1996.

- [28] F. LANÇON, L. BILLIARD, Y A. CHAMBEROD, "Structural description of a metallic glass model", *Journal of Physics F: Metal Physics*, Vol. 14, No. 3, p. 579, 1984.
- [29] E. J. W. WHITTAKER, "The cavities in a random close-packed structure", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 28, p. 293, 1978.
- [30] M. AHMADZAHEH Y B. CANTOR, "Interstitial structure and diffusion in DRP metallic glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 43, p. 189, 1981.
- [31] H. J. FROST, "Cavities in dense random packings", *Acta Metallurgica*, Vol. 30, p. 889, 1982.
- [32] S. L. CHAN Y S. R. ELLIOTT, "Theoretical study of the interstice statistics of the oxygen sublattice in vitreous SiO<sub>2</sub>", *Physical Review B*, Vol. 43, No. 5, p. 4423, 1991.
- [33] V. M. SHAH, S. A. STERN, Y P. J. LUDOVICE, "Estimation of the free volume in polymers by means of a Monte Carlo technique", *Macromolecules*, Vol. 22, No. 12, p. 4660, 1989.
- [34] S. TROHALAKI, L. C. DEBOLT, J. E. MARK, Y H. L. FRISCH, "Estimation of free volume for gaseous penetrants in elastomeric membranes by Monte Carlo simulations", *Macromolecules*, Vol. 23, p. 813, 1990.
- [35] H. TAKEUCHI, "Molecular dynamics simulations of diffusion of small molecules in polymers: effect of chain length", *Journal of Chemical Physics*, Vol. 93, No. 1, p. 2063, 1990.
- [36] R. M. SOK, H. J. C. BERENDSEN, Y W. F. VAN GUNSTEREN, "Molecular dynamics simulation of the transport of small molecules", *Journal of Chemical Physics*, Vol. 96, No. 6, p. 4699, 1992.
- [37] M. N. GREENFIELD Y D. N. THEODOROU, "Geometric analysis of diffusion pathways in glassy and melt atactic polypropylene", *Macromolecules*, Vol. 26, p. 5461, 1993.
- [38] F. HAUSDORFF, "Dimension und äusseres Maß", *Mathematische Annalen*, Vol. 79, p. 157, 1919.
- [39] J. F. SHACKLEFORD, "The potential of structural analysis from gas transport studies", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 42, No. 1-3, p. 165, 1980.
- [40] A. ALAVI, L. J. ALVAREZ, S. R. ELLIOTT, Y I. R. McDONALD, "Charge-transfer molecular dynamics", *Philosophical Magazine B*, Vol. 65, p. 489, 1992.

- [41] S. N. TARASKIN, S. R. ELLIOTT, Y M. I. KLINGER, "Void structure in models of vitreous silica", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 192&193, p. 263, 1995.
- [42] B. B. MANDELBROT, "How long is the coast of Britain? Statistical self-similarity and fractional dimension", *Science*, Vol. 155, p. 636, 1967.
- [43] R. D. SHANNON Y C. T. PREWITT, "Effective ionic radii in oxides and fluorides", *Acta Crystallographica*, Vol. B25, p. 725, 1965.
- [44] R. D. SHANNON Y C. T. PREWITT, "Revised values of effective ionic radii", *Acta Crystallographica*, Vol. B26, p. 1046, 1970.
- [45] J. F. SHACKLEFORD, P. L. STUDD, Y R. M. FULRATH, "Solubility of gases in glass. II. He, Ne and H<sub>2</sub> in fused silica", *Journal of Applied Physics*, Vol. 43, p. 1619, 1972.
- [46] J. F. SHACKLEFORD, "A gas probe analysis of structure in bulk and surface layers of vitreous silica", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 49, p. 299, 1982.
- [47] J. F. SHACKLEFORD, *Structure and Bonding in Noncrystalline Solids*, p. 237. Springer, 1986.
- [48] J. E. SHELBY, *Treatise on Materials Science and Technology*, Vol. 17, Glass II, p. 1. Academic Press, 1979.
- [49] LIQUN ZHANG, DANIEL L. LACKS, Y JAMES A. VAN ORMAN, "Diffusivity calculation on noble gas silica systems using first-principles molecular simulations", *Molecular Simulation*, Vol. 35, p. 942, 2009.
- [50] PETER PFEIFFER Y DAVID AVNIR, "Chemistry in noninteger dimensions between two and three. I. Fractal theory of heterogeneous surfaces", *Journal of Chemical Physics*, Vol. 79, No. 7, p. 3558, 1983.
- [51] PETER PFEIFFER, DAVID AVNIR, Y DINA FARIN, "Ideally irregular surfaces, of dimension greater than two, in theory and practice", *Surface Science*, Vol. 126, p. 569, 1983.
- [52] DAVID AVNIR, DINA FARIN, Y PETER PFEIFER, "Chemistry in noninteger dimensions between two and three. II. fractal surfaces of adsorbents", *Journal of Chemical Physics*, Vol. 79, No. 7, p. 3566, 1983.
- [53] DAVID AVNIR, DINA FARIN, Y PETER PFEIFFER, "Molecular fractal surfaces", *Nature*, Vol. 308, p. 261, 1984.

- [54] PETER PFEIFER, DAVID AVNIR, Y DINA FARIN, “Scaling behavior of surface irregularity in the molecular domain: From adsorption studies to fractal catalysis”, *Journal of Statistical Physics*, Vol. 5&6, p. 699, 1984.
- [55] DAVID AVNIR, DINA FARIN, Y PETER PFEIFER, “Surface geometric irregularity of particulate materials: The fractal approach”, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 103, No. 1, p. 113, 1985.
- [56] D. ROJANSKY, D. HUPPERT, H. D. BALE, XIE DACAI, P. W. SCHMIDT, D. FARIN, A. SERI-LEVY, Y D. AVNIR, “Integrated fractal analysis of silica: Adsorption, electronic energy transfer, and small-angle X-ray scattering”, *Physical Review Letters*, Vol. 56, No. 23, p. 2505, 1986.
- [57] AMATZYA MEYER, DINA FARIN, Y DAVID AVNIR, “Cross-Sectional areas of alkanic acids. a comparative study applying fractal theory of adsorption and considerations of molecular shape”, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 108, p. 7897, 1986.
- [58] H. VAN DAMME, P. LEVITZ, F. BERGAYA, J. F. ALCOVER, L. GATINEAU, Y J. J. FRIPIAT, “Monolayer adsorption on fractal surfaces: A simple two-dimensional simulation”, *Journal of Chemical Physics*, Vol. 85, No. 1, p. 616, 1986.
- [59] WIKIPEDIA, “Flatland — Wikipedia, The Free Encyclopedia”, 2010. [En línea; acceso 28-May-2010].
- [60] TIBOR RABOCKAI, *Físico-Química de Superficies*. No. 20 en Série de Química, Washington, D.C.: Organização dos Estados Americanos, 1979.
- [61] BENOÎT MANDELBROT, “Fractals and the art of roughness”. <http://www.ted.com>, Febrero 2010.
- [62] H. VAN DAMME, P. LEVITZ, L. GATINEAU, J. F. ALCOVER, Y J. J. FRIPIAT, “On the determination of the surface fractal dimension of powders by granulometric analysis”, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 122, No. 1, p. 1, 1988.
- [63] R. L. C. VINK Y G. T. BARKEMA, “Large well-relaxed models of vitreous silica, coordination numbers and entropy”, *Physical Review B*, Vol. 67, p. 245201, 2003.
- [64] SEYMOUR LOWELL Y JOAN E. SHIELDS, *Powder Surface Area and Porosity*. London: Chapman and Hall, 1991.
- [65] DANIEL HAMBURGER, OFER BIHAM, Y DAVID AVNIR, “Apparent fractality emerging from models of random distributions”, *Physical Review E*, Vol. 53, p. 3342, 1996. arXiv:cond-mat/9604123 v1, 19 Apr 1996.



- [66] D. A. LIDAR (HAMBURGER), O. MALCAI, O. BIHAM, Y D. AVNIR, *Randomness and apparent fractality*, p. 103. Singapore: World Scientific, 1996. arXiv:cond-mat/9701201 v1, 28 Jan 1997.
- [67] DANIEL A. LIDAR (HAMBURGER), OFER BIHAM, Y DAVID AVNIR, “Limited range fractality of randomly adsorbed rods”, *Journal of Chemical Physics*, Vol. 106, p. 10359, 1997. arXiv:cond-mat/9703133 v1, 13 Mar 1997.
- [68] OFER MALCAI, DANIEL A. LIDAR, OFER BIHAM, Y DAVID AVNIR, “Scaling range and cutoffs in empirical fractals”, *Physical Review E*, Vol. 56, No. 3, p. 2817, 1997.
- [69] JEAN PIERRE HANSEN Y IAN R. McDONALD, *Theory of Simple Liquids*. Academic Press, 3<sup>a</sup> Ed., 2006.
- [70] VARLEY F. SEARS, “Neutron scattering lengths and cross sections”, *Neutron News*, Vol. 3, No. 3, p. 26, 1992. <http://www.ncnr.nist.gov/resources/n-lengths/>.
- [71] HARALD UHLIG, MICHAEL J. HOFFMANN, HANNES-PETER LAMPARTER, FRITZ ALDINGER, ROBERT BELLISSENT, Y SIEGFRIED STEEB, “Short-range and medium-range order in lithium silicate glasses, Part I: Diffraction experiments and results”, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 79, No. 11, p. 2833, 1996.
- [72] J. ZHAO, P. H. GASKELL, M. M. CLUCKIE, Y A. K. SOPER, “A neutron diffraction, isotopic substitution study of the structure of  $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ ”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 232-234, p. 721, 1998.
- [73] DAVID I. GRIMLEY, ADRIAN C. WRIGHT, Y ROGER N. SINCLAIR, “Neutron scattering from vitreous silica IV. time-of-flight diffraction”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 119, p. 49, 1990.
- [74] E. LORCH, “Neutron diffraction by germania, silica and radiation-damaged silica glasses”, *Journal of Physics C (Solid State Physics), Series 2*, Vol. 2, p. 229, 1969.
- [75] JÜRIG WASER Y WERNER SCHOMAKER, “The Fourier inversion of diffraction data”, *Review of Modern Physics*, Vol. 25, No. 3, p. 671, 1953.
- [76] WILLIAM H. PRESS, SAUL A. TEUKOLSKY, WILLIAM T. VETTERLING, Y BRIAN P. FLANNERY, *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, 3<sup>a</sup> Ed., 2007.
- [77] ALASTAIR N. CORMACK. Comunicación personal, 2006.

- [78] B. W. H. VAN BEEST, G. J. KRAMER, Y R. A. VAN SANTEN, "Force fields for silicas and aluminophosphates based on *ab initio* calculations", *Physical Review Letters*, Vol. 64, No. 16, p. 1955, 1990.
- [79] B. VESSAL, M. AMINI, D. FINCHAM, Y C. R. A. CATLOW, "Water-like melting behaviour of silica investigated by the molecular dynamics technique", *Philosophical Magazine B*, Vol. 60, p. 753, 1989.
- [80] S. TSUNEYUKI, M. TSUKADA, H. AOKI, Y Y. MATSUI, "First-principles interatomic potential of silica applied to molecular dynamics", *Physical Review Letters*, Vol. 61, p. 69, 1988.
- [81] P. VASHISHTA, R. K. KALIA, J. P. RINO, Y I. EBBSJÖ, "Interaction potentials for SiO<sub>2</sub>: A molecular dynamics study of structural correlations", *Physical Review B*, Vol. 41, p. 12197, 1990.
- [82] THOMAS F. SOULES, "Computer simulation of glass structures", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 123, p. 48, 1990.
- [83] B. P. FEUSTON Y S. H. GAROFALINI, "Empirical three-body potentials for vitreous silica", *Journal of Chemical Physics*, Vol. 89, p. 5818, 1988.
- [84] XIANGLONG YUAN Y ALASTAIR N. CORMACK, "Local structures of MD-modeled vitreous silica and sodium silicate glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 283, p. 69, 2001.
- [85] HARALD UHLIG, MICHAEL J. HOFFMANN, HANNES-PETER LAMPARTER, FRITZ ALDINGER, ROBERT BELLISSENT, Y SIEGFRIED STEEB, "Short-range and medium-range order in lithium silicate glasses, Part II: Simulation of the structure by the reverse Monte Carlo method", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 79, No. 11, p. 2839, 1996.
- [86] M. R. EBEID, S. K. ABDELRAHEEM, E. M ABDEL-MINEM, K. ABDEL-HADY, Y A. A. RAMADAN, "Verification of crystallite theory of glass modeling using Rietveld method", *Egyptian Journal of Solids*, Vol. 23, No. 1, p. 1, 2000.
- [87] W. J. MORTIER, S. K. GHOSH, Y S. SHANKAR, "Electronegativity equalization method for the calculation of atomic charges in molecules", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 108, p. 4315, 1986.
- [88] ANTHONY K. RAPPÉ Y WILLIAM A. GODDARD III, "Charge equilibration for molecular dynamics simulations", *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 95, p. 3358, 1991.

- [89] ERSAN DEMIRALP, TAHIR ÇAĞIN, Y WILLIAM A. GODDARD III, “Morse stretch potential charge equilibrium force field for ceramics: Application to the quartz–stishovite phase transition and to silica glass”, *Physical Review Letters*, Vol. 82, No. 8, p. 1708, 1999.
- [90] SHENG-NIAN LOU, TAHIR ÇAĞIN, ALEJANDRO STRACHAN, WILLIAM A. GODDARD III, Y THOMAS J. AHRENS, “Molecular dynamics modeling of stishovite”, *Earth and Planetary Science Letters*, Vol. 20, p. 147, 2002.
- [91] F. H. STREITZ Y J. W. MINTMIRE, “Electrostatic potentials for metal-oxide surfaces and interfaces”, *Physical Review B*, Vol. 50, No. 16, p. 11996, 1994.
- [92] F. H. STREITZ Y J. W. MINTMIRE, “Molecular dynamics simulations of elastic response and tensile failure of alumina”, *Langmuir*, Vol. 12, No. 19, p. 4606, 1996.
- [93] DANIEL HERZBACH, *Comparison of Model Potentials for Molecular Dynamics Simulations of Crystalline Silica*. Tesis doctoral, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, Alemania, 2004.
- [94] JULIAN D. GALE. Comunicación personal, 2010.
- [95] FRANZ FÉHER, INGEBORG VON WILUCKI, Y GOTTFRIED DOST, “Beitrage zur Kenntnis des Wasserstoffperoxyds und seiner Derivate, VII. Mitteil. Über die Kristallstruktur des Lithiumperoxyds,  $\text{Li}_2\text{O}_2$ ”, *Chemische Berichte*, Vol. 86, p. 1429, 1953.
- [96] HERMANN FÖPPL, “Die Kristallstrukturen der Alkaliperoxyde”, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, Vol. 291, p. 12, 1957.
- [97] P. BLAHA, K. SCHWARZ, G. K. H. MADSEN, D KVASNICKA, Y J. LUITZ, “WIEN2k, an augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties”, 2001.
- [98] JOHN P. PERDEW, KIERON BURKE, Y MATTHIAS ERNZERHOF, “Generalized gradient approximation made simple”, *Physical Review Letters*, Vol. 77, No. 18, p. 3865, 1996.
- [99] B. Z. YANCHITSKI Y A. N. TIMOSHEVSKII, “Determination of the space group and unit cell for a periodic solid”, *Computer Physics Communications*, Vol. 139, No. 2, p. 235, 2001.
- [100] RENÉ FOURNIER, “Theoretical study of the monocarbonyls of first-row transition metal atoms”, *Journal of Chemical Physics*, Vol. 99, No. 3, p. 1801, 1993.

- [101] H. Y. WU, H. ZHANG, Y X. CHENG, “The thermodynamic properties of lithium peroxide,  $\text{Li}_2\text{O}_2$ ”, *Physics Letters A*, Vol.360, No.2, p.352, 2006.
- [102] H. WU, H. ZHANG, X CHENG, Y L. CAI, “*Ab initio* calculations of structural, elastic and electronic properties of  $\text{Li}_2\text{O}_2$ ”, *Philosophical Magazine*, Vol.87, No.23, p.3373, 2007.
- [103] N. SERIANI, “*Ab initio* thermodynamics of lithium oxides: from bulk phases to nanoparticles”, *Nanotechnology*, Vol. 20, No. 44, p. 445703, 2009.
- [104] YE XU Y WILLIAM A. SHELTON, “O-2 reduction by lithium on Au(111) and Pt(111)”, *Journal of Chemical Physics*, Vol. 133, No. 2, p.024703, 2010.
- [105] Y. N. ZHURAVLEV, N. G. KRAVCHENKO, Y O. S. OBOLONSKAYA, “The electronic structure of alkali metal oxides”, *Russian Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 4, No. 1, p. 20, 2010.

# ÍNDICE ALFABÉTICO

- Adsorbatos  
  especies químicas usadas como, 43  
  monocapa de, 48  
  virtuales, 48
- Adsorción  
  determinación del radio inferior de corte, *véase* radio inferior de corte, 48  
  ecuaciones de Langmuir y BET, 48  
  medidas estadísticas del cambio estructural de los datos, 54  
  monocapa de, saturación de la, 53  
  radio inferior de corte, 53  
  representación gráfica del proceso de, 51  
  simulación de la, *véase* SiO<sub>2</sub>, experimento computacional de adsorción simulada, gráfica de, 55
- Amorfización computacional, 10
- Ángulos característicos, 8
- Árboles (Taraskin y Elliott), 34
- Arena, 1, 34
- Caja computacional, 14, 16, 26, 47
- Cálculos cuánticos, 85–86
- Cavidades  
  algoritmo de localización de, 21  
  análisis de, en SiO<sub>2</sub>, *véase* SiO<sub>2</sub>, análisis de cavidades en  
  análisis de, en sistemas DRP, 24  
  de la sílica amorfa, 19, 20  
  en el SiO<sub>2</sub>  
  representación gráfica, 27, 28  
  modelo de queso gruyer, 20  
  sistemas de, 19–40
- Cifra de mérito,  $R_\chi$   
  estructuras simuladas, tabla (Yuan y Cormack), 75  
  partículas de SiO<sub>2</sub>, tabla, 81
- Coalescencia, criterio de, 32
- Compuertas (Chan y Elliott), 22
- Concentración de sitios de solubilidad por  
  centímetro cúbico, *véase* SiO<sub>2</sub>, tabla de solubilidad de gases en
- Condiciones de frontera periódica, 16  
  relajación de las, 58
- Conectividad,  $C$   
  definición, 31  
  parámetro de tolerancia,  $\varepsilon$ , 32  
  por centímetro cúbico de sílica, 34  
  promedio en función del parámetro de tolerancia, 35  
  total en la muestra computacional de SiO<sub>2</sub>, 33
- Continuous Random Network, CRN*, 6, 7
- Convolución  
  teorema de, 72
- Cristalita, 7
- DFT, Density Functional Theory*, 86
- Difracción  
  elástica, 64  
  electrónica, factor de forma atómica, 66  
  ensanchamiento experimental de la, 71
- Difracción de neutrones  
  intensidad de la,  $I(\mathbf{k}), I(k)$ , 65  
  como función de  $g(\mathbf{r})$ , 65  
  sistemas heteroatómicos, 68
- Digitalización de datos experimentales, 76
- Dinámica molecular, 12  
  métodos de carga variable, 83
- Distancias interatómicas características, 61
- Ecuación de Schrödinger para neutrones dispersados por un sistema atómico, 66
- Empaquetamiento denso aleatorio, DRP, 8–9
- Energía  
  coulombiana, cálculo de, método de Ewald, 15  
  coulombiana, convergencia, método de Ewald, 16

- de dos cuerpos,  $V_2(\mathbf{r}^N)$ , 12
- de tres cuerpos,  $V_3(\mathbf{r}^N)$ , 14
- de un sistema de átomos, según la *DFT*, 86
- de van der Waals, 13
- electrostática, 14
- total de un sistema de átomos,  $E(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ , 10
- Factor estático de estructura,  $S(\mathbf{k}), S(k)$ , 64
  - e intensidad del haz primario, 67
  - para sistemas heteroatómicos, 68
  - para un sistema isotrópico, 67
- Familia
  - cardinalidad de la,  $H'$ , 36
  - definición, 31
  - en relación con la percolación, 36
- Fisiorción y quimisorción, 44
- Flatland*, 43
- Fractal
  - comportamiento, límite inferior, 58
  - dimensión,  $D$ 
    - concordancia con experimento físico,  $\text{SiO}_2$ , 55
  - definición, 43
  - determinación de, partícula computacional, 55
  - ecuaciones para la determinación de, 46
  - especies químicas usadas como instrumentos de medida, 43, 45
  - experimentos físicos para determinar, 43
  - superficial, límites de, 44
  - superficial, valores para algunos materiales, 45
- objeto, 44
- Función
  - de correlación diferencial,  $d(r)$ , 67
  - de correlación por pares,  $h(\mathbf{r})$ , 68
  - de correlación total,  $T(r)$ , 73
  - de correlación,  $t(r)$ , 67
    - proceso de obtención, 71
  - de distribución por pares,  $g(\mathbf{r})$ , véase función de distribución radial
  - de distribución radial,  $g(\mathbf{r}), g(r)$ , 62–64
    - representación gráfica de la, 63
  - de distribución radial total,  $G(\mathbf{r}), G(r)$ , 63, 70
    - convolución de la, 72
    - ensanchada,  $G'(r)$ , 72, 73
    - ensanchamiento experimental, 73
  - de interferencia,  $ki(k)$ , 70
  - de modificación de Lorch,  $M(k)$ , 72
- funcionales de la densidad, Teoría de, véase *DFT*
- How long is the coast of Britain?*, 43
- Hoyo
  - definición, 22
- Hoyos
  - canónicos de Bernal, 19
  - como esferas en el volumen vacío, 21
  - conjunto de,  $H$ , 21
    - cálculo de  $V_{\text{hoyos}}$ , integración esférica, 30
    - calculo de  $V_{\text{hoyos}}$ , integración cúbica, 30
    - construcción del, 22
  - criterio de contención, 22, 23
  - de Shackelford, 19
  - descarte de, 23
  - distribución de tamaños en el  $\text{SiO}_2$ , 29
  - estructura de, como estructura complementaria, 19
  - representación computacional del conjunto, 24
- Imagen mínima, 17
- Instantánea del sistema en equilibrio termodinámico, 21, 48

- International Crystal Structure Database, ICSD*, 85
- Intersticio, 19, 22
- Listas ligadas, 24
- Local Density Approximation, LDA*, 86
- Longitud de dispersión de neutrones,  $b$ , 66  
negativa, experimentos, 69  
promedio de composición isotópica, 69
- Modelos  
  estructurales, 10  
  computacionales, 10
- Muffin-tin radius,  $R_{MT}$* , 86
- Natrón, 1
- Orden de corto alcance, 74
- Óxidos formadores de vidrios, 6
- Penetrante, o sonda atómica, 19
- Percolación  
  determinación gráfica del radio de, 38  
  representación gráfica, 37  
  significado físico de la, 36  
  umbral de, 58
- Peróxido de litio, 85–96  
  comparación de las dos estructuras optimizadas, 95  
  entradas en la base *ICSD*, 96  
  estructura de Féher  
    original, 87  
    reducida, 89  
    reducida y simetrizada, 90  
    reducida y simetrizada, optimización de la, 94  
  estructura de Föppl  
    original, 91  
    simetrizada, 93  
    simetrizada, optimización de la, 95  
  optimización estructural del, 93
- Potencial  
  BKS, 13, 14, 47, 75, 80  
  de Buckingham, 13  
  de dispersión de neutrones, 66  
  de dos cuerpos, *véase* Energía de dos cuerpos  
  de Habasaki, 12, 14  
  de tres cuerpos, *véase* Energía de tres cuerpos  
  empírico, 13  
  parámetros de, 14  
  obtención, 61
- Radio  
  de percolación,  $r_p$ , *véase*  $\text{SiO}_2$ , radio de percolación  
  inferior de corte,  $r_c$ , 57
- Red tetraedral, 8
- Relajación estructural, 10, 12
- Sección transversal efectiva, valores de, 46
- Serendipia, 1
- Sílica, *véase*  $\text{SiO}_2$
- $\text{SiO}_2$   
  análisis de cavidades en, 24  
  experimento computacional de adsorción, 48  
  experimento computacional de solubilidad de gases en, 39  
  función de correlación total, comparación con el experimento físico, 79, 82  
  función de correlación total, tabla de primeros picos, 81  
  funciones de distribución radial, 77  
  partícula computacional  
    dimensión fractal, 55  
    representación gráfica, 26, 49  
  partícula de, método de Monte Carlo, 47  
  radio de percolación, 36  
  solubilidad de gases en, 38–40  
  tabla de solubilidad de gases en, 39  
  y las reglas de Zachariasen, 6

*Skywalk*, 1

Sólido amorfo, 5, 19

Sólido cristalino, 5, 7, 85

*Spline* cúbico, 76

Tetrasilicato de litio, 12

Torre *CN*, 1

Vidrio, 5–9

definición *ASTM*, 5

Volumen libre

evolución del cálculo, 31

*WIEN2k*, 86

Zachariasen, reglas de, 6



"Y aquí los dejo, para que el más vivo viva del más pendejo".

---

El Filósofo de Güémez

