



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTOR EN QUÍMICA

**Fenómenos de relajación y movilidad iónica en un
vidrio paradigmático: el metasilicato de litio**

Cristian Balbuena

BAHÍA BLANCA

ARGENTINA


2014

Prefacio

Esta Tesis es presentada como parte de los requisitos para optar al grado académico de Doctor en Química, de la Universidad Nacional del Sur, y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otras. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el Departamento de Química, durante el período comprendido entre el 29 de junio de 2010 y el 4 de diciembre de 2014, bajo la dirección del Doctor Rubén A. Montani y la Doctora Marisa A. Frechero.

4 de Diciembre de 2014

Cristian Balbuena



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el/....../..... , mereciendo la calificación de(.....)

Agradecimientos

Agradezco primeramente a la Universidad Nacional del Sur, la cual me brindó todo como para formarme y desarrollarme profesionalmente y también como persona. Desde estas líneas va el saludo a los profesores que he tenido a lo largo de la licenciatura y el doctorado, de los cuales guardo un profundo cariño. También un saludo especial a Moni, que debe estar leyendo estas líneas con una sonrisa, por su ayuda protocolar a lo largo de estos años. Claro que también va un especial agradecimiento para el CONICET por las becas que me permitieron sustentarme durante estos años de tesis.

A mis directores de tesis, Rubén y Marisa, que me brindaron su conocimiento y generosidad al darme la oportunidad de recurrir a sus capacidades y experiencias científicas, y por permitirme trabajar en un marco de confianza y libertad que hicieron fundamental la realización de este trabajo. Además de la parte académica y humana de ambos, un agradecimiento especial al catador de mis primeras cervezas artesanales!

A Daniel, por permitirme trabajar con él en mi estadía en Porto Alegre. Por su dedicación para enseñarme temas de Física mediante su paciencia y humildad. Además, de experiencia en el hermoso país vecino, agradecer a Carolina, con quien tuve la suerte de trabajar y aprender a su lado. Un gran abrazo para ambos! En fin, un viaje por demás enriquecedor el que tuve el placer de vivir durante el doctorado, el cual habría sido imposible sin la ayuda de Marisa, nuevamente gracias!

A José Luis, por todo su hospitalidad que me brindó en Mar del Plata. Gracias Jose!

A mi compañera inseparable de vida, Mavi, donde con esta cosa al lado la vida se me hace más amena y descontracturada. Claramente una década ganada a tu lado! No me puedo olvidar de incluir a nuestra nueva integrante de la familia, India, la cual me acompañó en todo el período de la escritura! El nombre te quedo pintado perrita!

A mis amigos que fui conociendo a lo largo de los años, a mi hermano, amigos de tresa, de la uni, de futbol, de viajes, etc,etc. A todos ustedes un gran abrazo de agradecimiento por ser parte de esto, donde compartimos tiempos de despeje total y buena vida!

Agradecer a mi vieja la cual siguiendo un modo incondicional al estilo perro, siempre está presente!
A todos. . . MUCHAS GRACIAS!

Resumen

En el presente trabajo de tesis se estudió utilizando el formalismo de la Dinámica Molecular al sistema de metasilicato de litio (Li_2SiO_3) -considerado como un vidrio paradigmático- para intentar identificar y comprender los mecanismos elementales involucrados en el fenómeno de transporte de carga. Este sistema puede suponerse constituido por dos subsistemas con comportamientos dinámicos marcadamente diferenciables: uno muy móvil formado por los cationes de litio y otro, muy poco móvil, dado por su matriz vítrea (en este caso, formada por los átomos de oxígeno y de silicio). La co-existencia de estos dos subsistemas dinámicos permitió abordar temáticas de gran interés en la física de los vidrios.

Por un lado, focalizando el estudio en el comportamiento de los iones móviles, se analizaron las componentes elementales de la dinámica de estos iones. A su vez, mediante la incorporación de óxido de potasio (que da lugar a la existencia simultánea de dos iones móviles: Li y K) permitió indagar en las características dinámicas de esta mezcla de iones móviles, en busca de aportar elementos para una mayor comprensión del denominado Efecto Alcalino Mixto.

Por otra parte, mediante el estudio en el comportamiento de la matriz vítrea (constituida por tetraedros de SiO_4), se analizó la naturaleza de los fenómenos de relajación microscópicos que ocurren en el sistema. Concretamente, en colaboración con el grupo del Dr. Daniel Stariolo en el laboratorio de Sistemas Complejos del Instituto de Física de la Universidad Federal do Rio Grande do Sul, se analizaron las particularidades orientacionales de las unidades tetraédricas que conforman la matriz vítrea. Esto permitió describir el sistema en términos de dos temperaturas características: la T_g , temperatura de transición vítrea; y la T_c , temperatura de referencia en el contexto descripto por la teoría de *Mode-Coupling*.

Por último, se abordó la hipótesis de la pérdida de ergodicidad en el sistema vítreo cuando la temperatura del mismo se aproxima a su T_g . De las evidencias dinámicas observadas, surgió el pragmatismo de esta hipótesis con respecto a la “ventana de tiempo” en la cual el sistema es observado.

Abstract

In this thesis was studied using the formalism of Molecular Dynamics a lithium metasilicate (Li_2SiO_3) -considered as a paradigmatic glass- in order to identify and understand the basic mechanisms involved in the charge transport phenomena. This system can be assumed to consists of two subsystems with markedly distinguishable dynamic behaviors: one very mobile formed by lithium cations, and other very immobile, the glassy matrix (in this case, formed by the oxygen and silicon atoms). The co-existence of these two dynamic subsystems allowed to address topics of great interest in the physics of glasses.

On one hand, focusing the study on the behavior of mobile ions, the elementary components of the dynamics of these ions were analyzed. Additionally, by the incorporating potassium oxide (resulting in the simultaneous existence of two mobile ions: Li and K) allowed to investigate the dynamic properties of this mixture of mobile ions, in search to provide elements for a better understanding the so-called Mixed Alkali Effect.

On the other hand, by studying the behavior of the glassy matrix (consisting of SiO_4 tetrahedra), the nature of microscopic relaxation phenomena occurring in the system was analyzed. Specifically, in collaboration with the group of Dr. Daniel Stariolo in Complex Systems Laboratory of the Institute of Physics of the Federal University of Rio Grande do Sul, we studied the orientational behavior of tetrahedral units within the glass matrix. This permitted to describe the system in terms of two characteristic temperatures: T_g , glass transition temperature; and T_c , reference temperature in the context of the Mode-Coupling Theory (MCT). Finally, was addressed the hypothesis of ergodicity loss of the vitreous systems when the temperature of them approaches to its T_g . By the evidence in the dynamic behaviour of this system, it emerged the pragmatism of this hypothesis regarding to the “time window” in which the system is observed.

Índice general

Prefacio	I
Agradecimientos	II
Resumen	III
Abstract	IV
1. Introducción	1
1.1. El estudio de la conducción iónica en sistemas vítreos	1
1.2. Aspectos generales sobre los sistemas vítreos	2
1.2.1. La transición vítrea	2
1.2.2. Desacoples cinéticos en un líquido sobreenfriado	3
1.2.3. Clasificación de los vidrios: frágiles y fuertes	4
1.2.4. Algunas miradas teóricas sobre la transición vítrea	5
1.3. Generalidades de los silicatos alcalinos	8
1.4. Fenomenología de los conductores iónicos	10
1.4.1. Aspectos generales	10
1.4.2. Difusión y conducción iónica: fundamentos.	11
1.4.3. Dispersión de la Conductividad Iónica	13
1.5. Modelos de difusión de portadores de carga en sistemas vítreos	14
1.5.1. El Modelo del electrolito débil	15
1.5.2. El Modelo de Aderson-Stuart	16
1.5.3. El Modelo de MIGRATION	17
1.5.4. Modelo de Correlación o Acoplamiento	18
1.5.5. El Modelo de Senderos de Conducción	19
2. Detalles computacionales	21
2.1. El modelo de vidrio estudiado	21

2.1.1.	Historia de las simulaciones computacionales en silicatos	21
2.1.2.	El potencial de interacción de <i>Gilbert–Ida</i>	22
2.1.3.	Protocolo de equilibrado del sistema	23
2.2.	Definiciones matemáticas	24
2.2.1.	Función de van Hove	24
2.2.2.	Desplazamiento cuadrático medio	25
2.2.3.	Parámetro no gaussiano	25
2.2.4.	Función de dispersión intermedia incoherente	25
2.2.5.	Función de distribución radial	26
2.3.	Parámetros orientacionales de orden tetraédrico	26
2.3.1.	Parámetros de Steinhardt	26
2.3.2.	Parámetros de Rey	28
2.4.	El Método del Ensamble Isoconfiguracional	29
2.4.1.	Descripción del Método	29
2.4.2.	Cálculo de la propensión	29
2.4.3.	Coefficiente de correlación de Pearson	30
3.	Comportamiento de los iones móviles en la matriz vítrea	31
3.1.	Iones de una misma especie: Li_2SiO_3	31
3.1.1.	Introducción	31
3.1.2.	Aspectos dinámicos y estructurales de los iones móviles	34
3.1.3.	Identificación de Cluster de Alta Propensión (HPC) y Cluster de Baja Propensión (LPC)	37
3.1.4.	Caracterización estructural y dinámica de zonas de HPC y LPC	40
3.1.5.	Evidencia de canales de conducción: comparación de los <i>HPC</i> con las <i>MVB</i>	42
3.2.	Mezcla de iones móviles de diferente especie: $KLiSiO_3$	45
3.2.1.	Introducción	45
3.2.2.	Aspectos generales del sistema	46
3.2.3.	Evidencia de canales de conducción para Li y K	47
3.2.4.	Correlación dinámica de los iones y su implicancia en el MAE	48
3.2.5.	Consolidación del escenario que describe el MAE	49
4.	Estudios orientacionales en la relajación de la matriz vítrea	51
4.1.	Introducción	51
4.2.	Aspectos estructurales y dinámicos de la matriz vítrea	52
4.3.	Determinación de T_g y T_c	53

4.4. Relación entre la T_g y el orden orientacional local	55
4.5. Relación entre la T_c y el orden orientacional intermedio	56
4.6. Escenario que describe la relajación vítrea desde parámetros orientacionales .	58
5. Estudios cualitativos sobre la ruptura ergodicidad en el Li_2SiO_3 y su influencia en la dinámica de los iones	60
5.1. Introducción	60
5.2. La transición vítrea del sistema y el tiempo de observación	63
5.3. Búsqueda de la ruptura de ergodicidad	64
5.4. Ergodicidad y su relación con τ_{obs}	66
5.5. Ruptura de ergodicidad y su relación con el subsistema considerado	67
5.6. Ruptura de ergodicidad y su relación con la dinámica de los iones	68
6. Conclusiones	70
Trabajos originados en esta tesis	72
Tabla de acrónimos	73
Bibliografía	74

*El reloj es una simulación mecánica del tiempo,
y cada instante es controlado por un giro de los engranajes,
se sabe lo que viene, porque el relojero lo ha construido así.
El reloj de arena también mide el tiempo ¿verdad?
y sin embargo nunca sabes que partícula de arena se moverá
en un momento dado.*

Jeff Grubb

Capítulo 1

Introducción

1.1. El estudio de la conducción iónica en sistemas vítreos

Los vidrios, en un principio utilizados en la arquitectura y el uso doméstico trivial, cumplen hoy un rol diferente, extendiendo su aplicación a la óptica moderna, la electrónica, la conversión de la energía y en medicina como bio-materiales. Si bien figuran entre los materiales más antiguos en la historia del hombre, paradójicamente el conocimiento que la ciencia tiene de ellos está lejos de ser completo. La investigación del estado vítreo, a partir de la década del sesenta, experimentó un crecimiento destacable donde surgieron un gran número de problemas termodinámicos y cinéticos que aún no están completamente resueltos. La ciencia del estado vítreo abarca diversos aspectos considerados en la ciencia de los materiales y necesita, de este modo, del conocimiento profundo en varios campos de la física, la química y la mecánica [1].

Una de las principales aplicaciones y estudios actuales en sistemas vítreos, se centra en las propiedades de conducción iónica, en los denominados electrolitos de iones rápidos o superiónicos. Estos materiales son aquellos que a temperaturas relativamente bajas en comparación con la temperatura de fusión, exhiben valores de conductividad comparables a las de los electrolitos líquidos. Estos materiales se caracterizan por permitir el desplazamiento de átomos cargados eléctricamente a través de su estructura amorfa dando lugar a un transporte de carga ó corriente eléctrica, donde los portadores son iones. Esta peculiaridad hace de ellos una pieza clave en diversas aplicaciones, entre las que se encuentran las baterías recargables ó las pilas de combustible.

Las baterías constan de tres partes fundamentales: el cátodo, el ánodo, y el electrolito. El centro de estudio de este trabajo de tesis, se realiza sobre el electrolito, que tiene la función

de servir como medio para que los portadores de carga migren del ánodo al cátodo o viceversa. Los electrolitos en estado vítreo son los que habitualmente se utilizan en la fabricación de baterías, debido a la dificultad en la síntesis de un monocristal y efectos de bloqueo que surgen en los bordes de grano [1, 2].

Sin embargo, al presente no existe una teoría completa y general para describir los mecanismos de conducción iónica en estos sistemas. A pesar del esfuerzo realizado por la comunidad científica, todavía permanecen cuestiones abiertas, entre ellas, comprender la influencia que tiene la estructura en la conducción iónica. La gran variedad de modelos y escenarios propuestos ponen de manifiesto la incertidumbre que rodea al conocimiento del mecanismo de transporte iónico hasta la fecha [3, 4].

1.2. Aspectos generales sobre los sistemas vítreos

1.2.1. La transición vítrea

Cuando un líquido se enfría con la suficiente lentitud como para que permanezca siempre en equilibrio termodinámico, éste cristaliza, es decir se transforma en sólido. Esto ocurre a una temperatura definida, llamada temperatura de fusión (T_m). Sin embargo, en general es posible enfriar el líquido de modo de superar la temperatura de fusión evitando la cristalización. Un líquido en estas condiciones se denomina sobreenfriado. A medida que la temperatura descende, el líquido sobreenfriado se vuelve cada vez más lento, el movimiento molecular se ralentiza, es decir que tarda cada vez más en reacomodar su estructura interna ante deformaciones impuestas externamente, dando como resultado un aumento extraordinario en la viscosidad.

Los fenómenos que ocurren durante el sobreenfriamiento son el resultado de la interacción entre dos tiempos característicos: el tiempo de relajación estructural, relacionado con la movilidad o reacomodación del líquido, y el tiempo de cristalización, en el cual el líquido inexorablemente cristaliza. Esta relación surge debido a que las partículas del sistema deben moverse para formar los núcleos cristalinos y la movilidad del líquido está íntimamente ligada al tiempo de relajación, el cual aumenta al disminuir la temperatura T .

Cuando nos encontramos a T muy bajas, el tiempo de relajación se vuelve muy grande en la escala de tiempo considerada, y es ahí cuando el líquido sobreenfriado, aún careciendo de estructura cristalina, adquiere las propiedades mecánicas de un sólido: este estado se denomina vidrio [5].

La Figura 1.1 muestra la dependencia del volumen V ó la entalpía H para una sustancia en función de T , a presión P constante. La sustancia permanece en estado líquido por encima

de su temperatura de fusión. Como se mencionó anteriormente, por debajo de T_m el sistema puede evolucionar de dos maneras. Por un lado puede cristalizar (línea de color azul), esto ocurre cuando los constituyentes del sistema forman una estructura ordenada tanto a corto como largo alcance, ó bien, puede continuar en estado de líquido sobreenfriado. En este estado, al continuar disminuyendo la temperatura, el sistema alcanza eventualmente la temperatura de transición vítrea T_g , donde el tiempo de relajación es mucho mayor a los tiempos de observación (el líquido sobreenfriado está estructuralmente arrestado cinéticamente). Esta temperatura T_g , depende de la velocidad de enfriamiento: cuanto mayor sea esta velocidad, mayor será la T_g . En la Figura 1.1 podemos observar la formación de dos vidrios diferentes, a y b , donde el primero se obtuvo con una menor velocidad de enfriamiento que el segundo.

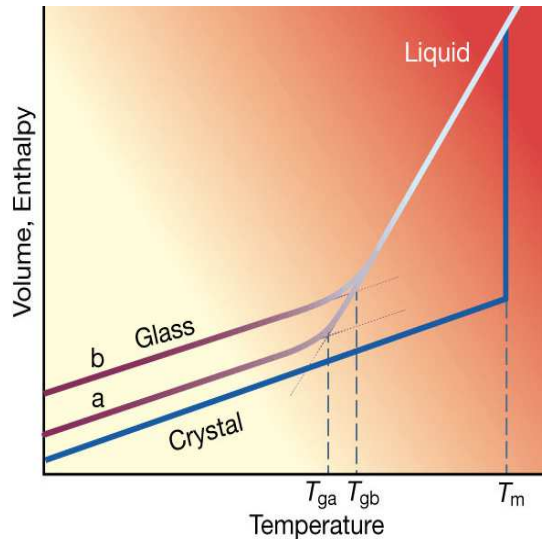


Figura 1.1: Esquema del comportamiento del volumen V o la entalpía H para una sustancia en función de la temperatura T . Al enfriar el líquido por debajo de su temperatura de fusión termodinámica T_m , éste puede cristalizar (curva azul) o sobreenfriarse (curva gris). Al enfriarse el líquido sobreenfriado puede sufrir una transición (vítrea) a la temperatura T_g y convertirse en un vidrio [6].

1.2.2. Desacoples cinéticos en un líquido sobreenfriado

Una de las características destacadas en los líquidos sobreenfriados es que se producen dos desacoples importantes del sistema en la proximidad a T_g . Por un lado ocurre el desacople entre el coeficiente de difusión D y la viscosidad η (ó el tiempo de relajación τ). A temperaturas altas $T \gg T_g$, los coeficientes de difusión, tanto de traslación D_t y rotación D_r , son

inversamente proporcionales a la viscosidad, siguiendo las ecuaciones de Stokes-Einstein,

$$D \approx \frac{T}{\eta} \quad (1.1)$$

Considerando la fórmula de Maxwell, que relaciona la η con el tiempo de relajación del sistema τ , $\eta = G_{\infty}\tau$ donde G_{∞} es la respuesta elástica a frecuencia infinita, tenemos:

$$D \approx \frac{T}{\tau} \quad (1.2)$$

Sin embargo a T próximas a T_g se produce una disociación entre la difusión traslacional y la viscosidad, donde se cumple que:

$$D_t \gg \frac{T}{\tau} \quad (1.3)$$

Además, en las cercanías a T_g se observó que las moléculas en promedio se trasladan más por cada rotación que ejecutan [6].

El otro desacople que se produce en la región del sobreenfriado es en relación al mecanismo de relajación. A temperaturas suficientemente altas, el líquido muestra un único mecanismo de relajación, en cambio cuando se aproxima a la T_g , se distinguen dos tipos de mecanismos. Uno a tiempos cortos, denominado relajación β , el cual exhibe un comportamiento tipo Arrhenius y perdura por debajo de T_g . Y otro a tiempos largos, denominado relajación α , el cual desaparece a T_g y, dependiendo de la fragilidad del sistema, presentará un comportamiento de tipo Arrhenius (sección 1.2.3) [7]. En la Figura 1.2 se puede observar lo antes mencionado. Ambos desacoples se sabe que están íntimamente ligados a la dinámica heterogénea que ocurre en el sistema sobreenfriado a bajas temperaturas. La dinámica heterogénea es otra fenomenología típica que caracteriza a la transición vítrea [7].

1.2.3. Clasificación de los vidrios: frágiles y fuertes

Una definición alternativa de T_g , que se usa más experimentalmente, es la temperatura a la cual la viscosidad del sistema alcanza 10^{13}poise . Cerca de T_g , la viscosidad es extraordinariamente sensible a la temperatura, por ejemplo, si se mide la viscosidad η de un líquido en función de la temperatura, se encuentra que aumenta rápidamente al disminuir T . Esto se puede observar en la Figura 1.3, donde se grafica el logaritmo de η de varios líquidos formadores de vidrios en función de la temperatura reducida recíproca T_g/T . Se puede notar como un pequeño cambio en T , por ejemplo en un factor de 2 ó 3, lleva a un cambio de 13 a 15 órdenes en η . Esta dependencia fuerte con T , la cual también se encuentra en otras magnitudes, como ser la constante de difusión D y el tiempo de relajación estructural del

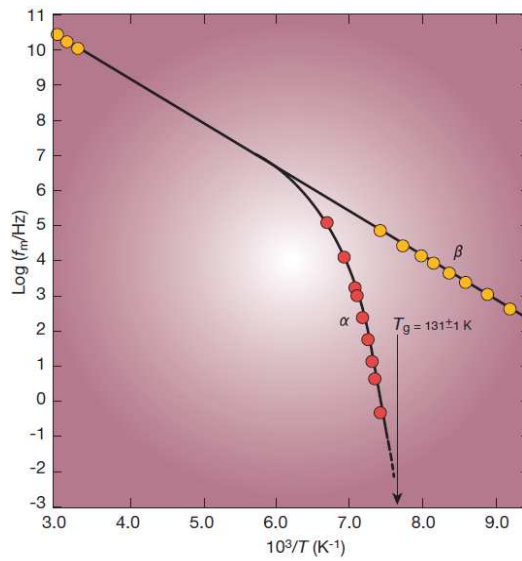


Figura 1.2: Desacoplamiento en la relajación del sistema. A temperaturas altas ocurre un único mecanismo, mientras que a temperaturas bajas ocurren dos mecanismos de relajación (α y β) [8].

sistema, es una de las propiedades sorprendentes de estos líquidos formadores de vidrios para los cuales no hay, hasta el momento, una explicación teórica completa.

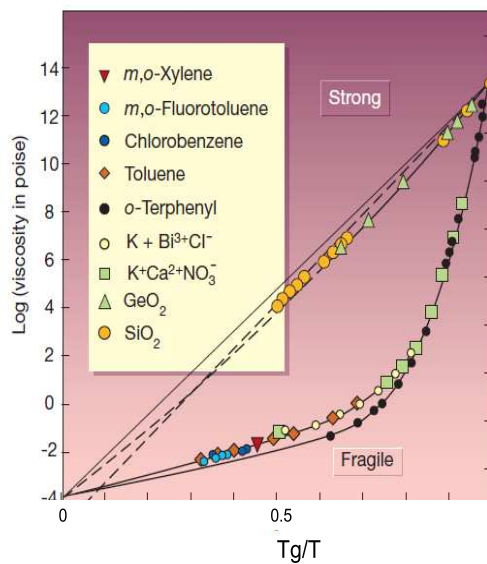


Figura 1.3: Logaritmo de la viscosidad de algunos líquidos formadores de vidrios en función de la temperatura reducida recíproca T_g/T , donde T_g se define cuando $\eta(T_g) = 10^{13}$ poise [8].

Siguiendo con la Figura 1.3, se puede ver que las curvas η versus T_g/T muestran un patrón relativamente simple. Por un lado, para los líquidos representados en las curvas superiores del diagrama, por ejemplo para el SiO_2 , se cumple con buena aproximación una ley de tipo

Arrhenius en todo el rango de temperaturas para la viscosidad:

$$\eta(T) = A \exp(E/k_b T) \quad (1.4)$$

Por otro lado, hacia abajo del diagrama, existen sustancias cuyas viscosidades presentan curvatura a valores intermedios de T_g/T , donde los datos generalmente pueden ajustarse mediante la ecuación propuesta por Vogel-Tammann-Fulcher (VTF):

$$\eta(T) = A \exp(B/(T - T_0)). \quad (1.5)$$

Angell propuso distinguir estos dos tipos de comportamientos: a los sistemas formadores de vidrios que siguen el comportamiento de Arrhenius los denominó “fuertes” y a los otros “frágiles” [8]. Una manera de cuantificar la fragilidad m de un sistema es considerar la siguiente expresión:

$$m = \left(\frac{d(\log \eta)}{d(T_g/T)} \right)_{T=T_g}. \quad (1.6)$$

Por ejemplo la fragilidad de la sílice, sistema comúnmente denominado fuerte, es aproximadamente 18, mientras que el metasilicato de litio presenta una m de 34 [9]. En cambio la fragilidad para un sistema frágil típico, como lo es el ortofenil, es de alrededor de 80 [3].

1.2.4. Algunas miradas teóricas sobre la transición vítrea

Enfoque topológico: Paisaje de Energía

Una forma útil de interpretar la dinámica de un líquido es imaginar que el sistema recorre un paisaje complicado de montañas y valles, dado por los valores que toma la superficie de energía potencial (PES, *Potential Energy Surface*) en cada configuración. La hipersuperficie de energía potencial determina, según la mecánica newtoniana, la dinámica del sistema. Sin embargo, esta superficie es extremadamente complicada de dimensiones $3N + 1$, donde N es el número total de partículas. Esta idea innovadora que sugirió Goldstein [10] logró relacionar la dinámica de un líquido formador de vidrios con la exploración de su paisaje de energía potencial (PEL, *Potential Energy Landscape*). Por lo tanto, en la PEL están codificadas las propiedades dinámicas del correspondiente sistema.

Años más tarde, Stillinger y Weber [11] proporcionaron un algoritmo adecuado para los estudios numéricos de las propiedades del paisaje de energía. Para ello introdujeron el concepto de **estructuras inherentes** (ISs), las cuales se corresponden con todos los puntos en el espacio de configuración que generan el mismo mínimo local de energía potencial. Este procedimiento permite descomponer el espacio de configuraciones de manera única en ISs y

sus cuencas de atracción, es decir todas las configuraciones que dan la misma IS. Se puede expresar la energía potencial instantánea del sistema $E_p(\mathbf{r}^N)$ de la forma $E_p(\mathbf{r}^N) = e_{IS} + e_{vib}$, es decir, como la suma de la energía en el mínimo local e_{IS} , más una contribución vibracional o térmica e_{vib} . Esto se puede observar en la Figura 1.4.

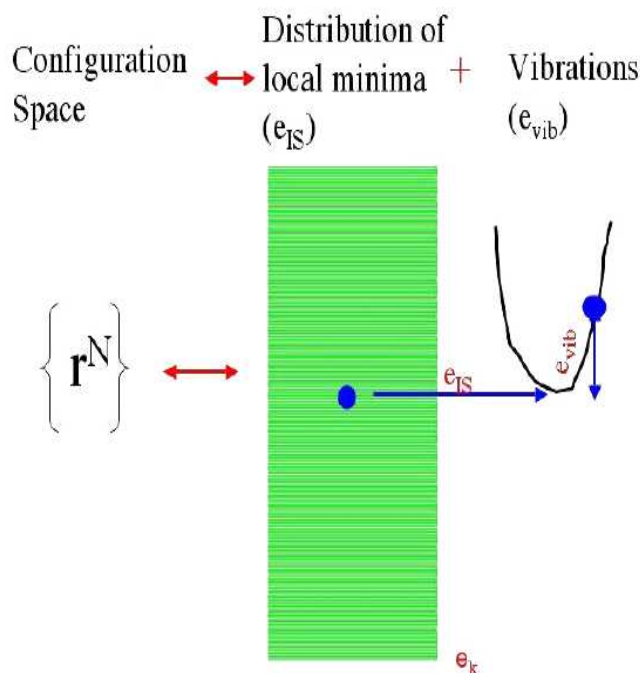


Figura 1.4: Representación esquemática de un sistema en el marco del Paisaje de Energía Potencial. Los niveles de energía indican los posibles valores de la ISs, delimitadas por el valor más bajo de energía posible e_K , definida como la configuración no cristalina de más baja energía [12].

El formalismo de este enfoque permitió definir una entropía configuracional S_{conf} en función de la cantidad de mínimos o cuencas $\xi(e_{IS})$ que presenta el sistema, siguiendo la siguiente expresión:

$$S_{conf}(e_{IS}) = k_B \ln[\xi(e_{IS})] \quad (1.7)$$

En los últimos años, surgió una propuesta interesante que consistió en la posibilidad que la PEL se organice en superestructuras denominadas “metacuencas” (MBs, *Metabasins*) [6, 12, 13], las cuales estarían formadas por estructuras ISs similares. Las ISs dentro de una misma MB se encuentren separadas entre sí por barreras energéticas bajas. En cambio, la transición entre diferentes MBs se corresponde a un proceso con barreras energéticas altas. Este contexto que describe la PEL en diferentes MBs, brinda una posible explicación sobre la aparición de dos mecanismos de relajación (relajación β y α) a temperaturas próximas a T_g . La dinámica de estos sistemas comprendería entonces:

- relajación β : la exploración a tiempos cortos de una misma MB, es decir transiciones entre ISs similares. Barreras energéticas bajas, tiempos cortos.
 - relajación α : la exploración de diferentes MBs. Barreras energéticas altas, tiempos largos.
- Esquemáticamente esto se puede observar en la Figura 1.5.

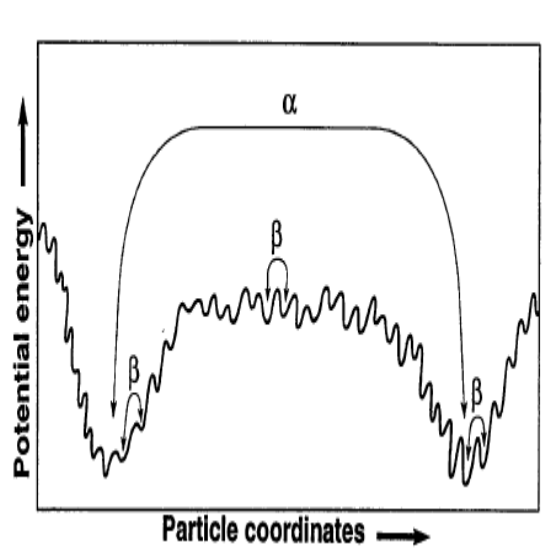


Figura 1.5: Escenario que describe la relajación β y α mediante la exploración del Paisaje de Energía Potencial [11].

Doliwa y Heuer [14] plantearon un método para determinar la presencia de MBs detectando conjuntos de ISs similares. Este método es sumamente costoso computacionalmente y requiere de una búsqueda exhaustiva de IS a partir de una trayectoria de dinámica molecular y además, es solo aplicable a la dinámica inherente.

Años mas tarde, se implementó un nuevo método más simple: el estudio de matrices de distancias [15]. Esto posibilitó determinar la existencia de MBs, con la particularidad que también es aplicable a la dinámica real, además de resultar sumamente gráfico. Este método será usado en esta tesis en el Capítulo 5.

Recientemente, se realizaron estudio sobre vidrios estructurales, donde se encontró que los mínimos o las MBs antes descritas en realidad presentan una marcada rugosidad, determinando que hay mas mínimos de los que se creía dentro de una MB. A su vez, se sugiere que la PEL presentan una naturaleza fractal [16].

Generalidades sobre la *Teoría de Mode-Coupling* (MCT)

En la actualidad, la MCT es la única teoría completamente predictiva de la transición vítrea, basada en fundamentos de la mecánica estadística [17, 18]. Es decir es una teoría de primeros principios donde una vez que se conoce el factor de estructura estático del sistema

$F(\mathbf{k}, 0) = S(\mathbf{k})$, la MCT brinda solución al conjunto de ecuación a diferentes tiempos, es decir proporciona el factor de estructura dinámico $F(\mathbf{k}, t)$. Por lo tanto, de acuerdo con MCT, la dinámica está totalmente determinada en la estructura del sistema, específicamente en las funciones de correlación de a pares. Esta relación es muy importante en el contexto de los vidrios debido a que conecta la estructura con la dinámica. Por ejemplo analizando el factores de estructura estático de un sistema, ya sea obtenido por simulación computacional ó mediante un experimento, se pueden realizar predicciones cuantitativas sobre las propiedades dinámicas del sistema sobreenfriado.

La forma esquemática ó simplificada de la MCT es una ecuación integro-diferencial para una función de correlación en función del tiempo $\phi(t)$. La expresión se puede representar de la siguiente manera:

$$\frac{\partial^2 \phi(t)}{\partial t^2} + \Omega_0^2 \phi(t) + \lambda \int_0^t \phi^2(t - \tau) \frac{\partial \phi(\tau)}{\partial \tau} \quad (1.8)$$

$\phi(t)$ representa por ejemplo la $F(\mathbf{k}, t)$, mientras que Ω y λ representan funciones que dependen de la temperatura y la densidad del sistema.

Un resultado importante de esta teoría es que la ecuación 1.8 predice, para la función de correlación $\phi(t)$, un cambio a tiempos largos a un temperatura crítica T_c [18]. Esto se muestra de una modo cualitativo en la Figura 1.6. Según esta teoría en T_c sucede una ruptura de ergodicidad, que se manifiesta en la divergencia en el tiempo de relajación τ a la temperatura crítica T_c , de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\tau(\mathbf{k}, T) \approx A_k (T - T_c)^{-\gamma} \quad (1.9)$$

Cuando $T \rightarrow T_c$, τ diverge como una ley de potencia con un exponente universal γ . Una cuestión importante a remarcar es que siempre se encuentra $T_c > T_g$. Esto representa un falla para la MCT, debido a la inexistencia experimental de la mencionada divergencia de τ en T_c . Generalmente, esto se atribuye a no contemplar los procesos activados que ocurren a $T < T_c$, donde a través de los mismos el sistema logra relajarse.

Otra gran acierto de esta teoría, es que predice una fenomenología típica en todos los formadores de vidrio: la existencia de una relajación en dos pasos: una relajación a tiempos cortos β (régimen I y II en la Figura 1.7) y otra a tiempos largos α (régimen II en la Figura 1.7) [18].

La relajación β la describe en dos tiempos:

- β t cortos: $f + At^{-a}$,
- β t largos: $f - Bt^b$,

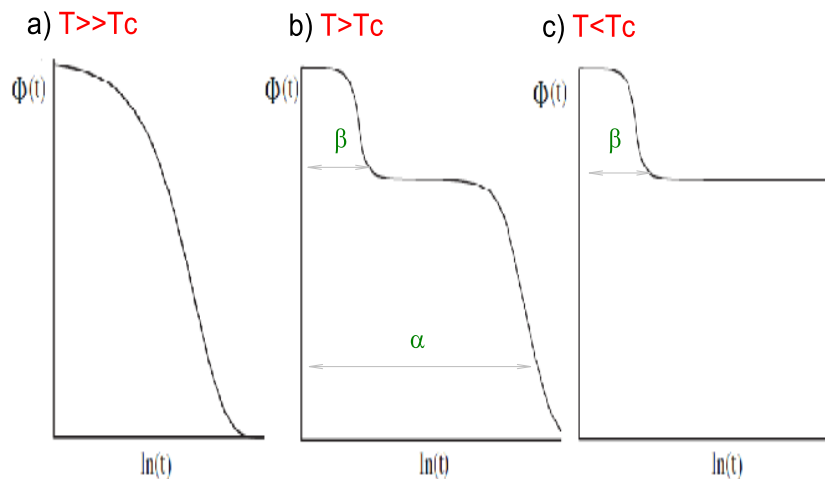


Figura 1.6: Comportamientos de la función de correlación a diferentes temperaturas. Se observa que cuando $T = T_c$ el sistema no logra relajarse [18].

donde se cumple que,

$$\frac{\Gamma(1-a)^2}{\Gamma(1-2a)} = \frac{\Gamma(1+b)^2}{\Gamma(1+2b)}, \quad (1.10)$$

donde $\Gamma(x) = (x-1)!$.

Para la relajación α , la ecuación 1.8, que es la forma esquemática de la MCT, describe simplemente un tipo de relajación exponencial. En cambio, si se considera la versión más completa de MCT, con algunas aproximaciones, se puede observar como esta teoría predice que la función de correlación $\phi(t)$ a tiempos largos cumple que:

$$\phi(\mathbf{k}, t) \approx e^{-(t/\tau_k)^\beta} \quad (1.11)$$

donde este comportamiento de la relajación α es el observado experimentalmente, siguiendo la ley de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) o también denominada “exponencial estirada”. Además, la MCT, predice en los tiempos que se manifiesta esta relajación, que $\phi(t, T)$ cumple con el principio de superposición de tiempo y temperatura (TTSP),

$$C(t, T) = \hat{C}(t/\tau(T)),$$

lo que implica que el exponente de la función KWW no depende de la temperatura.

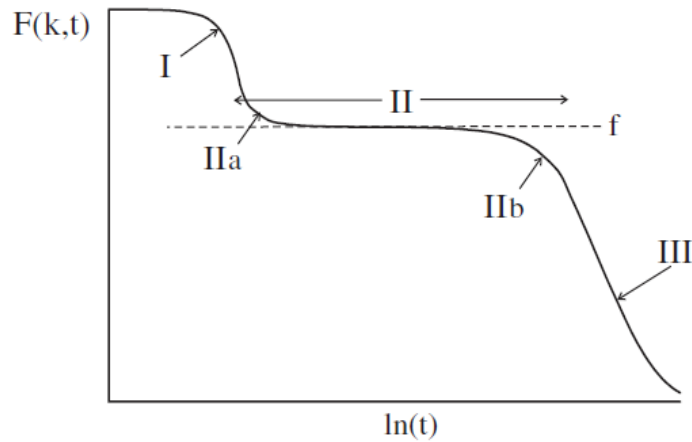


Figura 1.7: Comportamiento de la función de correlación de acuerdo a la MCT a diferentes escalas temporales. Se puede notar los tres regímenes que presenta la función [18].

1.3. Generalidades de los silicatos alcalinos

En general, se establece que los silicatos son todos los minerales en los cuales el silicio y el oxígeno se coordinan en estructura tetraédrica, formando unidades de SiO_4 . Su división se establece en varios conjuntos atendiendo a su estructura que está determinada, en cada caso, por la forma de agrupación de los tetraedros. En cualquier tipo de silicatos, el silicio puede ser sustituido parcialmente por el aluminio (y en algunos casos, el boro), obteniéndose así los aluminosilicatos (o borosilicatos).

Los vidrios de silicatos son sintetizados en el laboratorio mezclando dos tipos de óxidos: un óxido formador, que presenta la principal función de generar la estructura; y un óxido modificador, responsable de las propiedades eléctricas del material. El óxido formador en los silicatos alcalinos es la sílice, SiO_2 , mientras que el óxido modificador es un óxido de algún metal, M_2O ($M = Li, Na, K, \text{etc.}$).

Si se considera únicamente la sílice, esta presenta una estructura en la cual cada oxígeno está coordinado a dos Silicios. Estos oxígenos son denominados oxígenos puente (BO, *Bridging Oxygen*). La adición de los iones alcalinos genera una modificación parcial en la red de SiO_2 , se rompe la conectividad de algunos tetraedros, de modo tal que se rompe algún enlace Si-O con la consecuente generación de oxígenos que quedan vinculados a un solo átomo de Si, denominados Oxígenos No-Puente (NBO, *Non-Bridging Oxygen*). Esto se puede ver reflejado en la figura 1.8, donde se muestra un esquema bidimensional para representar lo antes mencionado para un silicato de sodio.

A medida que se agrega mayor proporción de M_2O , la red de sílice presenta un mayor grado

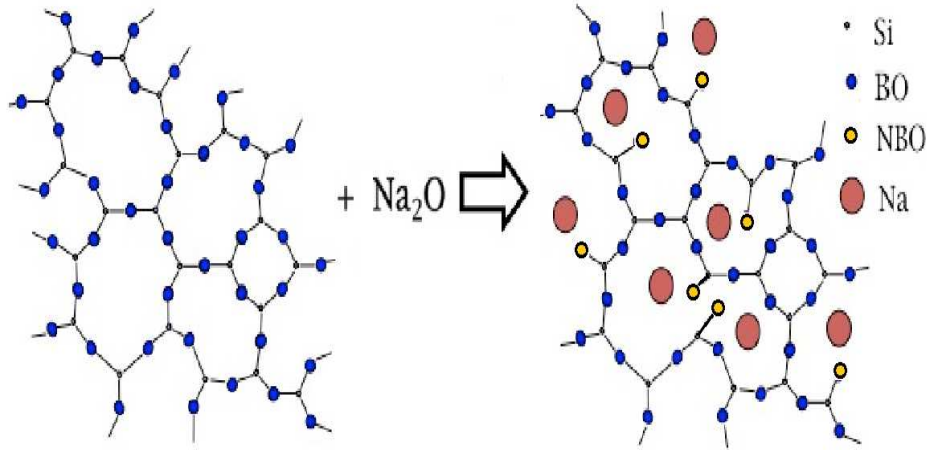


Figura 1.8: Esquema bidimensional de la estructura de silicatos.

de despolimerización. Esto tiene fuertes consecuencias en las propiedades físicas, por ejemplo se presentan reducciones dramáticas en la temperatura de transición vítrea o un aumento en la fragilidad del sistema.

1.4. Fenomenología de los conductores iónicos

1.4.1. Aspectos generales

Las propiedades eléctricas de los materiales son determinados por la dinámica de sus portadores de carga. Como sucede en varios materiales vítreos, cuando un campo eléctrico es aplicado se genera una densidad de corriente iónica. Campo eléctrico y densidad de corriente son proporcionales entre sí, esta constante de proporcionalidad se denomina conductividad eléctrica (σ).

Uno de los resultados más contundentes en los conductores iónicos es que las medidas experimentales de la conductividad σ obedece a una ecuación de tipo Arrhenius para temperaturas menores a la T_g :

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E_{act}}{kT}\right) \quad (1.12)$$

en donde E_{act} es la energía de activación necesaria para el transporte iónico.

Una forma alternativa de definir σ , para el caso de un sistema que la conductividad se deba solo a un tipo de ión móvil, es la siguiente:

$$\sigma = Z.e.n.\mu \quad (1.13)$$

En esta expresión Z es la valencia del ión, e es la unidad de carga fundamental, n la concentración de iones móviles y μ la movilidad del ion.

La respuesta ideal de un conductor iónico en el que los iones portadores de carga no interactúan y se mueven libremente, vendría dada por una conductividad eléctrica con un valor constante para todas las frecuencias. Esto se corresponde con el valor de σ a largo alcance, denominada conductividad directa (σ_{dc}).

Sin embargo, al analizar la conductividad eléctrica de los materiales conductores iónicos se observa un comportamiento común, alejado de la respuesta ideal. Este comportamiento es sorprendentemente universal, debido a que los materiales que lo muestran presentan naturalezas químicas muy variadas (monocristales, vidrios, cerámicas, líquidos) y cubren desde polímeros a semiconductores. En todos estos compuestos, como se verá en la sección 1.4.3, la conductividad presenta una dependencia funcional con la frecuencia o “dispersión”.

Se acepta que, en general, el transporte de carga en los conductores iónicos sólidos tiene lugar mediante el salto de los iones a posiciones vecinas accesibles en la estructura del material. Para que se pueda realizar este proceso de transporte o difusión de iones en estos materiales, se deben satisfacer algunas condiciones. Los sólidos conductores iónicos deben presentar una estructura que sostenga mecánicamente al material pero que a su vez tenga posiciones accesibles a los iones que estén vacías, para permitir un desplazamiento de iones portadores de carga a través de la estructura del material. Estas posiciones deben ser energéticamente equivalentes, o casi equivalentes, a las ocupadas por dichos iones en equilibrio. Los iones móviles, en general, serán livianos, ya que necesitan poder saltar con facilidad a estas posiciones vecinas. Por último, las posiciones accesibles a los iones deben estar conectadas entre sí, y lo que es más importante aún, deben formar un camino continuo que atraviese la muestra (percolar), para que se pueda dar una conducción iónica a largas distancias.

La movilidad de los iones depende por lo tanto de la probabilidad de salto a posiciones vecinas, probabilidad que está activada térmicamente. Dado que los iones tienen que superar una barrera de potencial para salir de su pozo energético y acceder a una posición vecina, la frecuencia efectiva de salto será mayor cuanto mayor sea la temperatura. El inverso de dicha frecuencia es el tiempo medio entre saltos, que lógicamente disminuirá al aumentar la temperatura. A una temperatura dada y en equilibrio, el número de iones saltando en las distintas direcciones del espacio es estadísticamente el mismo, con lo que no se produce un desplazamiento efectivo de carga eléctrica en ninguna dirección. Sin embargo, si se somete a un conductor iónico a la presencia de un campo eléctrico, se favorecerán los saltos de iones en la dirección marcada por dicho campo, produciendo la aparición de una corriente eléctrica en la misma dirección.

1.4.2. Difusión y conducción iónica: fundamentos.

La difusión es el proceso de movimiento de una partícula debido a un gradiente de concentración. La primera ley de Fick relaciona el flujo de las partículas j_p con el gradiente de concentración ∇c mediante el coeficiente de difusión, en acuerdo con $j_p = -D\nabla c$.

Desde un punto de vista microscópico, el coeficiente de difusión D se puede definir aplicando la relación de Einstein,

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle r^2(t) \rangle}{2dt} \quad (1.14)$$

donde el término $\langle r^2(t) \rangle$ representa el desplazamiento cuadrático medio de las partículas luego de transcurrido un tiempo t y d es la dimensionalidad del sistema. Esta ecuación es la más empleada para calcular el D en experimentos de Dinámica Molecular o Montecarlo.

Las relaciones de Onsager, establecen que cerca del equilibrio termodinámico, un sistema al cual se le produce una leve perturbación (proceso no espontáneo) relaja al equilibrio de la misma manera que lo hace a través de una fluctuación espontánea. En otros términos, significa que tanto la fluctuación como la perturbación son fenómenos que se pueden tratar de igual forma y son descritos mediante las mismas ecuaciones.

La Teoría de Respuesta Lineal debida a Kubo [19], relaciona las fluctuaciones microscópicas en un sistema en equilibrio térmico con su disipación. El formalismo de ésta teoría permite relacionar directamente experimentos en función de la frecuencia con experimentos en función del tiempo por medio de la fórmula siguiente:

$$\sigma(\omega) = \frac{V}{k_B T d} \int_0^\infty \langle \mathbf{j}(0) \mathbf{j}(t) \rangle \cdot e^{i\omega t} dt, \quad (1.15)$$

donde se relaciona la conductividad dependiente de la frecuencia con la función de autocorrelación de la densidad de corriente \mathbf{j} . Esta última se puede relacionar con la velocidad de las partículas mediante la expresión $\mathbf{j}(t) = (e\rho/N) \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i(t)$, donde a su vez, la función de autocorrelación de velocidades de las partículas se puede relacionar con los desplazamientos cuadráticos a través de,

$$2 \langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle = \frac{d^2 \langle r^2(t) \rangle}{dt^2} \quad (1.16)$$

La ecuación 1.15 se puede utilizar para derivar una forma generalizada de la ecuación de Nernst-Einstein (ecuación 1.19):

$$\sigma(\omega) = \frac{Nq^2}{k_B T} D^\sigma(\omega) \quad (1.17)$$

Finalmente, relacionando las ecuaciones 1.15 y 1.16 se obtiene la siguiente expresión,

$$D^\sigma(\omega) = -\frac{\omega^2}{2d} \int_0^\infty \langle r^2(t) \rangle . e^{i\omega t} dt, \quad (1.18)$$

Esta ecuación, permite asociar el D^σ (similar para σ) dependiente de la frecuencia ω (estudio macroscópico), con el recorrido cuadrático medio de las partículas dependiente del tiempo (estudio microscópico).

Generalmente las medidas experimentales de conductividad total se hacen empleando la espectroscopia de impedancia (IES). Con el uso de esta técnica se puede determinar, extrapolando hacia el eje real a baja frecuencia en el diagrama de Nyquist resultante, la conductividad directa σ_{dc} . Aplicando la relación de Nerst-Einstein,

$$D^\sigma = \frac{\sigma_{dc} k_B T}{N q^2}, \quad (1.19)$$

donde N es la densidad de los portadores de carga y q la carga eléctrica, se puede hallar el valor del coeficiente de difusión que proviene de medidas de conductividad (D^σ).

Este coeficiente queda relacionado con D , a través de la ecuación 1.19, de la siguiente manera,

$$D = H_R D^\sigma \quad (1.20)$$

donde H_R es la relación de Haven, el cual permite saber si la conductividad se basa en un transporte de carga independiente para cada portador o un proceso que involucra correlación entre los mismos. En el caso que los iones individuales realicen saltos al azar se obtiene un valor unitario para H_R . En cambio, cuando se producen correlaciones en el movimiento de los portadores de carga, como sucede en la mayoría de los sistemas, se tiene un $H_R < 1$.

1.4.3. Dispersión de la Conductividad Iónica

Aunque diferentes modelos físicos han sido propuestos para explicar la conductividad iónica en sistemas sólidos, el análisis de la dispersión de la conductividad con la frecuencia y la temperatura, ha permitido analizar los mecanismos de movilidad en electrolitos sólidos [20]. En la Figura 1.9 se puede observar un comportamiento típico de un espectro de conductividad.

A bajas frecuencias, se observa una zona plana (“plateau”) asociada a la σ_{dc} . Ésta resulta térmicamente activada y presenta una dependencia con la temperatura de acuerdo a una ley de tipo Arrhenius [22]:

$$\sigma_{dc}(T) = \sigma_0 \exp(-E_\sigma/k_b T) \quad (1.21)$$

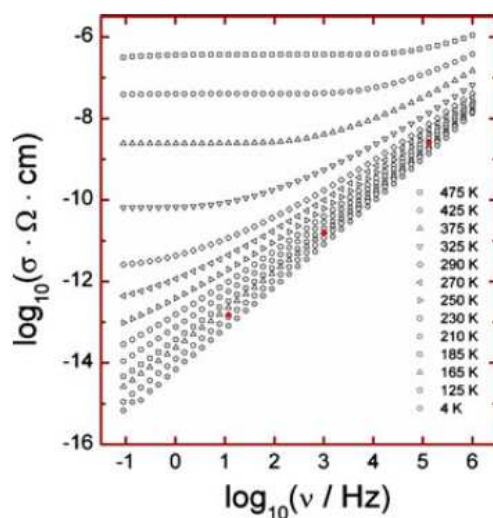


Figura 1.9: Espectro de Dispersión de la Conductividad Iónica para el sistema vítreo de $0.3Na_2O \ 0.7B_2O_3$ a diferentes temperaturas [21].

donde E_σ es la energía de activación del transporte iónico, k_b la constante de Boltzmann y σ_0 el factor preexponencial, que corresponde a la extrapolación de la conductividad a temperatura infinita.

Al aumentar la frecuencia, se observa un incremento en el valor de la conductividad, es decir comienza a manifestarse la dispersión. Esta respuesta de la conductividad al cambio de frecuencia ha sido denominada **Respuesta Dieléctrica Universal** (UDR, *Universal Dielectric Response*) y como se mencionó anteriormente, se manifiesta en sistemas de diferente naturaleza estructural [4]. Se la denomina la primera universalidad ya que está presente en los conductores iónicos tanto cristalinos como vítreos.

Existen varias expresiones analíticas para describir el comportamiento dispersivo de la conductividad, entre ellas la más usada es la introducida por Jonscher:

$$\sigma(\omega) \approx \sigma_{dc} \left[1 + \left(\frac{\omega}{\omega_p} \right)^n \right] \quad (1.22)$$

donde ω_p es una frecuencia característica de salto y n es un exponente fraccional, que varía entre 0 y 1 y que tiene en cuenta la correlación en el movimiento de los iones.

Finalmente, a frecuencias aún mayores, se observa un nuevo incremento, que puede ser descrito con una dependencia exponencial. Los valores $\sigma(\omega)$, determinados a baja temperatura y alta frecuencia, muestran un comportamiento que se describe mediante:

$$\sigma(\omega) \approx A\omega^p \quad (1.23)$$

donde p es cercano a la unidad y varía poco con la temperatura. Este comportamiento es actualmente conocido como **Régimen de Pérdidas Constantes** (NCL, *Nearly Constant Loss*) [23–25]. Este fenómeno se ha constituido desde hace algunos pocos años la denominada segunda universalidad de los conductores iónicos tanto cristalinos como vítreos.

Por lo tanto y de modo general, puede representarse el espectro de conductividad mediante la función extendida de Jonscher [26]:

$$\sigma(\omega) \approx \sigma_0 \left[1 + \left(\frac{\omega}{\omega_p} \right)^n \right] + A\omega^p \quad (1.24)$$

donde los valores de n están frecuentemente comprendidos entre 0.5 y 0.7. En ciertos casos, se utiliza una distribución de tiempos de relajación para describir la dispersión $\sigma(\omega)$ con la frecuencia. En las frecuencias intermedias, es difícil decidir si el comportamiento observado en la conductividad se corresponde a una evolución gradual de UDR a NCL o a una superposición de los dos regímenes [4].

1.5. Modelos de difusión de portadores de carga en sistemas vítreos

En la actualidad existen varios modelos que intentan explicar el fenómeno de la conductividad iónica en sólidos, no existiendo hoy en día una teoría general unificada capaz de explicar las características observadas en los distintos tipos de conductores.

Por un lado existen modelos que tratan de explicar la dependencia Arrhenius que tiene la conductividad iónica en el régimen a tiempos largos o bajas frecuencias. Estos modelos, generalmente semi-empíricos, son utilizados para racionalizar los resultados experimentales de conductividad dc y entre otras cosas permite calcular una energía de activación para el proceso de conducción y parámetros contenidos en el factor preexponencial de la ecuación 1.12. Este es el caso de los modelos del Electrolito Débil [27] y el de Anderson-Stuart [28].

Otro conjunto de modelos intentan representar la dispersión de la conductividad iónica y los aspectos de relajación que ocurren con los portadores de carga. Entre estos, se encuentran el modelo MIGRATION [29] y el modelo CM (*Coupling Model*) [30]. Se considera a ambos como complementarios, ya que el modelo CM se basa en principios físicos que no detallan la dinámica microscópica, mientras que el modelo MIGRATION da una descripción microscópica del salto de los iones [31].

Además, existen modelos que hacen mayor incapié en aspectos estructurales, es decir cómo

la estructura dicta o condiciona la dinámica de los portadores de carga. Un ejemplo es el Modelo de Senderos, que brinda un escenario en el cual describe inhomogeneidades estructurales en una escala espacial mesoscópica mediante el concepto de canales de conducción iónica.

En la figura 1.10 se puede esquematizar lo mencionado anteriormente.

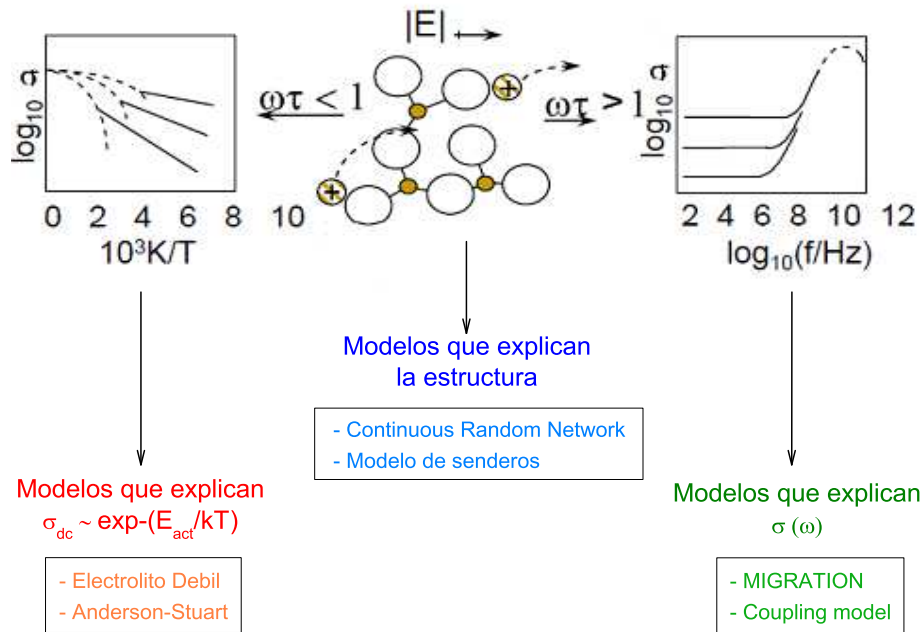


Figura 1.10: Esquema que muestra algunos modelo existentes para explicar diferentes aspectos de la conducción iónica en vidrios.

1.5.1. El Modelo del electrolito débil

El modelo del electrolito débil surge de los trabajos de Ravaine y Souquet [27], se aplica a líquidos o vidrios donde se cumpla que la concentración de iones móviles c es menor que la concentración estequiométrica real.

De acuerdo a este modelo existe en un silicato (o material similar) un equilibrio iónico de disociación el cual puede escribirse formalmente como:



donde el ión M^+ es un catión libre y el MO^- representa un catión firmemente enlazado, al menos temporalmente al esqueleto aniónico. Experimentalmente se observó que la conducti-

vidad del vidrio $M_2O + SiO_2$ aumenta al incrementarse la actividad termodinámica del M_2O (a_{M_2O}) de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\sigma = const(a_{M_2O})^{1/2} \quad (1.26)$$

De la termodinámica convencional, el potencial químico (μ) está dado por:

$$\mu_{M_2O} = \mu_{M_2O}^0 + RT \ln(a_{M_2O}) \quad (1.27)$$

Si la constante de disociación es pequeña, la concentración de cationes también y puede reescribirse:

$$\mu_{M_2O} = \mu_{M_2O}^0 + RT \ln[M^+]^2 \quad (1.28)$$

Combinando las ecuaciones 1.26 y 1.28, Ravaine y Souquet concluyeron que la variación en la conductividad está efectivamente determinada por :

$$\sigma = const[M^+] \quad (1.29)$$

De modo general, esto implica que las enormes variaciones en la conductividad, lo cual es observado tanto con la variación de la composición como de la temperatura, refleja cambios en el número de iones M^+ y no en su movilidad como sugiere la ecuación 1.13. Según este modelo, la manera obvia para mejorar la conductividad sería aumentar la constante de disociación para el equilibrio químico planteado en 1.25. Además, considerando la entalpia de disociación de 1.25, se puede calcular la energía de activación para el proceso de difusión. El valor de esta teoría es principalmente que establece una conexión firme entre cantidades cinéticas y termodinámicas y a su vez, traza una importante diferencia entre la movilidad y la concentración de cationes móviles en el vidrio.

1.5.2. El Modelo de Aderson-Stuart

La base de este modelo parte de considerar que cuando un ión realiza un salto a un sitio adyacente (el cual está vacante) éste tiene que superar dos barreras energéticas: la energía del sitio original (E_b) y la energía de deformación (E_s) [28]. E_b describe las fuerzas de Coulomb que actúan sobre el ion a medida que se aleja de su sitio, es decir representa la barrera de energía electrostática del enlace que retrotrae al ión hacia su sitio original. E_s es la energía de tensión elástica, la cual está asociada con la expansión de la estructura local y la apertura de 'puertas' disponibles a través de las cuales el ión puede moverse.

De esta manera, el modelo brinda la idea de que cuando un ion hace un salto de un sitio a

otro, este necesariamente tiene que pasar a través de una 'puerta' que se abre una vez que se inicio el salto. Esto se puede esquematizar en la figura 1.11.

El modelo A-S se puede expresar como:

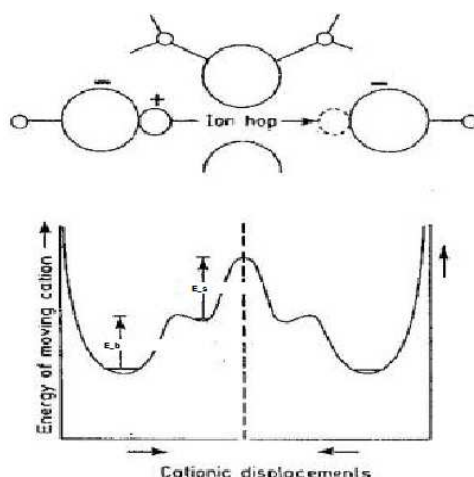


Figura 1.11: Representación esquemática del Modelo de Anderson-Stuart para el proceso del salto iónico en los vidrios. El diagrama muestra un pozo poco profundo donde un ión puede residir después de superar la energía de enlace electrostática [28].

$$E_a = E_b + E_s = \frac{\beta_M}{\gamma} \left(\frac{zz_0e^2}{\delta + \delta_0} - \frac{2zz_0e^2}{a} \right) + 4\pi G\delta_D (\delta - \delta_D)^2 \quad (1.30)$$

dónde δ y δ_D son el radio del catión y el radio normal de la puerta (no expandida) respectivamente, a es la distancia de salto, γ un parámetro de covalencia tomado arbitrariamente igual a la permitividad relativa, β_M la constante de Madelung que depende de la disposición espacial de los iones, z y δ_0 es la carga y el radio de los iones O^{-2} , z la carga del catión y G el módulo elástico. El parámetro covalencia γ fue descrito por Anderson y Stuart para cuantificar la deformabilidad en las nubes electrónicas de los átomos de oxígeno. Los valores de G pueden generalmente ser encontrados en la literatura y δ_D puede ser estimado de los parámetros de difusión de gases inertes.

El hecho de que en esta teoría hay demasiados parámetros tiene como consecuencia que el aumento en la conductividad que acompaña el cambio composicional puede ser entonces explicado en formas diferentes. El principal logro del modelo de Anderson-Stuart es que mediante el ajuste de estos parámetros mencionados anteriormente se puede calcular la energía de activación para el salto de los iones y lo más importante aún, que permite comprender las variables en juego para minimizar la E_a , lo cual es fundamental para muchas aplicaciones técnicas que se desea aumentar la conductividad.

1.5.3. El Modelo de MIGRATION

El modelo de K. Funke denominado MIGRATION (del acrónimo *Mismatch Generated Relaxation for the Accommodation and Transport of IONs*), deriva del modelo anterior propuesto por el mismo Funke, *Jump Relaxation Model* [32]. La idea básica del modelo parte de considerar que cuando se da un salto de un ión a una posición vecina aparecen a continuación dos procesos de relajación diferentes que compiten entre ellos. Por un lado, el ión puede saltar regresando a su sitio de origen, proceso que no contribuye a la conductividad. En cambio, si el ión permanece en esa posición vecina, ese nuevo entorno puede relajarse y reorganizarse para conseguir un mínimo absoluto de potencial en dicho sitio. Esto se puede observar en forma esquemática en la Figura 1.12. Por lo tanto, la barrera de energía que el ión necesita superar para regresar a su sitio de origen va aumentando con el tiempo. Este proceso le confiere al modelo la existencia de una distribución de tiempos de relajación. La dispersión, o dependencia potencial, observada en la conductividad eléctrica, por ejemplo, puede interpretarse entonces como consecuencia de una secuencia de estos saltos hacia adelante y hacia atrás [29].

Aquellos saltos hacia adelante en los que a continuación el ión vuelve a su posición anterior, dentro de una ventana de tiempos t , no contribuirán a la conductividad para frecuencias menores que $1/t$. En cambio, aquellos saltos que tengan éxito y logren que su vecindad se reacomode, sí contribuirán a la conductividad del sistema. Así, el modelo teniendo en cuenta la probabilidad de salto hacia atrás del ión después de cada salto o bien, la capacidad de acomodar el desajuste creado por el salto del ión, puede explicar cualitativamente el hecho de que la conductividad disminuya al disminuir la frecuencia.

1.5.4. Modelo de Correlación o Acoplamiento

Este modelo se planteó para explicar el movimiento de los iones en vidrios, siendo posteriormente generalizado para todos los conductores iónicos. El modelo CM (*Coupling Model*) contiene dos ecuaciones características, una aplicada a tiempos muy cortos y elevadas frecuencias y otra para tiempos largos y bajas frecuencias. La principal suposición admitida por este modelo es la existencia de un tiempo microscópico (τ_0) independiente de la temperatura, por debajo del cual todas las interacciones entre iones no tienen influencia sobre la dinámica de estos. Para tiempos cortos, todos los iones vibran a la frecuencia en los pozos de potencial. La función que describe los saltos correlacionados de los iones viene dada por la siguiente función:

$$C(t) = \exp[-(t/\tau_0)] \quad \text{para } t < \tau_0, \quad (1.31)$$

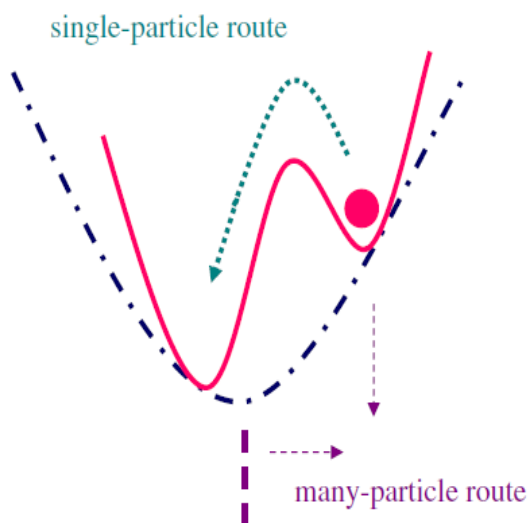


Figura 1.12: Representación esquemática del modelo MIGRATION. El salto hacia atrás de un determinado ión genera la posible relajación a través de un proceso que involucra únicamente a ese ión. En cambio, si el ión permanece en su nuevo sitio produce un cambio energético en su entorno inmediato involucrando a muchas partículas [21, 29].

donde

$$\frac{1}{\tau_0} = \nu_{\infty} \exp(-E_m/k_B T) \quad (1.32)$$

es la probabilidad de los iones para realizar un salto por encima de la barrera de potencial. Una vez realizado el salto, los iones empiezan a interactuar unos con otros, generando un proceso de frenado en su movimiento como consecuencia de efectos cooperativos. La función que describe el movimiento de los iones cambia de la forma exponencial dada por la relación anterior a una exponencial del tipo KWW:

$$C(t) = \exp[-(t/\tau_{\sigma})^{1-n}] \quad \text{para } t > t_c \quad (1.33)$$

donde n es un factor entre 0 y 1 que describe el grado de correlación en el movimiento de los iones y describe la respuesta en frecuencia de los conductores.

La aproximación de Ngai no predice explícitamente la dependencia del parámetro n con la temperatura. Con el fin de asegurar la continuidad de la función de correlación en el punto $t = t_c$, los términos τ_0 y τ_{σ} deben cumplir la relación:

$$\tau_{\sigma} = [t_c^{-n} \tau_0]^{1/(1-n)} \quad (1.34)$$

Esto implica que τ_σ , como vemos en la siguiente ecuación, presenta una energía de activación diferente a τ_0 (ecuación 1.32),

$$\frac{1}{\tau_\sigma} = \nu_\infty \exp(-E_a/K_B T) \quad (1.35)$$

Las dos energías de activación están relacionadas a través de la expresión:

$$E_m = (1 - n)E_a \quad (1.36)$$

en la que $(1 - n)$ representa el grado de correlación en el movimiento de los iones. En definitiva, el modelo establece la existencia de dos tipos de energía de activación: la energía microscópica E_m , asociada a la barrera de energía potencial que los iones deben superar para dar un salto; y la energía de activación macroscópica de largo alcance E_a , que tiene en cuenta el frenado producido por la interacción entre iones. Esta última interacción introduce una penalización energética adicional en el movimiento de los iones [30, 33].

1.5.5. El Modelo de Senderos de Conducción

El modelo o escenario de Senderos fue propuesto en 1985 [34, 35] y se construyó en el supuesto de que en un sistema tipo $3AgI.2Ag_2O.2B_2O_3$, los constituyentes como el AgI se introducen en la red amorfa en pequeños grupos o microdominios que forman vías conectadas para los iones Ag que difunden a través del cristal. Estas vías se construyen por los iones ioduros y se caracterizan por barreras bajas de energía. Mientras exista, de alguna manera, la formación de estos microdominios, la idea del modelo sigue siendo relevante para otros vidrios estructurales, por ejemplo los silicatos.

Los típicos vidrios estructurales como la sílice, generalmente presentan un orden a corto alcance o a distancias pequeñas, pero con la particularidad de que no presentan periodicidad u orden de largo alcance. Para generar este tipo de estructuras se aplica el modelo de *Continuous Random Network* (CRN) [36], el cual logra representar este comportamiento estructural. Esto se puede observar en la figura 1.13 para el caso de la sílice, donde cada silicio está coordinado por la misma cantidad de oxígenos, presentando cada silicio un orden orientacional (trigonal en el esquema bidimensional) a distancias de primeros vecinos. Sin embargo, a escalas mayores, el sistema ya no presenta un ordenamiento espacial. Siguiendo con la figura de la sílice, podemos apreciar que todos los oxígenos del sistema se unen a dos silicios, a estos oxígenos se los denomina *bridging oxygen* (BO).

Ahora bien, en el caso de vidrios iónicos como los silicatos, existe una modificación de la red por la presencia del óxido modificador en la matriz vítrea, resultando en una despolimeriza-

ción de la estructura tipo sílice y la formación de los oxígenos que se unen a un solo silicio, denominados *non-bridging oxygen* (NBO).

Para representar estructuralmente estos sistemas se empleó el modelo *Modified Random Network* (MRN)[35, 37]. A través de este modelo, Greaves [35] sugiere que en este tipo de vidrios, los microdominios están formados por redes del óxido modificador, más precisamente por los oxígenos NBO. El MRN modificado, también sirve para representar sistemas que no presentan oxígenos NBO, por ejemplo los aluminosilicatos, como es el caso del *Compensated Continuous Random Network* (CCRN). En la figura 1.13 (b y c) se puede notar como estos modelos describen estructuralmente a estos sistemas.

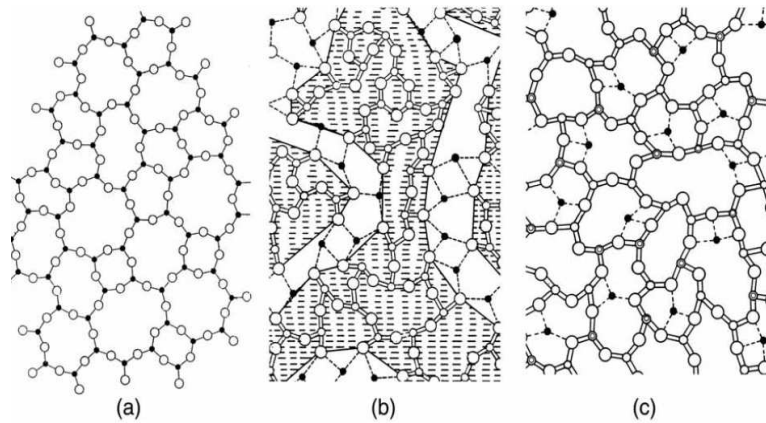


Figura 1.13: Representaciones bidimensionales para redes de óxidos tetraédricos. a) *Continuous Random Network Model* para la estructura de SiO_2 . b) *Modified Random Network Model* para la estructura de un vidrio de silicato. c) *Compensated continuous random network* (CCRN) que representa un vidrio de aluminosilicato. [37].

El modelo MRN permite simplificar la complejidad en la estructura de vidrios de silicatos, como así también, proporciona una manera de visualizar el transporte iónico en el que los iones alcalinos viajan a través del sistema, principalmente a lo largo de senderos de conducción generados por una subred con identidad proveniente del óxido modificador. En la figura 1.13 (b) se muestra el escenario de Greaves para la presencia de los canales o senderos de conducción para los iones portadores de carga en silicatos.

Capítulo 2

Detalles computacionales

2.1. El modelo de vidrio estudiado

2.1.1. Historia de las simulaciones computacionales en silicatos

Los sistemas vítreos han sido estudiados a través de simulaciones de Dinámica Molecular (DM) desde hace ya cuatro décadas, siendo el primer trabajo el de Woodcock, Angell y Cheeseman [38]. En este trabajo se estudiaron vidrios iónicos simples de sílice y se discutieron diversos conceptos básicos relativos a estos sistemas. Particularmente, los autores calcularon los parámetros utilizados para el potencial de Born-Mayer-Huggins en el sistema de SiO_2 . Este potencial es, en esencia, igual al potencial de tipo Gilbert *Ida* empleado en este trabajo de tesis, el cual se detalla en la ecuación 2.1. Los parámetros de este potencial han sido optimizados de la comparación de las funciones de distribución radial ($g(r)$), calculada a partir de los resultados de la simulación, con los datos experimentales de difracción de Rayos X.

Posteriormente, estos parámetros fueron calculados para la simulación de vidrios mediante la determinación de constantes de fuerza a partir de experimentos en sistemas cristalinos. En 1988 se logró una mayor confiabilidad en los resultados computacionales de DM debido a que los parámetros del potencial fueron obtenidos a partir de cálculos *ab initio*, siguiendo el método de Hartree-Fock. Tsuneyuki et al. [39] calcularon los parámetros obtenidos para el cristal de SiO_2 para un solo tetraedro de SiO_4 . Ajustando los parámetros de energía para diferentes distancias de Si-O, obtuvieron la forma de la función de energía potencial, lo que les permitió reproducir diferentes fases cristalinas de sílice (cuarzo, cristobalita, coesita) y sus respectivas propiedades elásticas. Es decir, este trabajo consistió en probar diferentes distancias Si-O para obtener distintos valores en los parámetros de potencial generando así diferentes resultados de DM. De esta forma se logra corroborar los resultados con los

datos experimentales.

El potencial más utilizado actualmente para los sistemas de silicato se desarrolló de una manera similar a la anterior. En 1990, Beest, Kramer y Santen [40] informaron un conjunto de parámetros para el mismo tipo de potencial de Tsuneyuki, pero incluyendo datos experimentales del α -cuarzo y agregando un procedimiento de ajuste para los modos adicionales de flexión. A este potencial se lo denominó *BKS*, el cual logró reproducir todas las fases cristalinas de la sílice y actualmente se considera el mejor modelo de potencial para describir sistemas que presenten una matriz vítrea tetraédrica, como por ejemplo los silicatos.

Finalmente, J. Habasaki y I. Okada en 1992 [41] siguiendo el modelo BKS para la base de conjuntos de parámetros potenciales, incluyeron los iones alcalinos. De esta manera lograron simular de forma eficiente silicatos. Aplicando este último modelo se reproducen no sólo propiedades estructurales (parámetros de red) sino también propiedades dinámicas tal como los coeficientes de difusión [42–44]. En esta tesis se implementó el conjunto de parámetros descritos en la referencia [41].

Debe notarse que en lo que respecta al modelado de sistemas vítreos, existe una diferencia entre los sistemas simulados y los reales, debido a que las velocidades de enfriamiento en el modelado computacional son mucho más elevadas que las alcanzadas experimentalmente. Estas velocidades del *quenching* podrían tener una influencia a tener en cuenta.

2.1.2. El potencial de interacción de *Gilbert–Ida*

Para modelar un sistema iónico se necesita básicamente un potencial que describa dos tipos de interacciones. Por un lado que represente las interacciones coulombianas debido a las cargas presentes en el sistema, las cuales se manifiestan a distancias relativamente largas. Por otro lado, un tipo de interacción que describa la repulsión entre iones a distancias cortas sumado a cierta atracción de carácter más covalente a distancias medias.

El modelo que se aplicó en esta tesis se basa en un potencial del tipo *Gilbert–Ida* [45], donde los parámetros del potencial fueron obtenidos de cálculos *ab-initio* [41] que mostraron tener una buena correlación con resultados experimentales [41–44]. La expresión para este potencial es la siguiente:

$$U_{ij} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + f_0(b_i + b_j) \exp\left[\frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j}\right] - \frac{c_i c_j}{r_{ij}^6} \quad (2.1)$$

donde q_i es el número de carga y e la carga elemental; a , b y c son los parámetros para cada tipo de átomo; f_0 es una constante de normalización y r_{ij} es la distancia entre los átomos i y j . En la siguiente tabla se detallan los parámetros empleados para las diferentes partículas.

Ión	q	a [Å]	b [Å]	c [Å ³ √kJ/mol]
Si	2.4	0.8688	0.03285	47.43
Li	0.87	1.0155	0.07321	22.24
K	0.85	1.1234	0.12345	13.54
O	χ	2.0474	0.17566	143.98
$\chi = -[N_{Li}q_{Li} + N_{Si}q_{Si} + N_Kq_K]/N_O$				

El potencial de interacción en la ecuación 2.1 consta de 3 términos. El primero, corresponde a la interacción de Coulomb entre dos especies cargadas separadas a una cierta distancia. Debido a que a este tipo de interacción no converge cuando $r \rightarrow \infty$, no se puede truncar y establecer un radio de corte, consecuentemente para sumar este tipo de interacción se aplica la suma de Ewald [46]. El segundo término es un potencial del tipo de Born-Meyer, donde se tiene en cuenta las interacciones repulsivas de corto alcance entre dos átomos. Finalmente, el tercer término corresponde a la interacción dispersiva de van der Waals.

2.1.3. Protocolo de equilibrado del sistema

En esta sección se describe el proceso de termalización del sistema constituido por el Li_2SiO_3 . Este proceso incluyó dos partes. En la primera, se equilibró el estado líquido a alta temperatura $T_{inicial}$ (Parte A). En la segunda parte del proceso, ese líquido se enfrió a temperaturas menores T_{final} , donde a cada T_{final} se realizó un protocolo de termalización (Parte B) ¹.

Parte A: El sistema se preparó colocando 3456 iones (576 Si, 1728 O y 1152 Li) de forma aleatoria en posiciones correspondientes a una red cristalina cúbica y asignando a cada ión velocidades extraídas de la distribución de Maxwell-Boltzmann correspondientes a la temperatura de 3200 K. Esta temperatura $T_{inicial}$ se encuentra muy por encima de la T_g del sistema ($T_g \approx 1000K$)[41]. A esta temperatura elevada se dejó evolucionar el sistema en el ensamble NPT por 2 ns para fijar la densidad y luego durante un tiempo total de 1 ns se intercalan ensambles NVT y NVE cada 0.1 ns. En este último paso, se verificó que no existen derivas en las magnitudes termodinámicas, y que la densidad obtenida se corresponda con la densidad experimental [47].

Parte B: A partir del líquido obtenido en la A, el sistema se enfrió escalonadamente a diferentes temperaturas T_{final} mediante ensambles NPT y con una tasa de enfriamiento: $\frac{\partial T}{\partial t} = 2.6 \cdot 10^{11} K s^{-1}$. A cada temperatura se realizaron períodos de equilibración que constan de corridas de 2-8 ns (dependiendo de la temperatura) donde se va alternando entre diferentes ensambles (NVE, NVT y NPT) para ir observando los valores de las diferentes magnitudes

¹ En los diferentes sistemas estudiados en la tesis, ($Li_2SiO_3, K_2SiO_3, (Li_2O)(K_2O)(SiO_3)$), se implementó un protocolo similar a este.

termodinámicas como Energía, Volumen y Temperatura. Finalizados estos pasos intermedios de termalización, se realizó una trayectoria de 2 ns en el ensamble NVE para corroborar que no haya derivas en las magnitudes antes mencionadas. Además, se analizaron en detalle propiedades dinámicas y estructurales para verificar que concuerden con los datos bibliográficos ya reportados por otros autores [41, 43, 47].

Finalizado este proceso de termalización, se generaron las trayectorias de DM para su estudio, a diferentes temperaturas y diferentes duraciones comprendidas entre 0.5-20 ns.

2.2. Definiciones matemáticas

2.2.1. Función de van Hove

La función de van Hove $G(r, t)$ describe la correlación entre la presencia de una partícula inicialmente en una posición inicial y la presencia de una partícula en posición r luego de transcurrido un tiempo t , promediada sobre distintos tiempos iniciales. En el caso de partículas distinguibles la función G consta de una parte G_s , la cual describe la correlación entre posiciones de una misma partícula (autocorrelación) y una parte G_d que hace referencia a pares de partículas diferentes [48]. En los estudios realizados en esta tesis se implementó únicamente la G_s , la cual queda definida, para un sistema isotrópico, como:

$$G_s(r, t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle \delta(r - |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|) \rangle \quad (2.2)$$

donde N es el número de partículas del sistema, δ es la función delta de Dirac y el símbolo $\langle \dots \rangle$ representa un promedio sobre diferentes tiempos iniciales. Mediante el cálculo de $4\pi r^2 G_s(r, t)$ se representa la densidad radial de probabilidad de encontrar una partícula con desplazamiento r en un intervalo de tiempo t . Es decir, se observa la distribución de los desplazamientos promedios de las partículas del sistema al tiempo t .

En general, la distribución de desplazamientos de las partículas siguen un comportamiento gaussiano a dos tiempos característicos: a tiempos muy pequeños, menores a los de una “colisión y a tiempos suficientemente largos, cuando se establece el régimen difusivo. Por otra parte, a tiempos intermedios la función presenta desviaciones respecto de un comportamiento gaussiano. Para calcular el tiempo al cual esta desviación es máxima, se emplea el parámetro no gaussiano, conocido como (α_2) que se detalla en el tem 2.2.3.

2.2.2. Desplazamiento cuadrático medio

El desplazamiento cuadrático medio $\langle r^2(t) \rangle$ ó simplemente MSD (*Mean Square Displacement*) [49] es una de las propiedades dinámicas más simples calculada y utilizada para el análisis dinámico de las partículas en mecánica estadística. Esta función contiene información sobre la difusividad atómica y se define como:

$$\langle r^2(t) \rangle = N^{-1} \sum_{i=1}^N \langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle \quad (2.3)$$

Empleando la ecuación 1.14, se puede obtener el coeficiente de Difusión (D) para una tipo determinado de átomos. El MSD corresponde al segundo momento de la función de autocorrelacion de van Hove [48].

2.2.3. Parámetro no gaussiano

El parámetro no gaussiano (α_2) fue introducido por Rahman [50] y representa una relación simple que permite determinar si los desplazamientos de las partículas a cierto tiempo obedecen a una estadística gaussiana. Se define como:

$$\alpha_2 = \frac{3\langle r^4(t) \rangle}{5\langle r^2(t) \rangle^2} - 1 \quad (2.4)$$

Para un proceso gaussiano, α_2 es estrictamente cero y cualquier valor diferente indica una desviación en la distribución de los desplazamientos con respecto a una distribución gaussiana. Este parámetro permite estimar el tiempo en que los iones del sistema presentan la máxima desviación en la distribución de sus desplazamientos con respecto a una distribución gaussiana. El tiempo para el que este parámetro alcanza su valor máximo se lo denomina t^* . En el sistema estudiado en esta tesis, a t^* el comportamiento dinámico de los iones pasa de un régimen en que, en promedio, la mayoría de ellos están confinados en sus sitios locales, a un régimen en que ya existen varios iones del sistema que han dejado sus sitios mediante un *hopping* a sitios vecinos.

2.2.4. Función de dispersión intermedia incoherente

Esta función tiene un importante rol en el análisis de la dinámica de relajación de un sistema. Mediante la misma se puede estimar el tiempo de relajación estructural τ_α . Se define como:

$$F_s(k, t) = N^{-1} \sum_{j=1}^N \langle \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_j(0))] \rangle \quad (2.5)$$

donde \mathbf{k} es el vector de onda, que para un medio isotrópico solamente importa el módulo del mismo. De esta manera la ecuación 2.5 se reduce a la siguiente expresión:

$$F_s(k, t) = \langle \cos(\mathbf{k}[\mathbf{r}(\mathbf{t}) - \mathbf{r}(\mathbf{0})]) \rangle \quad (2.6)$$

Generalmente el valor que se toma de \mathbf{k} se corresponde con distancias típicas en el sistema, obtenidas de funciones estructurales como la $g(r)$. El tiempo de relajación (τ) se puede estimar como el tiempo en el cual la $F_s(k, t)$ decae a ~ 0.1 [51].

2.2.5. Función de distribución radial

La función de distribución radial $g(r)$ es una medida para determinar la correlación espacial entre las partículas dentro de un sistema [48]. En concreto, se trata de una medida, que en promedio, da la probabilidad de encontrar una partícula a cierta distancia de una partícula de referencia. Se define como:

$$g(r) = \frac{1}{N\rho} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \delta(r - r_{ij}) \right\rangle \quad (2.7)$$

donde $\rho = N/V$.

Mediante la integral de la $g(r)$ se puede obtener el promedio del número de partículas a determinada distancia,

$$N(r) = 1 + 4\pi\rho \int_0^r r^2 g(r) dr, \quad (2.8)$$

En el contexto de los resultados de DM, la $g(r)$ es una función que describe como las partículas se organizan alrededor de otra, y permite ser relacionada con resultados experimentales, más precisamente con el factor de estructura ($S(q)$). $S(q)$ y $g(r)$ se relacionan de la siguiente manera:

$$S(\mathbf{k}) = 1 + \frac{4\pi\rho}{\mathbf{k}} \int_0^\infty r [g(r) - 1] \text{sen}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) dr \quad (2.9)$$

2.3. Parámetros orientacionales de orden tetraédrico

2.3.1. Parámetros de Steinhardt

Una manera de caracterizar simetrías locales tanto en líquidos, cristales y en sistemas vítreos, son los parámetros de Steinhardt [52] o también denominados *Bond Orientational Order* (BOO).

El análisis se inicia mediante la asociación de un conjunto de armónicos esféricos a cada enlace que une a una partícula central con sus primeros vecinos. Para cada enlace se define lo siguiente

$$Q_{lm}(\mathbf{r}) = Y_{lm}(\theta(\mathbf{r}), \phi(\mathbf{r})) \quad (2.10)$$

donde $Y_{lm}(\theta, \phi)$ son los armónicos esféricos, $\theta(\mathbf{r})$ y $\phi(\mathbf{r})$ son los ángulos en coordenadas polares para un determinado enlace respecto a un sistema de coordenadas de referencia. Luego se promedia el valor de $Q_{lm}(\vec{r})$ para el conjunto de primeros vecinos sobre la partícula central, es decir, para la cantidad de enlaces que presenta,

$$\bar{Q}_{lm} = \sum_{i=1}^{N_{\text{vecinos}}} Q_{lm}(\vec{r}) \quad (2.11)$$

Debido a que \bar{Q}_{lm} para un determinado valor de l (l puede optar diferentes números enteros) cambia su valor al rotar el sistema de coordenadas, es importante aplicar condiciones invariantes de rotación. En el trabajo [52] se logró esto calculando los invariantes de segundo orden:

$$Q_l = \left[\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l |\bar{Q}_{lm}|^2 \right]^{1/2} \quad (2.12)$$

La importancia de estos parámetros es que logran caracterizar una simetría local, cuando un conjunto de partículas se orientan alrededor de una partícula central, sin importar a qué distancia. Es decir, si bien no poseen un orden posicional, las partículas se posicionan respetando cierta simetría orientacional. En la figura 2.1 se muestra un ejemplo simple de la diferencia de un sistema que presenta orden orientacional y/o posicional.

En el estudio de sistemas cristalinos, mediante los valores de Q_l para diferentes valores de l , se puede identificar el tipo de estructura cristalina que presenta el sistema [52]. En la figura 2.2 se muestran los valores que opta Q_l para algunos tipos de red que se presentan habitualmente.

En esta tesis se implementó el estudio de estos parámetros para los tetraedros formados por un Silicio y sus cuatro Oxígenos vecinos. En la figura 2.3 se muestran los valores de Q_l comparando un tetraedro perfecto, la estructura cristalina del Li_2SiO_3 y su fase vítrea, ambas a 600K. Se puede observar como el valor de Q_3 es el más representativo [53–56].

2.3.2. Parámetros de Rey

Los parámetros de Rey, implementados hace pocos años, permiten estudiar orientaciones relativas entre tetraedros [57–60]. Los mismos se definen de la siguiente manera: considerando 2 silicios (Si_1 y Si_2) del sistema separados a una cierta distancia, se define un vector que

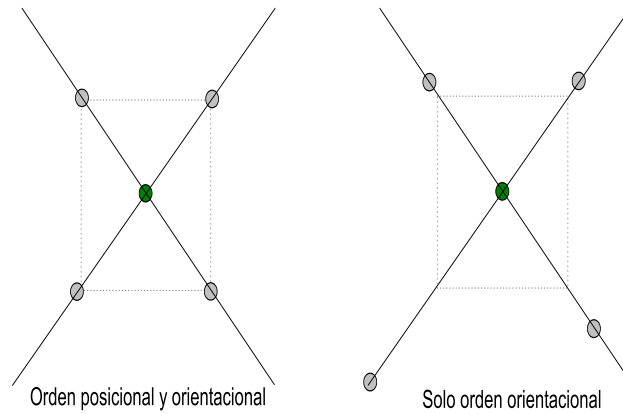


Figura 2.1: Ejemplo de orden posicional y orientacional en un sistema simple en 2D. El primer caso es cuando se presenta un orden posicional, implicando un orden orientacional, caso típico de los cristales. El segundo caso presenta solo orden orientacional.

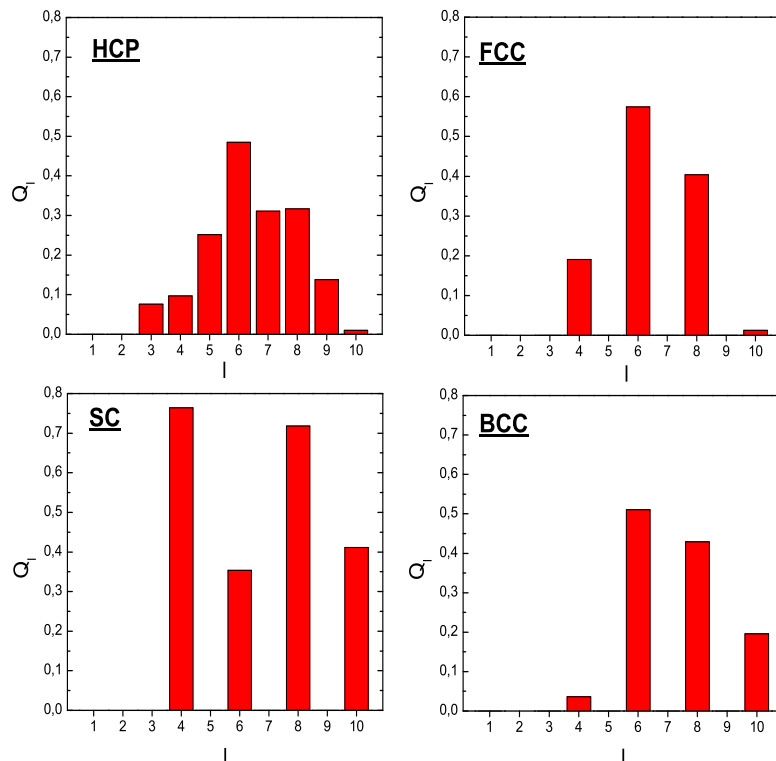


Figura 2.2: Diferentes estructuras cristalinas y sus respectivos valores de Q_l en función de l .

conecta ambos como \mathbf{r}_{12} . Además, se crean dos planos que pasan por cada S_i y que son perpendiculares al vector \mathbf{r}_{12} . Esto se resume en la figura 2.4.

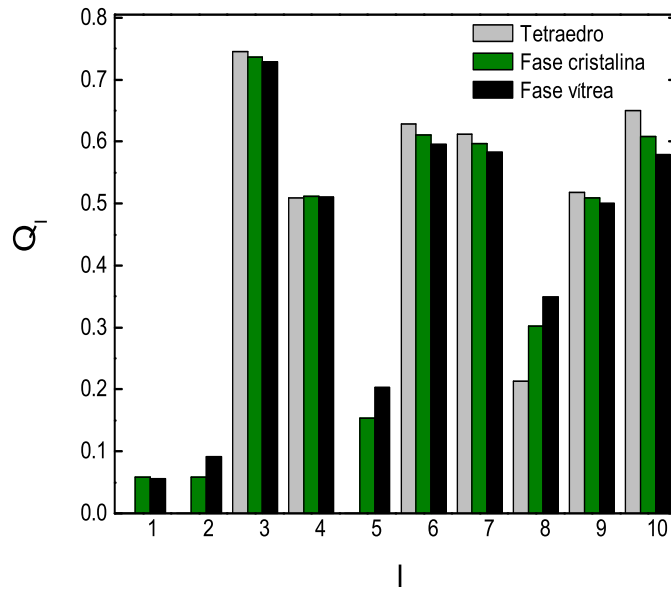


Figura 2.3: Q_l para $l = 1, \dots, 10$ comparando: un tetraedro perfecto, tetraedros de SiO_4 del sistema cristalino de Li_2SiO_3 a 600K y tetraedros de SiO_4 del sistema vítreo de Li_2SiO_3 a 600K.

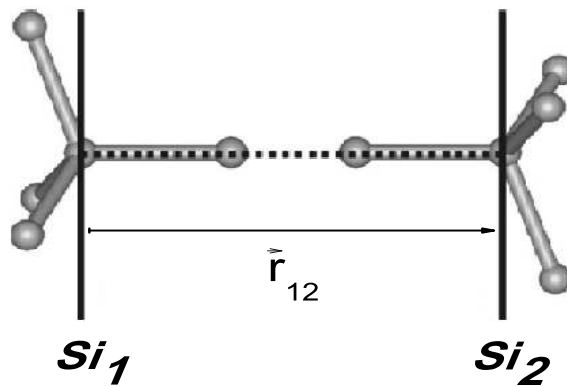


Figura 2.4: Construcción geométrica de los parámetros de Rey. Ejemplo de una configuración 1-1 [57].

Teniendo en cuenta el escenario geométrico planteado, se procede a enumerar cuántos oxígenos hay por parte de cada Si entre medio de ambos planos formados. De esta manera quedan definidas las diferentes configuraciones o clases de orientación que pueden optar los dos tetraedros considerados. Para el sistema de CH_4 , simulado en [57], las configuraciones posibles que describen al sistema pueden ser seis: a)corner to corner(1-1), b)face to face(3:3), c)corner to face(1:3), d)edge to edge(2:2), e)edge to face(2:3), f)corner to edge(1:2). En la figura 2.5

se ilustran las diferentes configuraciones.

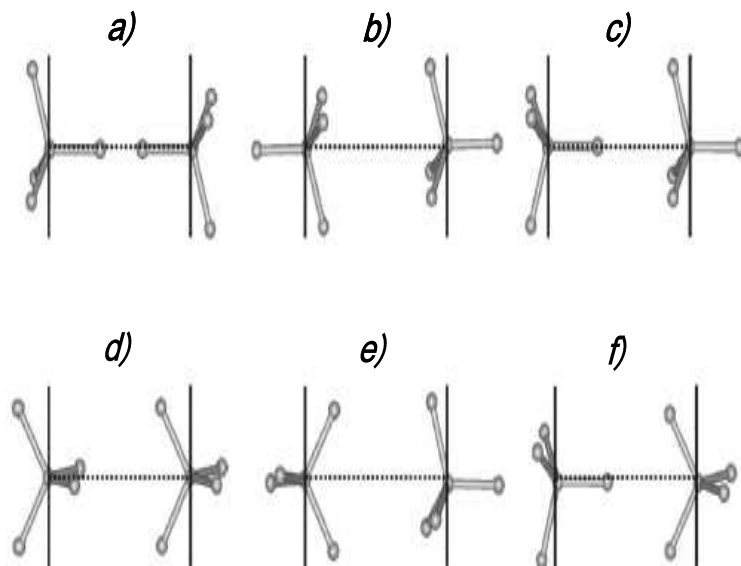


Figura 2.5: Diferentes configuraciones posibles para la orientación relativa entre tetraedros [57].

En esta tesis implementamos estos parámetros para observar la orientación relativa entre las diferentes unidades de SiO_4 . Como en nuestro sistema estudiado de Li_2SiO_3 los tetraedros pueden estar conectados entre sí mediante los *oxígenos puente* (BO), adaptamos la definición original de las configuraciones con el fin de alojar la posibilidad de que un oxígeno se encuentre entre ambos planos y pertenezca a ambos silicios, Si_1 y Si_2 . En este caso ese oxígeno BO se considera que pertenece a los dos átomos de Si. En la figura 2.6 se muestra algunas configuraciones posibles y sus respectivos nombres.

2.4. El Método del Ensamble Isoconfiguracional

2.4.1. Descripción del Método

En el marco del estudio de la Transición Vítrea, un avance significativo en el modelado de las heterogeneidades dinámicas fue la introducción del método del ensamble isoconfiguracional (MEIC o simplemente IC) introducido por Widmer-Cooper [61]. Básicamente el MEIC, propone eliminar todos los efectos del momento de las partículas y así poner en evidencia el efecto de la estructura en la dinámica. Este método sugiere o evidencia una relación causal entre las heterogeneidades dinámicas y la estructura subyacente de un líquido [61–64].

El MEIC consiste en realizar trayectorias de dinámica molecular, todas a partir de la misma

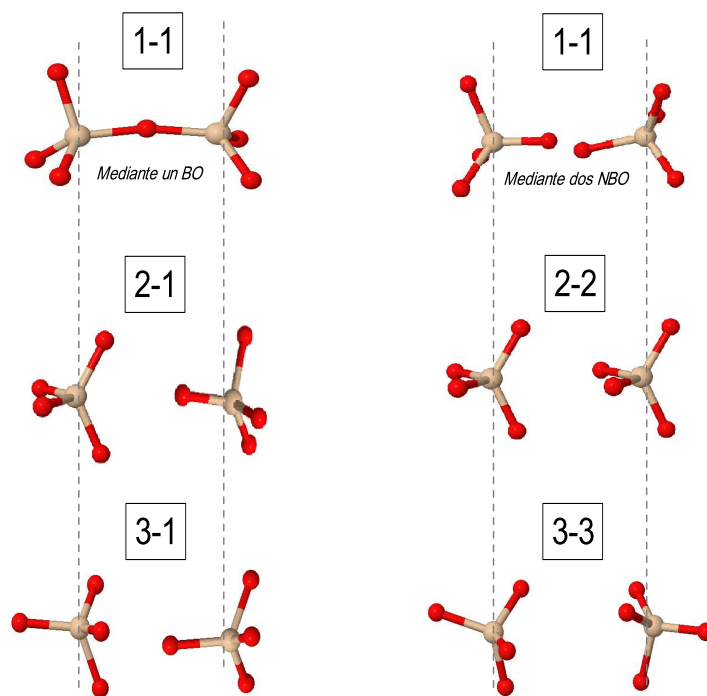


Figura 2.6: Ejemplo de algunas de las *configuraciones* de los parámetros de Rey. Se expone el ejemplo sobre los oxígenos *NBO* y *BO* que se comenta en el texto.

configuración espacial pero con diferentes velocidades iniciales de las partículas, esto significa establecer un origen único (configuración de partida) para un conjunto de trayectorias diferentes obtenidas a partir de las diversas distribución de velocidades asignadas a las partículas del sistema. Estas velocidades se eligen al azar a partir de una distribución de Maxwell para la temperatura de interés. En la figura 2.7 está representado el esquema por el cual se genera el ensamble IC.

Teniendo el conjunto de las N trayectorias generadas a cierto tiempo a partir de una misma configuración inicial, se puede calcular el desplazamiento cuadrático promedio para cada partícula, magnitud que se define como *Propensión* (sección 2.4.2). Las partículas que presenten una alta propensión al movimiento, indica que están menos retenidas en la configuración inicial. Entonces, dado que todas las trayectorias sólo tienen en común su configuración inicial, las propensiones reflejan el condicionamiento que dicha configuración imprime a la dinámica subsiguiente, independientemente del efecto del momento de las partículas móviles. En esta tesis, se utilizó el MEIC para observar las diferencias en los comportamientos dinámicos de los iones móviles en silicatos y describir el entorno estructural que condiciona la dinámica de los mismos (Capítulo 3).

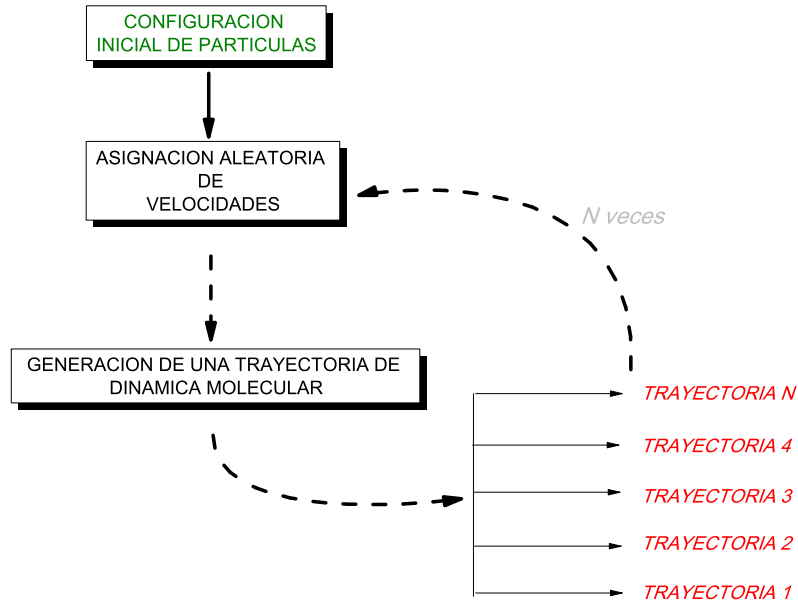


Figura 2.7: Esquema de cómo se genera el ensamble Isoconfiguracional.

2.4.2. Cálculo de la propensión

La propensión de un ión i al movimiento en la configuración inicial ($t = 0$) para un tiempo t queda definida como:

$$\langle \Delta \mathbf{r}_i^2 \rangle_{IC} = \frac{1}{N_{IC}} \sum_{j=1}^{N_{IC}} |\mathbf{r}_i(t, j) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \quad (2.13)$$

donde N_{IC} es el número total de trayectorias que generaron el ensamble IC. Es decir que la propensión al movimiento de un sólo ión se define como el desplazamiento cuadrático en un intervalo de tiempo entre t_0 y t , promediado en todas las trayectorias generadas en el ensamble IC.

Se aprecia que, generalmente, las partículas de mayor propensión están localizadas en ciertas regiones formando *clusters* relativamente compactos. Widmer-Cooper et. al. [61] demostraron para un líquido sobreenfriado de discos blandos en 2D, que diferentes entornos locales en la estructura del líquido, zonas de mayor o menor propensión, brindan zonas más rápidas o lentas de relajación. Esto demuestra un origen estructural de las heterogeneidades dinámicas. Este enfoque ha sido generalizable a otros líquidos modelos en el estudio de sobre la relajación vítrea [65–68].

Si bien la movilidad de las partículas no es reproducible en las diferentes trayectorias de un ensamble IC, la variación espacial de las propensiones queda completamente determinada por la configuración inicial, lo cual indica un vínculo entre estructura local y dinámica [69].

2.4.3. Coeficiente de correlación de Pearson

Aplicando el coeficiente de correlación de Pearson (K_{ij}) sobre el conjunto de trayectorias del ensamble isoconfiguracional, se estudió la correlación dinámica que existe entre los iones móviles. El grado de correlación expresado mediante K_{ij} para solamente dos iones separados a una distancia r_{ij} se define como:

$$K_{ij}(r) = (1/S_i S_j) \sum_{w=1}^{N_{IC}} [\mathbf{r}_i(w, t) - \langle \Delta \mathbf{r}_i \rangle_{IC}] - [\mathbf{r}_j(w, t) - \langle \Delta \mathbf{r}_j \rangle_{IC}], \quad (2.14)$$

donde N_{IC} es el número total de trayectorias en el IC, S_i y S_j es la desviación estándar de los desplazamientos en el conjunto de trayectorias del ensamble para los iones i y j respectivamente. Los valores de K_{ij} varían entre -1 y 1. Si las dos variables involucradas presentan una completa correlación positiva K_{ij} toma el valor 1; por el contrario el valor -1 significa una completa correlación negativa; y el valor 0 indica que las dos variables no están correlacionadas [63, 70].

Este parámetro permitió describir la correlación dinámica y espacial entre los iones móviles de una manera alternativa a las existentes [71].

Capítulo 3

Comportamiento de los iones móviles en la matriz vítrea

Si bien el estudio de la conductividad iónica y la relajación en vidrios ha sido objeto de numerosos trabajos experimentales y teóricos, los fenómenos subyacentes aún no han sido completamente dilucidados en la escala microscópica. Entre los sistemas más estudiados se encuentran los vidrios de silicato de iones alcalinos ya que los mismos contienen los ingredientes esenciales del fenómeno que se pretende estudiar: la matriz amorfa (SiO_2) y los iones móviles (Li, Na, K, etc.). Pese a que estos sistemas son relativamente simples, en comparación a vidrios con mayor interés práctico, su estudio proporciona un marco útil para los debates sobre los mecanismos microscópicos de conducción y para la racionalización de los datos experimentales.

A fin de comprender la conducción iónica en vidrios, es importante explorar la relación entre la dinámica de los iones y la estructura. Una herramienta sumamente útil para el estudio de la relación entre la estructura y la dinámica lo constituye la Dinámica Molecular (MD), ya que esta técnica permite obtener la información estructural y dinámica requerida en escalas microscópicas (dentro de las limitaciones impuestas por el tamaño del sistema y el tiempo simulado) en las distintas ventanas de tiempo.

3.1. Iones de una misma especie: Li_2SiO_3

3.1.1. Introducción

El estudio de la dinámica de los iones móviles a través de una matriz amorfa es considerablemente más complejo que una matriz cristalina. Esto es debido a que el desorden estructural de la matriz vítrea interviene tanto a escalas de longitud corta (en el movimiento local de

los iones a tiempos cortos) como así también en escalas de longitud largas (el movimiento difusional de los iones a tiempos largos).

En general se supone que la difusión de los iones a través de la matriz se describe por medio de caminos preferenciales o canales de conducción. Como se mencionó en la sección 1.5.5, figura 1.13 (b), Greaves relacionó estas vías mediante un escenario estructural estático, donde los iones móviles difunden a través de una microsegregación de oxígenos no-puente (en adelante NBO) [35]. Este escenario entonces, sugiere la existencia de inhomogeneidades estructurales de carácter estático que causan inhomogeneidades dinámicas. Esto no debe confundirse con la dinámica heterogénea, fenomenología típica de los formadores de vidrios [72].

En acuerdo con las ideas propuestas por Greaves y colaboradores [35] en los últimos años se han realizado estudios usando DM incluyendo estudios estructurales. En el trabajo Horbach et al. [73], se pone en evidencia la existencia de caminos preferenciales o canales de conducción en el régimen de líquido sobreenfriado en silicatos. Los autores calcularon el factor de estructura, $S(\mathbf{k})$, que fue más tarde corroborados por experimentos de scattering inelástico de neutrones [74]. Ambos resultados demuestran la existencia de canales, pero no indagando en los mecanismos microscópicos involucrados. En la figura 3.1 se observa la presencia de un pico en el factor de estructura para Na-Na en 0.96 \AA^{-1} , que los autores relacionan con la distancia entre canales. La imagen de la derecha en la figura representa, mediante esta visión, los canales de conducción iónica, donde los iones sodio (esferas azules) forman una red entrelazada a través de la matriz vítrea (esferas amarillas y rojas).

En el trabajo de Adams y Swenson [75] mediante un análisis estructural se puso en evidencia la presencia de canales de conducción en vidrios. Para esto aplicaron el método del Enlace de Valencia (*Bond Valence*, BV), que es un método que permite identificar las regiones favorables en el espacio para que los iones residan dentro de una matriz que contiene otro tipo de átomos. Estas regiones o sitios donde se emplazan los iones se determinan, para una dada configuración, mediante la correlación de las longitudes de enlace, la valencia química y las energías de enlace [76]. Generalmente la configuración estructural del sistema con que se realiza el análisis de BV, se obtiene a partir de cálculos de Monte-Carlo Reverso (*Reversal Monte Carlo*). Este método proporciona configuraciones atómicas que concuerdan con los datos de difracción de neutrones. En la figura 3.2 se muestra los caminos preferenciales de conducción que se generan para el sistema de $(AgI)_{0.75}(Ag_2MoO_4)_{0.25}$ empleando el método de BV [75]. En trabajos más recientes, este método fue empleado para el sistema de meta-silicato de litio [77–79]. Los resultados se muestran en la figura 3.2.

En contraste a estos estudios estructurales mencionados, simulaciones de DM han sido realizadas poniendo de manifiesto la existencia de canales mediante estudios dinámicos. Jund

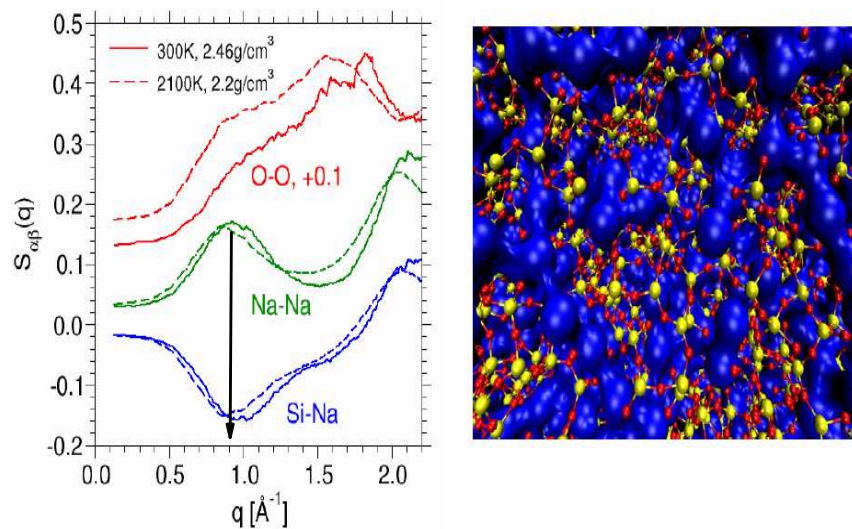


Figura 3.1: (Izquierda) Factor de estructura parcial para el sistema de $(\text{Na}_2\text{O})_3(\text{SiO}_2)$. (Derecha) Configuración de Dinámica Molecular que muestra cualitativamente los canales para los iones alcalinos. En azul se representan los iones, mientras que en rojo y amarillo los átomos de la matriz [74].

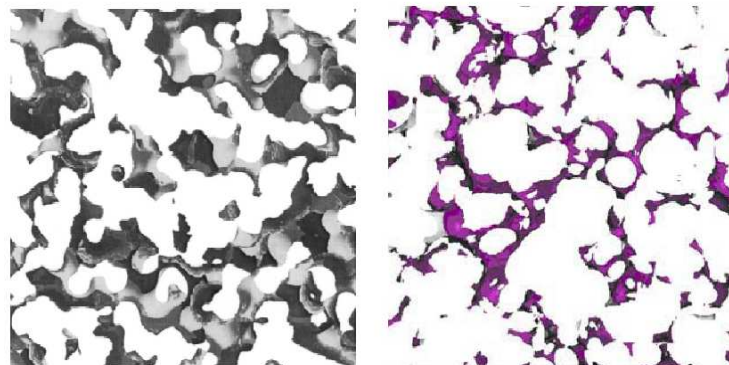


Figura 3.2: Caminos preferenciales de conducción iónica hallados mediante el método del Enlace de Valencia. Para el sistema de $(\text{AgI})_{0.75}(\text{Ag}_2\text{MoO}_4)_{0.25}$ (izquierda) [75] y para el sistema de Li_2SiO_3 (derecha) [78].

et.al. [80] concluyeron la existencia de canales para la conducción iónica en el sistema vítreo de disilicato de sodio $(\text{Li}_2\text{O})_2(\text{SiO}_2)$ mediante el análisis de una trayectoria en la escala temporal que los iones alcanzan el régimen difusivo. Estos autores identifican a los canales de conducción como las subregiones del sistema que son más visitadas por diferentes iones, es decir detectan las regiones espaciales que contribuyen eficazmente al transporte iónico

en el régimen difusivo [80–82]. En este trabajo de tesis se define este método de búsqueda de canales como MVB (*Most Visited Box*). Se evidencia que las regiones más activas dinámicamente en el sistema se encuentran cercanas entre sí y además contienen una mayor concentración de oxígenos no-puente. No obstante, no se encuentra una señal estructural evidente que permita predecir los canales analizando una sola configuración, resultado que parcialmente contradice la postura de los métodos estructurales descritos anteriormente. En la figura 3.3 se puede observar los canales de conducción definidos por Jund et al. [80] (esferas grises), donde los mismos quedan integrados por las regiones más visitadas por diferentes iones. A simple vista se puede observar cómo estas regiones presentan una fuerte correlación espacial. En esta gráfica, además, se incluyen las posiciones que adquieren dos iones tomados al azar (esferas negras y blancas), a lo largo de la trayectoria estudiada. Estudios similares fueron posteriormente aplicados al metasilicato de litio por Heuer et al. [83].

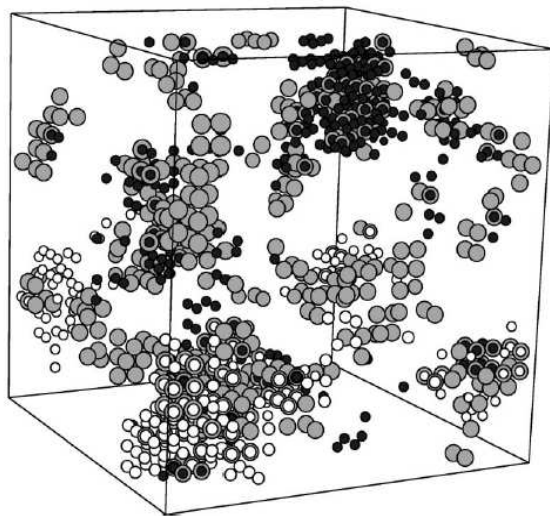


Figura 3.3: Los canales de conducción definidos en una trayectoria de DM a tiempos difusivos (esferas grises), donde los mismos quedan integrados por las regiones más visitadas por diferentes iones. Se muestra además, las posiciones que adquieren dos iones tomados al azar (esferas negras y blancas)[80].

En consecuencia, al presente, la existencia de canales de conducción iónica en vidrios ha sido puesta en evidencia mediante dos enfoques diferentes: por un lado de estudiados meramente estructurales y por otro estudios completamente dinámicos. Cualquiera sea el estudio que se realice, todos necesariamente implican la existencia de regiones, o sitios para los iones, más activas que otras para la difusión de los iones.

Un hecho aceptado actualmente en el estudio de líquidos formadores de vidrios es la presencia de heterogeneidades dinámicas, cuando la temperatura del sistema es próxima a T_g . Se

presentan regiones dentro del sistema más desbloqueadas que promueven este tipo de eventos de relajación. Una herramienta útil en el estudio de estas heterogeneidades dinámicas fue la introducción del Método del Ensemble Isoconfiguracional (MEIC) [61]. Mediante esta herramienta se estableció una relación causal entre las heterogeneidades dinámicas y la estructura subyacente de un líquido. Una herramienta útil en el estudio de las heterogeneidades dinámicas -regiones dinámicamente más activas que otras- en líquidos formadores de vidrio fue la introducción del Método del Ensemble Isoconfiguracional (MEIC) por Widmer-Cooper et al. [61]. Mediante esta herramienta se estableció una relación causal entre las heterogeneidades dinámicas y la estructura subyacente de un líquido.

En este capítulo se muestran los resultados de haber implementado el MEIC para el estudio de la influencia que la estructura, principalmente la matriz vítrea, imprime en la dinámica de los iones móviles. Este método permitió evidenciar los canales de conducción iónica mediante un enfoque diferente a los establecidos, abordando el estudio estructural y dinámico simultáneamente. Se estudió el sistema de metasilicato de litio, a una temperatura por debajo de la T_g , observando cómo influye la estructura local que presenta un ion en la dinámica de los mismos [71, 84]. A través del análisis de las propensiones de los iones se detectó que hay aspectos dinámicos y estructurales a nivel local que condiciona posteriormente la dinámica difusiva. A su vez, se vinculó este método de búsqueda de zonas activas a tiempos cortos con el método de MVB empleado a tiempos largos y se encontró que ambos puntos de vista convergen a la misma solución en la construcción de los ya mencionados canales de conducción. El empleo de MEIC para el estudio de la dinámica de iones en un vidrio, pone de manifiesto la estrecha relación dinámico-estructural de tiempos cortos y tiempos largos y además complementa los métodos de búsqueda de canales empleados anteriormente [85].

3.1.2. Aspectos dinámicos y estructurales de los iones móviles

Una característica importante de los vidrios iónicos fundamental que los hace de utilidad para ser utilizados tecnológicamente, es que contienen dos subsistemas con propiedades diferentes: un subsistema que genera una estructura estable y hace de soporte estructural (matriz vítrea); y otro subsistema que logra difundir a través de esta estructura (iones móviles). Esto hace que estos materiales presenten una elevada conductividad eléctrica con una estructura rígida. Esta propiedad se evidencia en el metasilicato de litio en su Desplazamiento Cuadrático Medio (MSD). En la figura 3.4 se muestra el MSD de los átomos que constituyen el metasilicato de litio a diferentes temperaturas. Se puede notar como a todas las temperaturas existe un desacople dinámico, en el cual los litios (iones móviles) presentan en todos los casos un desplazamiento mayor con respecto a los iones silicio (formadores de la matriz

vítrea junto a los oxígenos). La temperatura de transición vítrea computacional para este sistema es aproximadamente 1000 K (Capítulo 5). Se observa que a temperaturas menores a T_g el sistema dinámicamente se puede describir como los iones litio difundiendo a través de una matriz de sílice que permanece fija. En términos del Paisaje de Energía Potencial (PEL) se puede decir que la dinámica de los iones se da a través de una PEL que es generada principalmente por la matriz y se mantiene estática. En el marco de esta descripción se lograron identificar, por ejemplo, los sitios energéticamente más favorables para los iones [86, 87].

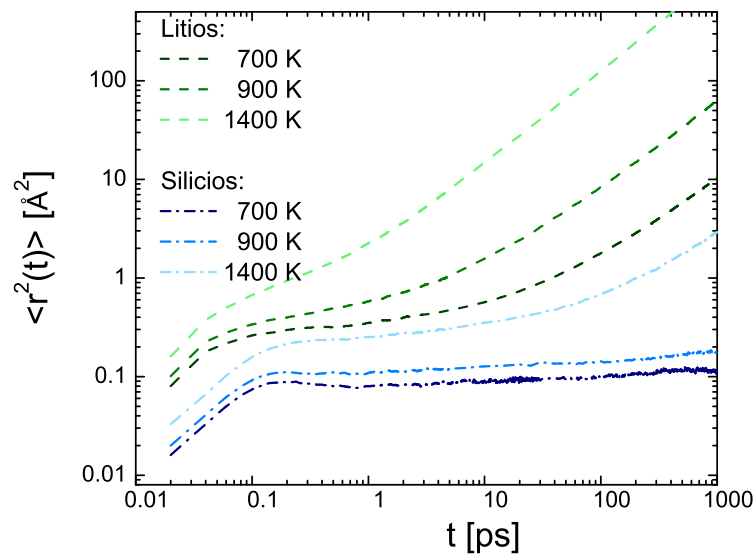


Figura 3.4: El Desplazamiento Cuadrático Medio (MSD) para el metasilicato de litio a diferentes temperaturas. Se describen el comportamiento de los iones móviles (litios) y el comportamiento de la matriz (en este caso silicios)

Considerando el comportamiento del sistema a tiempos largos se aplicó la relación de Einstein (fórmula 1.14) para calcular los coeficientes de difusión (D) a las diferentes temperaturas. Esto se muestra en la figura 3.5. En la sección 1.4.1, se mencionó que una fenomenología típica en los conductores iónicos es que el mecanismo de difusión se da mediante un proceso activado, es decir siguiendo una ley de tipo Arrhenius. La energía de activación para el proceso de difusión de los iones móviles se puede calcular de la pendiente de la curva en la figura 3.5. Se observa que los iones litio poseen un valor constante en la energía de activación, en todo el rango de temperaturas estudiado, aún a temperaturas por debajo de la transición vítrea. Este hecho confirma el gran desacople dinámico existente entre los iones móviles y la matriz ocurre en todo el rango de temperaturas [43, 44]. Este comportamiento también sugiere que el mecanismo de difusión de los iones es invariante de la temperatura estudiada.

Volviendo al análisis del MSD, figura 3.6, se puede notar cómo a diferentes escalas tempora-

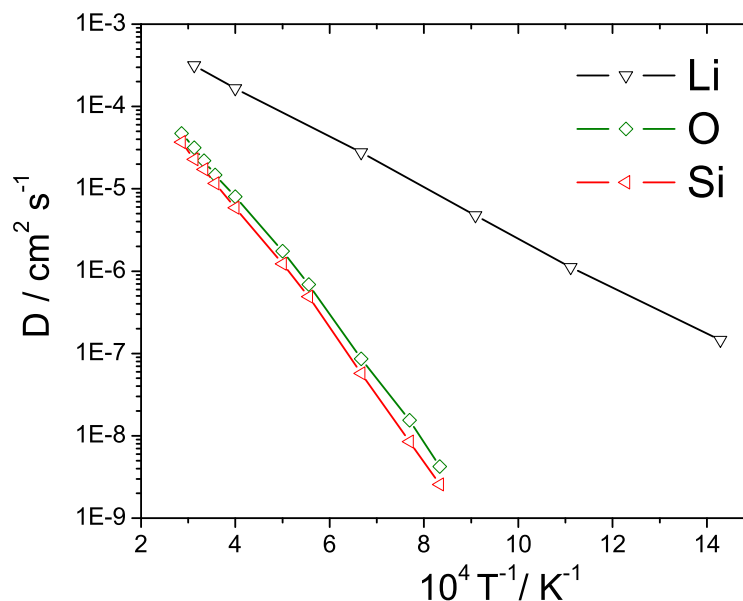


Figura 3.5: Dependencia con la temperatura del coeficiente de Difusión (D) para los iones móviles y la matriz vítrea.

les se manifiestan cuatro diferentes regímenes dinámicos bien diferenciados. En acuerdo con los resultados obtenidos en [88]:

1. Régimen balístico ($\langle r^2 \rangle \propto t^2$): los iones se desplazan libremente sin colisionar con sus primeros vecinos.
2. Régimen de *caging* ($\langle r^2 \rangle \propto t^{0.1}$): los iones presentan un marcado plateau en este régimen, aumenta muy levemente el MSD debido a que en esta escala temporal los iones se encuentran “enjaulados” en sus sitios o cajas. De acuerdo con [88, 89], este régimen se asocia con el fenómeno de NCL.
3. Régimen subdifusivo ($\langle r^2 \rangle \propto t^{0.6}$): en este régimen es que se ponen de manifiesto los saltos correlacionados de los iones, donde los mismos comienzan a abandonar sus respectivos sitios o cajas. Este régimen se asocia con la UDR de Jonscher [89].
4. Régimen difusivo ($\langle r^2 \rangle \propto t^1$): en este régimen ya en promedio los iones han realizado un salto a primeros vecinos, se genera la dependencia lineal con t . Notar que \sqrt{MSD} es aproximadamente 2.7 \AA , que se corresponde con la distancia Li-Li a primeros vecinos.

Debe hacerse hincapié en el comportamiento general del MSD de los iones móviles: este presenta la misma fenomenología general que la encontrada para sistemas formadores de vidrio, como por ejemplo en un sistema coloidal [90]. En otras palabras, en sistemas tan

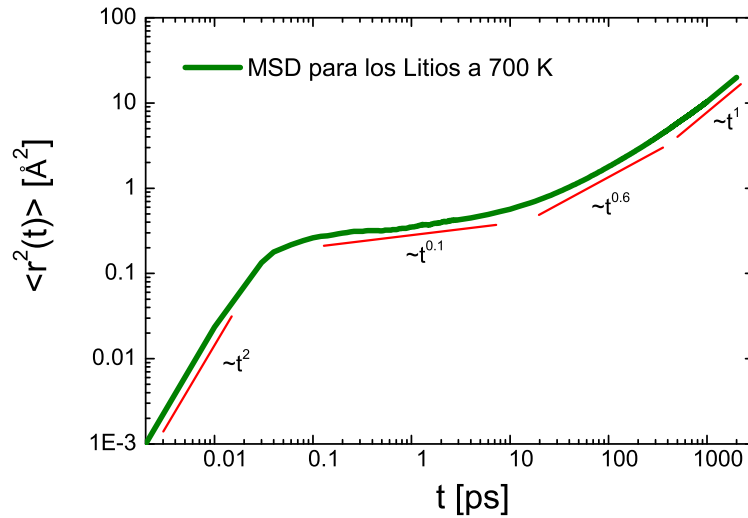


Figura 3.6: El MSD para los iones litios a 700 K.

diferentes se encuentra el mismo comportamiento del MSD, lo cual sugiere que la física que gobierna la dinámica de los iones dentro de una matriz vítrea o las partículas en un líquido coloidal sobreenfriado posee algunas similitudes fundamentales.

En la figura 3.7 principal se observa la función de autocorrelación de van Hove (sección 2.2.1) para diferentes tiempos. Esta función describe la distribución de los desplazamientos de los iones a un tiempo dado. A tiempos en que predomina el régimen de caging (1 ps) los iones presentan una distribución muy estrecha, sin grandes desplazamientos y puede decirse que prácticamente todos los iones aún permanecen en sus sitios. El tiempo en que se manifiesta un comportamiento subdifusivo (40 ps) se observa que si bien la mayoría de los iones se mantienen en sus respectivas cajas, ya la función presenta la formación de un “hombro” incipiente a distancias mayores, lo que sugiere que hay iones que logran explorar más allá de sus respectivas cajas. A tiempos difusivos (800 ps) aparece un segundo pico bien marcado, donde el máximo del mismo se encuentra a una distancia de aproximadamente 2.7 \AA , que se corresponde con la distancia típica que separa a dos iones litio. Esto último se observa en la función de distribución de pares para el par Li-Li, figura 3.8.

En el inset de la figura 3.7 se observa el parámetro no-gaussiano α_2 , para los iones litio. Como se mencionó en la sección 2.2.3, este parámetro permite estimar el tiempo en que los iones presentan una máxima desviación en la distribución de sus desplazamientos con respecto a una distribución gaussiana. El tiempo en que la función α_2 presenta su valor máximo se lo denomina t^* . En sistemas formadores de vidrio paradigmáticos, como por ejemplo el sistema binario de Lennard-Jones [91], se identificó a este tiempo como aquel en que ocurre la mayor heterogeneidad dinámica en el sistema.

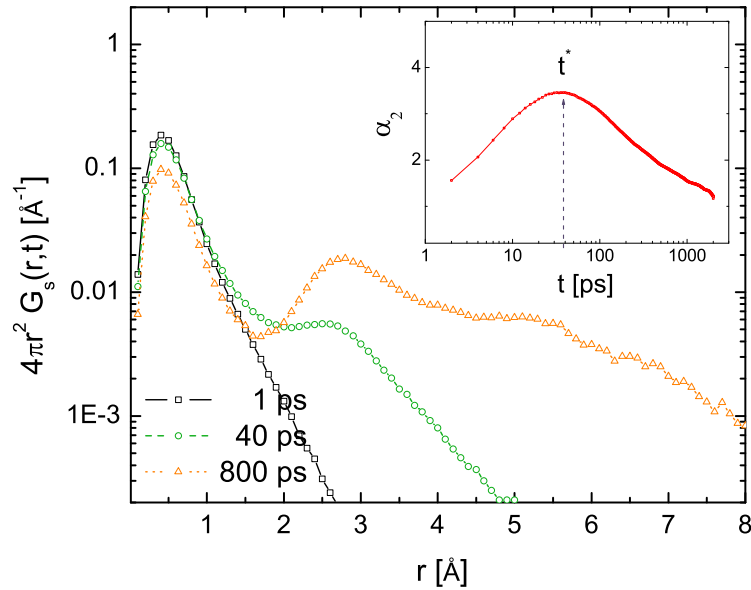


Figura 3.7: El parametro no-gaussiano (α_2) para los iones litios para una temperatura de 700 K.

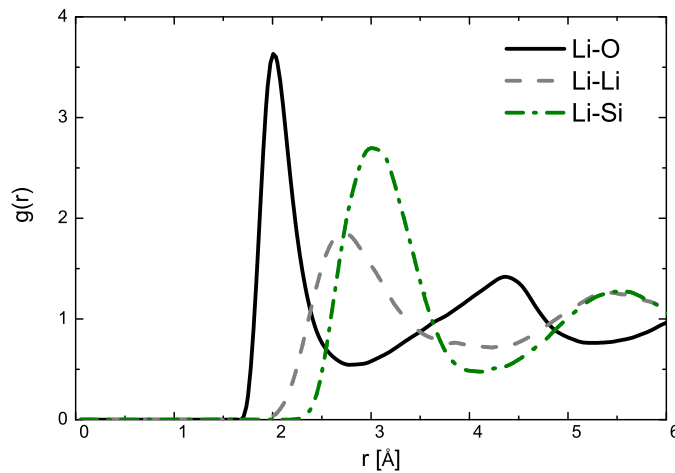


Figura 3.8: La función de distribución radial $g(r)$ en relación a los iones litio a una temperatura de 700 K.

En el caso de los vidrios considerados en esta tesis, se interpretó que para $t > t^*$, la dinámica del sistema pasa de un régimen en que, en promedio, la mayoría de los iones están confinados en sus sitios locales, a un régimen en que ya existen varios iones del sistema que han dejado sus sitios mediante un *hopping* a sitios vecinos. Otra manera de interpretar este tiempo, en relación a la dinámica de iones en sistemas vítreos, es mediante el Modelo de Correlación o

Acoplamiento, el cual define un tiempo crítico t_c en que la dinámica de los iones comienza a darse de forma colectiva, de modo tal que para $t < t^*$ se dan saltos independientes y para $t > t^*$ comienzan los saltos acoplados. Ngai et. al. [88] indicaron que $t^* \sim t_c$. En esta tesis se consideró a t^* como un tiempo de referencia para la clasificación entre iones muy móviles y poco móviles mediante el cálculo de las propensiones [84].

3.1.3. Identificación de Cluster de Alta Propensión (HPC) y Cluster de Baja Propensión (LPC)

Empleando el MEIC, introducido en la sección 2.4, se generó un conjunto de 600 trayectorias (ensamble isoconfiguracional) para el sistema a 700 K, partiendo de una configuración previamente termalizada. En este ensamble se calcularon las propensiones de los iones a diferentes tiempos, $\langle r^2(t) \rangle_{IC}$, concentrando el estudio en relación al tiempo t^* . Como se observa en el inset de la figura 3.7, a 700 K el t^* tienen un valor de aproximadamente 40 ps. En la figura 3.9 se muestra la propensión de los iones en diferentes escalas de tiempo en relación a t^* . Por un lado, en el gráfico de la izquierda, se expone el comportamiento a tiempos cortos (régimen 2 en el MSD), mientras que en el gráfico de la derecha se describe el comportamiento a tiempos largos (régimen 3 y 4 en el MSD). De ambas figuras, tanto a tiempos cortos como a tiempos largos, se observa que la distribución de propensión se mantiene en las diferentes escalas temporales. En este sentido, la relación en los valores de la propensión entre los diferentes iones se mantiene a lo largo del tiempo y un ion, que en relación a los demás, presenta alta propensión a tiempos cortos ($0.1 t^*$), también presenta alta propensión a tiempos largos ($10 t^*$). Esto sugiere que la dinámica de tiempos largos en la cual difunden los iones, queda condicionada por algún componente en la dinámica a tiempos en que el ion está explorando su sitio en la dinámica de *caging*. De esta manera, se estableció que en la dinámica de tiempos cortos subyace la dinámica de tiempos largos [84].

Considerando la propensión de todos los iones en el tiempo t^* , se identificó a litios de alta propensión (Li-HP) como el 20 % de los iones que presentan mayor propensión y litios de baja propensión (Li-LP) como el 20 % de más baja propensión. Para los iones HP este porcentaje representa aproximadamente el número de iones que a t^* logran dar un salto¹.

Del estudio realizado sobre las zonas del sistema en que se encuentran estos iones HP, se observó que se distribuyen en zonas compactas formando clusters, HPC (*High Propensity Cluster*). Los LP manifiestan un comportamiento similar, los cuales se denominaron como

¹Se suele definir el hopping o salto de un ion i cuando el desplazamiento que presenta, $\sqrt{\langle r_i^2(t) \rangle_{IC}}$, supera a la mitad de la distancia que separa a los primeros vecinos de su misma especie. En este caso la distancia de primeros vecinos de Li-Li es de 2.7 Å, por lo tanto se considera un salto cuando el desplazamiento es mayor a 1.46 Å [92].

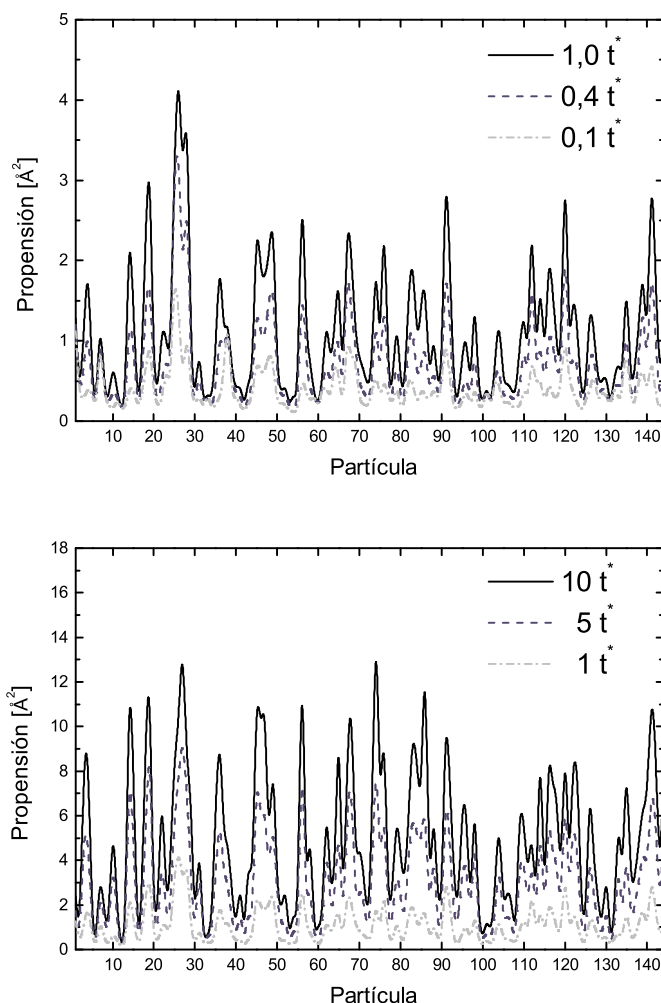


Figura 3.9: a) Propensión de los iones litio a $0.1t^*$, $0.4t^*$ y $1t^*$ (tiempos cortos). b) Propensión de los iones litio a $10t^*$, $5t^*$ y $1t^*$ (tiempos largos).

LPC (*Low Propensity Cluster*). Para cuantificar el grado de clusterización que presentan los iones HP, se calculó la función f , que se expresa de la siguiente manera:

$$f_{HP-\alpha}(r) = \left\langle \frac{1}{N_{HP}} \sum_{i=1}^{N_{HP}} \frac{1}{N_i(r)} \sum_{j=1}^{N_\alpha} \delta(r - r_j - r_i) \right\rangle \quad (3.1)$$

donde α representa a los Li-HP ó a los Li-LP, $N_i(r)$ es el número de iones litios que se encuentran posicionados a una distancia r de un determinado Li-HP, $\langle \dots \rangle$ indican el promedio sobre 3 ensambles IC generados de forma independiente (3 configuraciones iniciales diferentes). Es decir que $f_{HP-\alpha}$ da la fracción de iones de tipo α a la distancia r que presentan en promedio los iones Li-HP. De no existir clusterizaciones ó correlaciones espaciales es de

esperar que $f_{HP-\alpha}$ oscile en valores cercanos a 0.2 debido a que este representa la fracción del total de litios que se consideran HP.

La figura 3.10 muestra la alta correlación entre HP-HP, mientras que entre HP-LP esta correlación es menor que el valor medio. La función de distribución radial de Li-Li se incluyó en el gráfico, dando evidencia del dominio de relevancia para las distancias involucradas. Además de este análisis, se obtuvo que el 90 % de los iones HP poseen al menos un ion HP a primeros vecinos. Esto significa que existe una clusterización o agrupación de iones con alto valor de propensión. Por esta razón se denominaron HPC o LPC. En el inset de la figura 3.10 se muestra el HPC resultante, donde a simple vista se observa un grado alto de clusterización.

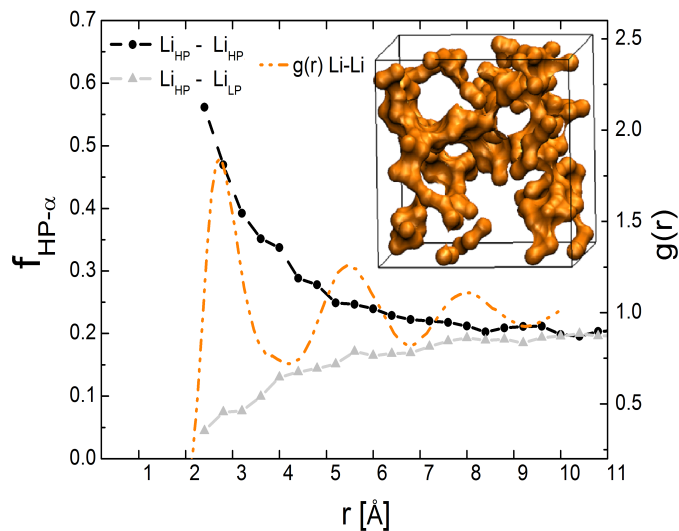


Figura 3.10: Función f que describe la clusterización de los iones HP

En la figura 3.11 se describe el comportamiento del promedio en las propensiones de los iones que pertenecen a los HPC y LPC en t^* a diferentes tiempos ($HPC^*(t)$ y $LPC^*(t)$). Se puede notar como en los diferentes regímenes dinámicos, descritos en la figura 3.6, existe una marcada diferencia de comportamiento entre los diferentes tipos de clusters. Esto indica que en la ventana temporal estudiada, la dinámica de los iones a tiempos cortos establece ya el comportamiento dinámico a tiempos largos.

El inset de la figura 3.11, refleja que la definición del HPC que se establece en t^* (HPC^*) es robusta temporalmente, no presenta grandes cambios si se la define a otras escalas temporales. Se consideró la fracción de iones, identificados a t^* como HP, que también se encuentran como el 20 % de los iones de mayor propensión a otro tiempo t . Por ejemplo, se encontró que un 60 % de los iones que integran el HPC^* ya forman parte de los iones con mayor propensión a 0.4 ps. Esto ocurre tanto con los HPC como con los LPC.

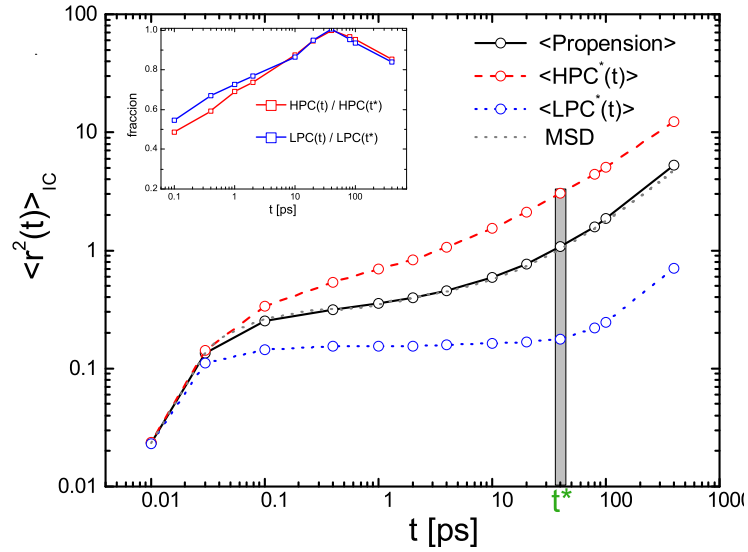


Figura 3.11: Propensión de los Clusters de HP y LP, definidos a t^* , en función del tiempo

Se calculó la función de autocorrelación de van Hove a t^* en el ensamble isoconfiguracional para cada grupo de iones: HPC y LPC respectivamente, esta función se define como:

$$G_s(r, t) = N_{tipo}^{-1} \sum_{j=1}^{N_{IC}} \sum_{i=1}^{N_{tipo}} \langle \delta(r - |r_{ij}(0) - r_{ij}(t)|) \rangle \quad (3.2)$$

donde N_{IC} es el número total de trayectorias generadas en el ensamble IC y N_{tipo} es el número de iones considerados de acuerdo al tipo de grupo considerado: HPC, LPC o todos.

De la figura 3.12 se observa la diferencia significativa en cuanto a la distribución de desplazamientos entre iones HPC y LPC. Estos últimos presentan una distribución muy estrecha donde no se observan desplazamientos mayores a 1.5 Å. En cambio, los HPC presentan una distribución de desplazamientos más ancha, existiendo una cantidad apreciable de trayectorias en las cuales los iones superan sus respectivas cajas. Se infiere además, que en gran parte de las trayectorias los iones HP no presentan saltos a sitios vecinos. Esto sugiere que los iones de litio necesitan la generación de un sitio vecino que este vacío para poder dar el salto, sugiriendo que el mecanismo para el transporte iónico implica la participación de vacancias. Este resultado es coincidente con el obtenido por Heuer et al. [93] usando otra estrategia de exploración.

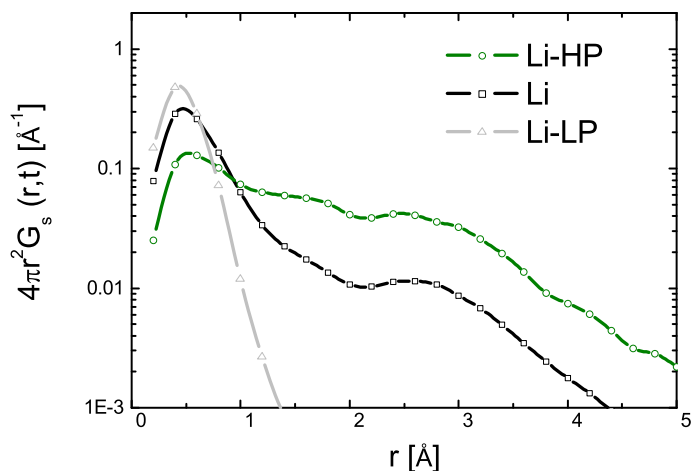


Figura 3.12: El comportamiento de la función de autocorrelación van Hove a t^* , adaptada al ensamble IC, para los iones HP, LP y todos.

3.1.4. Caracterización estructural y dinámica de zonas de HPC y LPC

Como se mencionó en la sección 1.3, la matriz vítrea en silicatos presenta en su estructura dos tipos de oxígenos, los BO (unidos a dos silicios) y los NBO (unidos a un solo silicio). La identificación BO y NBO se realizó contando el número de átomos de silicio que presenta cada oxígeno en un radio de 2.4 \AA , distancias que se corresponde al primer mínimo en la $g(r)$ de Si-O.

Para comprender mejor la naturaleza estructural en los entornos a los Cluster de HP y LP, se calculó la relación entre BO y NBO que presentan estos iones. Para esto se contaron el número de BO y NBO que se encuentran en un radio de 2.8 \AA alrededor de cada litio, longitud que se corresponde al primer mínimo en la función de correlación de pares de Li-O. Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla, donde este análisis se realizó en cinco ensambles independientes, esto es, formados a partir de cinco configuraciones espaciales iniciales diferentes.

Ensamble Nro	Relación BO/NBO		
	Relación en todo el sistema	Entorno local HPC	Entorno local LPC
1	0.62	0.13	0.53
2	0.55	0.20	0.38
3	0.55	0.17	0.43
4	0.62	0.13	0.36
5	0.57	0.17	0.50

Se puede observar que el valor medio en la relación BO/NBO para el sistema se encuentra cercano al valor de 0.58. En el análisis de este valor entorno a los iones, se obtiene aproximadamente 0.16 en el entorno a los átomos de litio que definen el HPC. En contraste, los iones que conforman los LPC presentan un valor de aproximadamente 0.44.

Este resultado que se obtiene de emplear el MEIC, evidencia que las regiones más activas dinámicamente presentan una alta concentración de oxígenos NBO. Esto, en parte, es coincidente con el escenario propuesto por Greaves, el cual sugiere la existencia los canales de conducción para los iones a través de una microsegregación de NBO y de iones alcalinos. Sin embargo, es importante mencionar que este escenario extremo de microsegregación no se observó en la configuración inicial del IC, resultado que también fue hallado por otros autores mediante un análisis similar [80–83]. En estos trabajos, del mismo modo que en el presente estudio, se encontró que hay una cierta correlación entre la movilidad de un ion y su relación de BO/NBO en su entorno inmediato.

En contraste con esta propiedad estructural de las regiones dinámicamente activas, se consideraron los aspectos energéticos vinculados a los sitios y se verificó que no existen diferencias energéticas entre los entornos que alojan a los diferentes iones señalados como de HP [81, 94, 95].

En cuanto al comportamiento dinámico de los oxígenos se observa que su movimiento vibracional resulta fundamental para que los iones litio logren difundir. Esto último se puede evidenciar estudiando cómo la dinámica de los iones se ve afectada con la disminución en la movilidad de los oxígenos. Para lograr este objetivo se realizan experimentos de DM aumentando artificialmente las masas de los oxígenos. En la figura 3.13 se observa este comportamiento para diferentes masas de oxígenos simuladas. En el caso extremo de congelar completamente el movimiento de los oxígenos (esto es imponiéndole artificialmente un valor de masa infinita) los iones litios no logran difundir.

De manera similar a lo realizado para los iones litios se analizaron las propensiones de los oxígenos en torno a los HPC y LPC. Se calcularon las propensiones para los oxígenos a diferentes tiempos. En la figura 3.14 se observa que la propensión de los oxígenos (relacio-

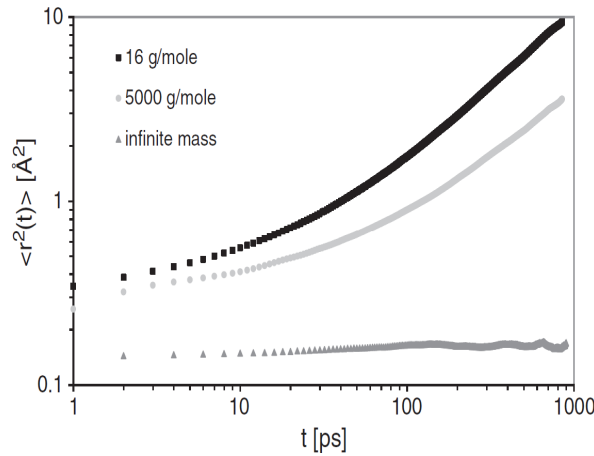


Figura 3.13: El MSD para los iones litios a 700 K en función de la masa asignada a los oxígenos.

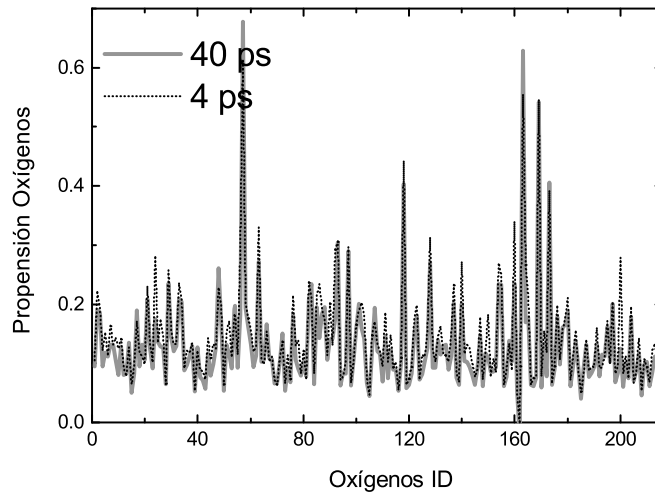


Figura 3.14: Propensión de los oxígenos a dos tiempos diferentes.

nada al movimiento de vibración) se mantiene invariante a diferentes tiempos, lo cual es un resultado esperado debido a que no existe, por lo menos en las escalas (difusivas) temporales estudiadas, relajación estructural en la matriz vítrea.

Luego se discrimina a cada oxígeno de acuerdo al valor de propensión en t^* . Los de baja propensión (BP) son los que presentan propensiones menores a 0.08 Å^2 ; los de mediana propensión (MP) los que tienen propensiones entre 0.08 Å^2 y 0.16 Å^2 ; y los de alta propensión (AP) los que superan 0.16 Å^2 . Debido a que no se encontraron diferencias cualitativas en la distribución de la propensión de los BO y NBO es que esta categorización es la misma para ambos tipos de oxígenos.

²Estos valores son arbitrarios, variando estas magnitudes los resultados posteriores no muestran variaciones cualitativas.

Una vez identificados los oxígenos que son primeros vecinos (distancia menor al primer mínimo en la $g(r)$ Li-O) de los HPC, se calculó la fracción promedio que presentan los HPC para cada clase de oxígeno: NBO y BO respectivamente. Lo mismo se hizo para los LPC. En la figura 3.15 se evidencia que las zonas donde se encuentran los HPC presentan una diferencia notoria, con respecto a los LPC, en que poseen en su entorno inmediato un mayor número de oxígenos de alta propensión, ya sean estos BO o NBO.

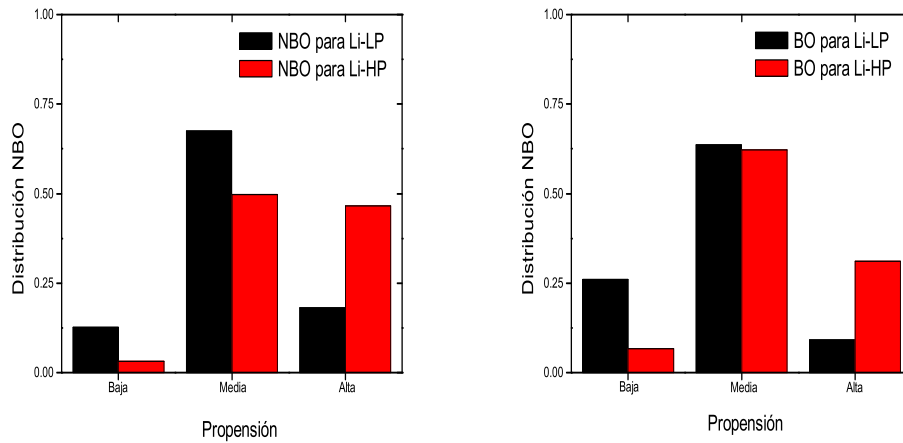


Figura 3.15: Izquierda: distribución del promedio en las propensiones oxígenos tipo NBO a primeros vecinos de Li-HP (barra roja) y Li-LP (barra negro). La propensión de los oxígenos se agrupan como baja propensión (BP), mediana propensión (MP) y alta propensión (AP). Derecha: el mismo estudio, pero aplicado a los oxígenos tipo BO.

Esto se puede interpretar en términos energéticos considerando que el salto de un ion a un sitio vecino se realiza superando cierta energía de activación, consecuentemente, este resultado sugiere que la movilidad de un determinado ion está relacionada con la movilidad o fluctuación que presenta la matriz vítrea (oxígenos) en su entorno local y que permitiría la aparición de puntos de ensilladura en la superficie de energía potencial. Esta interpretación coincide con las denominadas anarmonicidades dinámicas postuladas por Habasaki que son las que hacen posible el escape de los iones de su caja [96].

3.1.5. Evidencia de canales de conducción: comparación de los HPC con las MVB

Un interrogante que surge del empleo del MEIC en la exploración de las zonas dinámicamente activas del sistema, es que cuando se identifican las zonas con mayor propensión para definir un HPC se identificaron los iones HP que provienen de una sola configuración inicial. Si estas zonas HPC están involucradas en el transporte difusivo formando los canales estáticos de conducción necesariamente tendrían que prevalecer activas a tiempos difusivos. Por

otra parte, debido a que solo se parte de una sola configuración inicial de los iones, los HPC surgidos de una única configuración representaría parcialmente al canal de conducción.

Para abordar estos interrogantes se generó una trayectoria de 2 ns a partir de una configuración termalizada. De esta trayectoria se seleccionaron tres configuraciones temporalmente separadas a 0, 1 y 2 ns. Cada una de estas tres configuraciones se utilizó como punto de partida para la construcción de ensambles IC y la obtención de los respectivos HPC. Se eligió una separación temporal de 1 ns debido a que a ese tiempo los iones presentan un desplazamiento promedio que se corresponde a la distancia del primer mínimo Li-Li, es decir ha cambiando la configuración espacial del subsistema litio mientras que la matriz permanece sin modificaciones. En la figura 3.16 se esquematiza la generación de los tres ensambles IC y la consecuente obtención de los respectivos HPC.

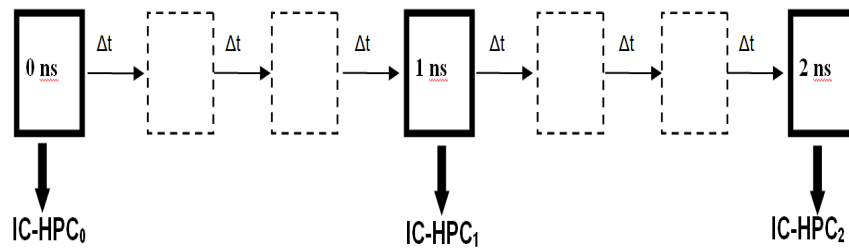


Figura 3.16: Obtención de HPC_i a diferentes configuraciones iniciales. En este caso i adquiere los valores de 0,1 y 2 ns.

En la figura 3.17 se muestran los HPC_i resultantes superpuestos de los tres ensambles generados. Cualitativamente se observa que cada HPC_i se forma por un lado por una superposición de zonas y por otro que se encuentran en zonas próximas pero que no se solapan.

Cuantitativamente se analizó la composición de estas agrupaciones resultantes como sigue: se eligieron los Li-HP que definen el HPC_0 como referencia ($t=0$) y luego se calculó la fracción de estos iones que tienen, a una distancia r al menos un Li HP pertenecientes al HPC_1 o al HPC_2 respectivamente. En la figura 3.18 se puede observar que existe un apreciable solapamiento entre los HPC generados a 1 y 2 ns con respecto al generado a 0 ns. Por ejemplo, a una distancia de 1.75 \AA se encuentra que aproximadamente el 68% de los HP del HPC_0 tienen al menos un ion HP perteneciente a un HPC_1 (HPC_0-HP_1) o a un HPC_2 (HPC_0-HP_2) respectivamente.

La búsqueda de zonas activas de HPC fue definida a tiempos cortos, donde los iones en promedio exploran localmente sus respectivos sitios. Una cuestión a considerar es si efectivamente son estas regiones del sistema las principales zonas que participan en la dinámica

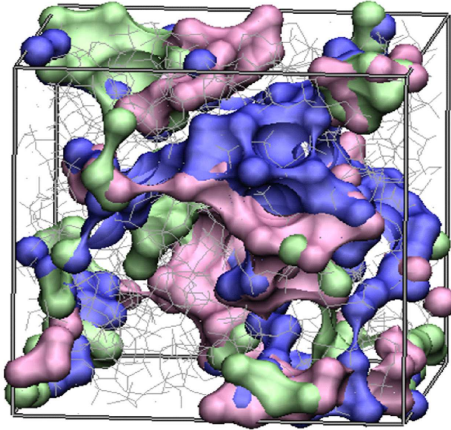


Figura 3.17: Los tres HPC_i ($i= 0, 1$ y 2 ns) generados de una misma trayectoria de 2 ns.

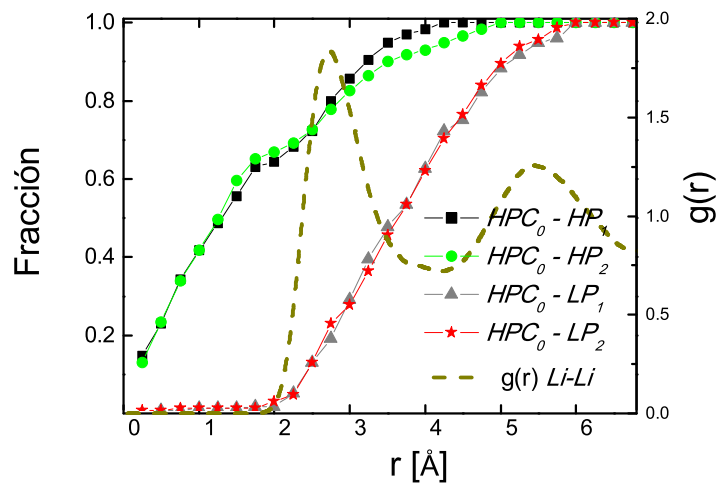


Figura 3.18: Grado de solapamiento entre los HPC_i generados a diferentes tiempos.

de los iones a tiempos largos -difusivos-, es decir si efectivamente los HPC se emplazan en las zonas que integran los canales para el transporte iónico.

Para estudiar estos enfoques, se procedió a identificar los canales de conducción en escalas difusionales siguiendo la metodología de Jund et al. [80]. El procedimiento fue el siguiente: la caja de simulación se dividió en cajas más pequeñas de lado igual a 1.4\AA . Este valor se corresponde aproximadamente al valor mínimo de la propensión para definir a un litio como HP^3 . Sobre la misma configuración inicial que se utilizó en el armado del ensamble IC, se

³Se verificó que los resultados no varían cualitativamente en cuanto a la elección del valor del lado de la caja. Se obtuvieron resultados similares para valores de $0.8 < l < 1.75\text{\AA}$

generó una trayectoria de DM de 2 ns. Debe notarse que en t^* el desplazamiento promedio de los iones es de 1.0 Å, mientras que a 2 ns el desplazamiento promedio es de 4.5 Å y la distancia Li-Li a primeros vecinos es de 2.7 Å. A continuación, se contó el número de *diferentes* iones litio que visitan cada caja para luego identificar el 10% de esas cajas más visitadas (en adelante MVB). Aproximadamente las MVB resultan visitadas por al menos 11 litios diferentes. Finalmente, se comparó la correlación espacial entre los HPC generados siguiendo el esquema mostrado en la figura 3.11 y las MVB. El mismo estudio se realizó para los LPC. En la figura 3.19 (izquierda) se analizó cualitativamente la correlación espacial entre los HPC y las MVB. Se observa claramente como los HPC y las MVB comparten la misma región del espacio. En cambio, cuando se analizó a los LPC con las MVB, mostrado en la figura 3.19 (derecha), no muestran este comportamiento y se evidencia claramente que no existe correlación espacial con las MVB.

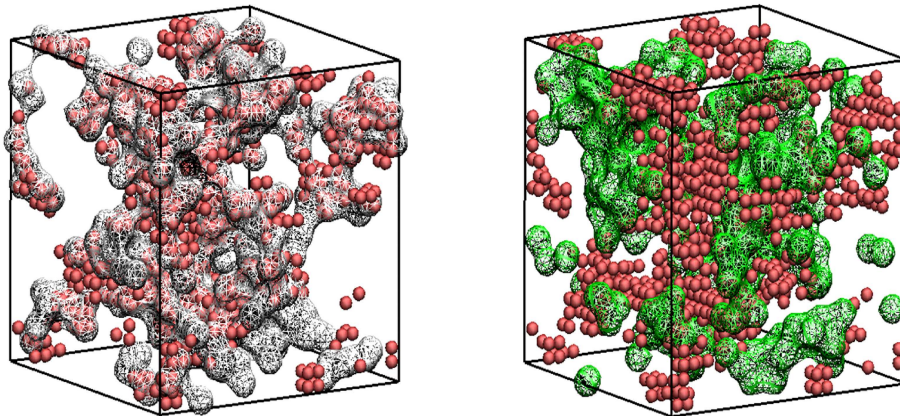


Figura 3.19: Izquierda: las MVB identificadas en el sistema (pequeñas esferas rojas) junto a los HPC (grandes esferas blancas). Derecha: las MVB identificadas en el sistema junto a los LPC (grandes esferas verdes).

Cuantitativamente, aproximadamente el 80% de la HPC se solapan o contienen, a una distancia inferior a 1.75 Å, al menos una MVB. Mientras que el 95% de los LPC no contienen ninguna MVB. Se tomó un radio de corte de 1.75 Å, de modo tal que asegure la exclusión de otro átomo a esta distancia, es decir, la distancia mínima sin que exista ninguna partícula vecina.

En consecuencia, la validación del MEIC como herramienta aplicable para detectar la existencia de canales de conducción permitió analizar otros aspectos referidos al comportamiento dinámico de los iones en los canales. Es así que se analizó la correlación dinámica entre los iones que se mueven dentro del canal (iones HP) a partir de graficar los vectores despla-

miento en cada trayectoria del IC a t^* para aquellos litios pertenecientes al HPC. A este efecto se consideraron únicamente vectores de módulo superior a 1.4 \AA , desplazamientos más grandes que el correspondiente movimiento local. En la figura 3.20 se evidencia de una manera explícita que un HPC consiste en una región clusterizada del sistema dentro de la cual el movimiento de los cationes está correlacionado dinámicamente.

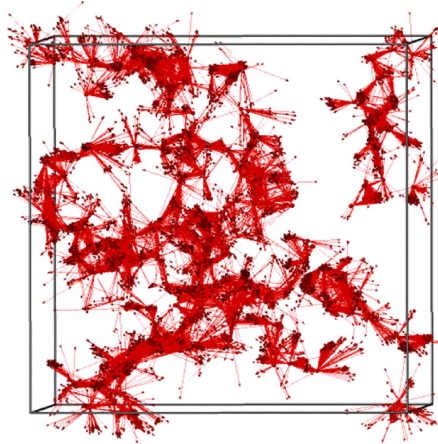


Figura 3.20: Vectores desplazamiento para los iones HP en el conjunto de trayectorias del ensamble IC. Se consideran únicamente los desplazamientos que superan el valor 1.4 \AA .

A los efectos de cuantificar este comportamiento y asegurar que los HPC están conectadas dinámicamente se procedió a emplear el coeficiente de correlación de Pearson en el conjunto de trayectorias del IC, de acuerdo a la definición brindada en la sección 2.4.3. Si dos iones separados a una distancia r , presentan un valor alto de este coeficiente, se considera que ambos se encuentran en zonas conectadas dinámicamente, ya que el movimiento que realiza un ion influye directamente sobre el movimiento del otro. De esta forma se establece entre ambos iones una correlación cinética elevada a causa de una conectividad estructural de los sitios en los cuales se hallan. El estudio se realizó en función de la distancia, por un lado entre los iones HP y por el otro entre los LPC. En la figura 3.21 se observa de modo cuantitativo lo que visualmente se observa en la figura 3.20.

Los Li-HP no sólo están correlacionados espacialmente, sino que además, esa correlación es dinámica. A distancia de primeros vecinos, gran parte de los Li-HP, presenta al menos un ion HP con un elevado valor de K_{ij} . En cambio, los iones LP claramente no están correlacionados, resultado que es esperable si se tiene en cuenta que estos iones solamente están atrapados en sus sitios.

En contraste con los estudios de canales preexistentes, mediante el MEIC se logró mostrar la existencia de no únicamente la correlación espacial y dinámica de los iones, sino que además,

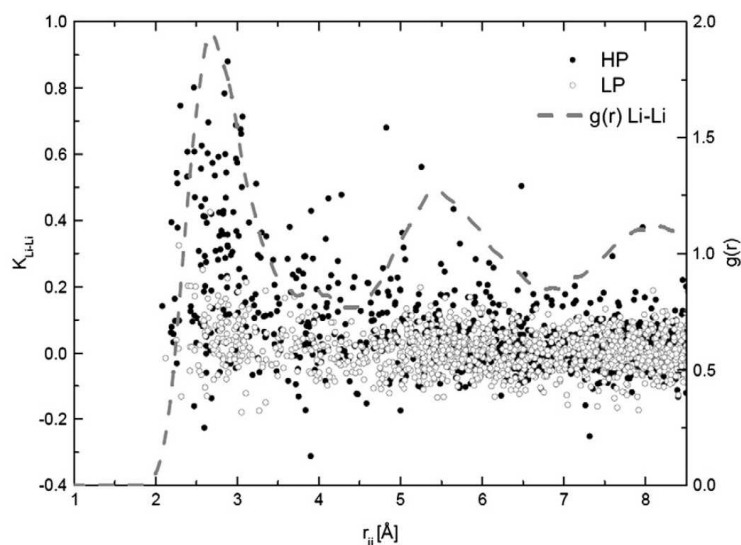


Figura 3.21: Coeficiente de correlación de Pearson (K_{ij}) en función de la distancia para los iones HP-HP y LP-LP. Para tener presente las distancias características se agrega la $g(r)$ Li-Li.

sorprendentemente, las propiedades locales que presente un ion que determina el comportamiento a tiempos cortos, permite predecir el comportamiento a tiempos largos. De esta manera es que los resultados son coincidentes entre los dos procedimientos (MEIC y MVB) para determinar los canales de conducción iónica [84, 85].

3.2. Mezcla de iones móviles de diferente especie: $KLiSiO_3$

3.2.1. Introducción

Es conocido el hecho experimental de que la isoterma de conductividad eléctrica total pasa por un pronunciado mínimo de varios órdenes de magnitud cuando introduce un segundo tipo de ion alcalino a un vidrio conductor iónico. Por ejemplo, en la figura 3.22 se observa el comportamiento que muestran los coeficientes de difusión para el sistema de $(Li_2O)_{1-x}(K_2O)_x(SiO_2)_2$, a diferentes temperaturas, en función de la fracción de iones potasio (x) [97]. Este fenómeno es normalmente denominado Efecto Alcalino Mixto (MAE, *Mixed Alkali Effect*) y aún hoy su explicación está abierta a debate por lo que representa un tema de interés actual en la ciencia de los vidrios. Su explicación final radica pues en la capacidad por identificar y comprender la fenomenología microscópica subyacente [4].

A partir de diferentes estudios experimentales está ampliamente aceptado que el origen del

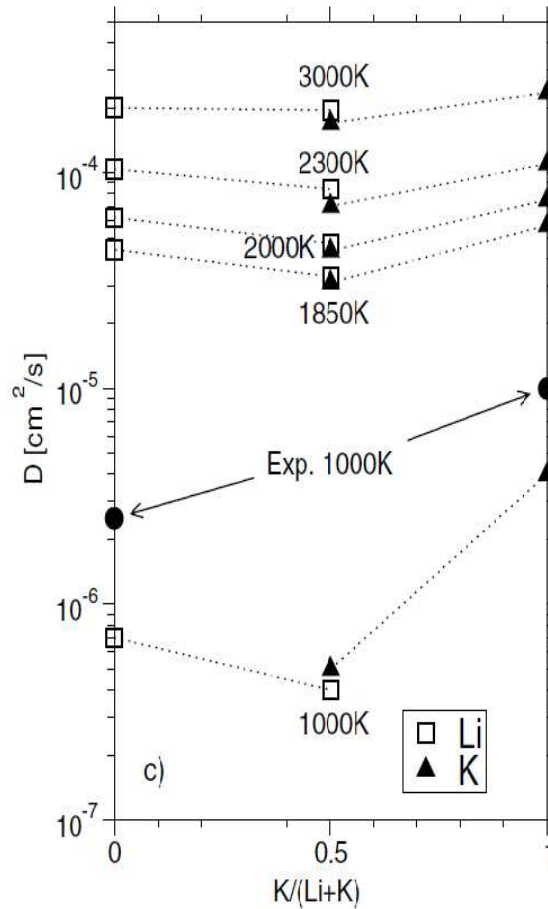


Figura 3.22: Coeficiente de Difusión a las temperaturas indicadas en función de la concentración $K/(K + Li) = x$ de iones potasio para el sistema de $(Li_2O)_{1-x}(K_2O)_x(SiO_2)_2$ [97].

MAE es de carácter estructural, aceptando que cada tipo de catión modifica la estructura de la matriz para ajustarla a sus propios requerimientos energéticos. Esta evidencia proviene de estudios de EXAFS [37], de RMN [98], de dispersión de neutrones en combinación con Monte-Carlo Reverso [99], también del análisis mediante el método del enlace de Valencia [100] y de simulaciones de DM [101–103].

Un intento de explicar el MAE se encuentra en el Modelo de Estructura Dinámico (DSM, *Dynamic Structure Model*). En este modelo establece que cada tipo de catión genera su propia característica en su entorno local correspondiente a un mínimo de energía, el tiempo de relajación y la energía potencial asociada a un sitio dependen del tipo de ion. El escenario que se plantea en este modelo es que cada tipo de ion crea sus propios canales de conducción, a partir de condicionar su propio entorno [104–106].

En línea con los resultados de este modelo, se implementó el análisis de enlace de valencia

para identificar a las vías de transporte iónico, se pudo mostrar que los dos tipos de iones alcalinos presentan diferentes *vías estáticas* de conducción [100].

Consecuentemente, se extendió el procedimiento del MEIC para la búsqueda de los canales de conducción, pero aplicado al sistema de metasilicato de litio y potasio $(Li_2O)_{0.5}(K_2O)_{0.5}(SiO_2)$. En particular se consideraron los aspectos dinámicos/estructurales que emergen de este sistema a temperaturas por debajo de T_g . Se analizó la existencia de correlación dinámica entre los iones móviles y la presencia de canales de conducción [107].

3.2.2. Aspectos generales del sistema

Primeramente, para construir el ensamble IC e identificar los HPC, se procedió a calcular el parámetro no gaussiano, tanto para iones litio y potasio. Se trabajó a dos temperaturas por debajo de la T_g : 700 y 950 K: por una lado para corroborar que los resultados no varían cualitativamente con T y por otro, con fines prácticos, debido a que a la mayor temperatura los tiempos en los cuales los iones alcanzan el régimen difusivo son mucho menores, lo cual disminuye ampliamente el tiempo de cómputo.

De la figura 3.23 se observa que a cada temperaturas estudiada, ambos iones presentan el mismo valor de t^* . Esta similitud entre ambos iones sugiere que la evolución dinámica de los mismos está gobernada por los mismos procesos microscópicos. Por otro lado, como es de esperar, el t^* crece a menores temperaturas, debido a que el régimen de *caging* perdura durante más tiempo a menores temperaturas.

En el inset de la figura 3.23 se muestra la función de autocorrelación de van Hove a 950 K para los iones litio y potasio. Esta función se calculó en dos momentos relevantes: $t^* \sim 20$ ps (finalización del régimen de *caging*) y a $t_D = 130$ ps (tiempo inicial del régimen difusivo). Claramente surge que en t^* los iones se han desplazado en promedio aproximadamente 0.7 \AA , mientras que en t_D los iones presentan un desplazamiento promedio que supera a la distancia de primeros vecinos de su misma especie (Li-Li o K-K).

Se observa que la función $G_s(r, t)$ acusa en t^* un “hombro” en aproximadamente 2.6 \AA y 3.1 \AA para litios y potasios respectivamente, lo que sugiere que la mayoría de los iones están en sus respectivos sitios a este tiempo. En t_D , en cambio, este “hombro” se desarrolla en un segundo pico con la disminución concomitante en el área bajo el primer pico, lo que indica que el número de iones (Li o K) que han dejado de sus sitios originales ahora se vuelve significativo.

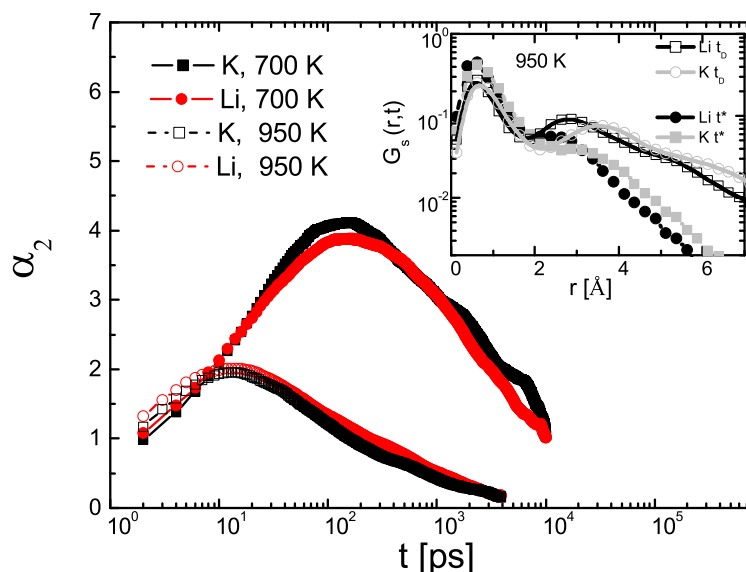


Figura 3.23: El parámetro α_2 para los iones de Li y K a dos temperaturas diferentes: 700 y 950 K. El inset muestra el comportamiento de la función de autocorrelación de van Hove para ambos iones a dos tiempos característicos t^* y t_D .

3.2.3. Evidencia de canales de conducción para Li y K

En la sección 3.1.3 se introdujo el concepto de HPC mediante el MEIC, los cuales representan regiones topológicas de la matriz vítrea caracterizada en presentar una actividad dinámica predominante para los iones a tiempos cortos y que además, están implicadas en la dinámica difusiva de tiempos largos como integradoras de los canales de conducción.

Con el fin de implementar una mejor estadística en los resultados, a 950 K se generaron tres ensambles IC ⁴.

Siguiendo la metodología aplicada en la sección 3.1.3 se calculó las propensiones para los iones litio y potasio a t^* y a t_D . A partir de la figura 3.24, se observa que al igual que ocurría en el metasilicato de litio (sección 3.1.3), el comportamiento a tiempos cortos y largos en relación a la distribución de propensión son similares para los dos tipos de cationes alcalinos. Nuevamente, este resultado manifiesta que la propensión al movimiento que presenta un determinado ion prevalece en la escala temporal estudiada. Luego se identificaron los HPC para cada tipo de ion. Para esto se consideró el 15% de litios que presentan el mayor valor de propensión a t^* para definir el HPC_{Li} . De igual forma se identificó el HPC_K .

Para cuantificar el grado de clusterización o correlación espacial entre los Li-HP y entre los K-HP se aplicó la ecuación 3.1 para calcular f . De igual forma que se procedió en la sección

⁴A 700 K este estudio no se realizó debido a los extensos tiempos de cómputo.

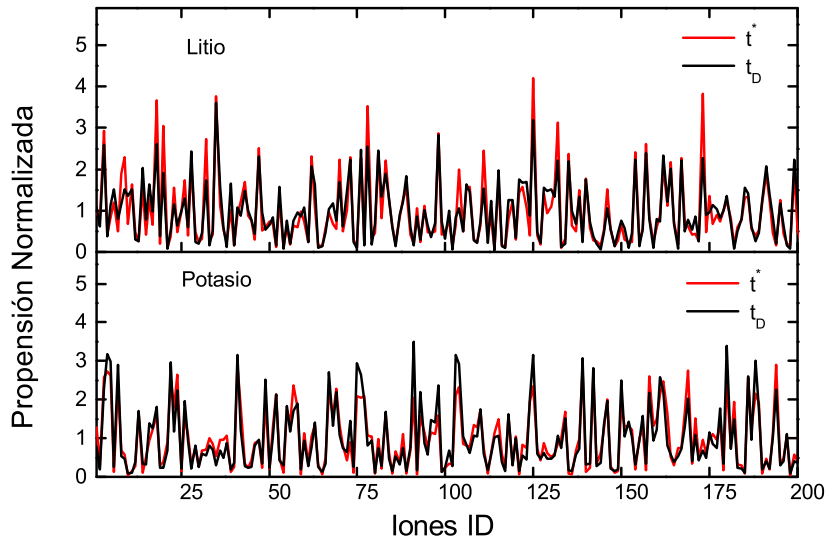


Figura 3.24: Propensión normalizada a 950 K para 200 iones tomados al azar de Li y K respectivamente, a dos tiempos diferentes: t^* y t_D .

3.1.3. La figura 3.25 muestra claramente como existe una marcada correlación espacial entre los HP de cada tipo de ion.

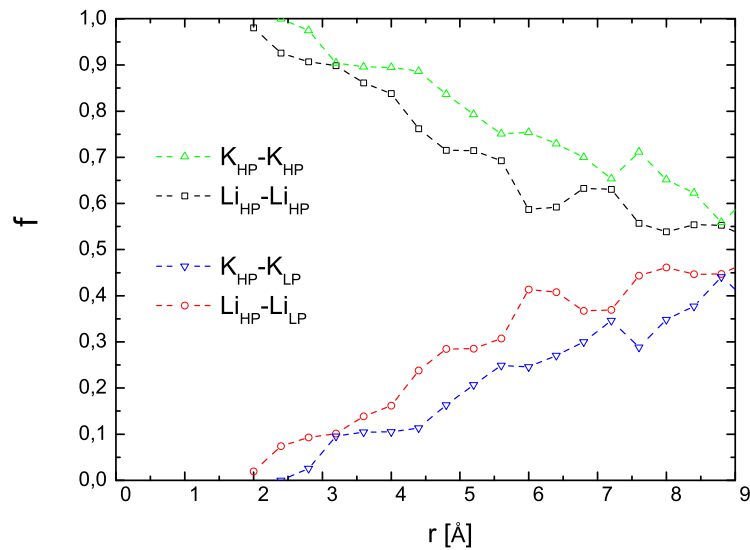


Figura 3.25: Fracción del grado de clusterización o correlación espacial entre los Li-HP y entre los K-HP definidos por la ecuación 3.1.

Para finalizar esta sección, se realizó una exploración mas elaborada del MSD de los iones móviles. Teniendo identificados los iones que integran el HPC y LPC en relación a una configuración inicial, se analizó una trayectoria de DM partiendo de esa misma configuración

inicial. Luego se comparó el comportamiento del MSD para ambos tipos de iones de litio: los pertenecientes al HPC_{Li} y los pertenecientes al LPC_{Li} . El mismo análisis se realizó para los iones potasio. En la figura 3.26 de la izquierda se observa que el MSD de los iones litios que pertenece al HPC presentan en toda la escala temporal (aún en el régimen difusivo) mayor desplazamiento que los LPC. El mismo comportamiento es encontrado para los potasios, mostrado en la figura de la derecha.

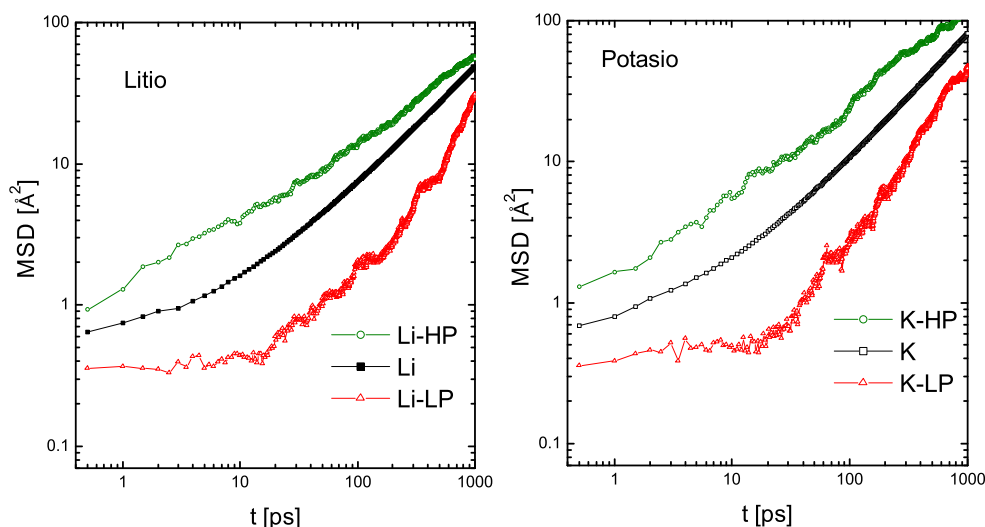


Figura 3.26: El comportamiento del MSD para el promedio de todos los iones Li, los Li-HP y los Li-LP (izquierda). El mismo estudio para los iones K (derecha).

Hasta este punto se demuestra la existencia de canales de conducción de iones de litio y potasio en el sistema. Sin embargo, esto no evidencia ningún causal para elucidar la aparición del MAE, que trae como consecuencia la disminución en los coeficientes de difusión que se genera cuando existen dos tipos de iones móviles.

3.2.4. Correlación dinámica de los iones y su implicancia en el MAE

Ha sido previamente establecido que el MAE se genera debido a que existen canales de conducción diferentes para cada tipo de ion, donde un ion litio por ejemplo no puede introducirse en un canal de potasio o viceversa [100, 105]. En relación a esta cuestión, el MEIC permite analizar en forma dinámica si realmente existe conexión entre dos canales de conducción formados por diferentes iones. Para esto se analizó la correlación cinética existente entre los diferentes tipos de iones a través del coeficiente de correlación de Pearson (K_{ij}).

Se calculó utilizando la ecuación 2.14 el coeficiente de correlación de Pearson para los pares

de Li-Li y Li-K que se encuentran difundiendo en un canal de litio: HPC_{Li-Li} y HPC_{Li-K} respectivamente. Del mismo modo, para los pares de K-K y K-Li que difunden en un canal de potasio: HPC_{K-K} y HPC_{K-Li} .

En la figura 3.27 se hace evidente que para los iones dentro del canal de litio, los valores de HPC_{Li-Li} a primeros vecinos (primer pico en la $g(r)$ Li-Li), presentan un grado alto de correlación. Por el contrario, los valores de HPC_{Li-K} indican una correlación pobre o inexistente. Una explicación completamente equivalentes se cumple para el canal de potasio en la figura 3.28. Debe ser notado que un valor alto de K_{ij} entre dos iones indica que estos sitios o zonas donde se hallan ambos iones están conectados dinámicamente, de modo que su dinámica se ve facilitada.

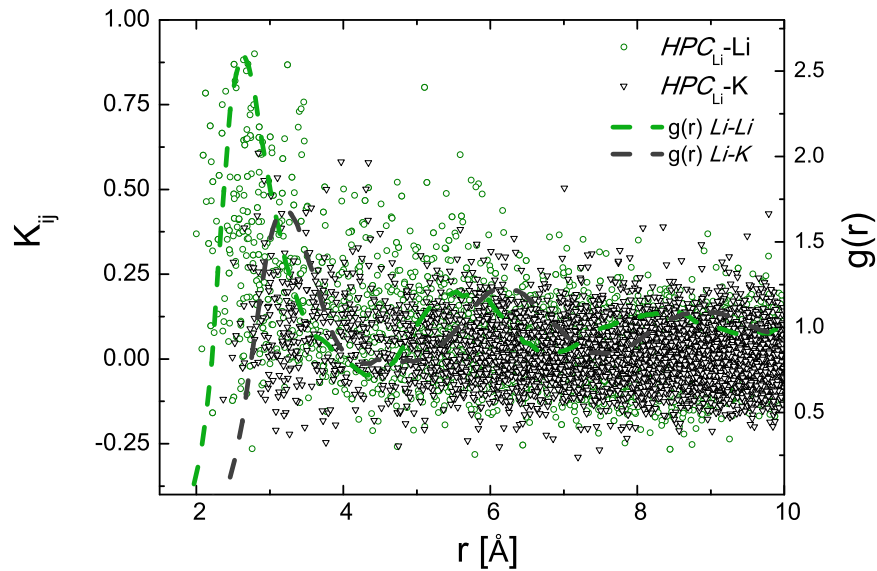


Figura 3.27: Correlación dinámica K_{ij} a 700 K entre los iones Li que integran los HPC_{Li} y el resto de los iones Li y K en función de la distancia. Se muestra la $g(r)$ Li-Li y la $g(r)$ Li-K para observar las distancias características a primeros vecinos.

3.2.5. Consolidación del escenario que describe el MAE

Debido a que el estudio mediante el MEIC se hace a tiempos relativamente cortos, donde los iones interactúan con su entorno local únicamente, se procedió a estudiar la correlación dinámica entre los iones a distancias de primeros vecinos. En la figura 3.29, se representa la distribución de K_{ij} entre dos iones i y j que se encuentran a una distancia inferior a 4.5 Å, distancia que se corresponde con el primer mínimo en las funciones de distribución de pares para Li-Li, Li-K y K-K respectivamente. Es evidente que los valores de K_{ij} para iones de diferente tipo se concentran en aproximadamente 0.1, mientras que para los iones de la

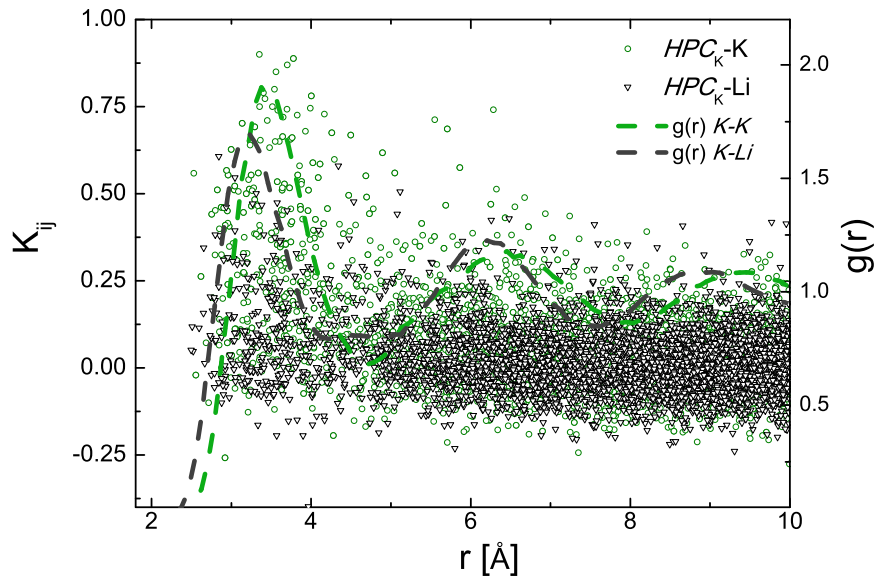


Figura 3.28: Correlación dinámica K_{ij} a 700 K entre los iones K que integran los HPC_K y el resto de los iones K y Li en función de la distancia. Se muestra la $g(r)$ K-K y la $g(r)$ K-Li para observar las distancias características a primeros vecinos.

misma especie la distribución notoriamente se desplaza hacia valores más altos de K_{ij} .

De estos estudios de correlación dinámica se pudo inferir que las regiones topológicas del sistema se presentan específicas para la difusión de la misma clase o tipo de ion, en otras palabras, hay canales de conducción exclusivos para los iones litio y canales exclusivos para los iones potasio.

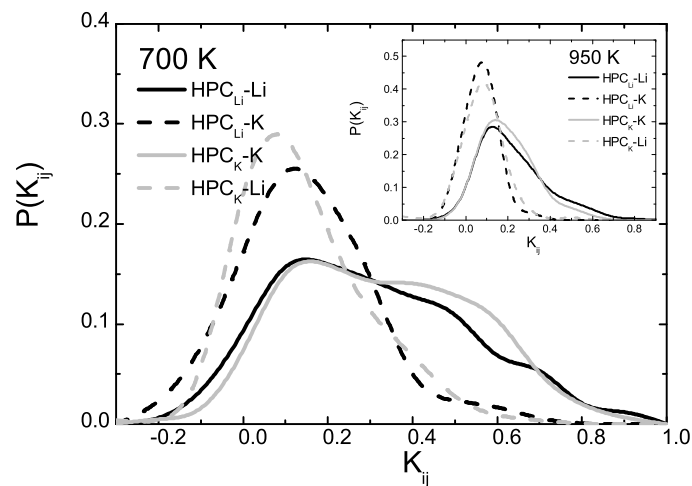


Figura 3.29: Distribución de K_{ij} , donde el ion i son iones que integran los HPC_{Li} o los HPC_K respectivamente y los iones j son iones que se encuentran a una distancia de primeros vecinos con respecto al ion i .

Es interesante notar otro hecho que surgió de este estudio aplicando el MEIC, que se muestra en la figura 3.29. Se observa cualitativamente que a una temperatura mayor la especificidad de los canales disminuye. Si se compara, por ejemplo, los valores de K_{ij} para HPC_{Li} -Li a una temperatura de 700 K se tienen mayores valores que con respecto a 950 K. Este resultado es justamente lo que se observa experimentalmente: la magnitud de la manifestación del MAE disminuye al aumentar la temperatura.

Los resultados obtenidos a través de esta herramienta computacional [107] están en línea con modelos y experimentos preexistentes [37, 100, 101, 103–106], aportando un nuevo enfoque de carácter dinámico/estructural simultáneo para el estudio de los fenómenos microscópicos elementales involucrados en el MAE.

Capítulo 4

Estudios orientacionales en la relajación de la matriz vítrea

4.1. Introducción

En las últimas décadas se realizaron varios trabajos con la finalidad de comprender la naturaleza de la transición vítrea en diferentes sistemas [108]. Un hecho ya consolidado, es que se produce en la dinámica del sistema una fuerte ralentización cuando éste se aproxima a la transición vítrea. En la actualidad, una cuestión importante a comprender, es si hay alguna evidencia a nivel estructural que explique este hecho [109]. La búsqueda de este tipo de marcas estructurales es interesante desde el punto de vista que brinda nuevas ideas para poder describir la ralentización.

Entre los enfoques teóricos existentes, una referencia importante ha sido la MCT (*Mode-Coupling Theory*) [17]. Como se comentó en la sección 1.2.4, ésta teoría representa muy bien algunos aspectos de la relajación estructural, principalmente en la aparición de los dos regímenes en las funciones de correlación: la relajación β a tiempos cortos y la relajación α a tiempos largos [7]. A su vez, la MCT predice una temperatura crítica T_c ($T_c > T_g$) para la cual el tiempo de relajación estructural diverge. Sin embargo, es ampliamente conocido que en T_c , los sistemas reales no presentan divergencia en los tiempos de relajación ya que mediante procesos activados se proveen mecanismos que evitan la divergencia. Por lo tanto se asume que la T_c corresponde a un *crossover* donde se pasa de un régimen de relajación relativamente rápido a uno mucho más lento.

En este capítulo se analizó el comportamiento de parámetros orientacionales de orden tetraédrico para intentar describir la relajación de la matriz vítrea en el sistema de Li_2SiO_3 en el marco de la MCT [110].

Se estudió el orden orientacional tetraédrico debido a que la unidad básica de la estructura vítrea en silicatos son unidades tetraédricas formadas por SiO_4 , donde cada silicio en el sistema presenta cuatro oxígenos en su entorno más inmediato. Esto se observa analizando la función de distribución radial ($g(r)$) de Si-O para el sistema de Li_2SiO_3 a 700 K (figura 4.1), donde se ve claramente como a distancias de primeros vecinos (primer mínimo en la función $g(r)$, distancia menor a 2.4 Å), existe un pico bien marcado con un primer mínimo de valor cero. A su vez, el número de coordinación muestra un valor de cuatro para toda la región de distancias de primeros vecinos de Si-O.

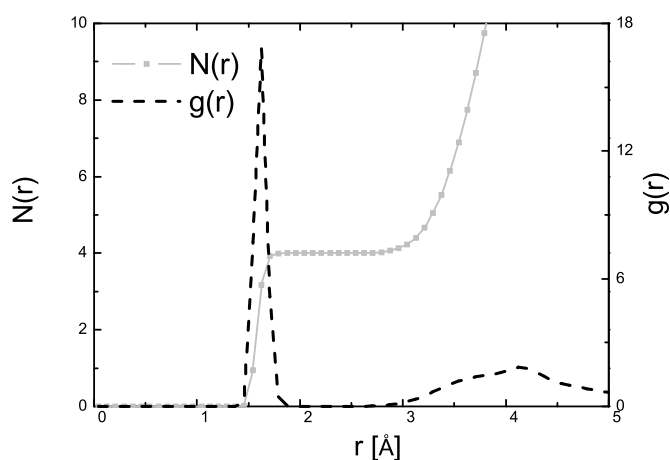


Figura 4.1: Función de distribución radial ($g(r)$) y el número de coordinación ($N(r)$) para Si-O en el sistema de Li_2SiO_3 a 700 K

Pese a que la matriz vítrea conforma una red compleja de tetraedros, en la que cierta fracción de los mismos están conectados por medio de oxígenos puente (BO), se simplificó el estudio mediante la aplicación de los parámetros de Steinhardt (Q_l) para observar el orden tetraédrico local y los parámetros de Rey (PdR) para el orden entre tetraedros a mayores distancias. Ambos se definieron en la sección 2.3. Esto se resume en la figura 4.2.

4.2. Aspectos estructurales y dinámicos de la matriz vítrea

Uno de los resultados interesantes en cuanto a la transición vítrea de un sistema, es que no se presentan cambios significativos a niveles estructurales en T_g [5, 8]. Este comportamiento se observa, por ejemplo, analizando las funciones de distribución radial o el factor de estructura en función de la temperatura.

En la figura 4.3 se analiza las $g(r)$ de Si-O y Si-Si a diferentes temperaturas comprendidas entre $600 K \leq T \leq 3500 K$. De las mismas, se nota que no existen diferencias marcadas ni

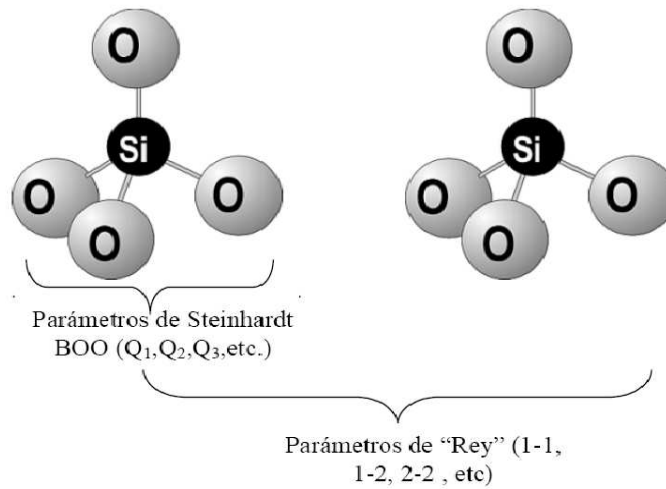


Figura 4.2: Los dos tipos de parámetros orientacionales de orden tetraédrico empleados. Mediante los parámetros de Steinhardt se estudia el grado de orientación tetraédrico local y a través de los parámetros de Rey se estudia las formas de orientación entre tetraedros a distancias mayores

tampoco un comportamiento anómalo en el amplio rango de temperaturas estudiadas. Es más, la $g(r)$ de Si-O, muestra un pico bien definido a todas las temperaturas, con lo que sugiere que los tetraedros son estructuras muy robustas y perduran a todas las temperaturas estudiadas.

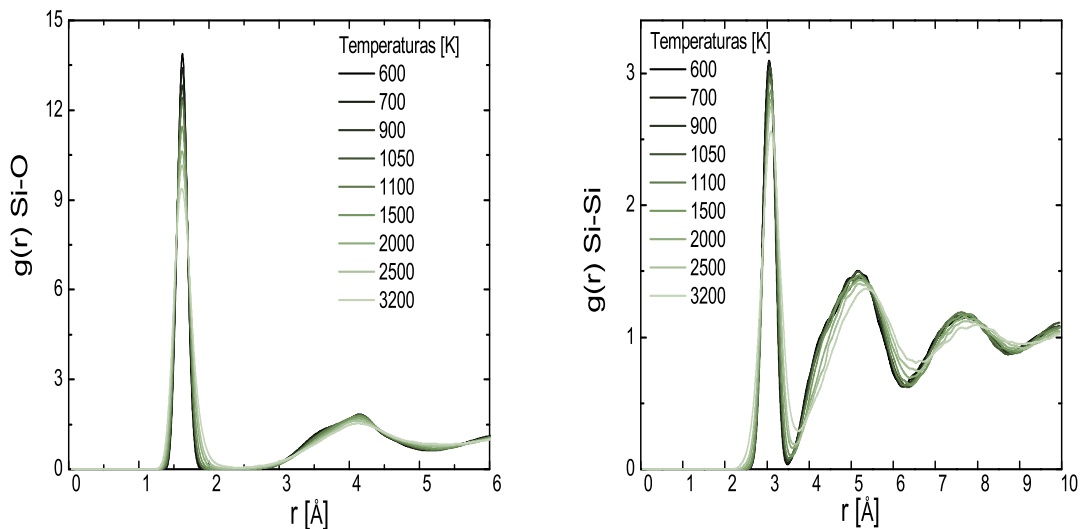


Figura 4.3: Función de distribución radial de $Si - O$ (izquierda) y $Si-Si$ (derecha) para el intervalo de temperaturas de $600 \leq T \leq 3500$.

Sin embargo, a pesar de la robustez estructural, el comportamiento dinámico del sistema es diferente, donde claramente la dinámica queda muy condicionada por la temperatura [5, 8]. Mediante el estudio de funciones de correlación temporal, como el MSD y la $F_s(\mathbf{k}, t)$

(secciones 2.2.2 y 2.2.4 respectivamente), se logró evidenciar lo antes mencionado. Del análisis de \sqrt{MSD} , figuras 4.4 y 4.5, se observa claramente cómo la movilidad de los átomos del sistema está fuertemente afectada por la temperatura. A su vez, existe un gran desacople en cuanto a la movilidad entre los diferentes tipos de iones, los átomos de la matriz vítrea, con respecto a los iones litio, poseen menor desplazamiento a todas las temperaturas estudiadas. Esta diferencia es más marcada a temperaturas bajas, donde a la temperatura de 900 K los iones de la matriz quedan arrestados sin poder difundir. Como se verá más adelante ésta es una temperatura que se encuentra por debajo de la T_g .

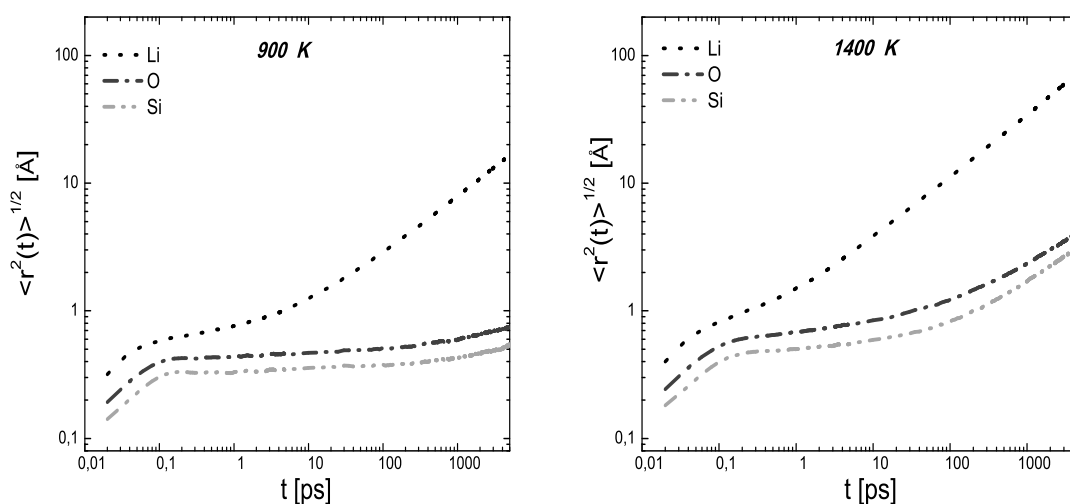


Figura 4.4: \sqrt{MSD} para el Li_2SiO_3 a diferentes temperaturas, 900 K (izquierda) y 1400 K (derecha).

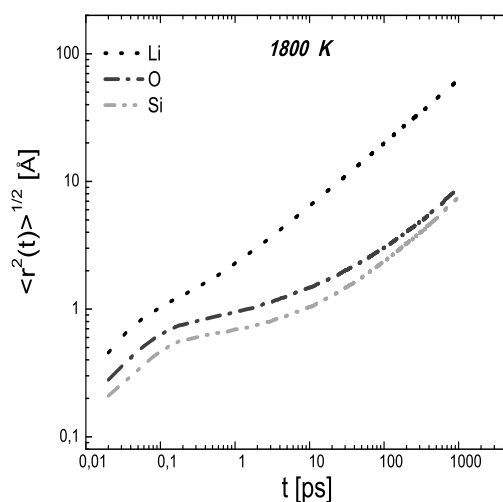


Figura 4.5: \sqrt{MSD} para el Li_2SiO_3 a 1800 K.

De la función $F_s(\mathbf{k}, t)$, aplicada para los iones Si y O , se observó cómo la temperatura afecta

marcadamente a esta función dinámica, al igual de lo que sucede con el MSD. Mediante la misma, se hallaron los tiempos de relajación estructural $\tau(T)$ a las diferentes temperaturas. En la figura 4.6 se muestran las $F_s(\mathbf{k}, t)$, donde el valor del vector \mathbf{k} es de 2.1 \AA^{-1} , que se corresponde con la distancia típica que separa a dos silicios.

En la siguiente sección se verá cómo del cálculo de los D y τ se puede obtener la temperatura crítica del sistemas T_c que predice la MCT.

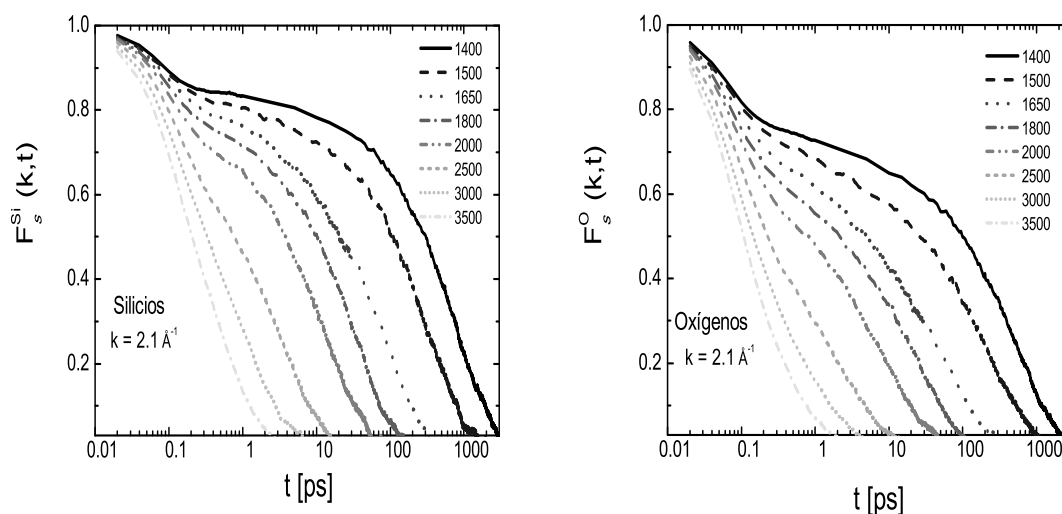


Figura 4.6: $F_s(k, t)$ para Silicios (izquierda) y Oxígenos (derecha) a diferentes temperaturas.

4.3. Determinación de T_g y T_c

La T_g del sistema se evidencia determinando el cambio de comportamiento que manifiesta el volumen en función de la temperatura. En la figura 4.7 se muestra que para este modelo de vidrio, se obtiene una T_g en aproximadamente $1000K$. En la sección 5.2, se brindan más detalles del procedimiento para determinar la T_g en el sistema.

Por otro lado, a través de estudios dinámicos característicos como son el cálculo de los coeficientes de difusión (D) y los tiempos de relajación estructural (τ), se identificó la temperatura crítica, T_c [17]. Para esto, se empleó la metodología aplicada en sistemas muy similares, en el trabajo de Horbach et. at. [51, 72, 73] se logró racionalizar el comportamiento dinámico en silicatos empleando la MCT.

El arresto difusional que describe la MCT, se manifiesta en una divergencia en los tiempos de relajación ó en los coeficientes de difusión, donde para temperaturas mayores a T_c , ambos parámetros siguen una ley exponencial como sugiere la siguiente expresión:

$$D(T) \propto (T - T_c)^\gamma \quad ; \quad \tau(T) \propto (T - T_c)^{-\gamma} \quad (4.1)$$

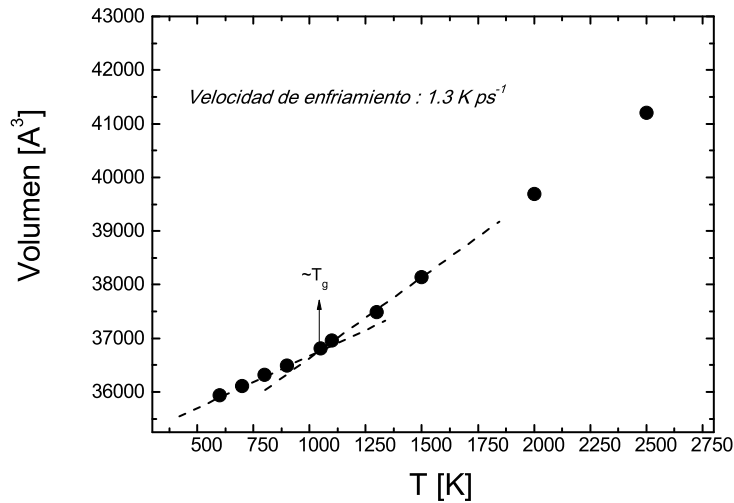


Figura 4.7: Volumen del sistema en función de la temperatura. Se observa el cambio de la pendiente en T_g , poniendo en evidencia la transición vítrea.

En la figura 4.8 se muestra la dependencia con la temperatura de τ y D para los iones de la matriz vítrea. Se observa de esta figura principal, que la extrapolación de los datos a temperaturas bajas resulta en un punto de intersección en común para todas las curvas en aproximadamente 1500 K, que se asocia con la T_c [51, 110]. El inset de esta figura evidencia que $D(T)$ y $\tau(T)$ obedecen a una ley de potencia común en cierto rango de temperaturas, como predice la MCT. Los ajustes lineales de los datos brindan un valor de 2.5 para el exponente γ , similar al encontrado en sistemas similares [51].

En la figura 4.6 se observa, además, que a $T < T_c$ el sistema vítreo logra relajarse, es decir, no se observa la divergencia en los tiempos de relajación. Como se comentó anteriormente, esta es la principal limitación de la MCT en la descripción de la transición vítrea.

La identificación de T_g y T_c , pone de manifiesto que la dinámica sufre cambios de comportamiento en estas dos temperaturas características del sistema. Por un lado la temperatura de transición vítrea T_g en aproximadamente 1000 K, que es la temperatura a la que el subsistema de la matriz vítrea manifiesta el arresto cinético en las escalas temporales de la simulación. Y por el otro, la temperatura crítica T_c de la MCT en aproximadamente 1500 K, que se interpreta con frecuencia como una señal que la relajación pasa a ser dominada mediante procesos activados [111, 112].

También se verificó que a estas temperaturas el sistema no presenta un cambio estructural significativo. En las siguientes secciones se muestra que es posible caracterizar y describir el comportamiento dinámico a T_g y T_c a partir del cambio en el comportamiento de los parámetros orientacionales de orden tetraédrico.

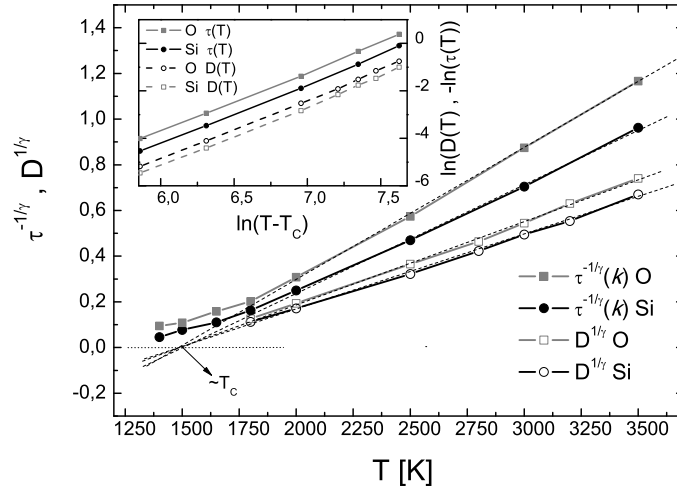


Figura 4.8: Obtención de T_c para los átomos de silicio y oxígeno a diferentes temperaturas. La extrapolación de estas curvas permite definir la temperatura crítica de la *Mode Coupling*. En el Inset se muestra la predicción de las leyes de potencia de la MCT (formula 4.1) mediante los ajustes lineales de D y τ .

4.4. Relación entre la T_g y el orden orientacional local

Mediante los parámetros de Steinhardt se estudió el orden orientacional local de los tetraedros conformados por los SiO_4 , cuantificando el valor promedio en los parámetros Q_3 a diferentes temperaturas. El promedio constó de analizar 17280 tetraedros (silicios) a cada temperatura, es decir se consideraron 20 configuraciones a cada temperatura, donde cada configuración contiene 576 tetraedros (silicios). El estudio se realizó tanto para las configuraciones instantáneas a lo largo de una trayectoria normal de DM, como así también para las estructuras inherentes de las configuraciones de equilibrio a cada temperatura¹. Detalles de la metodología se encuentra en la sección 2.3.1.

En la figura 4.9 se observa que a temperaturas menores a 900 K, los tetraedros de las estructuras instantáneas no muestran ninguna variación con la temperatura. El sistema se congela eficazmente en su fase vítrea por debajo de la T_g . Por encima de 900 K el orden de orientación de las configuraciones instantáneas disminuye, lo que indica un cambio o deformación en la estructura tetraédrica alrededor de los átomos de Si .

En cambio, el comportamiento de las medidas en las estructuras inherentes muestra un valor constante hasta aproximadamente 1500 K. Esto sugiere que el Paisaje de Energía Potencial se caracteriza por una estructura tetraédrica común en todo este rango de temperatura. Es decir, a estas temperaturas, los mínimos de la PEL que explora el sistema se corresponden

¹Las Estructuras Inherentes fueron obtenidas a través del algoritmo de minimización denominado *Steepest Descent* [70]

con una misma orientación tetraédrica en los SiO_4 .

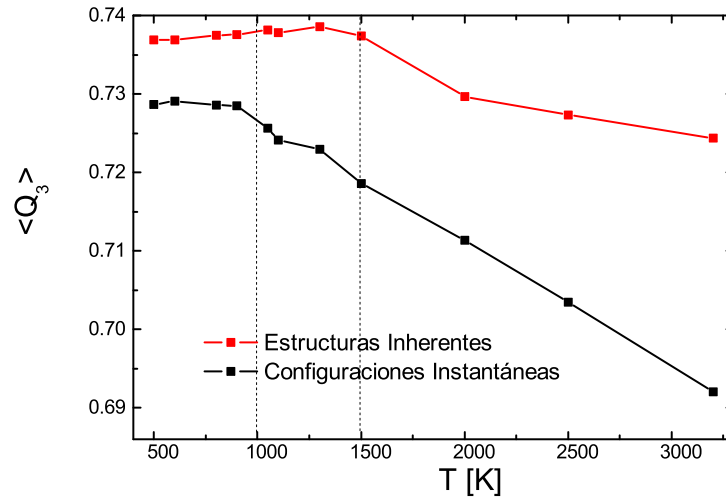


Figura 4.9: Dependencia con la temperatura en los valores de $\langle Q_3 \rangle$ para las configuraciones instantáneas (negro) y para las estructuras inherentes (rojo).

En la figura 4.10 se muestra la distribución de los valores Q_3 a las diferentes temperaturas. Se puede observar de esta figura que a medida que la temperatura aumenta, la curva de distribución se desplaza a valores de menor Q_3 , igualmente. Para temperaturas tan altas como 2500 K, la probabilidad de encontrar una estructura tetraédrica de oxígenos en torno a un átomo de silicio es relativamente alta. Nuevamente, esto sugiere que los tetraedros son estructuras muy robustas en el sistema.

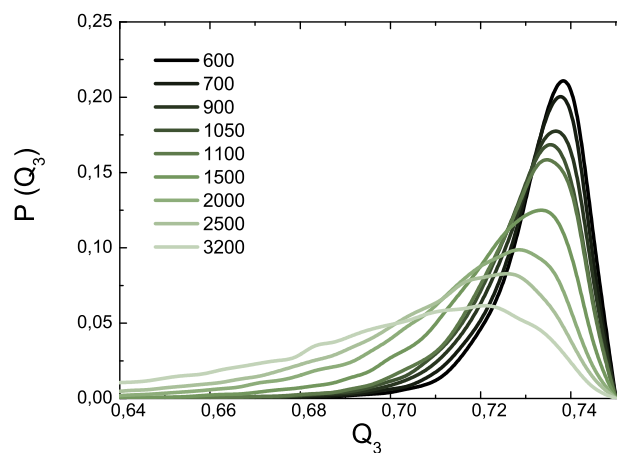


Figura 4.10: Distribución de los valores de Q_3 para diferentes temperaturas.

Como se mencionó en la sección 2.3.1, el parámetro más representativo para caracterizar la orientación tetraédrica es el Q_3 . En la figura 4.11, se muestra el comportamiento para otros valores de l , en este caso para Q_6 y Q_{10} . Se observa que, si bien Q_3 tiene el valor más alto

en todas las temperaturas estudiadas, el comportamiento de todos ellos es similar en cuanto al *crossover* que manifiestan alrededor de T_g . Es decir que todos notan la presencia de la transición vítrea.

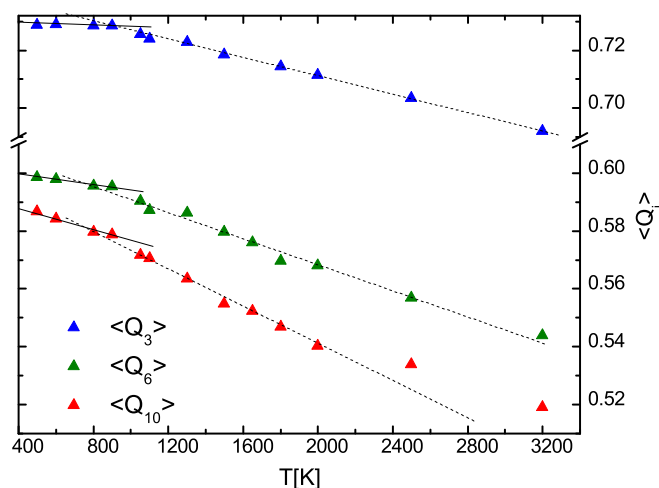


Figura 4.11: Valores medios de Q_3 , Q_6 y Q_{10} en función de la temperatura.

Es interesante remarcar cómo observando el orden orientacional tetraédrico en una escala espacial muy pequeña (distancias entre Si y O), se logra detectar la transición vítrea del sistema. Es más, el parámetro $\langle Q_3(T) \rangle$ presenta un cambio de comportamiento en T_g más marcado con respecto al que presenta $V(T)$, lo cual le da utilidad al parámetro para identificar la transición.

4.5. Relación entre la T_c y el orden orientacional intermedio

El parámetro Q_3 descrito en la sección anterior captura solamente la orientación local entre un átomo de Si y los 4 átomos de O que lo rodean. Esto equivale a caracterizar la geometría de los tetraedros individuales para diferentes temperaturas, lo que representa un estudio orientacional completamente local. Si se pretende ir más lejos en la caracterización del orden de orientación es importante entender cómo los tetraedros se correlacionan en el espacio, cómo se organizan con respecto a los demás tetraedros frente a los cambios de temperatura. En el caso del Li_2SiO_3 que forma una red muy compleja de tetraedros, una función de correlación útil debe capturar la orientación relativa entre tetraedros. En esta tesis se cuantificó el orden de orientación relativo entre las unidades de SiO_4 implementando los parámetros de

Rey [57–59]. Los mismos fueron adaptados para el sistema de silicato, como se mencionó en la sección 2.3.2.

A cada temperatura se analizaron 40 configuraciones a diferentes tiempos de una trayectoria de DM, sobre ese conjunto se calculó, a cierta distancia, la contribución en forma de fracción (f) de cada configuración de los PdR.

La figura 4.12 muestra f en función de la distancia entre átomos de Si a 1500 K. Esto se presenta junto con la función de distribución radial $Si-Si$. Se observa que dentro del primer pico de la $g(r)$ aparecen sólo tres clases con una contribución considerable: la 1:1, la 1:2 y la 2:2. En la figura 4.13 las tres configuraciones dominantes cerca del primer pico de la $g(r)$ se muestran como función de la distancia entre silicios a diferentes temperaturas. Se puede ver que no hay fuertes variaciones cualitativas con la temperatura a excepción de un cambio en la altura de los picos.

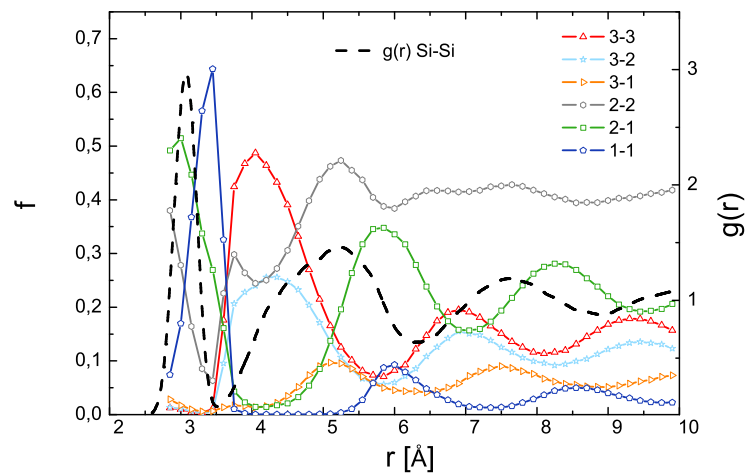


Figura 4.12: Fracción f para las diferentes configuraciones de Rey en función de la distancia a $T = 1500 K$. La $g(r)$ para Si-Si se muestra para brindar una idea de la distancia entre tetraedros.

A continuación, se aborda el comportamiento de los PdR para los átomos de Si al primer pico de la $g(r)$ (a primeros vecinos de Si-Si). La figura 4.14 muestra la dependencia con la temperatura para todas las configuraciones a primeros vecinos.

Es evidente que entre dos tetraedros más cercanos, a cualquier temperatura $600K \leq T \leq 3200K$ las únicas configuraciones con probabilidad considerable son las 1:1, 2:1 y 2:2. Además, las clases 1:1 y 2:1 son más probables que la 2:2 a cualquier temperatura. En T_c justamente se observa un cambio de comportamiento notable en las dos clases más predominantes. A medida que disminuye la temperatura para $T > T_c$, las probabilidades de las tres clases de configuraciones más probables cambian continuamente hasta $T \sim 1500 K$, por debajo de la

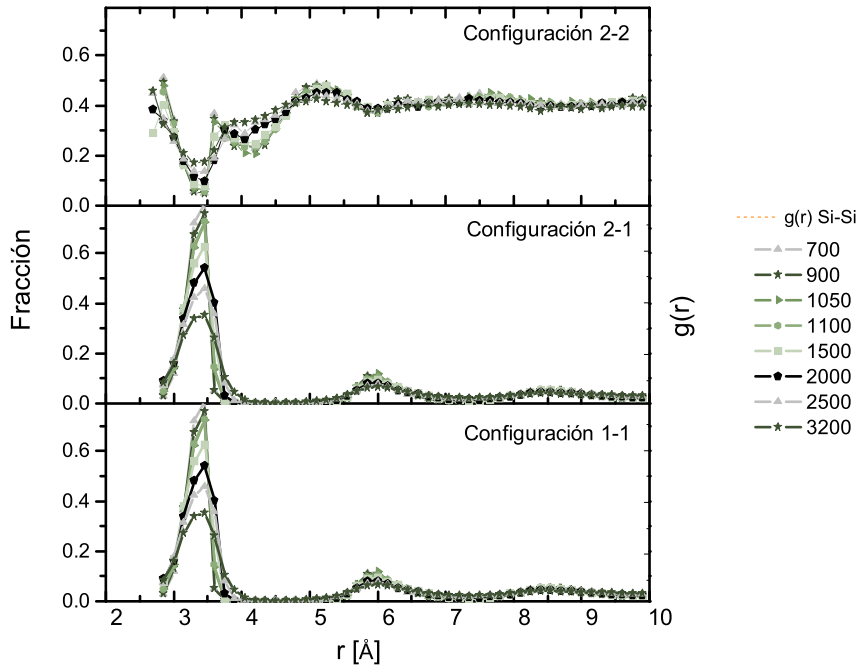


Figura 4.13: Las configuraciones de Rey más frecuentes, a distancias de primeros vecinos Si-Si, en función de la distancia y a diferentes temperaturas.

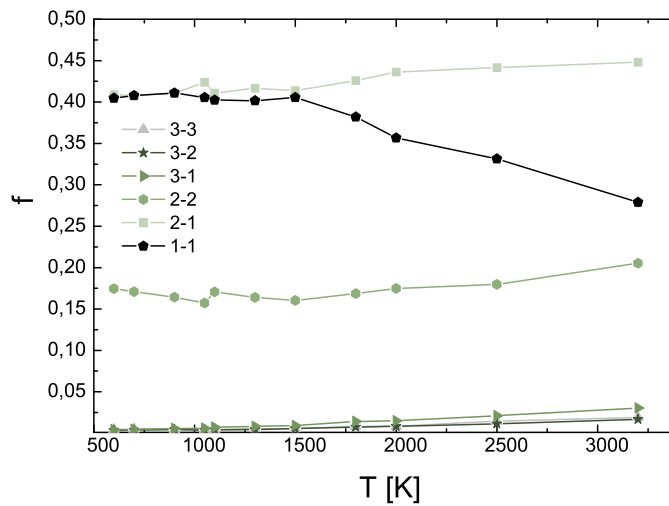


Figura 4.14: Variación con la temperatura para las diferentes configuraciones de Rey a una distancia correspondiente al primer pico Si-Si en la $g(r)$ (primeros vecinos).

cual no se observan más cambios en los valores de cualquiera de las configuraciones. Claramente este resultado que muestra el arresto rotacional entre tetraedros, es consistente con la temperatura crítica encontrada por el análisis de los datos en la relajación del sistema. Por debajo de esta temperatura los tetraedros vecinos mantienen sus orientaciones relativas

constantes. Como se observó en la sección anterior mediante la figura 4.9, los $\langle Q_3 \rangle$ medidos para las estructuras inherentes muestran un cambio de comportamiento a la misma temperatura que los PdR.

Para una distancia correspondiente a la de segundos vecinos, los PdR muestran un valor aproximadamente constante en todo el rango de temperatura, figura 4.15. Los valores corresponden aproximadamente a una distribución al azar, o a un gas de tetraedros [57], aunque en el sistema de Li_2SiO_3 los tetraedros de SiO_4 nunca son completamente aleatorios debido a la presencia de los oxígenos BO.

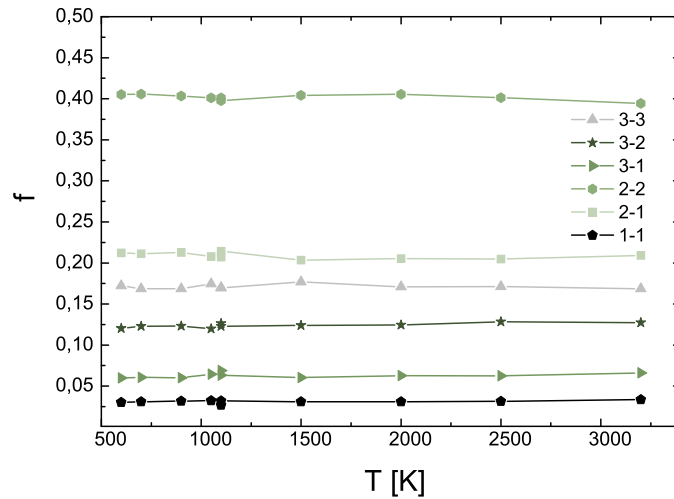


Figura 4.15: Variación con la temperatura para las diferentes configuraciones de Rey a una distancia correspondiente al segundo pico Si-Si en la $g(r)$ (segundos vecinos).

4.6. Escenario que describe la relajación vítrea desde parámetros orientacionales

En este capítulo se encontró que tanto T_g y T_c están íntimamente ligadas al comportamiento orientacional que presenta la matriz vítrea a través de los tetraedros de SiO_4 . Mediante los parámetros de Rey se observó que la orientación relativa entre los tetraedros en función de la temperatura cambia su comportamiento en T_c . Mientras que los parámetros de Steinhardt manifiestan un cambio de comportamiento evidente en T_g . El resumen de estos resultados se expone en la figura 4.16.

Aunque estos cambios de comportamiento orientacional que sucede en ambas temperaturas características del sistema no implican una real transición termodinámica, el presente estudio

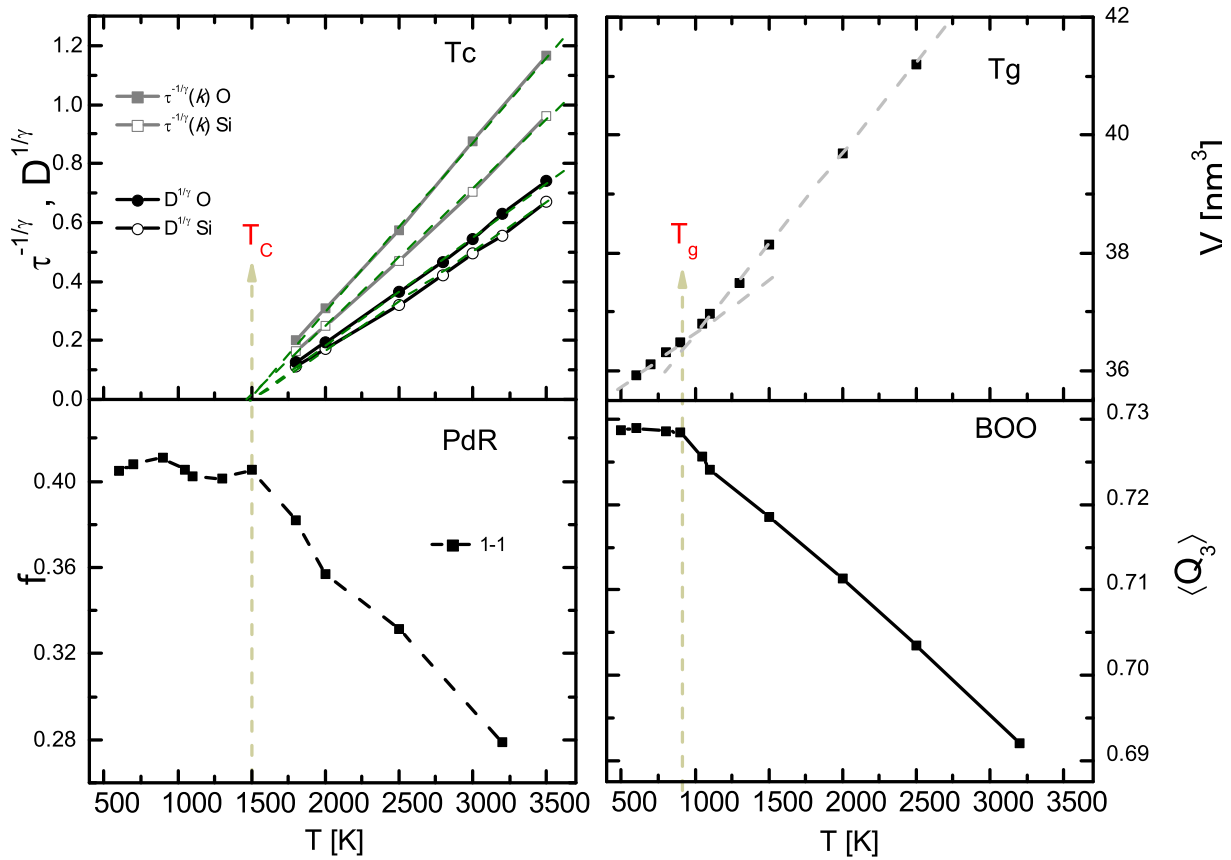


Figura 4.16: Los cuatro gráficos que resumen la relación entre las dos temperaturas características del sistema (T_g y T_c) con los parámetros de orden orientacional tetraédrico de las unidades de SiO_4 .

parece dar una descripción acorde a lo que sucede en el proceso de relajación del sistema vítreo.

Los valores en los PdR, asociados a la rotación entre tetraedros, permanecen constantes a temperaturas menores a T_c , lo que sugiere que la estructura de tetraedros no cambia más globalmente para $T < T_c$ y los tetraedros ya quedan prácticamente posicionados en relación a sus vecinos próximos, sin más posibilidad de rotar independientemente (esto es aproximado porque los PR miden apenas cuantos átomos hay entre dos planos, pudiendo haber aún cierto desplazamiento relativo que preserve esos números). En línea con estos resultados se podría pensar que posiblemente el proceso principal de relajación que ocurre a estas temperaturas provenga de rearrreglos colectivos de los átomos que conforman la matriz, de manera que no se modifica la “estructura orientacional entre tetraedros”. Esta idea se refuerza por el hecho de que $\langle Q_3 \rangle$ para las estructuras inherentes es constante para $T < T_c$. Cuando se analizan los parámetros $\langle Q_3 \rangle$ de las estructuras inherentes en la región compren-

didada para $700\text{ K} \leq T \leq 1500\text{ K}$, se evidencia que el conjunto de tetraedros en las configuraciones instantáneas presentan la misma estructura inherente, de modo que esto se puede interpretar como si hubiera un tetraedro inherente o una estructura tetraédrica óptima, la misma para cualquier temperatura en esa región.

Por otro lado, observando el $\langle Q_3 \rangle$ de las estructuras instantáneas, este sigue creciendo abajo de 1500 K , hasta aproximadamente T_g . Entonces, los tetraedros siguen relajando, en consecuencia, los átomos que componen cada tetraedro siguen acomodándose en esa región a nivel muy local. Si bien es considerado trivial la manifestación de un arresto cinético en la definición de la temperatura de transición vítrea, es un resultado interesante que cuantificando el orden orientacional a un nivel completamente local se logra identificar claramente la T_g .

Capítulo 5

Estudios cualitativos sobre la ruptura ergodicidad en el Li_2SiO_3 y su influencia en la dinámica de los iones

5.1. Introducción

Aún hoy, la mecánica estadística continúa generando profundos debates respecto de sus fundamentos teóricos. En este ámbito, uno de los problemas centrales consiste en justificar la introducción de probabilidades en un contexto clásico determinista. Precisamente para dar respuesta a este problema, Ludwig Boltzmann introdujo en 1871 la llamada **hipótesis ergódica**, según la cual un sistema aislado recorre, en su evolución, todos los estados compatibles con su energía. Si se piensa al sistema evolucionando/explorando su espacio de configuración o paisaje de energía potencial (PEL), el sistema es ergódico si el mismo logra explorar, a lo largo del tiempo, cualquier punto representativo de su estado en el espacio de las fases, toda subregión de volumen finito incluida en la hipersuperficie de energía constante. En este sentido, un sistema ergódico no queda atrapado o confinado en ninguna subregión de la hipersuperficie de energía constante, sino que recorre toda su extensión, debido a que todos los puntos de dicha hipersuperficie son igualmente probables. De este modo, Boltzmann brindó una justificación dinámica de la equiprobabilidad sobre la región del espacio de las fases accesible al sistema [113].

Cuando mediante la mecánica estadística se observa la evolución temporal de un sistema, por ejemplo implementando simulaciones de Dinámica Molecular, el término ergódico hace referencia a la equivalencia de promediar en el tiempo cierta magnitud del sistema con respecto a promediarla a través de un ensamble.

De este modo, para cualquier experimento, el concepto de ergodicidad es realmente una cuestión de escala de tiempo. En concreto, hay dos escalas de tiempo relevantes: una escala de tiempo de relajación interna (τ_{int}) en el que el sistema pierde la memoria de sus estados anteriores y una escala de tiempo de observación externa (τ_{obs}) en la cual se miden las magnitudes. En este sentido se puede pensar que τ_{int} representa un tiempo en el que el sistema recorre una determinada subregión de volumen finito de la hipersuperficie de energía, en cambio, τ_{obs} es el tiempo en que uno observa al sistema evolucionando o recorriendo esa hipersuperficie o paisaje de energía (PEL). Reiner [114] define la relación entre estas dos escalas de tiempo a través del “número de Deborah”¹ del experimento, definido como:

$$D = \frac{\tau_{int}}{\tau_{obs}} \quad (5.1)$$

Desde la perspectiva de la física este pasaje pone de manifiesto la importancia de la escala de tiempo en la medición. En relación a la frase de Deborah, para un observador humano, las montañas son esencialmente estáticas ($\tau_{int} \gg \tau_{obs}$ o $D \gg 1$). Sin embargo, en una escala de tiempo geológico, inaccesibles para la medición directa de un ser humano, las montañas en efecto fluyen. Por consiguiente, el observador humano ve sólo un pequeño subconjunto del espacio de fases, es decir, una configuración congelada en las montañas. Un número Deborah mayor que la unidad implica un sistema no-ergódico, ya que no hay tiempo suficiente para que el sistema relaje (o recorra su espacio de configuración) durante el tiempo de medida. Por otra parte, $D \ll 1$ indica que el sistema tiene tiempo suficiente para relajarse al equilibrio (recorrer todo su espacio de configuración) durante la ventana de tiempo de observación, lo que implica que la condición de ergodicidad puede ser satisfecha [115].

En los sistemas de no equilibrio tales como el vidrio, el promedio en el ensamble de ciertas propiedades termodinámicas puede ser diferente al promedio en el tiempo. Una cuestión relevante de estos sistemas está relacionada con la ruptura de ergodicidad cuando un líquido sobreenfriado pasa a través de la temperatura de transición vítrea para convertirse en un vidrio. Debido a que la física estadística se basa en la hipótesis ergódica, este es un tema relevante para entender antes de analizar cualquier conjunto de datos que provienen de una simulación. Es común encontrar en la literatura que el vidrio representa un sistema que pierde su ergodicidad y se encuentra atrapado dentro de una región de su espacio de fase durante mucho tiempo y es por eso que es útil para entender algunas propiedades dinámicas y térmicas [113].

En el escenario de la *Mode Coupling Theory*, cuando se enfría un líquido por debajo de T_c ,

¹Denominado así en honor a la profetisa Débora, que en el Antiguo Testamento narró lo siguiente “. . . las montañas fluyeron ante el Señor. . .” (Jueces 5:5).

se dice que éste rompe su ergodicidad. Entonces, sus moléculas quedan arrestadas cinéticamente con imposibilidad de explorar diferentes estados, a pesar de que esos estados son termodinámicamente disponibles.

La mecánica estadística de sistemas no ergódicos se derivó originalmente por Palmer [116], quien introdujo el concepto de ruptura de ergodicidad. En el enfoque de Palmer, el espacio de fases de un sistema no ergódico se divide en un conjunto de **componentes** inconexos. El término **componente** aquí se asume que se refiere a una región del espacio de configuración o de la PEL en que el sistema se encuentra confinado y presenta una ergodicidad interna, como se muestra esquemáticamente en la figura 5.1. La condición de confinamiento indica que las transiciones entre **componentes** es demasiado lenta para ocurrir en la escala de tiempo de observación, es decir, un sistema que se inicia dentro de un determinado **componente** debe permanecer dentro de él durante τ_{obs} . Además, se ha propuesto que la escala de tiempo en el que el sistema permanece en el mismo **componente** diverge a medida que la temperatura disminuye [117].

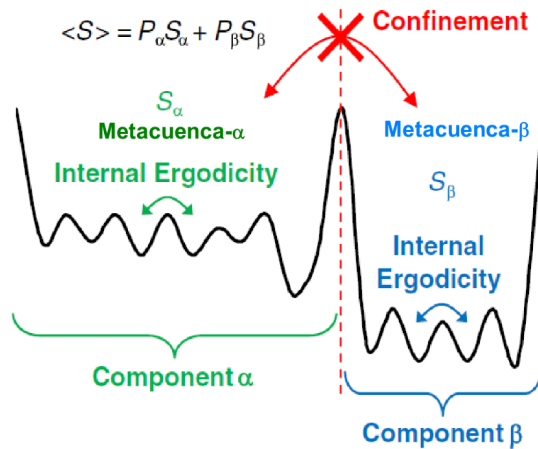


Figura 5.1: Diagrama esquemático del espacio configuracional dividido en dos componentes o metacuencas, α y β , donde puede quedar confinado el sistema. Adaptado de [115].

De forma alternativa al concepto de **componente**, surgió, cómo se mencionó en la sección 1.2.4, representar la PEL compuesta por un conjunto de mínimos o estructuras inherentes (*ISs*) que a su vez se agrupan en superestructuras, formadas por estructuras *ISs* similares, denominadas Metacuencas (MBs) [6, 11–13]. Dentro de este escenario, se ha mostrado evidencia que cuando las estructuras alcanzadas por un sistema durante su dinámica real son suficientemente similares, estas estructuras representan similares *ISs* en el paisaje de energía, en otras palabras, pertenecen a la misma MB [15, 118–120].

De este modo, tanto el término **componente** o MB, describen el mismo concepto, cierta su-

bregión de la PEL en que el sistema reside mayoritariamente. Como sugiere la figura 5.1, cuando en el sistema se genera la ruptura de ergodicidad, éste queda atrapado o confinado a una determinada MB o **componente**, con la eventual disminución en la entropía configuracional [13].

En el presente capítulo se muestra de forma cualitativa cómo se puede observar los cambios en las características dinámicas del sistema cuando éste pasa a través de la transición vítrea. A su vez, se muestra de un modo alternativo, que la pérdida de ergodicidad del sistema es una cuestión de escala de tiempo o de la forma en que se explora el sistema. Se argumenta que es necesario entender el metasilicato de litio como una combinación de dos sistemas dinámicos diferentes, ambos contenidos en una fase cuasi homogénea de la materia. De esta manera se describe al sistema por debajo de la T_g como una fase líquida (iones litio) que fluye a través de una sólida (matriz vítrea).

5.2. La transición vítrea del sistema y el tiempo de observación

Como se mencionó en la sección 1.2.1, una manera de detectar la transición vítrea es analizar el comportamiento del volumen del sistema en función de la temperatura y registrar el cambio de pendiente en la curva de $V(T)$. De las simulaciones de DM en el sistema de metasilicato de litio, se identificó la presencia de la transición vítrea enfriando una configuración equilibrada a alta temperatura ($3000K$) a una temperatura baja ($600K$) mediante el ensamble NPT. Este ensamble permite al sistema ir variando su volumen, con lo cual se puede ir registrando su variación en función de la temperatura. Si bien queda claro que no es posible alcanzar mediante la simulación las velocidades de enfriamiento experimentales, se acepta la metodología que se ha realizado como un buen equivalente para la determinación computacional de la T_g .

En la figura 5.2 se muestra la variación del volumen en función de la temperatura a tres velocidades de enfriamiento diferentes. Se rescalaron las curvas de $V(T)$ para mostrar con mayor claridad el cambio de pendiente. De este análisis se identificó que la T_g se encuentra aproximadamente en el rango de 1000-1150 K, la cual está en buen acuerdo, dentro de las limitaciones de la simulación, con la T_g experimental obtenida por DSC (calorimetría diferencial de barrido) o DTA (análisis térmico diferencial) ². A su vez este valor es similar al reportado por otros autores que emplearon estudios de DM mediante este mismo modelo

²Debido a la gran diferencia en las velocidades de enfriamiento en los experimentos ($\sim 1Ks^{-1}$) con respecto a las empleadas en las simulaciones de DM, es que existe discrepancia entre la T_g experimental y la T_g simulada [121]

[41, 43].

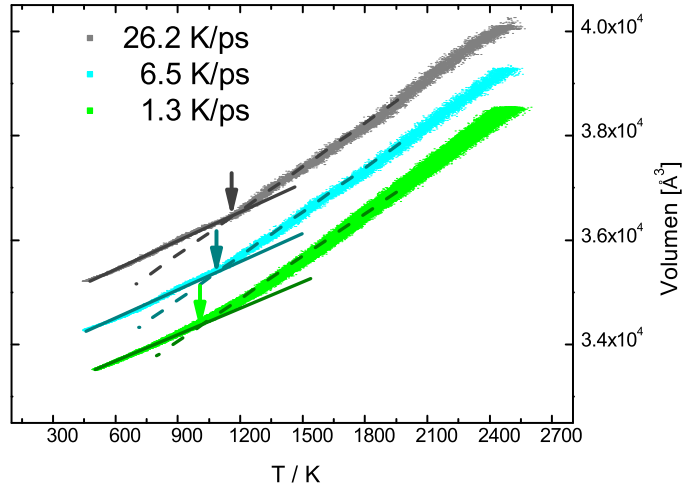


Figura 5.2: Variación del volumen del sistema en función de la temperatura.

Se analizó el comportamiento de la función de dispersión intermedia incoherente, $F_s(k, t)$, para observar la relajación estructural del sistema en el rango de temperaturas estudiado. En la figura 5.3 vemos que cuando el sistema se encuentra a $T > T_g$ la matriz logra relajarse en la escala temporal estudiada. En cambio, cuando se encuentra a temperaturas menores al rango de la transición vítrea, en este caso sería 900 K, la matriz vítrea no logra relajarse, el tiempo de relajación τ es mayor a 10 ns.

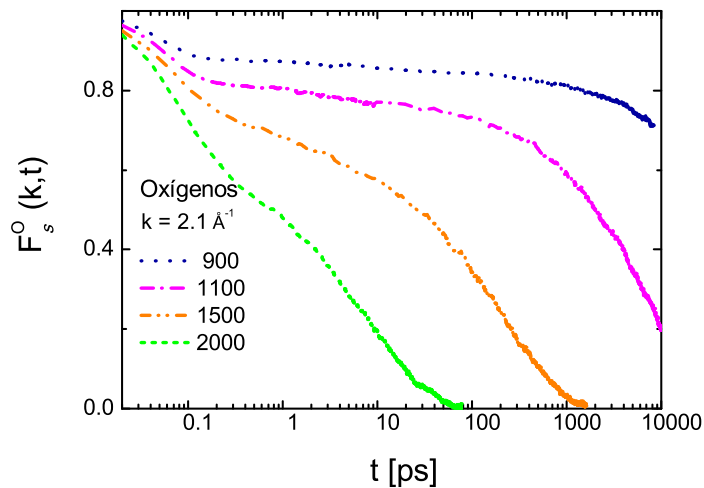


Figura 5.3: El comportamiento de la función de dispersión intermedia incoherente para las diferentes temperaturas estudiadas.

Como se mencionó en la sección anterior, la posibilidad de considerar ergódico a un sistema que evoluciona queda condicionada al tiempo de observación τ_{obs} , el cual es un tiempo

arbitrario que se define de acuerdo al tiempo que se pretende “observar” el sistema. En este capítulo se aborda el siguiente interrogante: ¿cómo poder determinar a simple vista si en la escala temporal de observación de un experimento computacional el sistema se comporta ergodicamente? De acuerdo con las definiciones revisadas en la introducción de este capítulo, un sistema ergódico pondrá en evidencia una exploración de diferentes metacuencas en el tiempo de observación. En contraste, un sistema no ergódico, permanecerá confinado o explorando una misma MB durante τ_{obs} .

En principio, no existe un criterio contundente para definir τ_{obs} , en este caso se procedió a elegir $\tau_{obs} = 1ns$ por el siguiente argumento: a este tiempo se observa que el comportamiento de las $F(k, t)$, figura 5.3, es tal que a $T < T_g$ la $F(k, \tau_{obs})$ no decae y por esto se acepta que la matriz vítrea no logra relajar estructuralmente a este tiempo, mientras que a $T \gg T_g$ la $F(k, \tau_{obs})$ decae completamente a cero. A una temperatura próxima a T_g , como lo es 1100 K y cercano al tiempo τ_{obs} , se observa que la $F(k, t)$ comienza a decaer.

5.3. Búsqueda de la ruptura de ergodicidad

Fijado el tiempo τ_{obs} igual a 1 ns como antes se explicó, se busca determinar, para las diferentes temperaturas, si en esta ventana de tiempo el sistema logra explorar diferentes MB o si en cambio el sistema permanece confinado en una sola. Como se mencionó anteriormente, un método útil para la búsqueda de metacuencas en una trayectoria de DM para un cierto tiempo τ_{obs} , que aporta datos fáciles de interpretar y resulta sumamente gráfico, es el de las matrices de distancias [15]. Este método consiste en obtener, en la dinámica real del sistema, una serie de N configuraciones ($N_{conf} = 100$) a ciertos intervalos de tiempo ($\tau_{obs}/N_{conf} = \xi$) para luego calcular una matriz de desplazamientos cuadráticos medios entre dos configuraciones t' y t'' . Matemáticamente queda definida por:

$$\Delta R_k^2(t'', t') = \frac{1}{N_k \overline{MCSD}_k} \sum_{i=1}^{N_k} [r_i(t'') - r_i(t')]^2 \quad (5.2)$$

\overline{MCSD}_k representa el desplazamiento cuadrático medio entre dos configuraciones consecutivas, definido como:

$$\overline{MCSD}_k = \frac{1}{N_k} \sum_i^{N_k} \langle [r_i(t + \xi) - r_i(t)]^2 \rangle \quad (5.3)$$

donde k representa el tipo de átomo considerado en la cuenta (O, Si, Li), N_k es el número de átomos considerados del tipo k y $\langle \dots \rangle$ indica que se promedió a diferentes tiempos t , con $t = n\xi$ donde n representa las diferentes configuraciones ($n = 1, 2, \dots, N_{conf}$).

Es decir que $\Delta R_k^2(t'', t')$ representa el desplazamiento cuadrático medio relativo entre las

configuraciones t' y t'' ³. Es relativo porque está dividido por el desplazamiento promedio en ξ , \overline{MCSD}_k . Calcularlo relativo permite comparar entre diferentes temperaturas de modo que todas las matrices de distancia presentan la misma escala de desplazamiento.

En la figura 5.4 se muestran para cada temperatura estudiada, los valores alcanzados por el $MCSD_O$ en las diferentes configuraciones para los oxígenos, como así también los valores promedios \overline{MCSD}_O .

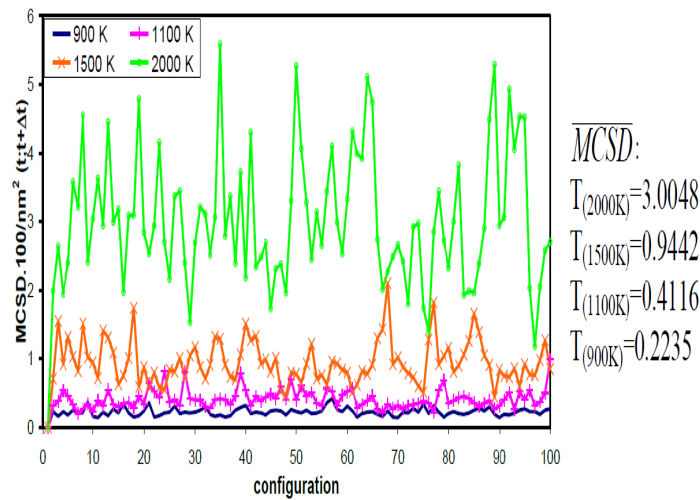


Figura 5.4: Valor de $MCSD_O$ en las diferentes configuraciones. Se incluyen los valores promedios \overline{MCSD} a las diferentes temperaturas.

En la figura 5.5 (a, b, c, d y e) se muestra la representación 2D de las $\Delta R_O^2(t'', t')$.

Esta representación bidimensional (y simétrica respecto de la diagonal principal) muestra una “estructuración” en forma de islas o cuadrados que son los elementos que denotan la presencia de metacuencas debido a que la escala de colores adoptadas nos asocia el color del punto con la semejanza entre las estructuras comparadas. La interpretación gráfica de las matrices de distancia es que cada “isla” o “cuadrado” verde oscuro y/o gris que se observa, representa que ese conjunto de configuraciones que forman la “isla” presentan similar configuración espacial. De este modo se acepta que ese conjunto de configuraciones pertenecen la misma metacuenca y provienen de IS similares [15, 120].

Mediante este tipo de representación, se observa que cuando la temperatura es inferior a la T_g , las diferentes configuraciones que explora el sistema en su evolución temporal son muy similares entre sí. La figura 5.5 (a y b) muestra este comportamiento, donde toda la

³Para construir estas matrices se ha seleccionado una caja de $l = 10\text{\AA}$, inmersa en el centro de todo el sistema ($L \sim 33\text{\AA}$), para evitar artefactos en el análisis debido a los efectos causados por las condiciones de frontera.

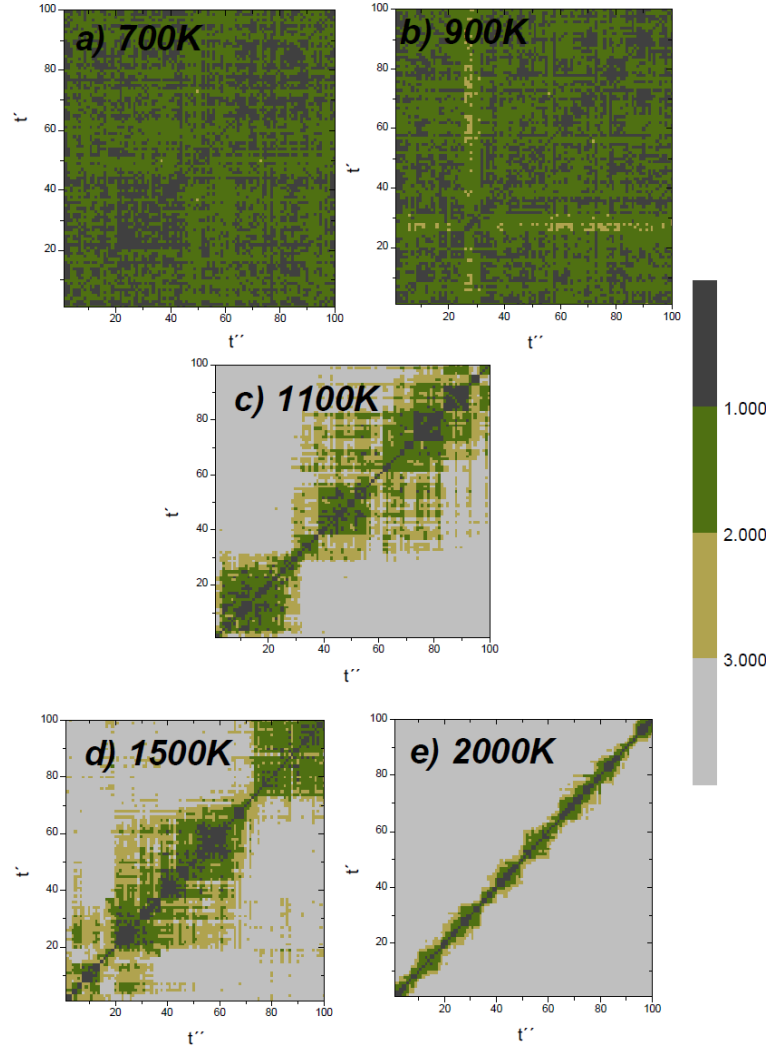


Figura 5.5: Representación 2D de $\Delta R_O^2(t'', t')$ a cada temperatura estudiada, donde t' y t'' representan el tiempo en unidades de configuración.

matriz presenta una escala de color que se corresponde con desplazamientos pequeños (color gris o verde oscuro). Sin embargo, cuando la temperatura está muy por encima de la T_g , el sistema tiene la oportunidad de visitar configuraciones muy diferentes. Esto se debe a que las coordenadas espaciales de los oxígenos cambian mucho y el sistema alcanza estructuras muy diferentes entre sí durante su dinámica y es por eso, que las matrices mostradas en figura 5.5 (c, d y e) están dominados por un color más claro. A su vez, en las figura 5.5 (c y d) se evidencian “islas”, de modo que a estas temperaturas ocurren confinamientos en MBs, pero debido a que existe suficiente energía térmica el sistema logra alcanzar la energía de

activación que presenta la PEL generando una transición entre MBs. En cambio, la figura que se corresponde con la temperatura de 2000 K, no se reflejan “islas”, no existe un confinamiento, sugiriendo que el sistema explora libremente la PEL.

Teniendo en cuenta que el sistema cuando se encuentra por debajo de la T_g se limita a visitar configuraciones muy cercanas en el espacio de fase y que todas las estructuras visitadas durante τ_{obs} son similares, se puede aceptar, de un modo gráfico, que en la ventana de tiempo estudiada el sistema no es ergódico cuando la temperatura está por debajo de la T_g . Es decir el sistema se encuentra confinado a una única MB.

En cambio cuando la temperatura se encuentra por encima de la T_g , aún a temperaturas muy cercanas cómo por ejemplo la matriz de 1100 K, existen conjuntos de configuraciones, generadas a lo largo de τ_{obs} , que difieren entre sí. Dado que el sistema ha visitado diferentes MBs, esas configuraciones pertenecerán a diferentes mínimos en el paisaje de energía, o más en general, ha explorado en mayor grado su espacio de fase. En este sentido, se acepta que el sistema es ergódico. Se obtienen resultados equivalentes, si estas matrices se construyen considerando los átomos de silicio $\Delta R_{Si}^2(t'', t')$ o si se consideran ambos a la vez, $\Delta R_{O/Si}^2(t'', t')$. Esto es esperable ya que ambos átomos están fuertemente ligados y componen el esqueleto de la matriz vítrea.

5.4. Ergodicidad y su relación con τ_{obs}

Tal como se explicó en la introducción de este capítulo, generalmente se describe a los vidrios como sistemas que se presentan confinados en su espacio de configuración, residiendo en una única MB o **componente** [116]. Una observación interesante realizada por Stein y Newman [117] es que a una dada temperatura, inclusive por debajo de la T_g , puede existir un escala temporal de corte, para la cual el mecanismo de confinamiento deje de existir y el sistema restablezca su ergodicidad. Una manera cualitativa de explicar esto es mediante la descripción del comportamiento del sistema en la PEL [116, 117]. En la figura 5.6 se muestra la descripción gráfica habitual del paisaje de energía. El eje vertical representa la energía libre E y en el eje horizontal se representa una magnitud abstracta ϕ para el espacio de configuración. A una cierta temperatura y tiempo, denotada por la línea horizontal A, el sistema puede explorar únicamente los puntos que se encuentran por debajo de esta línea, está confinado. A la misma temperatura, pero aumentando la escala temporal de observación (o la misma escala de tiempo, pero a una temperatura más alta), el sistema podrá explorar la región por debajo de la línea horizontal B (que incluye la región A). En una escala de tiempo aún más largo (o una temperatura más alta) el sistema puede explorar la región por debajo de la línea C, que incluye A y B. De acuerdo con este escenario, se sugiere que el confinamiento depen-

de de la ventana de tiempo observada [117], tal como se propuso demostrar en este trabajo mediante el uso de la representación gráfica de las denominadas matrices de distancia.

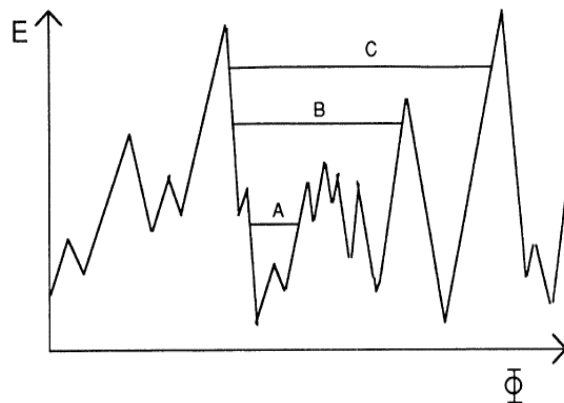


Figura 5.6: Representación típica del Paisaje de Energía Potencial (PEL) [117].

Para comprender este comportamiento, se realizó el mismo procedimiento que en la sección anterior. En este caso, se analizó una trayectoria del sistema a 900 K, pero observando una ventana de tiempo mayor ($\tau_{obs} = 20ns$). Para el armado de la matriz de distancia se consideró un total de 200 configuraciones, resultando ξ presente un valor de $\xi = 20ns/200 = 100ps$.

En la figura 5.7 se muestra el comportamiento de la $\Delta R_O^2(t'', t')$ para las condiciones mencionadas. Sorprendentemente lo que observamos es que el sistema que antes se mantenía confinado en 1 ns, figura 5.5(a), en 20 ns no se limita a un único conjunto de estructuras similares, debido a que el incremento en el tiempo le permite ir explorando nuevos conjuntos. A partir de estos resultados obtenidos y en relación al marco conceptual presentado en el trabajo de Stein y Newman [117], figura 5.6, se puede decir que el sistema logra visitar diferentes **componentes** si se aumenta la ventana temporal de observación. En relación a las ideas y resultados propuestos en simulaciones para los sistemas de Lennard-Jones [15, 118–120], se evidencia que el sistema puede visitar diferentes MBs.

Entonces es importante mencionar que, al menos desde este punto de vista, no es obvio que la matriz vítrea presenta una ruptura de ergodicidad en T_g si se espera el tiempo necesario el sistema logrará explorar nuevas MBs a través de transiciones esporádicas.

Recientemente se ha proporcionado evidencia experimental que muestra que el silicato de sodio manifiesta, a temperaturas muy debajo de la T_g , reordenamientos atómicos rápidos y espontáneos que conllevan a una relajación estructural microscópica [122].

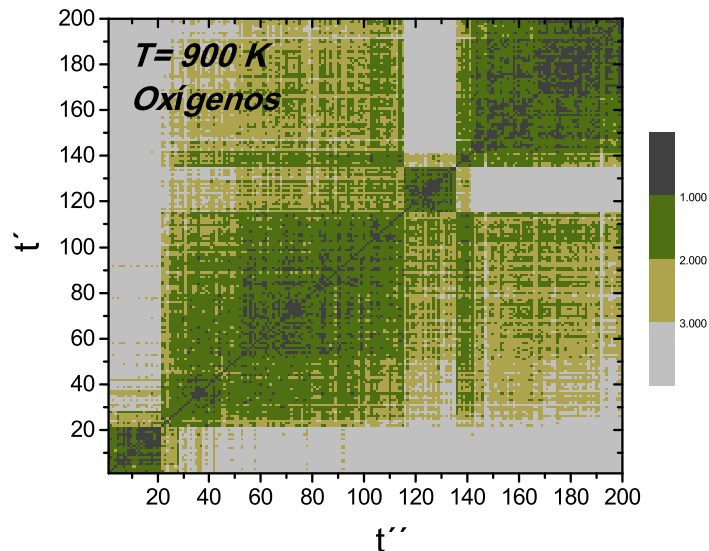


Figura 5.7: Representación 2D de $\Delta R_O^2(t'', t')$ a 900 K para los oxígenos para τ_{obs} de 20 ns.

5.5. Ruptura de ergodicidad y su relación con el subsistema considerado

Del trabajo de Mauro et al. [123], surge que un sistema presenta una relación en términos de la ruptura de ergodicidad con la distinguibilidad de las partículas constituyentes del mismo. En acuerdo con esto, se analizó la posible ruptura de ergodicidad en el sistema mediante el análisis de la $\Delta R_k^2(t'', t')$. En contraste con el análisis que se realizó en la sección 5.3, ahora se tiene en cuenta a todos los tipos de átomos que constituyen el sistema: litios, silicios y oxígenos. Es decir no se distingue entre los dos subsistemas presentes: los iones móviles y los prácticamente congelados átomos de la matriz. El estudio se realizó a 900 K en las mismas condiciones en las que se generó la matriz de 1 ns a 900 K para los oxígenos. Debido al desacople dinámico evidente que hay entre los dos subsistemas, se calculó \overline{MCSD}_k para cada tipo de ion, de esta manera la matriz queda definida como:

$$\Delta R_{O/Si/Li}^2(t'', t') = \frac{1}{3} \left[R_O^2(t'', t') + R_{Si}^2(t'', t') + R_{Li}^2(t'', t') \right] \quad (5.4)$$

La figura 5.8 muestra estos resultados y es fácil notar que el sistema ya no se limita a un conjunto de configuraciones, éste es capaz de explorar su espacio de configuraciones libremente y no permanece confinado en esta ventana de tiempo. Se observa claramente como existen marcadas diferencias con respecto a considerar únicamente los átomos de la matriz vítrea (figura 5.5(a)). Estos resultados muestran que la ergodicidad en este sistema

depende del subsistema considerado.

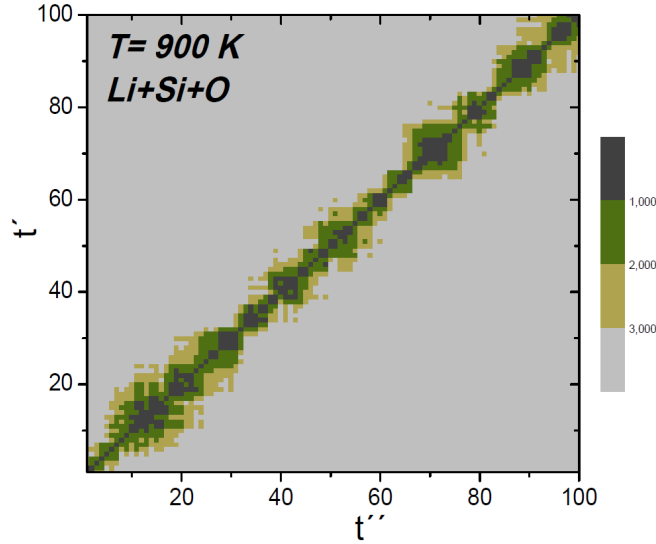


Figura 5.8: Representación 2D de $\Delta R_{O/Si/Li}^2(t'', t')$ a 900 K para un τ_{obs} de 1 ns.

5.6. Ruptura de ergodicidad y su relación con la dinámica de los iones

En numerosos trabajos, se sugiere que este tipo de sistema que contiene iones muy móviles en una matriz vítrea, debe entenderse como una fase líquida que fluye a través de una sólida [3, 4]. Se desprende de esto que el sistema de metasilicato de litio se constituye por dos fases dinámicas diferentes, una está formada por los cationes de litio y la otra por una fase dinámica más lenta por donde se mueven los cationes de litio. El subsistema de iones puede considerarse, de acuerdo con nuestro análisis, como ergódico casi en cualquier ventana de tiempo, puesto que observamos que recorre sin problemas su espacio de configuración o la PEL, la cual está básicamente determinada por la matriz vítrea.

En el siguiente estudio se muestra como las heterogeneidades dinámicas de los iones litio que son generadas por inhomogeneidades estructurales (canales de conducción), queda condicionada por el confinamiento de la matriz vítrea en una determina MB. Se procedió de la siguiente manera. Con la configuración inicial con la que se generó la trayectoria de 20 ns a 900 K, se armó un ensamble isoconfiguracional de 600 trayectorias. Del mismo se identificaron los iones de alta propensión (Li-HP) y baja propensión (Li-LP) de igual forma que se realizó en el capítulo 3. Una vez identificados los litios HP y LP, se calculó el desplazamiento cuadrático medio para cada tipo de ion. De la figura 5.9 (a) se observa que la diferenciación

en los desplazamientos entre HP y LP es marcada hasta aproximadamente 2 ns, pero no después de ese tiempo. En comparación con la figura 5.7 se observa que este tiempo de 2 ns es consistente con una transición de una MB a otra para la matriz vítrea. La figura 5.9 (b) representa un acercamiento de la figura 5.7 en el momento de la transición. El siguiente resultado evidencia que la medida de algunas propiedades pueden cambiar de acuerdo al tiempo de observación en que se evalúan. Por esta razón, para entender los resultados estadísticos que se obtienen de los datos de simulación, es importante conocer si el sistema en estudio presenta ergodicidad y contemplar la posibilidad de que esto afecte el valor de una determinada propiedad.

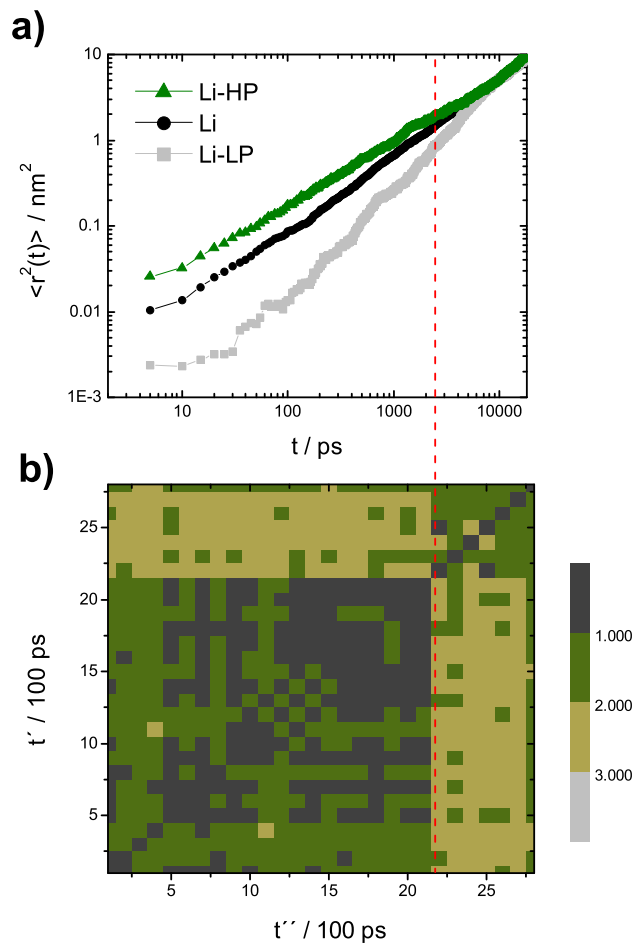


Figura 5.9: a) Desplazamiento cuadrático medio para los iones litio HP y LP a 900 K. b) Ampliación de la $\Delta R_O^2(t'', t')$ mostrada en la figura 5.7.

Capítulo 6

Conclusiones

En el presente trabajo de tesis se presentaron resultados sobre los fenómenos de relajación y movilidad iónica que se presentan en un vidrio iónico modelo como lo es el metasilicato de litio (Li_2SiO_3). Los resultados hallados se pueden separar en tres contribuciones:

- Por un lado, se realizaron estudios en relación a los mecanismos de movilidad iónica. Para esto se centralizó el análisis en el comportamiento de los iones móviles en la fase vítrea. Se implementó el MEIC en el estudio de la influencia que la estructura imprime en la dinámica de los iones.

Del análisis de las propensiones de los iones se encontró que hay aspectos dinámicos y estructurales a nivel local de primeros vecinos (dinámica de tiempos cortos) que condiciona posteriormente la dinámica difusiva (dinámica de tiempos largos). Se pudo concluir que este método permite identificar la presencia de los canales de conducción iónica mediante una metodología diferente a las establecidas.

A su vez, se extendió el estudio al metasilicato de litio vítreo con la incorporación de óxido de potasio. Los resultados obtenidos ahora, evidencian la presencia de canales específicos de conducción para cada tipo de ion. Estos resultados están en acuerdo con modelos preexistentes aportando un enfoque diferente al estudio de los fenómenos involucrados en el MAE.

- Por otro lado, se realizaron estudios relacionados a los fenómenos de relajación estructural en el sistema. Del análisis del comportamiento orientacional que presenta la matriz vítrea, en término de los tetraedros de SiO_4 que la constituyen, se identificaron dos temperaturas características: T_g y T_c .

Particularmente, mediante los parámetros de Rey, que describen la orientación relativa entre tetraedros, se observó que a temperaturas menores a T_c los tetraedros ya quedan prácticamente posicionados en relación a sus vecinos próximos, sin más posibilidad de

rotar independientemente.

Mientras que del estudio de los parámetros de Steinhardt, mediante los cuales se mide la orientación de los tetraedros individuales, es decir el comportamiento orientacional en una escala espacial muy pequeña (distancias entre Si y O), se evidenció un cambio de comportamiento en T_g .

- Finalmente se exploró la hipótesis de pérdida de ergodicidad en el sistema, a partir del estudio de los cambios en las características dinámicas cuando la temperatura se aproxima a la transición vítrea. Para entender los resultados estadísticos que se obtienen de los datos de simulación, es importante conocer si el sistema en estudio presenta ergodicidad y contemplar la posibilidad de que esto afecte el valor de una determinada propiedad. De los resultados hallados de un modo alternativo, se concluyó que la pérdida de ergodicidad del sistema es una cuestión de escala de tiempo o de la forma en que se explora el mismo.

Habiendo desarrollado las herramientas necesarias y habiendo obtenido la descripción de los fenómenos elementales, es la idea continuar en esta dirección, ahora estudiando cuál es el efecto de las diferentes concentraciones relativas de iones Li y K, con miras a profundizar nuestro estudio del MAE. Asimismo es nuestra idea concentrarnos en la ventana de tiempo que involucra a la dinámica del *caging*, concentrandonos en el fenómeno de NCL.

Trabajos originados en esta tesis

- *Evidence of active regions for ion transport in lithium silicate glasses using the isoconfigurational ensemble.*
R. A. Montani, C. Balbuena y M. A. Frechero, *Solid State Ionics* **209**, 5 (2012).
- *Dynamical characterization of active regions environments for ion dynamics in Lithium metasilicate glasses.*
C. Balbuena, M. A. Frechero y R. A. Montani, *Journal of Non-Crystalline Solids* **369**, 17 (2013).
- *Evidence of active regions for ion transport in lithium silicate glasses using the isoconfigurational ensemble. Part II.*
C. Balbuena, M. A. Frechero y R. A. Montani, *Solid State Ionics* **255**, 135 (2014).
- *Channel diffusion in a lithiumpotassium metasilicate glass using the isoconfigurational ensemble: Towards a scenario for the mixed alkali effect.*
C. Balbuena, M. A. Frechero y R. A. Montani, *Journal of Non-Crystalline Solids* **405**, 124 (2014).
- *Structural signatures of (two) characteristic dynamical temperatures in lithium metasilicate.*
C. Balbuena, C. Brito y D. A. Stariolo, *Journal of Physics: Condensed Matter* **26**, 155104 (2014).
- *Is Ergodicity in an oxide glass ionic conductor a matter of time?*
C. Balbuena, R. A. Montani y M. A. Frechero, *Physics A* (2014), aceptado.

Tabla de acrónimos

BO	<i>Bridging Oxygen (Orígeno puente)</i>
BOO	<i>Bond Orientational Order (Orden orientacional de enlace)</i>
DM	<i>Dinámica Molecular</i>
DSM	<i>Dynamic Structure Model (Modelo de Estructura Dinámico)</i>
HP	<i>High Propention (Alta propensión)</i>
HPC	<i>High Propensity Cluster (Cluster de alta propensión)</i>
IC	<i>Isoconfiguracional</i>
IS	<i>Inherent Structure (Estructura inherente)</i>
Li-HP	<i>Litio de Alta Propensión</i>
Li-LP	<i>Litio de Baja Propensión</i>
LP	<i>Low Propention (Baja propensión)</i>
LPC	<i>Low Propensity Cluster (Cluster de baja propensión)</i>
NCL	<i>Nearly Constant Loss (Régimen de pérdidas dieléctricas casi constantes)</i>
NBO	<i>Non-Bridging Oxygen (Orígeno no puente)</i>
MAE	<i>Mixed Alkali Effect (Efecto Alcalino mixto)</i>
MB	<i>Metabasin (Metacuenca)</i>
MCT	<i>Mode Coupling Theory (Teoría de acoplamiento de modos)</i>
MEIC	<i>Método del Ensamble Isoconfiguracional</i>
MSD	<i>Mean Square Displacement (Desplazamiento cuadrático medio)</i>
MVB	<i>Most Visited Box (Cajas mas visitadas)</i>
PdR	<i>Parámetros de Rey</i>
PEL	<i>Potential Energy Landscape (Paisaje de Energía Potencial)</i>
PES	<i>Potential Energy Surface (Superficie de energía potencial)</i>
UDR	<i>Universal Dielectric Response (Respuesta dieléctrica universal)</i>

Bibliografía

- [1] B. C. Steele y A. Heinzl, *Nature* **414**, 345352 (2001).
- [2] M. S. Islam y C. A. J. Fisher, *Chem. Soc. Rev.* **43**, 185 (2014).
- [3] G. N. Greaves y S. Sen, *Advances in Physics* **56**, 1 (2007).
- [4] J. C. Dyre, P. Maass, B. Roling, y D. L. Sidebottom, *Reports on Progress in Physics* **72**, 046501 (2009).
- [5] A. Cavagna, *Physics Reports* **476**, 51 (2009).
- [6] P. G. Debenedetti y F. H. Stillinger, *Nature* **410**, 259 (2001).
- [7] L. Berthier y G. Tarjus, *Phys. Rev. E* **82**, 031502 (2010).
- [8] P. G. Debenedetti, *Metastable Liquids. Concepts and Principles*, Princeton Univ. Press, Princeton, NJ, USA, 1996.
- [9] M. Luis Ferreira Nascimento y C. Aparicio, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **68**, 104 (2007).
- [10] M. Goldstein, *The Journal of Chemical Physics* **51**, 3728 (1969).
- [11] F. H. Stillinger y T. A. Weber, *Phys. Rev. A* **25**, 978 (1982).
- [12] F. Sciortino, *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment* **2005**, P05015 (2005).
- [13] A. Heuer, *Journal of Physics: Condensed Matter* **20**, 373101 (2008).
- [14] B. Doliwa y A. Heuer, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 235501 (2003).
- [15] G. A. Appignanesi, J. A. Rodríguez Fris, R. A. Montani, y W. Kob, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 057801 (2006).

-
- [16] P. Charbonneau, J. Kurchan, G. Parisi, P. Urbani, y F. Zamponi, *Nature Communications* **5** (2014).
- [17] W. Götze, *Journal of Physics: Condensed Matter* **11**, A1 (1999).
- [18] D. R. Reichman y P. Charbonneau, *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment* **2005**, P05013+ (2005).
- [19] R. Kubo, M. Toda, y N. Hashitsume, *Statistical Physics II. Nonequilibrium Statistical Mechanics*, Springer Verlag, Berlin, 1991.
- [20] D. L. Sidebottom, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3653 (1999).
- [21] K. Funke, R. Banhatti, L. Badr, D. Laughman, y H. Jain, *Journal of Electroceramics* **15**, 1 (2014).
- [22] J. C. Dyre y T. B. Schrøder, *Rev. Mod. Phys.* **72**, 873 (2000).
- [23] A. Nowick, A. Vaysleyb, y W. Liu, *Solid State Ionics* **105**, 121 (1998).
- [24] J. R. Macdonald, *Journal of Applied Physics* **75**, 1059 (1994).
- [25] W. Dieterich y P. Maass, *Solid State Ionics* **180**, 446 (2009).
- [26] B. Roling, C. Martiny, y S. Murugavel, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 085901 (2001).
- [27] J. L. Souquet, *Annual Review of Materials Science* **11**, 211 (1981).
- [28] O. L. Anderson y D. A. Stuart, *Journal of the American Ceramic Society* **37**, 573 (1954).
- [29] K. Funke, *Solid State Ionics* **94**, 27 (1997).
- [30] K. L. Ngai, *Phys. Rev. B* **48**, 13481 (1993).
- [31] K. Funke, *Journal of Non-Crystalline Solids* **172174**, **Part 2**, 1215 (1994).
- [32] K. Funke, *Progress in Solid State Chemistry* **22**, 111 (1993).
- [33] K. L. Ngai y A. K. Rizos, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1296 (1996).
- [34] T. Minami, *Journal of Non-Crystalline Solids* **73**, 273 (1985).
- [35] G. Greaves, *Journal of Non-Crystalline Solids* **71**, 203 (1985).

- [36] G. N. Greaves y E. A. Davis, *Philosophical Magazine* **29**, 1201 (1974).
- [37] G. N. Greaves y K. L. Ngai, *Phys. Rev. B* **52**, 6358 (1995).
- [38] L. L. Woodcock, C. Angell, y P. Cheeseman, *J. Chem. Phys.* **65**, 1576 (1976).
- [39] S. Tsuneyuki, M. Tsukada, H. Aoki, y Y. Matsui, *Phys. Rev. Lett.* **6**, 869 (1988).
- [40] B. W. H. van Beest, G. J. Kramer, y R. A. van Santeni, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1955 (1988).
- [41] J. Habasaki y I. Okadar, *Molecular Simulation* **9**, 319 (1992).
- [42] J. Habasaki, I. Okadar, y Y. Hiwatari, *J. Non-Cryst. Solids* **183**, 12 (1995).
- [43] R. Banhatti y A. Heuer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 5104 (2001).
- [44] A. Heuer, M. Kunow, M. Vogel, y R. Banhatti, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 3185 (2002).
- [45] Y. Ida, *Phys. Earth Planet. Inter.* **13**, 97 (1976).
- [46] P. P. Ewald, *Annalen der Physik* **369**, 253 (1921).
- [47] H. Doweidar, *Journal of Non-Crystalline Solids* **194**, 155 (1996).
- [48] J.-P. Hansen y I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids, Third Edition*, Academic Press, 3 edition, 2006.
- [49] M. P. Allen y D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, New York, NY, USA, 1989.
- [50] A. Rahman, *Phys. Rev.* **136**, A405 (1964).
- [51] J. Horbach y W. Kob, *Journal of Physics: Condensed Matter* **14**, 9237 (2002).
- [52] P. J. Steinhardt, D. R. Nelson, y M. Ronchetti, *Phys. Rev. B* **28**, 784 (1983).
- [53] S. Sastry y C. Austen Angell, *Nature Materials* **2**, 739 (2003).
- [54] Z. Q. Wang y D. Stroud, *The Journal of Chemical Physics* **94**, 3896 (1991).
- [55] H. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5750 (1998).
- [56] H. Tanaka, *Phys. Rev. B* **66**, 064202 (2002).

-
- [57] R. Rey, *The Journal of Chemical Physics* **126**, 164506 (2007).
- [58] R. Rey, *The Journal of Chemical Physics* **129**, 224509 (2008).
- [59] R. Rey, *The Journal of Chemical Physics* **131**, 064502 (2009).
- [60] N. B. Caballero, M. Zuriaga, M. Carignano, y P. Serra, *The Journal of Chemical Physics* **136**, 094515 (2012).
- [61] A. Widmer-Cooper, P. Harrowell, y H. Fynewever, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 135701 (2004).
- [62] A. Widmer-Cooper y P. Harrowell, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 185701 (2006).
- [63] A. Widmer-Cooper y P. Harrowell, *The Journal of Chemical Physics* **126**, 154503 (2007).
- [64] A. Widmer-Cooper, H. Perry, P. Harrowell, y D. R. Reichman, *Nature Physics* **4**, 711715 (2008).
- [65] G. A. Appignanesi, J. A. Rodríguez Fris, y M. A. Frechero, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 237803 (2006).
- [66] M. A. Frechero, L. M. Alarcón, E. P. Schulz, y G. A. Appignanesi, *Phys. Rev. E* **75**, 011502 (2007).
- [67] J. A. Rodríguez Fris, L. M. Alarcón, y G. A. Appignanesi, *Phys. Rev. E* **76**, 011502 (2007).
- [68] G. S. Matharoo, M. S. G. Razul, y P. H. Poole, *Phys. Rev. E* **74**, 050502 (2006).
- [69] A. Widmer-Cooper y P. Harrowell, *Journal of Physics: Condensed Matter* **17**, S4025 (2005).
- [70] W. Press, B. Flannery, S. Teukolsky, y W. Vetterling, *Numerical Recipes in FORTRAN 77*, Number v. 2 in *The Art of Scientific Computing*, Cambridge University Press, 1992.
- [71] C. Balbuena, M. A. Frechero, y R. A. Montani, *Journal of Non-Crystalline Solids* **369**, 17 (2013).
- [72] J. Horbach, W. Kob, y K. Binder, *Journal of Physics: Condensed Matter* **15**, S903 (2003).
- [73] J. Horbach, W. Kob, y K. Binder, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 125502 (2002).

-
- [74] A. Meyer, J. Horbach, W. Kob, F. Kargl, y H. Schober, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 027801 (2004).
- [75] S. Adams y J. Swenson, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4144 (2000).
- [76] S. Adams y J. Swenson, *Ionics* **10**, 317 (2004).
- [77] C. Müller, E. Zienicke, S. Adams, J. Habasaki, y P. Maass, *Phys. Rev. B* **75**, 014203 (2007).
- [78] R. P. Rao, T. Tho, y S. Adams, *Solid State Ionics* **181**, 1 (2010).
- [79] R. Prasada Rao, T. Tho, y S. Adams, *Solid State Ionics* **192**, 25 (2011).
- [80] P. Jund, W. Kob, y R. Jullien, *Phys. Rev. B* **64**, 134303 (2001).
- [81] E. Sunyer, P. Jund, y R. Jullien, *Phys. Rev. B* **65**, 214203 (2002).
- [82] E. Sunyer, P. Jund, y R. Jullien, *Journal of Physics: Condensed Matter* **15**, L431 (2003).
- [83] H. Lammert y A. Heuer, *Phys. Rev. B* **70**, 024204 (2004).
- [84] R. A. Montani, C. Balbuena, y M. A. Frechero, *Solid State Ionics* **209**, 5 (2012).
- [85] C. Balbuena, M. A. Frechero, y R. A. Montani, *Solid State Ionics* **255**, 135 (2014).
- [86] J. C. Dyre, *Journal of Non-Crystalline Solids* **324**, 192 (2003).
- [87] A. H. H. Lammert, M. Kunow, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 215901 (2003).
- [88] J. Habasaki, K. L. Ngai, y Y. Hiwatari, *Phys. Rev. E* **66**, 021205 (2002).
- [89] J. Habasaki, *Journal of Non-Crystalline Solids* **353**, 3956 (2007).
- [90] E. R. Weeks y D. A. Weitz, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 095704 (2002).
- [91] W. Kob, C. Donati, S. J. Plimpton, P. H. Poole, y S. C. Glotzer, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2827 (1997).
- [92] J. Habasaki y Y. Hiwatari, *Phys. Rev. E* **59**, 6962 (1999).
- [93] A. H. H. Lammert, M. Kunow, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 125901 (2010).
- [94] J. Habasaki y Y. Hiwatari, *Phys. Rev. B* **69**, 144207 (2004).

-
- [95] H. Lammert, R. D. Banhatti, y A. Heuer, *The Journal of Chemical Physics* **131**, 224708 (2009).
- [96] J. Habasaki, K. L. Ngai, y Y. Hiwatari, *The Journal of Chemical Physics* **120**, 8195 (2004).
- [97] K. Binder, J. Horbach, H. Knoth, y P. Pflöiderer, *Journal of Physics: Condensed Matter* **19**, 205102 (2007).
- [98] B. Gee, M. Janssen, y H. Eckert, *Journal of Non-Crystalline Solids* **215**, 41 (1997).
- [99] J. Swenson et al., *Phys. Rev. B* **63**, 132202 (2001).
- [100] J. Swenson y S. Adams, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 155507 (2003).
- [101] J. Habasaki, K. L. Ngai, y Y. Hiwatari, *The Journal of Chemical Physics* **121**, 925 (2004).
- [102] J. Habasaki y K. L. Ngai, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 4673 (2007).
- [103] H. Lammert y A. Heuer, *Phys. Rev. B* **72**, 214202 (2005).
- [104] A. Bunde, M. Ingram, P. Maass, y K. Ngai, *Journal of Non-Crystalline Solids* **131–133, Part 2**, 1109 (1991).
- [105] P. Maass, A. Bunde, y M. D. Ingram, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3064 (1992).
- [106] A. Bunde, M. D. Ingram, y S. Russ, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 3663 (2004).
- [107] C. Balbuena, M. A. Frechero, y R. A. Montani, *Journal of Non-Crystalline Solids* **405**, 124 (2014).
- [108] L. Berthier y G. Biroli, *Rev. Mod. Phys.* **83**, 587 (2011).
- [109] H. Tanaka, *Eur. Phys. J. E* **35**, 113 (2012).
- [110] C. Balbuena, C. Brito, y D. A. Stariolo, *Journal of Physics: Condensed Matter* **26**, 155104 (2014).
- [111] M. E. Cates y S. Ramaswamy, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 135701 (2006).
- [112] E. Flenner y G. Szamel, *The Journal of Chemical Physics* **138**, (2013).
- [113] O. Lombardi, *Revista Hispanoamericana de Filosofía* **35**, 103 (2003).

-
- [114] M. Reiner, *Phys. Today* **17**, 62 (1964).
- [115] J. C. Mauro y M. M. Smedskjaer, *Journal of Non-Crystalline Solids* **396**, 41 (2014).
- [116] R. Palmer, *Advances in Physics* **31**, 669 (1982).
- [117] D. L. Stein y C. M. Newman, *Phys. Rev. E* **51**, 5228 (1995).
- [118] G. A. Appignanesi, L. M. Alarcón, J. A. R. Fris, M. A. Frechero, y R. A. Montani, *Biophysical Chemistry* **115**, 129 (2005).
- [119] G. Appignanesi, M. Frechero, y L. Alarcón, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **374**, 229 (2007).
- [120] M. A. Frechero, L. M. Alarcón, E. P. Schulz, y G. A. Appignanesi, *Phys. Rev. E* **75**, 011502 (2007).
- [121] K. Binder, J. Horbach, W. Kob, y A. Winkler, *Computing in Science and Engg.* **5**, 60 (2003).
- [122] B. Ruta et al., *Nature Communications* **5**, 3939 (2014).
- [123] J. C. Mauro y M. M. Smedskjaer, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **391**, 5392 (2012).