



00362
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

POSGRADO EN CIENCIAS FISICAS

MODELAJE TEORICO DE
CRECIMIENTO DE SOLIDOS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS FISICAS
P R E S E N T A :
ROSARIO PAREDES GUTIERREZ

DIRECTOR DE TESIS: DR. RAFAEL ANGEL BARRIO PAREDES

MEXICO, D. F.



2002

posgrado en ciencias físicas
UNAM

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

NOO BERT
MEXICO DE CALIFORNIA

A mis papás, Emma y Fernando

Al Dr. Rafael A. Barrio.

Quiero agradecer a todos aquellos que han contribuido de manera directa o indirecta para realizar esta tesis. Primero quiero agradecer a mi asesor, el Dr. Rafael Barrio por estos más de cuatro años en los que ha guiado mi trabajo. Su apoyo en todo momento ha sido fundamental para concluir este trabajo. La experiencia de trabajar con él ha sido muy positiva en mi vida profesional. Además le agradezco también a él y a su familia su hospitalidad y cariño durante mi estancia en Oxford

A los profesores que integran el jurado que revisó esta tesis, los Doctores Richard Kerner, José Luis Aragón V., Luis Mochán, Mariano López de Haro, Humberto Terrones y Fray de Landa C., les agradezco mucho su cuidadosa revisión, así como sus comentarios. Considero que la versión final mejoró en gran medida.

Durante la realización de este trabajo disfrute de una beca de estudios por parte de Conacyt, otorgada a través del Posgrado en Ciencias y el Instituto de Física, por lo cual me siento agradecida.

Mis amigos y personas que quiero forman parte esencial de mi vida. Benjamín gracias por estar cerca de mí. Mis amigos del cubo, Marquito, Miguel y Fernando: gracias por convivir a diario y discutir de Física y de todo. A todos mis amigos de siempre: Vanex, Beatriz, Marcela, Catalina, Lizi, Ana, Judith, Iván, Adrián, Alberto, Jesús A., Hector I.: les agradezco estar siempre ahí, y tener una sonrisa y chistes y miles de cosas de que hablar.

Gracias a mis papás Emma y Fernando por quererme tanto. Este trabajo es ellos

A mis hermanitos Edith y Fernando que los quiero mucho y somos uno. Gracias por su apoyo de todos los días, es muy padre tener a unos hermanos como ustedes.

A las jacarandas que llegan todos los años con la primavera. A mis ojos azules que ven el cielo con ese color que no puede ser cierto.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

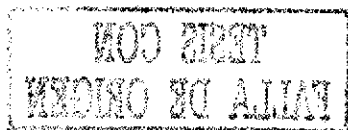
NOO BISTY
LEBIS COM
WEDDO MO ALLAT

Índice General

1	Introducción	3
1.1	Orden y desorden en sólidos: Amorfos, quasicristales y vidrios	3
1.2	Modelos de crecimiento	7
2	Teoría de Crecimiento por Aglomeración: Método de la Matriz Estocástica.	13
2.1	Método de la Matriz Estocástica: Justificación de las hipótesis	13
2.2	Ejemplos unidimensionales	18
2.2.1	Método de la Matriz Estocástica: una aplicación	18
2.2.2	Método de la Matriz Estocástica y los quasicristales	27
2.2.3	Proceso de difusión en sólidos	33
2.3	Mosaico Bidimensional	39
2.3.1	Estructuras en dos dimensiones	39
2.3.2	Mosaico bidimensional formando por cuadros y triángulos	43
2.3.3	Algunas familias cristalinas de cuadros y triángulos en dos dimensiones	56
3	Nuevo Método de la Matriz Estocástica	64
3.1	Algunas consideraciones físicas	64
3.2	Propiedades físicas de los vidrios	68
3.3	Generalización del método de la matriz estocástica	73
3.4	Aleación $As_xSe_{(1-x)}$: Una aplicación del MME extendido	82
4	Conclusiones	96



A Programas de cómputo	106
A.1 Programa Vectores	106
A.1.1 Rutinas del programa anterior	108
A.2 Anillos32	118
A.2.1 Subrutinas	122
B Publicaciones	125
B.1 Nonperiodic hexagonal square-triangle tilings	125
B.2 Crecimiento estocástico de sólidos	125
B.3 Models of Disorder	125

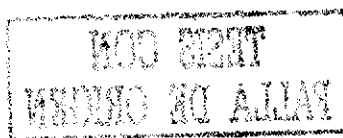


Capítulo 1

Introducción

1.1 Orden y desorden en sólidos: Amorfos, quasicristales y vidrios

En el proceso de formación de un sólido son varios los factores que determinan la estructura final del mismo. Por ejemplo pueden mencionarse los enlaces químicos, el tiempo transcurrido para que los átomos alcancen sus posiciones de equilibrio finales, la movilidad de los átomos, los procesos térmicos a los que el material es sometido, y otros. Como resultado de esto los sólidos presentan estructuras específicas, y como sabemos el arreglo interno determina en gran parte las propiedades físicas del sólido. Podemos referirnos por ejemplo a las propiedades electrónicas, existe una gran diferencia en la conducción en un material cuyos átomos se disponen de manera ordenada preservando simetría de traslación, con otro en el que sus átomos o moléculas no tienen orden de largo alcance y se arreglan en una malla irregular en todo el espacio. También en el caso de las propiedades termodinámicas, se observan rasgos característicos en las curvas de calor específico y coeficiente de dilatación térmica dependiendo de la estructura. Una clara diferencia se encuentra en los patrones de difracción correspondientes a cristales, quasicristales y amorfos; mientras que en los dos primeros se distinguen puntos específicos con intensidad variable (que depende del factor de estructura) que reflejan la simetría existente, en los materiales amorfos estos patrones presentan anillos difusos que son consecuencia de la pérdida de orden a unas cuantas distancias interatómicas. Observemos la figura 1-1; en ella se encuentran los patrones de



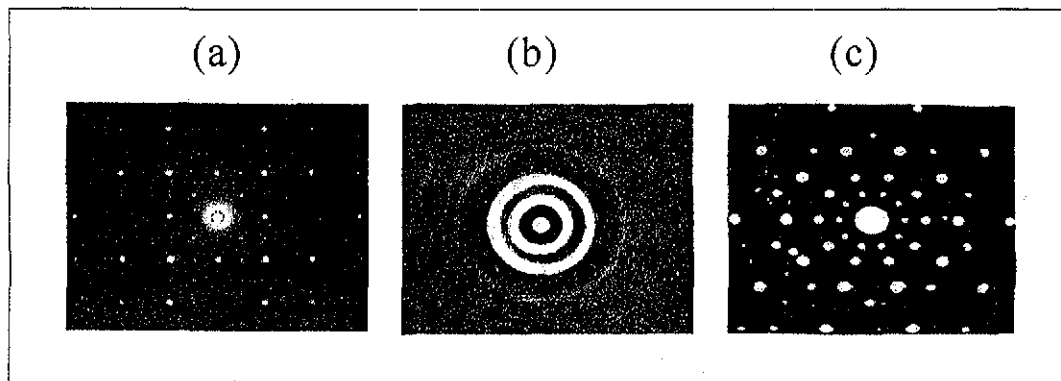


Figura 1-1: Patrones de difracción correspondientes a arreglos (a) cristalino, (b) amorfo y (c) quasicristalino.

difracción correspondientes a estas estructuras. El patrón asociado a un cristal está compuesto de puntos bien definidos. Lo cual es una consecuencia del orden traslacional de largo alcance que genera planos atómicos igualmente espaciados. En la figura 1-1a se presenta el patrón asociado a un cristal de NaCl. La figura 1-1b corresponde al patrón de difracción de un sólido amorfo, y se pueden apreciar los anillos arriba mencionados, los cuales están asociados a la pérdida de orden de largo alcance. Este patrón proviene de una muestra de hierro. Finalmente en la figura 1-1c se encuentra el patrón de difracción asociado a la fase quasicristalina de Al-Mn. En un arreglo ordenado todas las cantidades físicas medibles reflejan la periodicidad de la red [1]. A continuación se hará una descripción breve de las estructuras mencionadas arriba, a fin de resaltar sus características principales. El objetivo es dar un panorama general de los sólidos, e identificar entonces aquellos que podemos describir con el modelo de crecimiento que se presenta en este trabajo.

Una forma de clasificar un material sólido es estableciendo el tipo de orden presente en su arreglo atómico y molecular, y en este sentido se habla de cristales, quasicristales y amorfos como casos generales. Cada uno de ellos tiene rasgos característicos, pero también es posible que compartan algunas de sus propiedades; sin embargo no todos los materiales sólidos caen dentro de alguna de estas categorías pues además existen casos intermedios como las aleaciones, los policristales y cristales con defectos.

El extremo ideal de orden es un cristal perfecto cuyos átomos o moléculas se encuentran

dispuestos en un patrón que se repite periódicamente en tres dimensiones y se extiende por todo el espacio. Entonces su estructura se puede describir por una red, es decir un arreglo tridimensional infinito de puntos en el que cada uno de ellos tiene un entorno idéntico a los demás y se denominan puntos de la red o nodos. Solamente son posibles 14 redes compatibles con la simetría de traslación y se denominan redes de Bravais [2]. Los ordenamientos atómicos pueden describirse totalmente especificando las posiciones atómicas de alguna unidad repetitiva de la red espacial. Dicha unidad se denomina celda unitaria, y si se especifican las posiciones atómicas dentro de la misma, se llama celda unitaria de la red cristalina, y sus aristas deben ser traslaciones de la red. Son estas características lo que define un cristal perfecto. Sin embargo, la simetría de traslación puede romperse simplemente introduciendo defectos en su estructura. Los defectos pueden ser puntuales (0-dimensión), lineales (1-dimensión) o superficiales (2-dimensiones). También existen imperfecciones en tres dimensiones, tales como la excitación térmica de todos los átomos que se encuentran fuera de sus posiciones reticulares

Un solo defecto puntual rompe la simetría traslacional aunque se conserve la red cristalina. Ejemplo de ello son las vacancias, átomos sustitucionales, átomos intersticiales, impurezas (i.e. átomos de distinta especie química). Algunas redes se ven alteradas por la presencia de defectos denominados Frenkel [3] que consisten en la asociación de una vacancia con un átomo intersticial, o también los llamados defectos de Schottky [3] que se producen cuando se asocia una vacancia catiónica con una aniónica. Estos defectos son importantísimos pues unas cuantas partes por millón pueden cambiar las propiedades físicas de los materiales, ejemplo de ello es la conductividad eléctrica en cristales iónicos, o sus propiedades ópticas que se alteran en gran medida [4].

Todos los sólidos contienen defectos lineales conocidos como dislocaciones [2], y son esenciales para explicar la pérdida de esfuerzos cortantes observados en cristales reales. La distorsión correspondiente a un defecto lineal está concentrada a lo largo de una línea, y por tanto la imperfección puede ser considerada como el límite entre dos regiones de una superficie que son perfectas en sí mismas pero entre las cuales existe un desajuste. Es posible identificar dos tipos de dislocaciones, la dislocación de alabeo y la dislocación de borde o arista. Un estudio de amplio de este tipo de defectos puede encontrarse en las referencias [4] y [5].

Mencionaremos ahora en forma breve los defectos superficiales, los cuales se deben a las



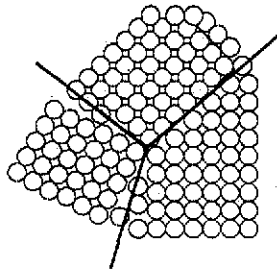


Figura 1-2: Representación esquemática de la frontera entre tres granos de un policristal.

alteraciones en el apilamiento de los planos atómicos. Esta alteración puede ocurrir tanto en la orientación como en la secuencia de apilamiento de planos. Las fronteras de grano son las imperfecciones superficiales que separan cristales de diferente orientación dentro de un arreglo policristalino, y por lo tanto los átomos en el límite de dos granos orientados al azar no pueden tener un complemento perfecto en cuanto a su entorno y como consecuencia existe una región de transición en la cual el empaquetamiento atómico es imperfecto.

Si se considera inicialmente una estructura cuyo estado inicial corresponde a un cristal perfecto, y gradualmente se introducen defectos de todos tipos, el resultado puede ser una estructura totalmente desordenada. Sin embargo no existe una receta para ir de un extremo a otro. Además la simetría traslacional se pierde al introducir un sólo defecto puntual, y al continuar este proceso, la posición de los átomos varía de tal manera que no es posible reconocer un arreglo cristalino, y se habla entonces de desorden estructural. El extremo de desorden topológico sería una disposición de átomos totalmente desordenada, y que se denomina amorfo. Una forma de visualizarlo es considerar un arreglo en el que la celda unitaria es infinita. Sin embargo debemos señalar que no existen amorfos perfectos en los cuales los átomos se encuentren totalmente al azar (los que más se aproximan son los metales amorfos), ya que usualmente las interacciones físicas o químicas producen orden de corto o medio alcance.

El tipo de desorden que conserva la red cristalina se conoce como desorden estructural, pero podemos mencionar otro tipo de desorden en donde no se altera estructuralmente la red, podemos citar al desorden magnético en donde cada sitio posee un spin orientado aleatoriamente



o con intensidad variable.

Hasta ahora hemos hablado de cómo las desviaciones del orden dan lugar a todo tipo de estructuras, y pareciera que todos los sólidos pueden encontrarse en algún punto de este esquema de orden, desde el extremo máximo que es un cristal hasta el mínimo grado de orden representado de alguna forma por un amorfo. Existe sin embargo otro tipo de sólidos llamados quasicristales con características comunes tanto a sistemas cristalinos como amorfos, pero estos sistemas no se pueden definir a partir de un grado de desorden, pues resulta que sus átomos se encuentran en posiciones bien definidas a corto y largo alcance, pero no existe simetría de traslación, la escala a la que se observan sitios equivalentes no es arbitraria, el orden ocurre a escalas de inflación irracionales. Estos materiales fueron descubiertos en 1984 [6] cuando al enfriar rápidamente el compuesto $Al_{13}Mn_{14}$ se observó que presentaba una geometría con simetría cinco o icosaedral (el nombre se debe a los seis ejes de simetría de orden 5 que pasan a través de los vértices de un icosaedro), posteriormente se encontraron otros sistemas metálicos binarios, ternarios y cuaternarios que se ordenan de este modo.

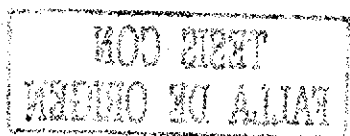
El orden y desorden, desde luego no están restringidos al espacio tridimensional, podemos encontrar superficies, e incluso arreglos unidimensionales en los que se distingue algún tipo de simetría de largo alcance o en donde el máximo orden del que se puede hablar es de corto o medio alcance. Para referirnos a superficies no cristalinas pensemos en las películas amorfas que se crecen en el laboratorio empleando la técnica CVD (chemical vapor deposition), o en el conocido mosaico de Penrose cuyo arreglo es quasicristalino. En una dimensión se pueden también identificar estructuras con algún tipo de orden o desorden, y dadas las limitaciones solamente es posible clasificarlas por lo tanto en uno de los grupos generales, ejemplo de ello es la secuencia quasicristalina de Fibonacci [7].

1.2 Modelos de crecimiento

Por lo expuesto antes nos interesa estudiar la fenomenología que tiene lugar cuando los átomos se aglomeran para formar un sólido. Como se mencionó antes, en este proceso intervienen muchos factores, por ejemplo físicos, químicos, geométricos, etc., y como consecuencia el orden espacial durante la secuencia de aglomeración no es una característica que compartan todos los

sólidos en formación. De hecho, tenemos en mente que esta forma de agregación sólo ocurre en situaciones particulares cuando los átomos tienen la oportunidad de ocupar la configuración de mínima energía y existe por tanto una tendencia a formar estructuras ordenadas en el espacio, pero además debemos tener en cuenta la relativa facilidad de las especies químicas para formar cierto tipo de arreglos, pues en este caso es primordial el papel de los enlaces químicos entre unidades fundamentales. Por ejemplo cuando se hace referencia a orden de corto y medio alcance existe una competencia entre los enlaces químicos que favorecen ciertas estructuras, y las condiciones a las que está sujeto el sólido en formación, particularmente la velocidad de enfriamiento es determinante en la estructura resultante. El criterio para establecer cuando un arreglo presenta orden de corto o medio alcance depende de las unidades fundamentales que lo componen. Sin embargo en sistemas cuyas componentes son átomos y no largos conglomerados de ellos (moléculas grandes), el orden de corto alcance comprende distancias de $\sim 5\text{Å}$, y el de medio alcance distancias de $\sim 20\text{Å}$ [8].

Los modelos numéricos de crecimiento que se emplean en la descripción del proceso de aglomeración generalmente están relacionados con simulaciones computacionales en donde se establecen condiciones iniciales para un conjunto de partículas y dado un potencial de interacción entre ellas se simula la dinámica de evolución del sistema a medida que la temperatura disminuye hasta que los átomos alcanzan sus posiciones de equilibrio [9], y en estos casos es posible obtener información relativa al arreglo interno del sólido haciendo un análisis estadístico de las estructuras locales que rodean a un átomo particular. Ejemplo de ello es la función de distribución radial [10]. Otros estudios relacionados con el objetivo de modelar principalmente la formación de sistemas vítreos son los elaborados por J.C. Phillips [11], [12], en donde se introduce un modelo atómico cuyos enlaces predominantes son covalentes. Este modelo no contiene parámetros ajustables y predice la tendencia para formar vidrios como función de la composición. En este mismo contexto un antecedente del método que utilizaremos en este trabajo es el modelo desarrollado por Frank L. Galeener y R. Barrio [13] en donde se explica la presencia de anillos en SiO_2 debido a la existencia de orden de medio alcance. En una serie de estudios realizados para este sistema, así como para B_2O_3 , la idea esencial es pensar que la formación de un vidrio es un proceso irreversible basado en la aglomeración y el crecimiento local de cúmulos que contienen unos cuantos átomos en la etapa inicial.



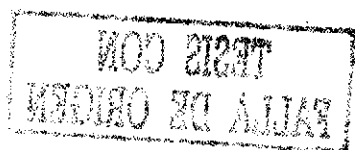
En general durante la formación de un sólido tienen lugar una amplia variedad de fenómenos, y si queremos representar este proceso a través un modelo, debemos tomar en cuenta las variables que intervienen e identificar los sistemas a los cuales este modelo sea aplicable. Utilizaremos el Método de la Matriz Estocástica (MME) para nuestro propósito, el cual consiste en considerar que el sólido se forma a partir de un líquido mediante la continua agregación de entidades fundamentales estables conforme su temperatura desciende; a partir de esta secuencia de eventos se estudia la evolución de la frontera de crecimiento entre sólido y líquido, y se interpretan los resultados para investigar las propiedades del sólido. El nombre del método tiene su origen en el hecho que cada paso se describe por la aplicación de una matriz que actúa sobre un vector que representa probabilidades de configuraciones locales en el borde de un sólido en formación, y que esta matriz debe ser estocástica. La palabra vector es usada en un sentido muy especial, debido a que sus componentes representan probabilidades. En el siguiente capítulo se explica en detalle el método. En este procedimiento es posible distinguir cada paso en la secuencia de aglomeración, y por lo tanto existe una clara diferencia entre el tiempo en el que un enlace llega a equilibrio termodinámico y el tiempo en el que el sólido completo alcanza equilibrio termodinámico. Debido a que suponemos equilibrio local en cada enlace químico, la cantidad apropiada para formar un ensamble estadístico canónico es la energía libre de Helmholtz, que contiene una parte energética y otra entrópica, y como consecuencia la dinámica de evolución en la formación del material se determina por estos dos factores. En la superficie que separa al sólido del líquido existe un número limitado de configuraciones en las que los componentes elementales pueden encontrarse y a cada una de estas configuraciones se les asocia una probabilidad. La descripción del proceso se realiza en forma estadística atendiendo el cambio en las probabilidades de la frontera de separación sólido-líquido, sin embargo lo que nos interesa es estudiar el comportamiento asintótico de estas probabilidades y entonces el estudio se realiza en el límite termodinámico, es decir cuando se tiene un sólido macroscópico y se observa que en este momento el comportamiento del sistema se encuentra en un régimen estacionario.

Nos preguntamos entonces por los sistemas a los que tal método es aplicable, y encontramos que durante la formación de los sólidos existen restricciones que en algunos casos resultan determinantes para la estructura final. Además, tienen lugar ciertos procesos que el método antes descrito no contempla, mencionemos por ejemplo el caso de los sólidos policristalinos, en

donde es muy importante la formación de fronteras de grano. Observemos en la figura 1-2 uno de tales materiales. La formación de cada monocristal ocurre de manera independiente y con el método no es posible describir estas fronteras. De hecho con el método solo puede modelarse el crecimiento estadístico de cúmulos, que en el límite de alcanzar un tamaño macroscópico simulan la estructura promedio de un sólido. Otro caso que queda excluido es el de los metales, debido a que en general estos materiales no presentan arreglos amorfos. Experimentalmente requieren grandes velocidades de enfriamiento para conseguirlo y por lo tanto los tiempos en que un enlace químico y el sólido completo alcanzan equilibrio termodinámico son comparables. Existe sin embargo un tipo de materiales a los cuales el método si es aplicable dado que los tiempos mencionados arriba están separados por un lapso amplio. Nos referimos a los sólidos que se arreglan en configuraciones amorfas y que presentan una transición vítrea, es decir materiales con tendencia natural a formar vidrios, en ellos no se requieren velocidades de enfriamiento extremas para presentar tales configuraciones. En este caso los procesos de relajación son lentos y el tiempo en el que el sólido no cambia más su configuración puede ser de días o incluso años.

No sólo es posible el tratamiento de sistemas tridimensionales. En la sección 2.2 se estudian ejemplos unidimensionales, el primero de ellos tiene la finalidad de ilustrar cómo funciona el MME, mientras que los siguientes ilustran la formación de una cadena quasicristalina con la secuencia de Fibonacci y el proceso de difusión en sólidos. En los tres ejemplos se emplean unidades elementales con coordinación 2. Sin embargo, en el caso del proceso de formación que representa la difusión en sólidos sólo es necesario considerar una especie química. A pesar de la restricción unidimensional de estos ejemplos, resulta útil su exposición, particularmente el caso del proceso de difusión, pues en 3 dimensiones se obtienen resultados cualitativos similares.

En 2 dimensiones es posible también encontrar aplicaciones del método. En la sección 2.3 presentamos el análisis de los mosaicos que se pueden construir si se utilizan como unidades cuadros y triángulos equiláteros, ambos de lado uno. La condición necesaria para evitar que el mosaico resultante tenga curvaturas locales o defectos es restringir los posibles vértices en el catálogo de configuraciones. Como resultado se obtuvo que es posible encontrar un gran número de estructuras cristalinas, y que los arreglos amorfos pueden construirse con menores restricciones que el caso de los mosaicos cristalinos y quasicristalinos. Aunque es posible encon-



trar sistemas físicos que presentan geometría bidimensional y, más aun, se ordenan formando una red constituida por cuadros y triángulos, pensamos más bien en este sistema como una aplicación geométrica del método, y en este sentido no es necesario definir factores energéticos relacionados con la unión de unidades elementales, sino simplemente definir las probabilidades de que ocurra uno de tales eventos.

El método de la matriz estocástica fue desarrollado recientemente por R. Kerner y R.A. Barrio [14], y ha sido aplicado durante los últimos años a gran cantidad de sistemas en su mayoría binarios cuyas especies pertenecen a la familia de los calcogenuros. En tales estudios se obtuvieron resultados que reproducen los datos experimentales en gran medida, pues al estudiar sus propiedades termodinámicas cerca de la temperatura a la cual ocurre un cambio de fase en el límite en que uno de los componentes tiende a cero se puede obtener por ejemplo la curva de T_g (temperatura de transición vítrea) en función de la composición de uno de los componentes elementales. En el estudio de sistemas ternarios [15] el método permite obtener la ley hasta ahora empírica de Gibbs-Di Marzio y además el valor de uno de los parámetros de la misma, que de otro modo se ajusta en forma experimental. Sin embargo, debemos aclarar que esta curva predicha por la teoría obedece al comportamiento real sólo para bajos valores de la composición, lo cual también es un resultado de la ley semiempírica de Gibbs-Di Marzio. Lo anterior sugiere que en la descripción del crecimiento no se han incluido suficientes aspectos tales que la relación entre temperatura de transición vítrea y composición pueda ser reproducida para todos los datos experimentales que se conocen y por lo tanto se requieren algunas modificaciones. No obstante debemos resaltar que el método aplicado al sistema B_2O_3 permite obtener resultados que concuerdan en gran medida con los experimentales, tal como el hecho de que el arreglo interno de este material se compone en su mayoría por anillos formados por tres átomos de O y tres de B, y se dice por tanto que en este caso se aprecia orden de medio alcance.

Una descripción de la situación real durante la formación de un vidrio requiere el considerar las correlaciones que tienen lugar en cada evento de formación de un enlace. Podemos mencionar por ejemplo las coorrelaciones laterales, i.e. la forma en la que se modifican los enlaces durante el proceso dinámico de aglomeración debido a la presencia de sitios vecinos; también resulta importante considerar cómo influyen los pasos anteriores para la formación de un enlace, o los cambios locales en la concentración relativa de alguno de los componentes químicos

inmediatamente después que un paso en la secuencia de aglomeración tiene lugar.

Puesto que el método desarrollado permite describir hasta cierto punto los sistemas vítreos, se consideró pertinente extender la teoría de tal forma que en el método se incluyan otros aspectos que modelen de forma más aproximada lo que ocurre durante la formación de los sólidos. Como parte de esta generalización en el capítulo 3 se modeló la existencia de correlación cuando menos entre algunos pasos en la secuencia de aglomeración, así como el tomar en cuenta que algunos sitios se saturan por completo y no es posible agregar más átomos en este caso, además de considerar que el crecimiento no es puramente dendrítico y por lo tanto se modela naturalmente la formación de anillos.

Una vez tomadas en cuenta las consideraciones anteriores, se estudió el sistema más simple para el cual el método anterior no predecía correctamente el comportamiento de la curva de temperatura de transición vítrea en función de la composición. Este sistema es la aleación $As_xSe_{(1-x)}$, y posteriormente se estudiaron sus propiedades termodinámicas, verificando que con la modificación al método se obtuvieron mejores resultados.

La tesis se organizó en 4 capítulos. En el capítulo 2 se presenta la descripción del MME, así como aplicaciones a sistemas en una y dos dimensiones. El primero constituye simplemente una forma de ejemplificar el método, en tanto que el segundo es la realización de un sistema bidimensional que en algunos casos es útil al modelar sistemas reales. En el capítulo 3 se introduce una nueva versión del MME, justificando la necesidad de esta extensión al describir sistemas vítreos, entonces se expone también de manera breve algunas propiedades físicas de los vidrios. En este mismo capítulo se presenta la aplicación de el nuevo modelo a una aleación escogida de tal forma que es posible comparar con resultados experimentales. Finalmente en el capítulo 4 se encuentran las conclusiones de este trabajo.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

NOV 2007
BIBLIOTECA DE ALIAN

Capítulo 2

Teoría de Crecimiento por Aglomeración: Método de la Matriz Estocástica.

2.1 Método de la Matriz Estocástica: Justificación de las hipótesis

El objetivo de nuestro trabajo es describir cómo crecen los sólidos y representar este proceso a través de un modelo que tome en cuenta la fenomenología que tiene lugar cuando los átomos o moléculas se aglomeran para formar un sólido.

En un sentido general, se puede decir que cuando un sólido se forma, el material atraviesa por varias fases antes de que sus átomos alcancen sus posiciones de equilibrio en las que sólo pequeñas oscilaciones alrededor de ellas ocurren. Sin embargo, éste no es necesariamente el único camino que tienen los sistemas para solidificar, pues en algunos casos también se forma un sólido a partir de un gas sin pasar por su fase líquida. Cualquiera que sea el camino para llegar al estado sólido, la idea esencial es considerar que inicialmente ciertas unidades elementales (que pueden ser átomos o moléculas) se encuentran suficientemente separadas, y en algún lugar del recipiente que las contiene ocurre la nucleación, es decir unos cuantos átomos se aglomeran y entonces comienza el proceso de crecimiento, la pequeña semilla se nutre del medio

que la rodea y aumenta de tamaño a medida que los átomos libres que la rodean se enlazan al centro de nucleación. La tendencia del sistema para formar un arreglo cristalino, quasicristalino o amorfo, depende del tiempo disponible para los enlaces químicos entre átomos y por supuesto de las entidades fundamentales que componen el material. Así pues, si los átomos del medio tienen suficiente tiempo para acomodarse en la configuración de mínima energía, el resultado será una estructura cristalina con una red específica (que depende del material en cuestión), mientras que si los átomos disponen de un tiempo menor o se encuentran sujetos a ciertas condiciones (por ejemplo presión y cambios drásticos en temperatura), pueden formar amorfos o quasicristales.

Existen numerosas técnicas experimentales para producir sólidos [16], y dependiendo del arreglo interno que se requiere y del material, se utilizan condiciones específicas en el laboratorio para producir estos materiales, incluso algunas veces se recurre a simulación computacional [17] para modelar la estructuras que no pueden ser producidas en el laboratorio. Imaginemos una situación en la que simplemente el sólido se forma por la continua aglomeración de átomos y no tenemos que considerar la velocidad de enfriamiento como parámetro fundamental, pero en la que el tiempo necesario para la formación de un enlace y el tiempo para la formación del sólido son muy diferentes. Además supóngase que la dinámica del sistema está determinada por la entropía configuracional y las energías de enlace entre átomos. Como resultado de tomar en cuenta estos aspectos R. Kerner y R. Barrio [14], desarrollaron recientemente el Método de la Matriz Estocástica (MME), el cual ha sido aplicado a diversos sistemas físicos. En lo que sigue explicamos el método.

La idea principal en el MME es considerar que el sólido se forma por la aglomeración de entidades fundamentales estables, que pueden ser átomos o moléculas. Estas unidades se encuentran libres con movimiento aleatorio dentro del material que inicialmente está en su fase líquida a una temperatura T mayor que la temperatura de fusión T_m ; cuando la temperatura decrece, i.e. la energía cinética disminuye, unas cuantas de estas unidades se adhieren en varios sitios formando pequeños cúmulos que constituyen los centros de nucleación. En estos pequeños cúmulos existen dos partes: el interior y el borde. El interior no es relevante para la dinámica de crecimiento pues, por la situación descrita, todos los enlaces químicos que ya están saturados no se pueden destruir en promedio y no es posible por tanto agregar nuevas unidades. Sin

embargo, en el borde de un cúmulo típico se encuentra un número limitado de configuraciones, que llamaremos sitios, cuyos enlaces químicos no están totalmente satisfechos, y por lo tanto en cada uno es posible agregar una de las unidades presentes en el líquido. Por lo tanto, para describir el crecimiento del sólido lo importante es describir estadísticamente el borde y su evolución en cada paso de crecimiento hasta conseguir un cúmulo macroscópico, de tal forma que la estructura final represente la de un sólido.

Pero ¿qué factores intervienen en esta

descripción?. En general el proceso de transformación del borde es no lineal pues depende de factores como la presencia de vecinos laterales y cambio local en la concentración. Sin embargo, en primera aproximación podemos considerar que el crecimiento se puede describir como una secuencia de eventos independientes. Cada uno consiste en la unión de una de las unidades libres en el medio con el borde, entonces cada paso en el proceso de crecimiento ocurre con una cierta probabilidad, y la probabilidad de que ocurra una unión entre uno de los átomos del líquido y el borde depende de la existencia de esa configuración en el borde y de que en el líquido existan disponibles tales unidades. Además, podemos calcular esta probabilidad tomando en cuenta dos aspectos físicos: el factor de entropía configuracional y la energía involucrada en la formación de un enlace químico. Traduciremos la teoría a un lenguaje en términos de probabilidades.

Dada la sencillez del método, se podría pensar que es posible modelar el crecimiento de cualquier sólido, sin embargo, existen restricciones para ello, pues como se explicó antes, la aplicación del método se basa en suponer que hay dos tiempos fundamentales en la descripción y que están separados por un período grande. Estos tiempos son: el tiempo para que un enlace alcance equilibrio termodinámico (t_1), y el tiempo necesario para que el sólido completo llegue al equilibrio (t_2). Estos tiempos son muy importantes, pues en el caso de los metales son muy parecidos (dada la movilidad de los átomos). La formación de metales amorfos requiere de velocidades de enfriamiento grandes ($\sim 10^5$ K/s), y como habíamos dicho la velocidad de enfriamiento no es un parámetro controlable en esta versión de la teoría. Además si la temperatura cambia drásticamente no existe equilibrio local. En algunos vidrios

(particularmente los fuertes) [18], estos tiempos están suficientemente separados pues $t_1 \sim 10^{-12}$ s y $t_2 \sim$ horas, días o incluso años, por tal motivo estos sistemas pueden describirse satisfactoriamente usando el MME.

Puesto que nos interesa describir la evolución del borde para describir matemáticamente el crecimiento, se considera la frontera de un cúmulo típico y la forma en que evoluciona cuando nuevas unidades se agregan. En este punto nos damos cuenta de que sólo existen un número finito de configuraciones diferentes, es decir las situaciones geométricas en las que se pueden encontrar las unidades que constituyen la frontera entre el sólido y el líquido es limitada y está relacionada con el número de coordinación de las entidades elementales estables. Se puede entonces definir un vector cuyas componentes sean las probabilidades de cada una de las configuraciones que existen. En el proceso de aglomeración de nuevas unidades se observa que la superficie de separación sólido-líquido cambia continuamente, es decir algunos sitios se transforman en otros. Si este proceso es cerrado cada configuración se puede transformar solamente en otra de las del borde o en ella misma. Por lo tanto el vector que representa el borde se puede normalizar, y su evolución al agregar nuevas unidades puede describirse como una transformación descrita por una matriz en la que cada una de sus componentes es la probabilidad de que ocurra un proceso de transformación específico. Esta matriz debe ser estocástica (la suma de sus componentes en cada columna debe ser igual a 1) [19] si se quiere preservar la probabilidad.

Si cada enlace que se forma alcanza equilibrio termodinámico en un tiempo muy corto comparado con el tiempo en el que el sólido llega al equilibrio, entonces la probabilidad de que ocurra este enlace químico es proporcional a un factor de Boltzmann que considera la barrera de energía en un proceso térmicamente activado de enlaces entre unidades fundamentales. El factor de multiplicidad que toma en cuenta el número de formas que conducen a la misma configuración contribuye a un término de entropía configuracional que es específico del sistema a modelar. Por lo tanto la probabilidad de formar un enlace es producto de dos factores, uno está relacionado con el costo energético de producir un enlace, y el otro con la entropía asociada a los procesos que conducen al mismo resultado. El número de coordinación de las unidades presentes en el líquido juega un papel esencial, pues la dimensión del vector asociado al borde y el factor de entropía configuracional están directamente relacionados a él. En las secciones posteriores desarrollaremos ejemplos ilustrando este hecho. En lo que sigue trasladaremos estas ideas a un lenguaje matemático.

Una vez que se ha determinado la validez de las hipótesis para un sistema particular, es necesario contar con información relativa a los componentes del sólido en formación, es decir,

los números de coordinación, las concentraciones relativas, y las energías de activación para los enlaces entre unidades fundamentales. Con estos elementos es posible definir el catálogo de configuraciones de la superficie y las reglas de transformación al agregar cualquiera de las unidades a dicha superficie. Una vez que se tienen las probabilidades de transformación, éstas se introducen a la matriz y puesto que la matriz actúa sobre un vector normalizado, que es el vector de probabilidades del borde, normalizamos también las columnas de la matriz dividiendo cada entrada por la suma de todas las entradas en la columna, es decir tenemos una matriz estocástica. La dimensión de esta matriz es igual al número de sitios distintos en el borde, y puesto que el proceso es cerrado tenemos entonces una matriz cuadrada.

La matriz estocástica se aplica sucesivamente a un vector inicial arbitrario \mathbf{v}_0 (que es el vector asociado al cúmulo inicial), y la configuración del borde resultante después de j pasos de aplicación estará dada por:

$$\mathbf{v}_j = \mathbf{M}^j \mathbf{v}_0 \quad (2.1)$$

Cualquiera que sea el vector inicial \mathbf{v}_0 , se puede escribir como una combinación lineal de los eigenvectores de \mathbf{M} en la siguiente forma

$$\mathbf{v}_0 = \sum_{i=1}^n c_i \mathbf{e}_i \quad (2.2)$$

con n el número de eigenvectores de \mathbf{M} . Debido a que \mathbf{M} no necesariamente es simétrica, los eigenvectores asociados no forman una base ortonormal, sin embargo para nuestros propósitos, no es necesario exigir esta condición. La configuración final dependerá únicamente de los eigenvectores de la matriz estocástica pues el vector resultante puede expresarse en términos de estos eigenvectores como:

$$\mathbf{v}_j = \sum_{i=1}^n c_i \lambda_i^j \mathbf{e}_i \quad (2.3)$$

en donde \mathbf{e}_i es el eigenvector de la matriz estocástica correspondiente al eigenvalor λ_i , y c_i es la proyección de \mathbf{v}_0 sobre el eigenvector. Puesto que \mathbf{M} es una matriz estocástica, contiene al menos un eigenvalor igual uno, y todos los demás satisfacen $|\lambda| < 1$ [20]. De entre todos los

eigenvectores de la matriz estocástica, sólo aquellos que tienen eigenvalor 1, satisfacen que la suma de sus componentes es igual a 1, en tanto que los otros poseen traza nula (llamaremos traza del vector a la suma de sus componentes), lo que se verifica como sigue:

$$\begin{aligned} \text{Tr}(\mathbf{M}\mathbf{v}) &= \sum_{k=1}^n (\mathbf{M}\mathbf{v})^k \\ &= \sum_{k=1}^n \left(\sum_{i=1}^n M_i^k \mathbf{v}^i \right) = \sum_{i=1}^n \mathbf{v}^i = \text{Tr}(\mathbf{v}) \end{aligned} \quad (2.4)$$

En el caso de los eigenvectores \mathbf{e}_α correspondientes a $|\lambda_\alpha| \neq 1$ se tiene

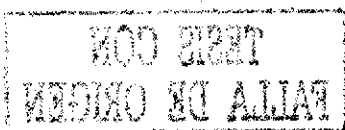
$$\text{Tr}(\mathbf{M}\mathbf{e}_\alpha) = \text{Tr}(\lambda_\alpha \mathbf{e}_\alpha) = \lambda_\alpha \text{Tr}(\mathbf{e}_\alpha) = \text{Tr}(\mathbf{e}_\alpha) \Rightarrow \text{Tr}(\mathbf{e}_\alpha) = 0$$

El hecho de tener al menos un eigenvalor igual a uno nos permite estudiar la evolución del borde, y predecir la estructura de un cúmulo macroscópico, pues el vector correspondiente al eigenvalor de norma uno es el único que sobrevivirá en el límite $j \rightarrow \infty$, como se observa a partir de la ecuación 2.3. La probabilidad de distribución de configuraciones en el sólido infinito estará dada por los elementos del eigenvector correspondiente al eigenvalor uno, independientemente del vector inicial \mathbf{v}_0 . De esta forma podemos conocer en cada paso j las probabilidades de las componentes en la frontera. A partir de aquí surge la interrogante ¿qué propiedades físicas se pueden inferir del conocimiento de los sitios en la superficie?. Lo que veremos es que la información que se puede obtener depende del sistema en estudio. En algunos casos encontraremos propiedades físicas, por ejemplo cantidades termodinámicas y características específicas de sistemas vítreos, en otros investigaremos acerca de su estructura y geometría.

2.2 Ejemplos unidimensionales

2.2.1 Método de la Matriz Estocástica: una aplicación

Para ilustrar el MME en su forma más simple estudiaremos el ejemplo de una cadena unidimensional (con coordinación 2) formada por átomos de dos especies que denotaremos por A y B, y cuyas concentraciones relativas son x y $(1-x)$ respectivamente. El proceso de crecimiento inicia cuando cualquiera de los átomos se adhiere a uno de los extremos del pequeño cúmulo, que en

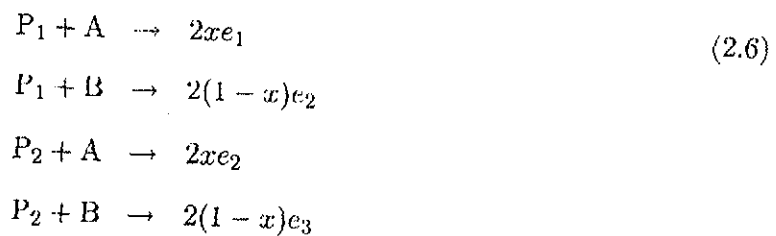


este caso es una cadena primaria formada por unos cuantos átomos. Los átomos que rodean este cúmulo se agregan al borde con una cierta probabilidad que es proporcional al producto de tres factores: la concentración de la especie que se agrega al borde, el número de procesos que conducen al mismo resultado (es decir el factor de multiplicidad), y la probabilidad de que cualquiera de las siguientes uniones ocurra: A-A, A-B y B-B. En algunos casos la probabilidad de esta unión es el factor de Boltzmann $e^{-E/KT}$, pero esto ocurre para los sistemas en los que la unión de dos unidades fundamentales ocurre en equilibrio con un baño térmico a temperatura T y cuya barrera de energía es E , este proceso se lleva a cabo cuando el material se encuentra en estado líquido y se establece un balance entre el número de partículas (átomos) que se incorporan al cúmulo y el número de partículas que se separan de él a una temperatura T dada. En nuestro ejemplo de la cadena lineal no consideraremos los factores de Boltzmann debido a que el ensamble estadístico puede no ser canónico de un sólido. En general consideraremos que la probabilidad de transición para la unión entre dos unidades es la siguiente:

$$\begin{aligned} \text{A-A} & : e_1 \\ \text{A-B} & : e_2 \\ \text{B-B} & : e_3 \end{aligned} \tag{2.5}$$

donde e_i deben ser números mayores que cero. Los posibles sitios en el borde se ilustran en la figura 2-1, como vemos sólo pueden ser A o B, y cualquiera de ellos tiene un enlace no saturado, además cada especie se encuentra en el medio a una concentración fija dada.

Las reglas de transformación de cada sitio son las siguientes:



Hemos definido que un proceso de adjuntar una unidad tipo A a un borde que termina en un tipo B, es equivalente al proceso de adjuntar una unidad tipo B a un borde que termina en

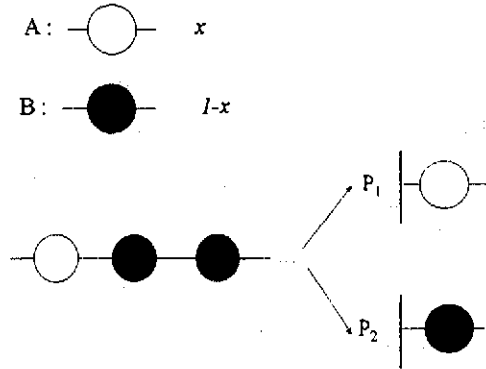


Figura 2-1: Representación del proceso de crecimiento de una cadena unidimensional. Las unidades A y B se encuentran en concentraciones x y $(1-x)$. Observamos que los posibles sitios en el borde son una unidad tipo A o tipo B, y estas terminaciones se denotan con P_1 y P_2 .

una unidad de tipo A. Más adelante veremos que es irrelevante el considerar una asimetría en este proceso debido a que la solución de nuestro problema depende únicamente de las razones entre las e_i . El factor de multiplicidad en este caso es el mismo para todos los procesos pues el número de coordinación de ambas unidades es 2, sin embargo en general este factor es distinto para cada proceso y está relacionado con el número de coordinación. Estas reglas definen los elementos de una matriz de transformación 2×2 :

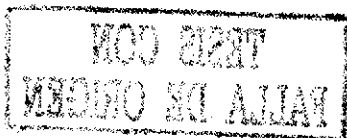
$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} 2xe_1 & 2xe_2 \\ 2(1-x)e_2 & 2(1-x)e_3 \end{pmatrix}$$

puesto que esta matriz se aplicará a un vector de probabilidad, debemos normalizar sus columnas, entonces la matriz estocástica es:

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} \frac{x}{x+(1-x)\varepsilon} & \frac{x\varepsilon}{x\varepsilon+(1-x)\eta} \\ \frac{(1-x)\varepsilon}{x+(1-x)\varepsilon} & \frac{(1-x)\eta}{x\varepsilon+(1-x)\eta} \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

en donde hemos definido las razones entre probabilidades de enlaces como sigue:

$$\varepsilon = \frac{e_2}{e_1}, \quad \eta = \frac{e_3}{e_1}$$



Ahora queremos conocer los eigenvalores de M , por lo que resolvemos

$$|M - \lambda I| = 0$$

es decir

$$\begin{vmatrix} \frac{x}{x+(1-x)\varepsilon} - \lambda & \frac{x\varepsilon}{x\varepsilon+(1-x)\eta} \\ \frac{(1-x)\varepsilon}{x+(1-x)\varepsilon} & \frac{(1-x)\eta}{x\varepsilon+(1-x)\eta} - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

Para simplificar este determinante introducimos

$$a = \frac{x}{x+(1-x)\varepsilon} \quad y \quad c = \frac{(1-x)\eta}{x\varepsilon+(1-x)\eta}$$

Así el determinante a resolver es

$$\begin{vmatrix} a - \lambda & 1 - c \\ 1 - a & c - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

lo que nos conduce a la ecuación característica para λ :

$$\lambda^2 - \lambda(a+c) + (a+c) - 1 = 0 \tag{2.8}$$

Puesto que M es estocástica, la ecuación para λ debe tener al menos una solución con $\lambda=1$, esto podemos verlo fácilmente si factorizamos la ecuación 2.8:

$$(\lambda - 1)(\lambda + 1 - a - c) = 0$$

es decir las soluciones son

$$\lambda_1 = 1 \tag{2.9}$$

$$\lambda_2 = a + c - 1$$

y podemos comprobar que $\lambda_2 < 1$ pues

$$\begin{aligned} 0 &< a + c < 2 \\ \Rightarrow -1 &< a + c - 1 < 1 \end{aligned}$$

Nos interesa el eigenvalor tal que su eigenvector asociado satisfaga $M\hat{e}_1 = \hat{e}_1$. Usando el hecho que \hat{e}_1 debe estar normalizado obtenemos este eigenvector como sigue:

$$\begin{pmatrix} a & 1-c \\ 1-a & c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix}$$

$$ax_1 + (1-c)x_2 = x_1 \tag{2.10}$$

$$(1-a)x_1 + cx_2 = x_2$$

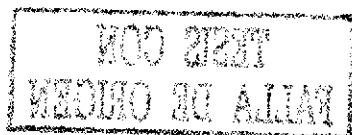
Las ecuaciones 2.10 son equivalentes, pero usando la condición $x_1 + x_2 = 1$ por completéz, obtenemos

$$\hat{e}_1 = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} = \frac{1}{2-a-c} \begin{pmatrix} 1-c \\ 1-a \end{pmatrix}$$

o en forma equivalente sustituyendo los valores de a y c tenemos que:

$$\hat{e}_1 = \frac{1}{2 - \frac{x}{x+(1-x)\epsilon} - \frac{(1-x)\eta}{x\epsilon+(1-x)\eta}} \begin{pmatrix} \frac{x\epsilon}{x\epsilon+(1-x)\eta} \\ \frac{(1-x)\epsilon}{x+(1-x)\epsilon} \end{pmatrix}$$

Con este vector conocemos la distribución estadística asintótica de los sitios en el borde, es decir la probabilidad de encontrar cada tipo de sitio entre la frontera líquido-sólido después de



aplicar consecutivamente M al vector inicial arbitrario \mathbf{v}_0 :

$$\mathbf{v}_0 = \begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \end{pmatrix}_0$$

y tenemos que

$$M^j \mathbf{v}_0 = \mathbf{v}_j$$

$$\mathbf{v}_j = c_1 \lambda_1^j \hat{\mathbf{e}}_1 + c_2 \lambda_2^j \hat{\mathbf{e}}_2$$

pero $\lambda_2^j \rightarrow 0$ cuando $j \rightarrow \infty$, entonces $\mathbf{v}_\infty = c_1 \lambda_1^\infty \hat{\mathbf{e}}_1 = c_1 \hat{\mathbf{e}}_1$, y como \mathbf{v}_∞ debe estar normalizado $c_1 = 1$, por lo tanto $\mathbf{v}_\infty = \hat{\mathbf{e}}_1$, es decir

$$\mathbf{v}_\infty = \begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \end{pmatrix}_\infty$$

en donde $(P_1)_\infty$ y $(P_2)_\infty$ son las componentes de $\hat{\mathbf{e}}_1$ independientemente de \mathbf{v}_0 .

¿Qué podemos concluir a partir de $\hat{\mathbf{e}}_1$? Con cualquier valor que introducimos para el conjunto de parámetros (x, ϵ, η) , es decir la concentración de la especie atómica A y los respectivos cocientes entre probabilidades de pares, obtenemos un resultado, que puede ser un sólido de naturaleza amorfa, cristalina, o incluso quasicristalina. Podríamos pensar en un análisis exhaustivo del espacio y estudiar todas las situaciones posibles como función del conjunto de parámetros, y a partir del eigenvector correspondiente al eigenvalor 1 (el cual es función de todos los parámetros) conocer la composición de cada cadena, esto es posible pues como sabemos las componentes de $\hat{\mathbf{e}}_1$ son las probabilidades de encontrar cada sitio en el límite asintótico, es decir después de aplicar un número infinito de veces M al vector inicial. De hecho estas probabilidades representan las concentraciones de cada especie dentro del sólido. Nos preguntamos si es posible inferir algo acerca de la estructura conociendo las proporciones en las que se encuentra cada especie atómica. En la siguiente sección veremos que al estudiar una cadena quasicristalina es fundamental este aspecto.

El sistema que estamos estudiando representa la secuencia de aglomeración de un sólido unidimensional en el que cada paso se modela mediante la aplicación de una matriz a un vector

inicial, es decir tenemos un vector inicial fijo que se transforma en cada paso, y queremos conocer cual es la evolución de este vector. Debido a que la transformación está descrita por la aplicación de una matriz estocástica, el comportamiento asintótico está descrito por un vector estacionario, el cual hemos denotado con \hat{e}_1 . Es decir el vector \hat{e}_1 representa el punto fijo de la transformación.

Aquí es necesario agregar información sobre el sistema específico que se requiera modelar. Si uno está interesado en modelar vidrios fuertes, cuya temperatura de transición cambia con la concentración de una sustancia modificadora, entonces podemos usar la llamada condición de homogeneidad. En el pasado esta condición se ha usado exitosamente y significa que la concentración de unidades A en el líquido sea la misma que en el sólido (y en consenuencia lo mismo es cierto para las unidades B). Esta condición se justifica experimentalmente, ya que el vidrio no se forma si la concentración de las especies químicas que se encuentran en el líquido no es igual a la que se obtiene cuando se ha formado el sólido. Esta condición fue introducida por R. Kerner [21], y nos conduce a la siguiente ecuación:

$$x = \frac{1}{2 - \frac{x}{x+(1-x)\varepsilon} - \frac{(1-x)\eta}{x\varepsilon+(1-x)\eta}} * \frac{x\varepsilon}{x\varepsilon + (1-x)\eta}$$

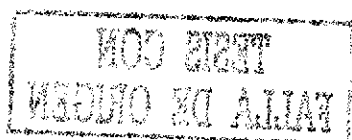
y simplificando obtenemos

$$x = \frac{x[x + (1-x)\varepsilon]}{x(x + (1-x)\varepsilon) + (1-x)[x\varepsilon + (1-x)\eta]} \quad (2.11)$$

Como vemos 2.11 es una ecuación algebraica de grado 3, y por ello tiene tres soluciones. De forma inmediata se observa que $x = 0$ y $x = 1$ representan dos puntos fijos y nos conducen a:

$$\hat{e}_1(x = 0) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \hat{e}_1(x = 1) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.12)$$

Estas dos soluciones siempre existen independientemente de los valores entre las probabilidades de enlaces, y representan la tendencia del sistema a permanecer puro. Las solución correspondiente a $x = 0$ representa un sólido formado por átomos de tipo B, en tanto que la solución $x = 1$ nos conduce a un sólido formado únicamente por átomos de tipo A. Estos dos puntos fijos



son atractores o repulsores dependiendo de los valores del resto de los parámetros. Debemos observar que el hecho de tener un sólido compuesto por una sola especie atómica sugiere que la estructura resultante es cristalina, pues además no intervienen las probabilidades de unión. Pero existe un tercer punto fijo, y lo encontramos resolviendo 2.11:

$$\begin{aligned}
 x[x + (1-x)\varepsilon] + (1-x)[x\varepsilon + (1-x)\eta] &= x + (1-x)\varepsilon \\
 x^2 + x(1-x) + x(1-x)\varepsilon + (1-x)^2\eta &= x + (1-x)\varepsilon \\
 (1-x)[2x\varepsilon + (1-x)\eta] &= (1-x)(x + \varepsilon) \\
 2x\varepsilon - \eta x - x &= \varepsilon - \eta \\
 \Rightarrow x_0 &= \frac{\varepsilon - \eta}{2\varepsilon - \eta - 1}
 \end{aligned}$$

y este punto define otra solución. Como observamos x_0 es función de las probabilidades de enlace entre átomos, y debe satisfacer

$$0 \leq \frac{\varepsilon - \eta}{2\varepsilon - \eta - 1} \leq 1$$

lo que nos conduce a las siguientes condiciones

$$1) \varepsilon - \eta \geq 0, 2\varepsilon - \eta - 1 > 0 \text{ y } \varepsilon - \eta \leq 2\varepsilon - \eta - 1$$

o

$$2) 2\varepsilon - \eta - 1 < 0, \varepsilon - \eta < 0 \text{ y } \varepsilon - \eta \leq 2\varepsilon - \eta - 1$$

Es decir, la solución debe ser tal que se satisface 1) o 2), con la condición de que las tres desigualdades en 1) o 2) se cumplan simultáneamente. Al resolver estas desigualdades podemos encontrar la relación que existe entre las probabilidades de unión de cada pareja de especies distintas.

La condición 1) nos conduce a las siguientes tres desigualdades

$$\begin{aligned}
 e_2 - e_3 \geq 0 &\Rightarrow e_3 \leq e_2 & (2.13) \\
 e_2 - e_3 \leq e_2 - e_3 + e_2 - e_1 &\Rightarrow e_1 \leq e_2 \\
 2e_2 &> e_1 + e_3
 \end{aligned}$$

A partir de 2.13 encontramos que las probabilidades de enlace satisfacen la siguiente condición:

$$e_3, e_1 \leq e_2 \quad (2.14)$$

La conclusión por lo tanto es que la unión que ocurre con más probabilidad es A-B, pero desde luego las uniones A-A y B-B están presentes dentro del sólido. El hecho de construir un sólido en donde existe una mezcla de ambas especies, podemos interpretarlo como un amorfo debido a que se establece un régimen homogéneo de crecimiento, que es análogo de un sistema vítreo en el que es posible identificar la temperatura de transición cuando estas condiciones ocurren, o dependiendo de los valores de ε y η puede tratarse también de un cristal. Sin embargo, en el caso de este sistema unidimensional, una composición formada por la mezcla de unidades A y B no nos permite concluir respecto a la naturaleza amorfa de la estructura resultante. Análogamente para la condición 2) se obtienen las desigualdades

$$e_2 - e_3 \leq 0 \Rightarrow e_2 \leq e_3 \quad (2.15)$$

$$e_2 - e_3 + e_2 - e_1 < 0$$

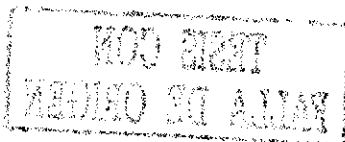
$$e_2 - e_3 \leq e_2 - e_3 + e_2 - e_1 \Rightarrow e_1 \leq e_2$$

Con las desigualdades 2.15 se obtiene que las probabilidades de unión satisfacen la siguiente relación:

$$e_1 \leq e_2 < e_3 \quad (2.16)$$

Podemos ver que 2.14 y 2.16 relacionan los parámetros e_i a través de desigualdades, y estas restricciones en los parámetros las interpretamos simplemente como la existencia de cadenas que pueden no ser cristalinas por el hecho de presentar una mezcla de las especies A y B.

Como conclusión del estudio de la cadena unidimensional se puede decir que el sistema tiene dos tendencias, la primera es la separación de especies, y se deriva del hecho de los dos puntos fijos encontrados para la transformación: $x = 1$ y $x = 0$, uno se comporta como un atractor y el otro como repulsor, asociados cada uno a la tendencia del sistema de permanecer puro. En



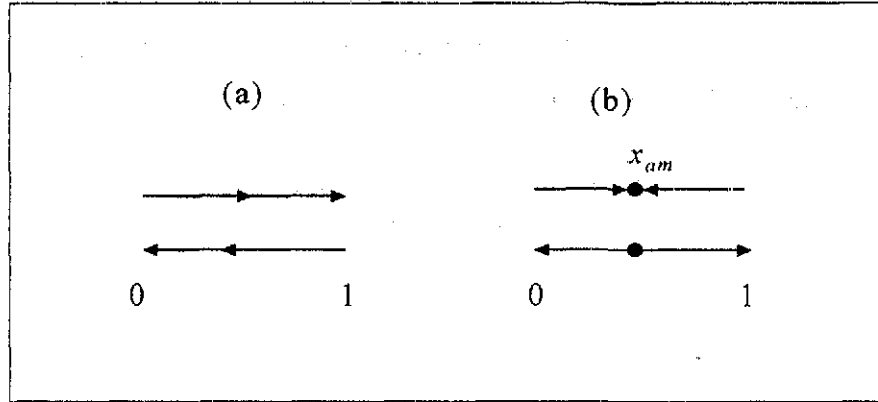


Figura 2-2: Los esquemas representan el comportamiento de un sistema unidimensional cuando a) existen dos soluciones, cada una representa la formación de un sólido puro y corresponden a las soluciones 2.12. En b) aparece una tercer solución asociada a la mezcla de componentes, esta solución corresponde a las condiciones 2.14 y 2.16.

el segundo caso se tiene un punto intermedio entre los dos anteriores, cuya existencia depende de los valores de x , ε , y η , y en este caso el sistema tendrá tres puntos fijos, convirtiéndose el intermedio en un repulsor, el cual corresponde a una mezcla entre las especies que componen la cadena. Los resultados obtenidos se representan esquemáticamente en la figura 2-2.

2.2.2 Método de la Matriz Estocástica y los quasicristales

Así, con el ejemplo de la cadena lineal hemos visto que podemos generar estructuras unidimensionales con arreglo interno con tendencias a la separación de fases (segregación) o la formación de aleaciones homogéneas, dependiendo de los valores de las energías de enlace y las concentraciones. Ahora estamos interesados en examinar una cadena unidimensional quasicristalina con las propiedades de la serie de Fibonacci. Recordemos primero algunas propiedades de esta serie.

La secuencia generadora de los números de Fibonacci esta definida por el algoritmo

$$f_{n+2} = f_{n+1} + f_n$$

con $f_0 = 0$

$f_1 = 1$

Los primeros términos en la serie son 0, 1, 1, 2, 3, 5, 8, 13, ..., pero esta secuencia es muy peculiar pues a partir de ella se define la razón dorada. Si consideramos los cocientes entre números consecutivos de la serie, vemos que

$$\frac{1}{2}, \frac{2}{3}, \frac{3}{5}, \frac{5}{8}, \frac{8}{13}, \dots$$

de forma que

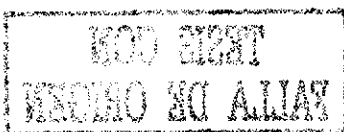
$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{f_{n-1}}{f_n} = \frac{1}{\sigma} \quad \text{o} \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{f_n}{f_{n-1}} = \sigma \quad \text{con} \quad \sigma = \frac{1}{2}(1 + \sqrt{5}); \quad \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{2}(\sqrt{5} - 1)$$

Si pensamos que dos números consecutivos de Fibonacci son las componentes de un vector en el espacio de dos dimensiones; se puede construir una matriz que aplicada a un vector inicial nos permita obtener la secuencia de los números de Fibonacci.

El vector inicial es $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$, y la matriz que genera los números de Fibonacci es la siguiente

$$\begin{pmatrix} x_2 \\ x_2 + x_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix}$$

La matriz $\mathbf{F} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$ se aplica consecutivamente al vector inicial, y en cada paso se obtiene



un vector cuyas componentes son los números de Fibonacci. Por ejemplo

$$\begin{aligned} \mathbf{F} &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}, & \mathbf{F} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \\ \mathbf{F}^2 &= \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}, & \mathbf{F}^2 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \end{pmatrix} \\ \mathbf{F}^3 &= \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 2 & 3 \end{pmatrix}, & \mathbf{F}^3 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 2 \\ 3 \end{pmatrix} \\ \mathbf{F}^4 &= \begin{pmatrix} 2 & 3 \\ 3 & 5 \end{pmatrix}, & \mathbf{F}^4 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 3 \\ 5 \end{pmatrix} \\ & & & \vdots \end{aligned}$$

Estas son las matrices de inflación, y en forma general

$$\mathbf{F}^n = \begin{pmatrix} f_n & f_{n+1} \\ f_{n+1} & f_{n+2} \end{pmatrix},$$

y se satisface además que $\mathbf{F}_n = \mathbf{F}^n$. Lo que significa que también con las potencias de \mathbf{F} se genera la secuencia de Fibonacci.

Ahora investigaremos los eigenvalores de \mathbf{F} :

$$\begin{vmatrix} -\lambda & 1 \\ 1 & 1 - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

Cuya ecuación característica es

$$\lambda^2 - \lambda - 1 = 0$$

y las raíces de esta ecuación son $\lambda_{1,2} = \frac{1}{2}(1 \pm \sqrt{5})$, una de ellas es la razón dorada σ , y la otra es el inverso del valor absoluto de σ .

Ahora bien, queremos a partir de lo anterior construir una matriz estocástica, si normaliza-

mos \mathbf{F} , obtenemos

$$\begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2} \\ 1 & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

y comprobamos que esta última matriz es estocástica, pero no es de Fibonacci pues no genera la secuencia. Las siguientes matrices además de ser estocásticas generan la secuencia de Fibonacci

$$\mathbf{S}_1 = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2} \\ 1 & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{S}_2 = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{3} \\ \frac{1}{2} & \frac{2}{3} \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{S}_3 = \begin{pmatrix} \frac{1}{3} & \frac{2}{5} \\ \frac{2}{3} & \frac{3}{5} \end{pmatrix}$$

⋮

$$\mathbf{S}_n = \begin{pmatrix} \frac{f_{n-1}}{f_{n+1}} & \frac{f_n}{f_{n+2}} \\ \frac{f_n}{f_{n+1}} & \frac{f_{n+1}}{f_{n+2}} \end{pmatrix}$$

y vemos que se satisface la condición de normalización

$$\frac{f_{n-1}}{f_{n+1}} + \frac{f_n}{f_{n+1}} = 1 \quad \text{y} \quad \frac{f_n}{f_{n+2}} + \frac{f_{n+1}}{f_{n+2}} = 1$$

Cuando $n \rightarrow \infty$

$$\mathbf{S}_\infty = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sigma^2} & \frac{1}{\sigma^2} \\ \frac{1}{\sigma} & \frac{1}{\sigma} \end{pmatrix} \tag{2.17}$$

puesto que \mathbf{S}_∞ es estocástica, tiene al menos un eigenvalor de norma uno, y queremos conocer su eigenvector:

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{\sigma^2} & \frac{1}{\sigma^2} \\ \frac{1}{\sigma} & \frac{1}{\sigma} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix}$$

y usando nuevamente la condición de normalización $x_1 + x_2 = 1$, obtenemos el eigenvector correspondiente a $\lambda = 1$:

$$\mathbf{v} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sigma^2} \\ \frac{1}{\sigma} \end{pmatrix}$$

Regresemos ahora al ejemplo de la cadena unidimensional, dado que en el método de la matriz estocástica los parámetros son las concentraciones de unidades elementales y las probabilidades de que ocurra una unión entre ellas. Queremos conocer para qué valores de estos parámetros podemos construir una cadena quasicristalina con la secuencia de Fibonacci. De la sección anterior teníamos que el caso general de una cadena formada por dos unidades nos conducía a la matriz 2.7, por lo que ahora debemos igualar cada componente de esta matriz con las de 2.17:

$$\begin{pmatrix} \frac{x}{x+(1-x)\varepsilon} & \frac{x\varepsilon}{x\varepsilon+(1-x)\eta} \\ \frac{(1-x)\varepsilon}{x+(1-x)\varepsilon} & \frac{(1-x)\eta}{x\varepsilon+(1-x)\eta} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sigma^2} & \frac{1}{\sigma^2} \\ \frac{1}{\sigma} & \frac{1}{\sigma} \end{pmatrix} \quad (2.18)$$

Si resolvemos este sistema encontramos que forzosamente $e_1 = e_2 = e_3$ (lo que está permitido pues es una condición que se satisface en la desigualdad 2.14), es decir la matriz de Fibonacci es

$$\begin{pmatrix} x & x \\ 1-x & 1-x \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sigma^2} & \frac{1}{\sigma^2} \\ \frac{1}{\sigma} & \frac{1}{\sigma} \end{pmatrix}$$

Lo que significa que la concentración de los átomos A, es decir x , debe ser igual a $\frac{1}{\sigma^2}$, y la concentración de los átomos B igual a $\frac{1}{\sigma}$. Notamos que el cociente entre estas dos concentraciones da como resultado el inverso de la razón dorada:

$$\frac{x}{1-x} = \frac{1}{\sigma} \quad (2.19)$$

Así podemos construir las primeras generaciones de la cadena quasicristalina que tiene la

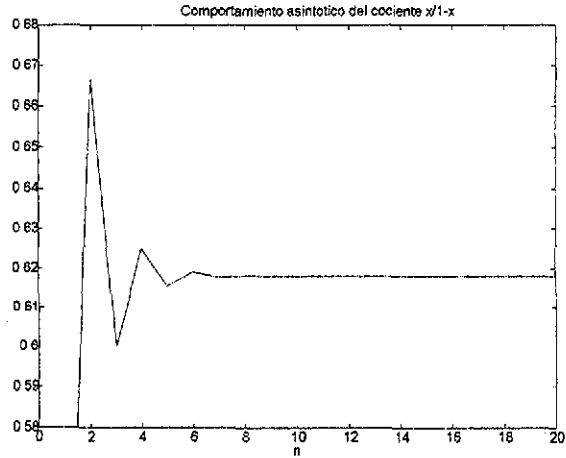


Figura 2-3: Se observa una gráfica del cociente $\frac{x}{1-x}$, como se aprecia cuando $n \rightarrow \infty$ el límite es el inverso de la razón dorada.

propiedad 2.19, usando la regla de transformación

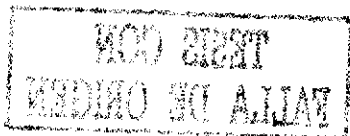
$$A \rightarrow B$$

$$B \rightarrow AB$$

	x	$(1-x)$	$\frac{x}{1-x}$
A	1	∞	0
B	1	1	1
AB	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1
BAB	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{2}$
$ABBAB$	$\frac{2}{5}$	$\frac{3}{5}$	$\frac{2}{3}$
$BABABBAB$	$\frac{3}{8}$	$\frac{5}{8}$	$\frac{3}{5}$
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots

En la figura 2-3 graficamos el cociente $\frac{x}{1-x}$, y vemos que tiende a $\frac{1}{\sigma}$ cuando $n \rightarrow \infty$.

Si comparamos con el eigenvector de S_∞ , vemos que se cumple que la concentración inicial



de A es igual a la final solo cuando

$$v = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sigma^2} \\ \frac{1}{\sigma} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ 1-x \end{pmatrix}$$

En el caso en que $e_1, e_2, e_3 \neq 1$, el resultado es absurdo pues no existen ε y η que cumplan la condición 2.18. Debemos observar que

$$S_n \neq S^n$$
$$S_n = \prod_{i=1}^n S_i$$

Pero la matriz de inflación de Fibonacci satisface

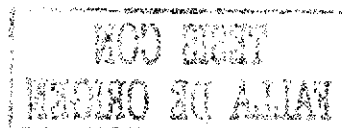
$$F_n = F^n.$$

Concluimos entonces que el crecimiento de una cadena de Fibonacci no puede ser descrito con este modelo, sino por aproximaciones sucesivas que progresivamente tomen en cuenta la influencia de los primeros vecinos, y los segundos vecinos, y así en adelante [7] para evitar la formación de secuencias BBB. Este trabajo es materia de una investigación futura.

2.2.3 Proceso de difusión en sólidos

En las secciones anteriores vimos que el MME es de gran utilidad al describir la formación de sólidos unidimensionales pues al aplicar el modelo concluimos que es posible examinar cualquier tipo de estructuras, y nos permite obtener información relativa a la composición del sólido. Como sabemos ésta no es la única información relevante acerca de la propiedades de un material sólido, desde luego hay una gran variedad de rasgos asociados a cada tipo de estructura más allá de la composición (propiedades electrónicas, ópticas, magnéticas, térmicas etc.) y queremos estudiar más estas características.

Con lo anterior en mente, otro aspecto que se puede estudiar cuando se considera la secuencia de aglomeración, es la movilidad de los átomos y el subsecuente proceso de difusión en sólidos. ¿Por qué es importante este aspecto? Las propiedades de un sólido dependen crucialmente de



las condiciones físicas a las que están sujetos durante el proceso de formación. Consideraremos por ejemplo el caso de dos materiales formados por una sola especie como Ge y Si. Al estudiar ambos sistemas con el MME descrito antes observaríamos que los dos se comportan de forma similar debido a que ambos pertenecen a la familia IV; sin embargo en realidad cada uno presenta características muy particulares dentro de su estructura: es conocido que el Ge amorfo depositado por CVD (Chemical Vapor Deposition) es un material poroso, en tanto que el Si es menos poroso bajo las mismas condiciones de crecimiento [22].

Debido a la naturaleza química de los enlaces dentro del sólido pueden hallarse vacíos locales. Esto es en parte consecuencia de que durante la formación del material, el substrato sobre el que se depositan los átomos tiene una temperatura que proporciona una cierta movilidad a los átomos que se han adherido, de manera que estos pueden quedar débilmente enlazados. El proceso de formación continúa y nuevas capas de material se depositan sobre los átomos que quedaron débilmente enlazados. Posteriormente algunos de los enlaces débiles podrían romperse, entonces los átomos se difunden, y se generan huecos dentro el sólido. Si este proceso continúa, una fracción de enlaces se rompe y es posible obtener un material poroso (cuando ha finalizado el proceso de crecimiento es posible reducir el número de poros incrementando la temperatura, o también sometiendo el material a algún proceso de bombardeo con neutrones) en el que las propiedades físicas cambian radicalmente.

Por lo anterior es muy importante modelar el proceso de crecimiento que tiene lugar cuando los átomos tienen la oportunidad de difundirse dentro del material. De esta forma podremos describir también el crecimiento de los sólidos que se lleva a cabo cuando una película de material amorfo crece sobre un substrato, ejemplo de ello son las conocidas técnicas CVD, y Sputtering [8].

Podemos incorporar a la teoría el proceso de difusión en forma sencilla, y para ello continuaremos con el ejemplo de la cadena lineal. En este caso solo se requiere un tipo de átomo, y en forma análoga a la cadena lineal binaria, la cadena sólo tiene la posibilidad de crecer en un sentido. A diferencia del caso anterior, necesitamos considerar que el proceso de difusión está relacionado con el tipo de enlace que se establece mientras el sólido se forma. De esta forma podremos relacionar la porosidad como función de la temperatura del substrato, con el tipo de enlace que se forma en el sólido. La idea básica en este modelo es pensar que los átomos pueden

adherirse al sólido en crecimiento en dos formas: fuerte o débil. si el átomo se une con un enlace fuerte, caracterizado por una energía E_1 , éste permanecerá en tal sitio y no será posible que se separe; si por el contrario el átomo que se adhiere a la superficie lo hace débilmente con una energía E_2 , tres procesos pueden ocurrir antes que el enlace alcance equilibrio local: 1) que se evapore a razón $ue^{E_2/kT}$, aquí el factor de Boltzmann toma en cuenta la energía requerida para romper el enlace débil, 2) que se transforme en un enlace fuerte a razón $ve^{(E_2-E_1)/kT}$, o que permanezca sin cambiar a razón w . Puesto que ningún otro proceso puede ocurrir, se satisface la condición

$$ue^{E_2/kT} + ve^{(E_2-E_1)/kT} + w = 1$$

Los factores u , v y w están relacionados con el coeficiente de difusión y la energía cinética inicial con la que el átomo llega a la superficie. En la figura 2-4 se representan las reglas de transformación de nuestro modelo. Como se observa en esta figura se ha considerado un paso intermedio entre la configuración inicial y final del borde para tomar en cuenta los posibles cambios instantáneos que ocurren en los enlaces débiles debidos a la difusión.

Los procesos de transformación pueden ser representados en una matriz de 4×4 , en la que después de normalizar sus columnas tendremos la matriz estocástica. Las reglas de transformación de cada sitio en el borde se obtienen considerando el resultado final después de agregar

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

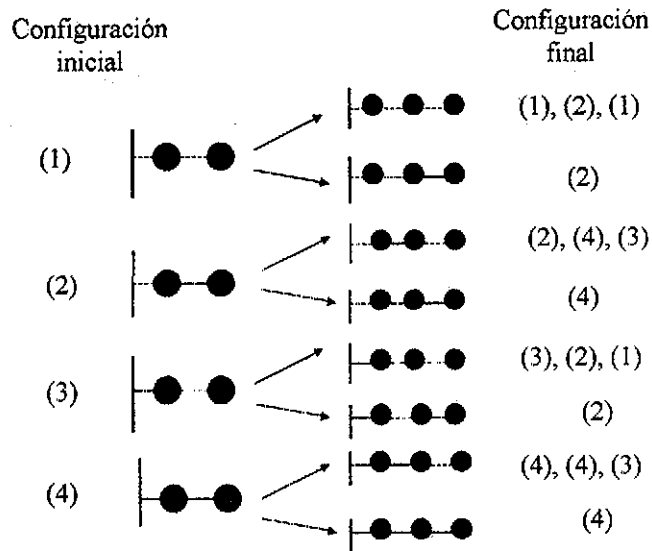


Figura 2-4: Diagrama que muestra todas las posibles transformaciones en el modelo de difusión de una cadena lineal. Se observa la configuración inicial (denotada con (1), (2), (3), y (4)), una configuración intermedia, y la configuración final

un átomo que se enlaza con un enlace débil (d) o con un enlace fuerte (f) son las siguientes:

$$1 + d \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} 1 : P(1, 1) = u + w\beta \\ 2 : P(1, 2) = v\alpha \end{array} \right\}$$

$$1 + f \rightarrow \{2 : P(1, 2) = \alpha\}$$

$$2 + d \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} 2 : P(2, 2) = u \\ 4 : P(2, 4) = v\alpha \\ 3 : P(2, 3) = w\beta \end{array} \right\}$$

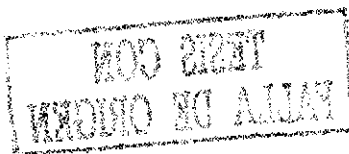
$$2 + f \rightarrow \{4 : P(2, 4) = \alpha\}$$

$$3 + d \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} 3 : P(3, 3) = u \\ 2 : P(3, 2) = v\alpha \\ 1 : P(3, 1) = w\beta \end{array} \right\}$$

$$3 + f \rightarrow \{2 : P(3, 2) = \alpha\}$$

$$4 + d \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} 4 : P(4, 4) = v\alpha + u \\ 3 : P(4, 3) = w\beta \end{array} \right\}$$

$$4 + f \rightarrow \{4 : P(4, 4) = u\}$$



en donde i ($i = 1, \dots, 4$) etiqueta la configuración del borde que se ilustra en la figura 2-4, $\alpha = \exp(-E_1/kT)$ y $\beta = \exp(-E_2/kT)$. Introduciendo estas probabilidades tenemos que la matriz resultante es:

$$M = \frac{1}{d} \begin{pmatrix} u + w\beta & 0 & w\beta & 0 \\ v\alpha + \alpha & u & v\alpha + \alpha & 0 \\ 0 & w\beta & u & w\beta \\ 0 & v\alpha + \alpha & 0 & v\alpha + \alpha + u \end{pmatrix}$$

donde $d = u + w\beta + \alpha(v+1)$. Como antes, nos interesa el eigenvector correspondiente a $\lambda = 1$, y encontramos que M tiene sólo un eigenvalor uno. Como sabemos este eigenvector representa el comportamiento asintótico del borde y más aún del sólido infinito; además nos permite averiguar acerca de la composición del sólido, es decir de la cantidad de defectos (enlaces débiles) como función de la temperatura y los parámetros de difusión. Así el vector correspondiente a $\lambda = 1$ es

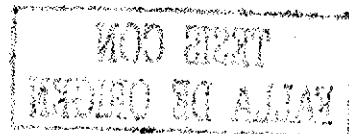
$$r = \frac{1}{(1 + \chi)^2} \begin{pmatrix} 1 \\ \chi \\ \chi \\ \chi^2 \end{pmatrix}$$

en donde $\chi = \frac{\alpha(v+1)}{w\beta}$

Como podemos ver a partir de este resultado, la evolución del borde no dependerá de los átomos cuyos enlaces se evaporan, i.e. de u , y esto es razonable pues en la configuración final del sólido no es relevante el número de átomos que no se incorporaron. Sin embargo es importante incluir el factor u en la condición de normalización pues se deben tomar en cuenta todos los procesos que tienen lugar. Con las proporciones de cada configuración, es decir las componentes del eigenvector, podemos encontrar el número de enlaces débiles en función de la temperatura:

$$N = \frac{2}{1 + \chi}$$

Esta fracción se obtiene de forma natural si observamos la figura 2-4 y tomamos en cuenta los



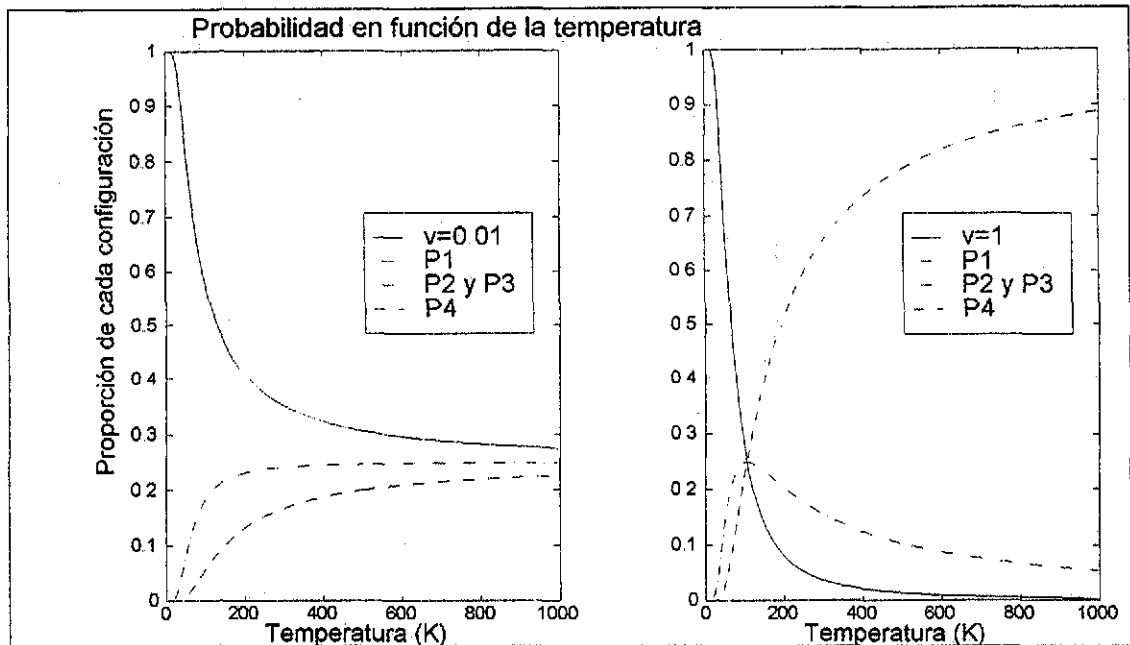


Figura 2-5: Dependencia de la temperatura de las componentes del eigenvector r para el modelo de una cadena lineal. Los parámetros en las graficas son $E_1-E_2=0.01$, $u=0$, la v se indica en cada figura.

sitios que tienen un enlace débil en las configuraciones en el borde de la cadena, y dividimos por el número total de sitios distintos. Además resulta interesante graficar las componentes del eigenvector como función de la temperatura, lo que se ilustra en la figura 2-5. En esta figura se incluyen dos gráficas para diferentes valores del parámetro v . Como se observa en esta gráfica, a medida que la temperatura se incrementa, existen dos tendencias dependiendo del valor de v : Si éste es pequeño, el material se vuelve más poroso y si es grande, al calentar primero se aumentan los poros (P_2 o P_3) y luego se disminuyen los poros.

En este caso los parámetros involucrados no corresponden a energías reales debido a lo simplificado del modelo; sin embargo al estudiar sistemas físicos tridimensionales sí debe tomarse en cuenta las temperaturas y energías involucradas en la formación del sólido. De esta forma será posible estudiar el comportamiento de materiales con tendencia a formar arreglos porosos como el caso de Ge hidrogenado. Un reporte de este trabajo preliminar sobre materiales porosos se encuentra ya publicado [23].

A partir de las aplicaciones del MME en una dimensión, los resultados que pueden obtenerse

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

son muy ricos, pues resulta natural considerar estos mismos sistemas en dos y tres dimensiones. Desde luego no en todos los casos es posible esta generalización. Sin embargo, la información física que proporciona cada uno de los sistemas expuestos nos da pauta a estudiar su análogo en otra dimensión. Consideremos por ejemplo la cadena lineal con unidades A y B. Es posible estudiar el espacio solución y determinar a partir de él los puntos fijos, es decir, las

regiones en el espacio de concentraciones y probabilidad de pares que dan lugar a la formación de un sólido homogéneo o una separación de fases. Por lo tanto una exploración exhaustiva del simplex nos conduce a determinar todas las posibles soluciones. También el ejemplo del proceso de difusión ilustra la naturaleza de un proceso real y las conclusiones a partir de su estudio muestran la dependencia de la temperatura durante el proceso de formación de un sólido, la cual es fundamental en la preparación de materiales con características específicas. Adicionalmente este sistema unidimensional tiene la posibilidad de extenderse para considerar un sistema tridimensional y analizar sistemas específicos que están bien caracterizados experimentalmente.

2.3 Mosaico Bidimensional

2.3.1 Estructuras en dos dimensiones

Resulta interesante estudiar mosaicos en dos dimensiones, y la relevancia de ello radica en las propiedades que podemos investigar en superficies de sólidos, o más aún el estudio de materiales en los que los átomos y moléculas se arreglan de esta forma [24], [25]. Es interesante en sí el estudio de la topología de estos sistemas. En este caso, igual que ocurre en tres dimensiones, se pueden encontrar arreglos con orden de corto alcance como mosaicos amorfos bidimensionales, cuya celda unidad es infinita, pero también podemos encontrar estructuras con orden de largo alcance como cristales y quasicristales.

Es bien conocida la imposibilidad de llenar el espacio si sólo se dispone de pentágonos o polígonos regulares de más de seis lados. Esto se atribuye al hecho de que con tales mosaicos se pierde la simetría de traslación en la red. Al contrario, el plano queda totalmente cubierto si se acomodan triángulos, cuadros, rectángulos, o hexágonos en su superficie, de igual forma es posible teselar el espacio con un arreglo quasicristalino, tal como el mosaico de Penrose formado por dos tipos de celdas: un rombo "gordo" y otro "flaco". En la figura ?? se observan mosaicos

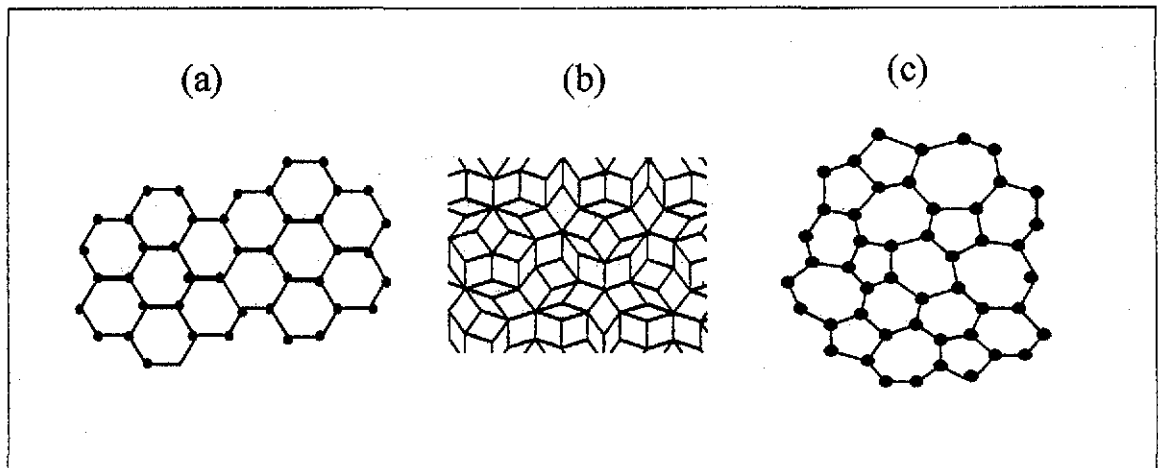
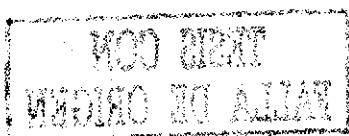


Figura 2-6: Mosaicos bidimensionales con orden de corto y largo alcance, a) cristal, b) quasicristal y c) amorfo.

en dos dimensiones en que se presentan arreglos con orden de corto y largo alcance.

A partir de las redes de Bravais en dos dimensiones se pueden identificar los posibles mosaicos cristalinos, y en el mismo contexto estudiar sus propiedades de simetría, pero dadas las características de las estructuras amorfas no hay una forma de definir cómo construirlas, por lo que resulta natural la siguiente pregunta ¿cómo podemos generar una estructura amorfa en dos dimensiones? Una forma de conseguirlo es pensar en una superficie totalmente cubierta de polígonos irregulares que bien pueden ser de 5, 6, 7, 8, 9,... lados; podemos arreglar cada uno de estos mosaicos en forma aleatoria haciendo coincidir sus aristas. Este sólido tiene relevancia si consideramos que cada vértice de la malla está asociado a un punto de la red, que bien puede representar un átomo. En la figura ??c se ilustra una superficie formada por polígonos de 5 y 7 lados. El resultado es una malla de coordinación tres que no contiene defectos. ¿Por qué se requieren polígonos irregulares? Al igual que ocurre con los pentágonos, si sólo se dispone de heptágonos regulares, no es posible cubrir el espacio plano totalmente, la condición de llenar el espacio con polígonos de esta clase requiere curvarlo. Pensemos por ejemplo en un balón de fútbol, en su superficie se disponen pentágonos y hexágonos, pero la superficie no es plana; de forma análoga si sustituimos por pentágonos los heptágonos, la superficie resultante será curva pero en sentido inverso. De tal forma que es posible construir una superficie con cur-



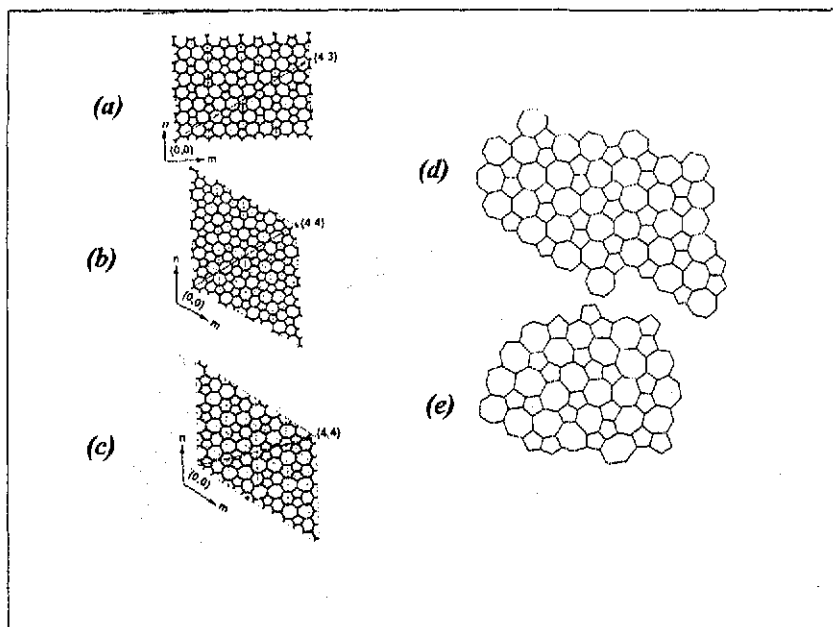


Figura 2-7: Ejemplos de mosaicos formados por pentágonos, hexágonos y heptágonos. Formas cristalinas en (a), (b), (c) y (d), tomadas de ref. [27]. Ejemplo de un amorfo en (e).

vaturas locales acomodando pentágonos, hexágonos y heptágonos, pues la curvatura positiva creada por los pentágonos compensa la curvatura negativa de los heptágonos, esto se debe a que las desviaciones creadas por los pentágonos son el negativo de las que se crean si se utilizan heptágonos [26]. También es posible lograr una superficie plana sin curvaturas si se emplean polígonos irregulares, y en este caso es posible identificar simetrías cristalinas y amorfas, este aspecto se ilustra en la figura 2-7.

Hace algunos años R. Kerner y D.M. dos Santos [28] presentaron una teoría basada también en el proceso de aglomeración para describir la formación de un sólido bidimensional formado por pentágonos, hexágonos y heptágonos. En esta teoría se considera que cada paso en el proceso de crecimiento se puede describir usando probabilidades, la conformación total del sólido requiere estudiar cada paso en el proceso de crecimiento y pensar que durante éste es posible encontrar cúmulos de todos tamaños. Para que el sólido se forme, inicialmente se encuentran en el líquido las unidades aisladas con una probabilidad que es independiente del tiempo $P_i^{(0)}$ ($i = 5, 6, 7$) (singuletes), y el siguiente paso se obtiene calculando la probabilidad de que dos de estas unidades se adhieran formando pares $P_{ij}^{(1)}$ (dobletes). A partir de aquí se obtiene un

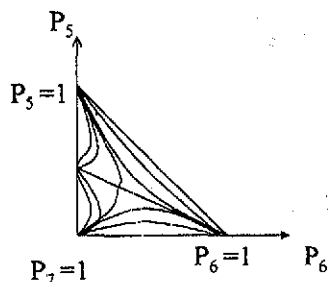


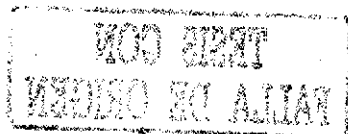
Figura 2-8: Espacio de variables P_5 y P_6 que muestra el comportamiento de los puntos fijos, correspondientes a estructuras cristalinas y amorfas.

sistema de ecuaciones diferenciales acopladas para las probabilidades de cada polígono (P_5 , P_6 , y P_7). La solución de este sistema de ecuaciones consiste en identificar los puntos fijos del sistema y entonces determinar la evolución dinámica de cada una de las probabilidades dentro del simplex. Para el siguiente paso se considera la formación de tripletes y ello conduce a otro sistema de ecuaciones, pero en este caso de segundo orden, de tal forma que la descripción del proceso de formación del sólido involucra en cada paso un mayor número de ecuaciones acopladas y cuyo orden en las derivadas va en incremento. Así la solución del problema crece exponencialmente. Observemos en la figura 2-8 el espacio de variables y las trayectorias dentro del simplex, en este esquema encontramos varios puntos fijos, algunos de ellos corresponden a estructuras cristalinas, en tanto que otros están asociados a estructuras amorfas.

La existencia de un mosaico plano esta determinada por las reglas de Euler [31], que relacionan el número de coordinación y el número de celdas:

$$\frac{1}{\langle N_C \rangle} + \frac{1}{\langle N_P \rangle} = \frac{1}{2} \quad (2.20)$$

en donde $\langle N_C \rangle$ es el número de coordinación promedio y $\langle N_P \rangle$ el número promedio de lados del polígono, y si los polígonos son de k lados, y sus concentraciones están dadas por probabilidades



P_k , hay dos constricciones adicionales:

$$\sum_k P_k = 1, \text{ y } \sum_k kP_k = 6.$$

Con base en las restricciones para construir mosaicos, nos preguntamos ¿cuántas formas existen de hacer una red sin defectos, que llene todo el plano dadas las proporciones de las celdas, y si podemos determinar la naturaleza amorfa, cristalina o quasicristalina de tales estructuras? Para responder a esta pregunta elegimos estudiar el sistema bidimensional más simple, cuyas unidades fundamentales son cuadros y triángulos.

2.3.2 Mosaico bidimensional formando por cuadros y triángulos

Aplicaremos el método de la matriz estocástica para describir el crecimiento de un sólido en dos dimensiones que se forma por la aglomeración de polígonos cerrados regulares cuyas formas son un cuadrado de lado uno y un triángulo equilátero también de lado uno. ¿Por qué elegir este problema? Si construimos un sólido usando como unidades fundamentales un cuadrado y un triángulo podemos generar una estructura plana. Desde luego también es posible construir estructuras en tres dimensiones (o planas en promedio, i.e. con curvaturas locales) a fin de crear un sólido sin defectos. Pensemos por ejemplo en un cúmulo formado por la combinación de ambas unidades como los que se observan en la figura 2-9. Si se quiere que el sólido no contenga defectos, la estructura resultante necesariamente tendrá una curvatura local. Pero nos interesa estudiar un sistema en el que de alguna forma podamos garantizar que la estructura resultante será un mosaico bidimensional, y esta condición se satisface escogiendo en forma adecuada los vértices formados por cuadros y triángulos. Además este modelo es aplicable a sistemas físicos pues se ha encontrado que existen algunas fases de Ni [25], [29], [30] particularmente las quasicristalinas en las que sus átomos se arreglan formando una red de cuadros y triángulos.

Comenzaremos definiendo las unidades elementales y las concentraciones en las que se encuentran antes de formar el sólido. Asociamos S al cuadrado, y T al triángulo, y cada una se encuentra en concentraciones $(1 - x)$ y x respectivamente

Supongamos que dejamos fija la cantidad de triángulos y queremos saber qué estructura se forma. Tiene sentido preguntarse esto pues para una concentración dada x , la estructura

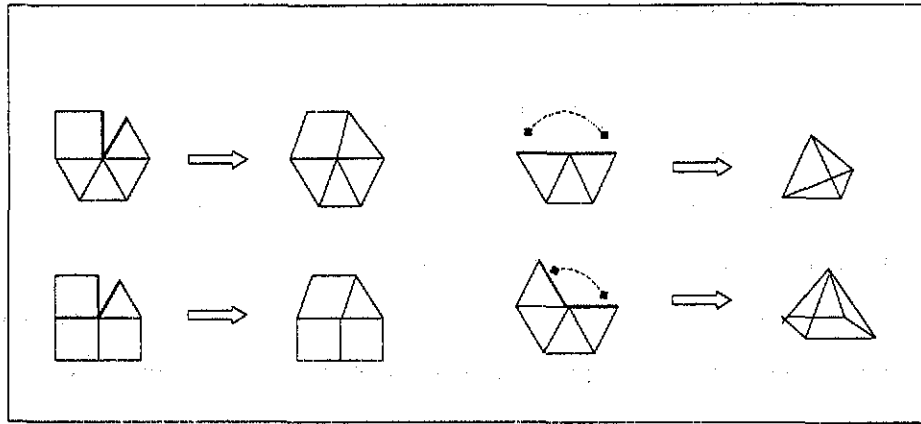


Figura 2-9: Cúmulos formados por triángulos y cuadros que muestran posibles desviaciones de mosaicos bidimensionales cuando forman estructuras cerradas.

no está determinada, el sólido resultante puede ser cristal, amorfo o quasicristal, y más aún, teniendo cualquiera de estos arreglos pueden encontrarse distintas geometrías.

En principio la fracción de triángulos en el sólido resultante P_T , no es igual a la inicial x . Sin embargo, estamos interesados en construir una superficie sin defectos, entonces esperamos que la fracción de unidades antes de la formación del mosaico, sea la misma que al final. Para hacer posible esta condición es necesario hacer una consideración adicional, la cual consiste en restringir los posibles vértices en el mosaico, la elección de esta clase de vértices se explica posteriormente. Nuestro objetivo es pues, conocer las estructuras que satisfacen además la condición de llenar el plano 2.20. Esperamos obtener diferentes geometrías en función de los valores de los parámetros involucrados en la formación de uniones entre unidades. El siguiente paso natural es por lo tanto, definir las probabilidades para la formación de enlaces entre unidades. Asignamos α a la unión S-S, β a la unión S-T, y γ a la unión T-T como se ilustra en la figura 2-10.

Definidas estas probabilidades y la proporción de unidades fundamentales podemos determinar las posibles configuraciones en el borde de un cúmulo típico. Estamos interesados en construir sólidos sin defectos, y para ello es necesario imponer la siguiente condición: sólo se permiten en el borde vértices que formen ángulos cóncavos o convexos en múltiplos de 60 y 90 grados. Esta es una condición muy fuerte pues prohíbe todos los sólidos con defectos cualquiera

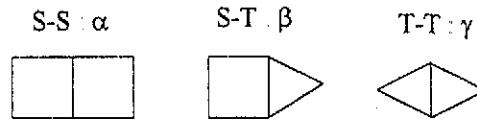


Figura 2-10: Posibles pares presentes en el mosaico bidimensional

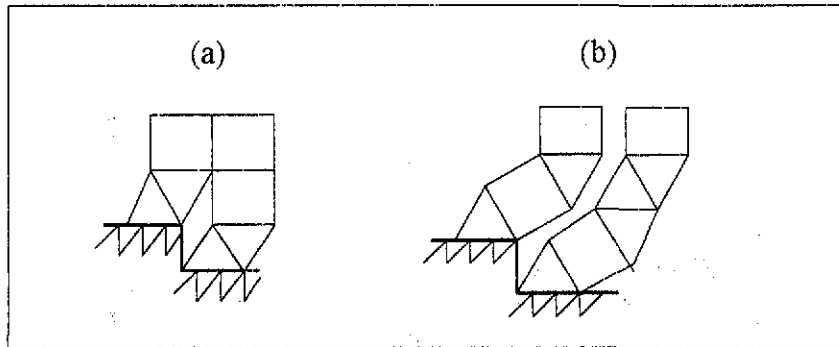


Figura 2-11: Se observa a) un sólido con defectos, y b) un sólido en el que ha ocurrido una fractura

que sea su naturaleza, de no imponer esta condición el catálogo de posibles vértices se hace muy extenso, e incluso la propagación de un defecto puede propiciar la formación de una fractura, y en este caso un cúmulo inicial genera dos estructuras separadas. El considerar defectos genera por lo tanto un catálogo de sitios diferentes, lo que nos conduce al tratamiento de otro problema. En la figura 2-11 se observan ejemplos de las posibles configuraciones en caso de no restringir los ángulos de cada vértice en el borde.

Con la restricción en los ángulos encontramos que son posibles 17 configuraciones diferentes (fig. 2-12) con tal de formar vértices completos. Esto significa que dado que nuestro proceso es cerrado en cada paso se debe adjuntar una nueva unidad S o T transformando la configuración de la frontera en otra, hasta formar un vértice completo que de nuevo nos regresa a una de las configuraciones del catálogo.

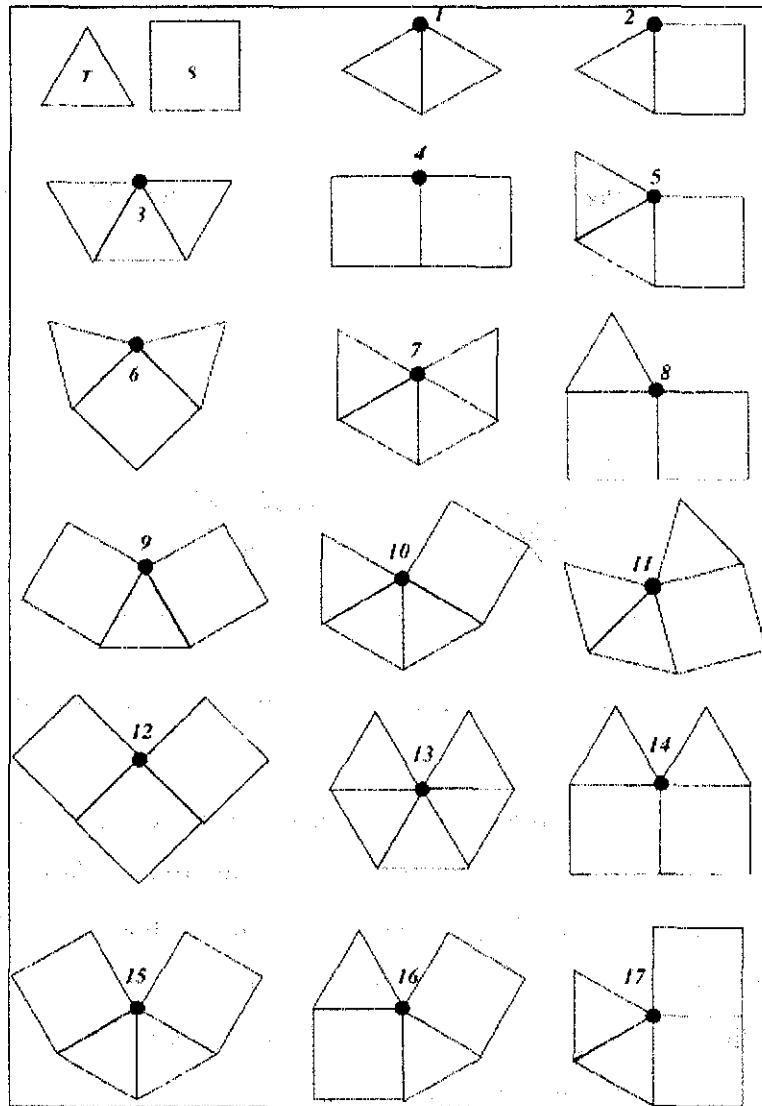


Figura 2-12: Catálogo de posibles configuraciones en el borde de un mosaico bidimensional sin defectos.

MOD BIENT
MEDIO DO ALIAT

Considerando el proceso de transformación de cada vértice encontramos las posibles configuraciones del borde, y que por lo tanto definen el catálogo. En la figura 2-12 encontramos este catálogo de sitios, y a continuación se calculan las probabilidades de transformación en cada paso, observemos que en este caso las probabilidades están dadas por el producto del factor de multiplicidad y la probabilidad de que ocurra una unión entre pares, como se estableció antes, en general se considera un factor de Boltzmann que toma en cuenta el ensamble canónico de enlaces, sin embargo puesto que en este caso se trata de una aplicación geométrica este factor es simplemente cualquiera de los parámetros α , β , o γ y la temperatura no interviene. En forma explícita

$$\begin{aligned}
1 + T &\longrightarrow 3 & P(1, 3) &= 6x\gamma \\
1 + S &\longrightarrow 5 & P(1, 5) &= 8(1 - x)\beta \\
2 + T &\longrightarrow 5, 6 & P(2, 5) = P(2, 6) &= 3x\beta \\
2 + S &\longrightarrow 8, 9 & P(2, 8) = P(2, 9) &= 4(1 - x)\beta \\
3 + T &\longrightarrow 7 & P(3, 7) &= 6x\gamma \\
3 + S &\longrightarrow 10 & P(3, 10) &= 8(1 - x)\beta \\
4 + T &\longrightarrow 8 & P(4, 8) &= 6x\beta \\
4 + S &\longrightarrow 12 & P(4, 12) &= 8(1 - x)\alpha \\
5 + T &\longrightarrow 10, 11 & P(5, 10) = 3T\gamma, & P(5, 11) = 3x\beta \\
5 + S &\longrightarrow 15, 17 & P(5, 15) = 4S\beta, & P(5, 17) = 4(1 - x)\alpha \\
6 + T &\longrightarrow 11 & P(6, 11) &= 6x\beta \\
6 + S &\longrightarrow 16 & P(6, 16) &= 8(1 - x)\beta \\
7 + T &\longrightarrow 13 & P(7, 13) &= 6x\gamma \\
8 + T &\longrightarrow 14, 17 & P(8, 14) = 3T\beta, & P(8, 17) = 3x\gamma \\
9 + T &\longrightarrow 16 & P(9, 16) &= 6x\beta \\
10 + S &\longrightarrow 2, 4 & P(10, 2) = P(10, 4) &= 4(1 - x)\beta\alpha \\
11 + S &\longrightarrow 2 & P(11, 2) &= 8(1 - x)\beta^2 \\
12 + S &\longrightarrow 4 & P(12, 4) &= 8(1 - x)\alpha^2 \\
13 + T &\longrightarrow 1 & P(13, 1) &= 6x\gamma^2 \\
14 + T &\longrightarrow 1 & P(14, 1) &= 6x\gamma^2 \\
15 + T &\longrightarrow 2 & P(15, 1) &= 6x\beta^2 \\
16 + T &\longrightarrow 1, 2 & P(16, 1) = P(16, 2) &= 6x\gamma\beta \\
17 + T &\longrightarrow 1, 2 & P(17, 1) = P(17, 2) &= 6x\gamma\beta
\end{aligned}$$

Las probabilidades de transformación definen una matriz de 17×17 , y a partir de esta

obtenemos la matriz estocástica normalizando sus columnas. La matriz estocástica resultante es la siguiente:

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix}
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1/2 & 1/2 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1/2 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1/2 & 1/2 \\
 a & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1/2 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 a' & c & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & d & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & a & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & e & 0 & b & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & d^* & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & a' & 0 & c & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & d & a & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & b' & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & f & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & d^* & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & a' & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & e & 0 & 0 & f' & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0
 \end{pmatrix} \quad (2.21)$$

en donde

$$\begin{aligned}
 a &= \frac{3x\gamma}{3x\gamma + 4(1-x)\beta}, & b &= \frac{3x\beta}{3x\beta + 4(1-x)\alpha}, & c &= \frac{3x\gamma}{3x(\gamma + \beta) + 4(1-x)(\alpha + \beta)}, \\
 d &= \frac{3x\beta}{3x(\gamma + \beta) + 4(1-x)(\alpha + \beta)}, & e &= \frac{4(1-x)\alpha}{3x(\gamma + \beta) + 4(1-x)(\alpha + \beta)}, & d^* &= 1 - c - d - e, \\
 f &= \frac{\beta}{\beta + \gamma}, & \text{y } x' &= 1 - x
 \end{aligned}$$

Queremos encontrar los eigenvectores de \mathbf{M} con eigenvalor uno, y como observamos esta matriz depende de cuatro parámetros, así que esperamos una solución en función de x , α , β , y

γ , además observamos que estos parámetros satisfacen

$$0 \leq x, \alpha, \beta, \gamma \leq 1$$

y definen un simplex $\mathbf{q} = (x, \alpha, \beta, \gamma)$.

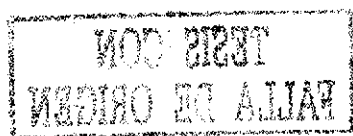
Aunque la matriz 2.21 tiene muchas entradas iguales a cero, no es posible encontrar una solución analítica, lo que hace necesario resolver la matriz numéricamente. Así, para cada cuarteta de parámetros encontramos el eigenvector $\hat{\mathbf{e}}_1$ que corresponde a $\lambda = 1$. En el apéndice A al final de la tesis se incluyen los programas de computación utilizados en este capítulo. El programa vectores se encarga de encontrar $\hat{\mathbf{e}}_1$ dados x, α, β, γ .

¿Qué información podemos obtener de $\hat{\mathbf{e}}_1$? El eigenvalor correspondiente a $\lambda = 1$ es un vector de 17 componentes, y la componente i de este vector nos da la proporción de la configuración i en el borde. De hecho es la proporción de cada configuración en el sólido infinito pues $\hat{\mathbf{e}}_1$ es el único vector que sobrevive después de aplicar consecutivamente \mathbf{M} al vector inicial arbitrario. A partir de $\hat{\mathbf{e}}_1$ podemos conocer la proporción de triángulos P_T , la proporción de cuadros P_S , el número de enlaces cuadro-cuadro: N_{SS} , el número de enlaces cuadro-triángulo: N_{ST} , y el número de enlaces triángulo-triángulo: N_{TT} , y con esta información podemos conocer algo de la estructura del sólido.

Cada estructura puede determinarse por la proporción de celdas y la fracción de enlaces de cada tipo. Esto podemos verlo a partir de las reglas de Euler que relacionan el número de coordinación promedio y el número promedio de lados de los polígonos que constituyen la red, y son válidas para cualquier estructura en el plano, en particular para aquellas formadas por cuadros y triángulos.

Como antes se dijo cada cuarteta de valores del simplex producen un resultado $\hat{\mathbf{e}}_1$, sin embargo no todos los vectores resultantes pueden interpretarse como una solución físicamente aceptable. Mas adelante veremos los criterios que usamos para considerar que $\hat{\mathbf{e}}_1$ es una solución válida. Antes de continuar debe notarse la diferencia que existe entre α, β, γ y N_{SS}, N_{ST}, N_{TT} respectivamente: los primeros son las probabilidades de que ocurran los enlaces, y los segundos son la fracción de enlaces dentro del sólido dada una cuarteta de valores \mathbf{q} .

Consideremos primero la proporción de triángulos en el sólido infinito, esta cantidad puede



mos obtenerla a partir del catálogo de configuraciones y del eigenvector resultante. Observemos en la figura 2-12 los posibles sitios en el borde, cada uno esta compuesto de una combinación de las unidades fundamentales, o de una sola especie de ellas. Lo que es importante resaltar es la transformación después de agregar una unidad T o una unidad S debido a que de esta forma se asegura que cualquiera de ellas se incorporará al sólido en un paso de transformación, por lo tanto, para conocer la fracción de triángulos P_T (cuadros P_S) es necesario considerar que ya exista la configuración, es decir la información contenida en \hat{e}_1 , y el paso de transformación que involucra la unión de un triángulo (cuadro) a dicha configuración. Por lo tanto P_T esta dada por la siguiente expresión:

$$P_T = (r_1M(3, 1) + r_2(M(5, 2) + M(6, 2)) + r_3M(7, 3) + r_4M(8, 4) + r_5(M(10, 5) + M(11, 5)) + r_6M(11, 6) + r_7M(13, 7) + r_8(M(14, 8) + M(17, 8)) + r_9M(16, 9) + r_{13} + r_{14} + r_{15} + r_{16} + r_{17})/Q_1$$

en donde r_i es la componente i de \hat{e}_1 . Observemos que las únicas entradas de M que intervienen son aquellas en las que se agrega un triángulo al sólido. En forma análoga podemos calcular la fracción de cuadros dentro del sólido, la cual está dada por:

$$P_S = (r_1M(5, 1) + r_2(M(8, 2) + M(9, 2)) + r_3M(10, 3) + r_4M(12, 4) + r_5M(17, 5) + r_6M(16, 6) + r_{10} + r_{11} + r_{12})/Q_1$$

en donde hemos incluido el factor de normalización Q_1 , el cual está dado por $Q_1 = P_T + P_S$. Es decir usando la información contenida en el eigenvector podemos reconstruir el sólido que predice la teoría. Pero hemos visto a partir de las reglas de Euler que para caracterizar un sólido bidimensional requerimos además de la información de las celdas, es decir P_S y P_T , la fracción de enlaces presentes, pero estas cantidades también podemos calcularlas usando \hat{e}_1 y la información contenida en la matriz estocástica. Para calcular la fracción de enlaces lo que hacemos es considerar los vértices en el borde y su transformación después de agregar una de las dos unidades. Así por ejemplo, si estamos interesados en calcular la fracción de enlaces cuadro-cuadro debemos considerar todos los pasos que involucren la formación de uno

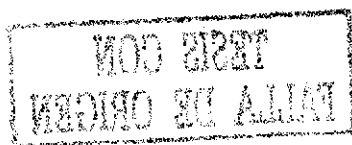
de tales enlaces, si partimos de la configuración 2 de la figura 2-12 vemos que al agregar un cuadro la configuración resultante es la 8 y en este caso se forma un enlace cuadro-cuadro, para obtener N_{SS} debemos considerar todas las trayectorias que involucran la formación de uno de estos enlaces, cada sumando de esta fracción es entonces el producto de la componente del eigenvector correspondiente al sitio y la probabilidad de que este sitio se transforme en otro del catálogo después de un paso en la secuencia de aglomeración, es decir el elemento de matriz correspondiente a esta transición. Con estas consideraciones calculamos las fracciones de enlaces en la siguiente forma:

$$\begin{aligned}
 N_{SS} &= (r_2M(2, 8) + r_4M(4, 12) + r_5M(5, 17) + r_{10}M(10, 4) + 2r_{12}M(12, 4))/Q_2 \\
 N_{ST} &= (r_1M(1, 5) + r_2(M(2, 6) + M(2, 9)) + r_3M(3, 10) + r_4M(4, 8) + r_5(M(5, 15) + M(5, 11)) \\
 &\quad + r_6M(6, 16) + r_8M(8, 14) + r_9M(9, 16) + r_{10}(M(10, 4) + M(10, 2)) + 2r_{11}M(11, 2) \\
 &\quad + 2r_{15}M(15, 2) + r_{16}(M(16, 1) + M(16, 2)) + r_{17}(M(17, 1) + M(17, 2)))/Q_2 \\
 N_{TT} &= (r_1M(1, 3) + r_2M(2, 5) + r_3M(3, 7) + r_5M(5, 10) + r_6M(6, 11) + r_7M(7, 13) + r_8M(8, 17) \\
 &\quad + 2r_{13}M(13, 1) + 2r_{14}M(14, 1) + r_{16}(M(16, 1) + M(16, 2)) + r_{17}(M(17, 1) + M(17, 2)))/Q_2
 \end{aligned}$$

En este caso tenemos que también las fracciones se encuentran normalizadas por el factor $Q_2 = N_{SS} + N_{ST} + N_{TT}$.

El programa "enlaces" (ver apéndice A), tiene por objetivo calcular la fracción de enlaces para cada cuarteta q . Con esta información tenemos de alguna forma caracterizado el sólido resultante, lo cual no significa que podamos dibujarlo, pero si conocemos las cantidades que lo definen de forma única, para dibujar el sólido sería necesario conocer no sólo las fracciones y los pares, sino también las proporciones de tripletes, cuádrupletes, etc.. Asociaremos a cada estructura, es decir al conjunto de parámetros que la definen, un vector \mathbf{E}_2 cuyas componentes son $\mathbf{E}_2 = (P_T, P_S, N_{SS}, N_{ST}, N_{TT})$.

Nos interesa encontrar los parámetros $q_0 = (x_0, \alpha_0, \beta_0, \gamma_0)$ correspondientes a aquellas estructuras tales que la concentración inicial de triángulos x (o cuadros $(1 - x)$) es igual a la obtenida en el sólido infinito P_T (P_S). Como se explica anteriormente, dado que hemos definido un catálogo de configuraciones que no contiene defectos, es razonable imponer esta condición, pues sólo demandamos que todas las unidades presentes en el líquido tarde o temprano se incor-



poren al sólido. Esta condición nos conduce a estructuras cristalinas y amorfas pues representa las soluciones estables que se pueden llevar al infinito, y para identificarlas estudiaremos los mínimos globales y locales de la siguiente función¹:

$$F(\mathbf{q}) = |x - P_T(\mathbf{q})| \quad (2.22)$$

La función F depende de los cuatro parámetros del sistema, y como sabemos cada cuarteta de ellos genera una matriz estocástica, así que en principio cada cuarteta produce una estructura distinta, pero esto no es del todo cierto pues existen sin duda parámetros para los cuales no es posible construir un mosaico. Más aún en el caso de los sólidos bidimensionales con simetrías cristalinas debe estar restringido a valores específicos de dichos parámetros. El conjunto de parámetros (α, β, γ) i.e. las probabilidades de que ocurra cada tipo de enlace, están relacionadas de alguna forma con la fracción de enlaces de cada tipo (N_{S-S} , N_{S-T} y N_{T-T}). Estamos interesados en conocer los parámetros que hacen cero la función F , dicho de otra forma queremos encontrar los puntos fijos de esta función. Las estructuras cristalinas corresponden a un arreglo estable en el que los átomos o moléculas se acomodan en la configuración de mínima energía; por otro lado las estructuras amorfas son el resultado de una configuración que se encuentra en un estado metaestable, pensemos en los vidrios que se comportan como fluidos para periodos grandes. Este es un criterio por tanto para establecer el tipo de arreglo en cada estructura. El tratamiento en este caso también se hace en forma numérica y utilizamos un programa de computación (Mínimos).

Para encontrar los mínimos de F usamos un programa basado en el método directo de Nelder-Mead Simplex Method [32], el programa que permite obtener los parámetros que minimizan la función se llama Mínimos, y funciona como sigue:

1. Tenemos un espacio de cuatro dimensiones cuyos parámetros varían entre 0 y 1. Necesitamos barrer este espacio con el fin de encontrar las cuartetas q_0 , así que asignamos un vector F_1 a los valores de entrada de los parámetros. Esto significa que es necesario hacer una división del espacio con los valores iniciales, y debemos señalar que la subdivisión se hace de tal forma

¹Esta condición da los mismos resultados numéricos que al imponer la Regla de Euler 2.20. Hicimos el cálculo usando la función $F(\mathbf{q}) = |Z_E - Z|$, donde $Z_E = 2(4 - x) / (2 - x)$, y Z es el número promedio de coordinación de los cuatro tipos de vértices posibles, y se puede calcular usando M y $r = E_2(q)$

que los cálculos puedan agilizarse.

2. Cada cuarteta de parámetros \mathbf{q} i.e. \mathbf{F}_1 generan una M , y a partir de esta matriz obtenemos $\hat{\mathbf{e}}_1$; con las componentes de este eigenvector calculamos el vector \mathbf{E}_2 , es decir las cantidades que caracterizan cada estructura.

3. Se evalúa $F(\mathbf{q}) = |x - P_T(\mathbf{q})|$ a partir de \mathbf{E}_2 , y si se obtiene un resultado diferente de cero recurrimos a una rutina que inicia con los valores previos y busca en la vecindad de ellos el conjunto de valores a fin de conseguir $F = 0$. Como resultado obtenemos un valor \mathbf{F}_2 .

4. \mathbf{F}_2 tiene componentes tales que se satisface $F = 0$, es decir corresponden a los puntos fijos de la transformación, o en forma equivalente son las cuartetos $\mathbf{q}_0 = (x_0, \alpha_0, \beta_0, \gamma_0)$.

Al ejecutar el programa Mínimos nos dimos cuenta que no todas las cuartetos son físicamente aceptables (i.e. los valores iniciales del vector \mathbf{F}_1). Las razones de ello pueden ser cualquiera de las siguientes:

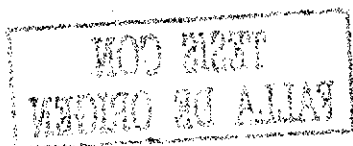
a) El punto final no pertenece al simplex. Este punto no es válido pues dada una estructura vimos que los valores de las componentes del vector \mathbf{E}_2 no se encuentran en el intervalo $[0,1]$.

b) El eigenvector $\hat{\mathbf{e}}_1$ presenta componentes negativas. Puesto que $\hat{\mathbf{e}}_1$ es un vector que representa las probabilidades de encontrar cada configuración dentro del sólido, sus componentes no pueden ser negativas, y por lo tanto concluimos que con esta cuarteta de valores iniciales no es posible construir un mosaico.

c) El programa no converge adecuadamente. En el paso 3 descrito arriba se asigna como máximo un número de iteraciones fijo N para alcanzar el mínimo, y si después de N no se obtiene $F = 0$, significa que en esta vecindad del espacio no hay un conjunto de parámetros que conduzcan a un punto fijo, al menos para este número de iteraciones, lo cual no significa que no exista tal punto en la vecindad.

El resultado que obtenemos después de ejecutar el programa Mínimos es el conjunto de cuartetos que producen una estructura cristalina o amorfa, pues corresponden a los puntos fijos del sistema. En la figura 2-13 se encuentran los puntos obtenidos para las estructuras, las líneas indican los valores iniciales \mathbf{F}_1 , y terminan en \mathbf{F}_2 (*).

Es muy interesante notar en la figura 2-13 como puntos provenientes de distintos sectores del espacio convergen a una región específica. En particular podemos distinguir dos puntos muy importantes: $\mathbf{q}_S = (0,0,0)$ y $\mathbf{q}_T = (1,0,0)$ correspondientes a la red cuadrada y triangular



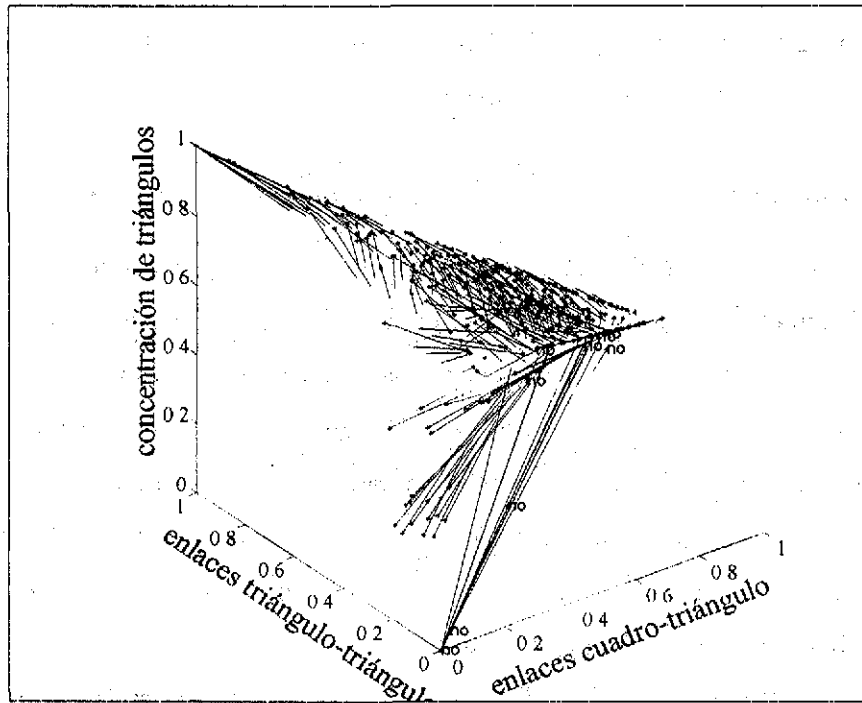


Figura 2-13: Se observan los valores iniciales de los parámetros α, β, γ , es decir la concentración inicial de triángulos y los valores de las probabilidades de pares cuadro-triángulo y triángulo-triángulo (F1). Los valores finales (*) denotan los puntos fijos y corresponden a la concentración, y las fracciones de pares cuadro-triángulo y triángulo-triángulo (F2). En este caso el espacio inicial contiene 1296 puntos.

respectivamente. Estos puntos como observamos provienen de una gran cantidad de puntos en el simplex, esto se debe a que las redes cuadrada y triangular son soluciones muy estables, es decir corresponden a dos atractores del sistema. Los otros puntos de convergencia se encuentran en una superficie formada por dos hojas. ¿Cómo podemos identificar a qué estructuras corresponden estos puntos del simplex $q_0 = (x_0, \alpha_0, \beta_0, \gamma_0)$? la respuesta es que algunas de ellas se encuentran en una superficie definida por las familias de redes cuadradas y triangulares, así como por la superficie definida por las fases de Frank-Kasper. En la siguiente sección se explica cómo generar estas superficies, y por supuesto nuestro objetivo es comprobar que algunos puntos fijos de F caen dentro de estas superficies.

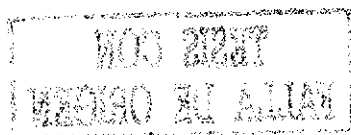
2.3.3 Algunas familias cristalinas de cuadros y triángulos en dos dimensiones

De la misma forma que en el espacio tridimensional, se encuentra que en dos dimensiones es limitado el número de redes que pueden definirse a fin de cubrir el plano en su totalidad. Estas estructuras se conocen como redes de Bravais en dos dimensiones y cumplen que las únicas rotaciones compatibles con la simetría de traslación son por ángulos iguales a $2\pi/2$, $2\pi/3$, $2\pi/4$, y $2\pi/6$. Cada red está definida por una celda unidad tal que sus puntos cumplen las siguientes propiedades de simetría: traslación, rotación, reflexión e inversión. La celda unidad se repite periódicamente hasta llenar el plano. En dos dimensiones las posibles redes son cuadrada, triangular, oblicua, rectangular y hexagonal.

Podemos encontrar dos mosaicos distintos con la misma red pues la celda unidad que los define tiene diseños diferentes. Nos preguntamos entonces cuántos diseños podemos lograr si disponemos de cuadros y triángulos, y si es posible encontrar un mosaico con simetría quasicristalina, la respuesta es que existe un número muy grande de empaquetamientos cristalinos perfectos, y que también pueden encontrarse estructuras quasicristalinas [33].

Fases de Frank-Kasper

En lo que sigue estudiaremos algunas familias cristalinas formadas por cuadros y triángulos. Comenzaremos con las fases de Frank-Kasper [34], que se construyen apilando hileras de cuadros y triángulos. En la figura 2-14 podemos ver algunas de estas fases (las primeras de ellas) y sus correspondientes proporciones de celdas triangulares y cuadradas, así como las fracciones de





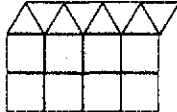
		Fases de Frank-Kasper				
		<i>S</i>	<i>T</i>	<i>S-S</i>	<i>S-T</i>	<i>T-T</i>
1		1	2	1	2	2
2		1	4	1	2	5
3		2	2	3	2	2

Figura 2-14: Algunas fases de Frank-Kasper

enlaces. También en la misma figura observamos la celda unidad de cada fase.

Como sabemos (debido a las reglas de Euler), cada estructura está determinada por las proporciones de sus celdas y la fracción de sus enlaces dentro de la celda unidad. Si observamos las fases de Frank-Kasper (n, m) donde m es el número de hileras de triángulos y n el correspondiente a cuadrados, encontramos que existen expresiones cerradas para encontrar $P_T, P_S, N_{SS}, N_{ST}, N_{TT}$:

$$\begin{aligned}
 P_S &= \frac{n}{n+2m}, & P_T &= \frac{2m}{n+2m} \\
 N_{SS} &= \frac{2n-1}{2n+3m}, & N_{ST} &= \frac{2}{2n+3m}, & N_{TT} &= \frac{3m-1}{2n+3m}
 \end{aligned}
 \tag{2.23}$$

Las fases de Frank-Kasper tienen simetría 2. ahora estudiaremos cómo generar cristales con simetría 3.

Familia triangular 1 Los cristales con simetría 3 pertenecen a familias generadas por la inflación de celdas unidad con bordes que constituyen "palabras" palíndromes (secuencias definidas de cuadrados y triángulos). Consideremos que cada celda unidad está formada por

dos partes, el interior y el borde como observamos en la figura 2-15, al empatar ambas se construye la celda unidad, y con éstas se puede generar una familia con simetría de rotación $2\pi/3$, es decir una red triangular cuyas proporciones de cuadros y triángulos, así como fracción de enlaces entre ellos también pueden obtenerse en forma general:

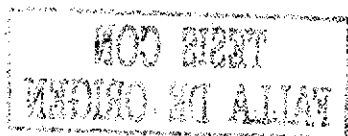
n	S	T	$S - S$	$S - T$	$T - T$
1	$\frac{3}{2}$	4	0	6	3
2	$\frac{6}{2}$	7	$\frac{3}{2}$	9	6
3	$\frac{9}{2}$	12	$\frac{6}{2}$	12	12
4	$\frac{12}{2}$	19	$\frac{9}{2}$	15	21
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
	$\frac{3n}{2}$	$n^2 + 3$	$\frac{3(n-1)}{2}$	$3(n+1)$	$\frac{3}{2}[2 + n(n-1)]$

y debemos normalizar para encontrar las relaciones generales que permiten obtener esta familia triangular:

$$\begin{aligned}
 P_T &= \frac{3n}{n^2 + 3n + 3}, & P_S &= \frac{n^2 + 3}{n^2 + 3n + 3} & (2.24) \\
 N_{SS} &= \frac{3(n-1)}{2Q}, & N_{ST} &= \frac{3(n+1)}{Q}, & N_{TT} &= \frac{3[2 + n(n-1)]}{Q}, & Q &= SS + ST + TT
 \end{aligned}$$

Familia triangular 2

Nuevamente consideramos a la celda unidad formada por el interior y el borde. En la figura 2-16 se ilustran los mosaicos pertenecientes a esta familia, en este caso también podemos construir



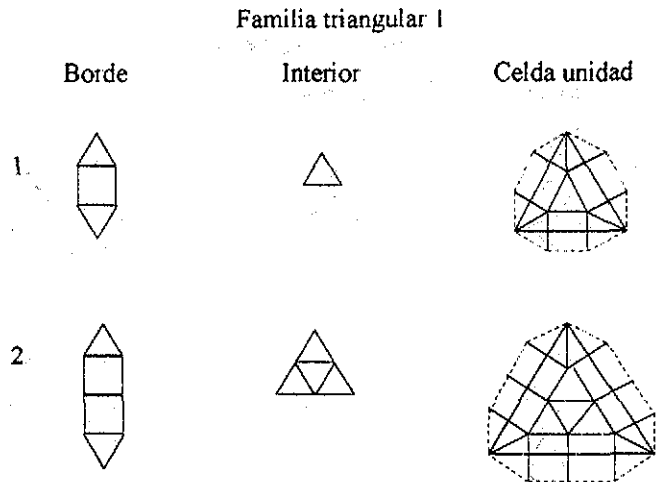


Figura 2-15: Mosaicos cristalinos con simetría 3 (familia triangular 1)

una tabla señalando las características que definen cada celda unidad:

n	S	T	$S-S$	$S-T$	$T-T$
1	3	7	0	12	$\frac{3}{2}$
2	6	16	$\frac{3}{2}$	9	6
3	9	31	$\frac{6}{2}$	12	12
4	12	19	$\frac{9}{2}$	15	21
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
$\frac{3n}{2}$	$n^2 + 3$	$\frac{3(n-1)}{2}$	$3(n+1)$	$\frac{3}{2}[2 + n(n-1)]$	

y a partir de esta tabla obtenemos las relaciones generales para las proporciones de celdas y fracción de enlaces para la familia triangular 2:

$$P_T = \frac{3n}{3n^2 + 3n + 4}, \quad P_S = \frac{3n^2 + 4}{3n^2 + 3n + 4} \quad (2.25)$$

$$N_{SS} = 3 \frac{(n-1)}{Q}, \quad N_{ST} = \frac{6(n+1)}{Q}, \quad N_{TT} = 3 \frac{[3n/2 - (n-1)]}{Q}, \quad Q = SS + ST + TT$$

Observemos que a partir de las fases de Frank-Kasper y las familias 1 y 2 podemos generar



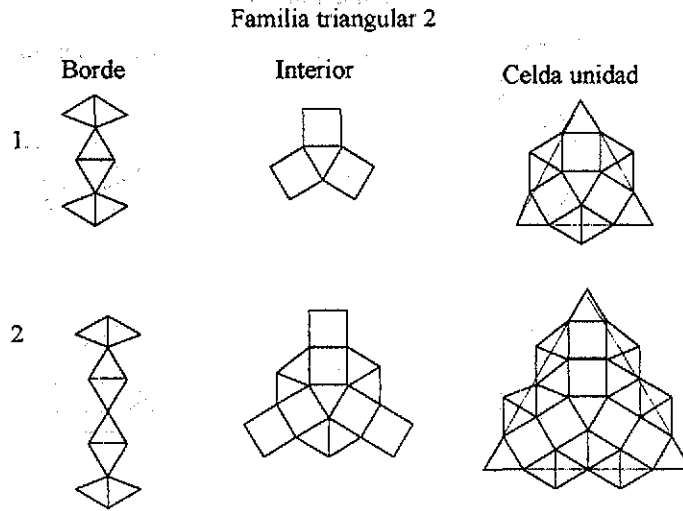
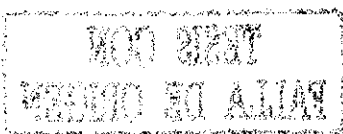


Figura 2-16: Mosaicos cristalinos con simetría 3 (familia triangular 2)

una infinidad de mosaicos en dos dimensiones pues $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ (y también $m = 1, 2, 3, 4, \dots$ para el caso de las fases de Frank-Kasper). En la figura 2-17 observamos los cristales encontrados usando las relaciones 2.23, 2.24 y 2.25. Cada punto corresponde a las proporciones de triángulos (P_T), fracción de enlaces cuadro-triángulo (N_{ST}) y fracción de enlaces triángulo-triángulo (N_{TT}) que definen una celda unidad, y por lo tanto un cristal. También en la misma figura se observan los puntos correspondientes a otras estructuras cristalinas reportadas en el artículo "Crecimiento estocástico de sólidos" [35], así como dos quasicristales con simetrías 6 y 12 reportados por primera vez en el artículo "Nonperiodic hexagonal square-triangle tilings"[36], ambos artículos se encuentran al final de este trabajo en el apéndice B.

Las estructuras cristalinas tomadas de [35] se marcan con \square y \triangleright , y corresponden a las redes cuadrada y triangular respectivamente. Observamos que como era de esperarse algunas de estas redes pertenecen a las familias 1 y 2. El caso $n = 1$ refleja este hecho pues es la red cristalina triangular más simple.

Siguiendo este método geométrico se pueden generar más estructuras cristalinas con simetría 3, 4 y 6. De hecho nuestro trabajo predice que en superficies específicas del espacio mostrado en la figura 2-17 deben existir muchos más cristales obtenidos por inflación.



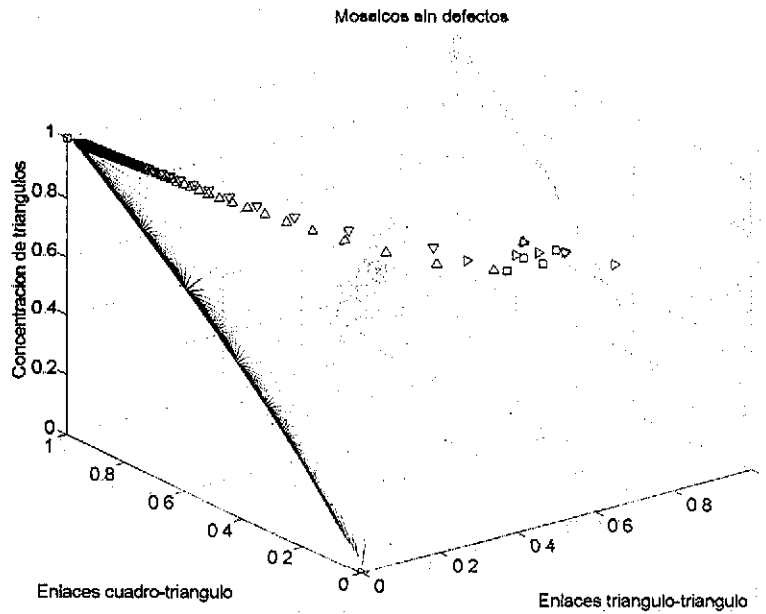


Figura 2-17: Puntos correspondientes a la familia infinita de cristales con red triangular y cuadrada (denotados con el símbolo de triángulo y cuadro respectivamente) y las fases de Frank Kasper (denotados con puntos).

¿Cómo se puede predecir la existencia de quasicristales usando el MME? Como es sabido, los quasicristales se pueden obtener por reglas de inflación con escala irracional. Hemos visto que a partir de los eigenvectores correspondientes a eigenvalores con norma uno se puede definir un sólido infinito, y en general sólo tomamos en cuenta que los eigenvalores de M son reales, pero ésta no es necesariamente la única opción pues la matriz estocástica es en general no Hermitiana y por lo tanto algunos de sus eigenvalores pueden ser complejos con norma 1. La presencia de este tipo de eigenvalores sugiere que un régimen oscilatorio se establece durante el crecimiento del sólido al igual que ocurre en el caso de los eigenvalores reales, pero si estos eigenvalores son complejos irracionales el sólido resultante será un quasicristal. La única condición que debe satisfacer para asegurar que se puede construir un sólido infinito es que su norma sea uno [19].

Los quasicristales reportados en [36] se pueden obtener a través de las reglas de inflación, y es importante señalar que la escala de inflación es irracional, esto puede verse a partir de los eigenvalores complejos irracionales. Al contar las proporciones de cuadros y triángulos, así como la fracción de enlaces, se pone de manifiesto el carácter quasicristalino de estas estructura.

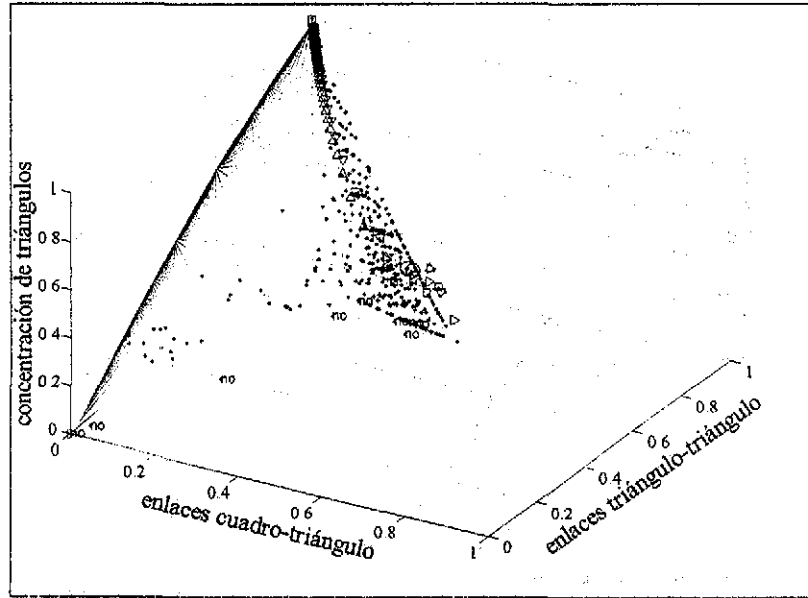
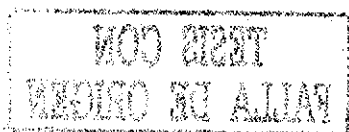


Figura 2-18: Se ilustran las predicciones de la teoría (MME) (denotadas con asteriscos), así como algunos puntos pertenecientes a la familia infinita de cristales con redes triangulares y cuadrada, y las fases de Frank Kasper (denotadas con triángulos cuadrados y puntos respectivamente)

En el apéndice B se muestra la forma de calcular las fracciones de enlaces y vértices de los quasicristales y de cualquier estructura cristalina en general. Tomando en cuenta los parámetros que definen cada estructura cristalina con su red específica, en la figura 2-18 se ilustran todas las predicciones teóricas así como las fases de Frank-Kasper, las familias triangulares 1 y 2, las familias cuadradas, los quasicristales y los cristales reportados en [35]. En esta figura se aprecia la coincidencia existente entre las redes obtenidas a través del MME y las que se pueden construir mediante las reglas analíticas descritas antes. La razón de esta coincidencia radica en la equivalencia entre las reglas de Euler para mosaicos y la condición que exigimos a través de la ecuación 2.22 en un mosaico sin defectos.

Como conclusión de esta aplicación geométrica podemos decir lo siguiente:

- Con la teoría puede predecirse la existencia de sólidos cristalinos, amorfos, y quasicristalinos.
- La condición de restringir que en el catálogo sólo existan vértices cóncavos o convexos en múltiplos de 60 y 90 grados (es decir una condición local), da como resultado una condición no



local, pues no es posible que en ningún punto del sólido infinito existan defectos.

- Las soluciones estables corresponden a valores específicos de x , α , β , y γ , (es decir la concentración de celdas triangulares y las probabilidades de que ocurran enlaces entre diferentes especies), y están asociadas a estructuras amorfas y cristalinas.

- Si observamos las estructuras generadas por las familias 1 y 2, y las fases de Frank-Kasper, vemos que para n grande, la celda unidad tiende a infinito, y en este caso se confirma que un cristal con celda unidad infinita y un amorfo son muy parecidos.

- Cualquier valor de los parámetros conduce a una solución, es decir se puede construir de ellos una estructura, la cual en la mayoría de los casos es amorfa. Existen algunos casos en los que para una cierta cuarteta $\mathbf{q}_f = (x_f, \alpha_f, \beta_f, \gamma_f)$, el eigenvector asociado al eigenvalor uno tiene componentes negativas, y para este conjunto de parámetros no es posible por lo tanto construir una estructura.

Dos conclusiones importantes que queremos enfatizar son:

1) Con el método pudimos descubrir dos nuevas estructuras quasicristalinas que resultan muy curiosas en sus propiedades. Por primera vez se exhibe un quasicristal con simetría 6, que en principio debería cristalizar. Estas estructuras son complicadas pues pertenecen a los mosaicos bicolores con ventanas fractales en el espacio perpendicular (ver artículo [36]).

2) El método puede extenderse para investigar el caso de eigenvalores complejos, que significan oscilaciones en la composición del sólido con escala mayor a las unidades usadas para construirlo. Las super redes, ordenadas o desordenadas, son un caso de esta situación.

Faint, illegible text, possibly bleed-through from the reverse side of the page.

FOR THE
PARTY OF CHINA

Capítulo 3

Nuevo Método de la Matriz Estocástica

3.1 Algunas consideraciones físicas

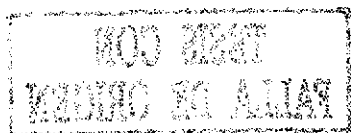
El MME es útil al estudiar sistemas que bien pueden ser puramente geométricos o tratarse de algún sistema físico idealizado restringido a un espacio en dos dimensiones (por ejemplo superficies). Es decir, el método se aplica a sistemas en los que sus componentes no necesariamente representan átomos y moléculas y que por tanto los parámetros involucrados en su descripción no corresponden a cantidades físicas. Sin embargo en la descripción inicial del método se dijo que el interés principal es estudiar sistemas físicos en tres dimensiones, en los que durante la formación del sólido se distinguen dos tiempos característicos, el tiempo en que un enlace químico entre unidades alcanza equilibrio termodinámico (t_1) y el tiempo en que el sólido completo alcanza el equilibrio (t_2). Entonces su crecimiento puede describirse como un proceso de aglomeración. En algunos vidrios fuertes con enlaces covalentes estas condiciones se presentan. Por lo tanto los vidrios con estas características son sistemas físicos apropiados para ser descritos empleando el MME. Queremos estudiar sus propiedades, y tenemos especial interés en estudiar sus rasgos característicos como la temperatura de transición vítrea T_g en función de la composición.

Los sistemas para los que se puede definir una temperatura crítica de solidificación generalmente forman estructuras cristalinas, y para tales sistemas son bien conocidas gran cantidad

de sus propiedades físicas. El orden traslacional permite elaborar modelos y a partir de éstos estudiar su comportamiento cuando son sometidos a perturbaciones creadas por un campo externo [37]. En contraparte se conoce poco acerca de la naturaleza de los sistemas vítreos. Desde luego los vidrios son materiales usados ampliamente desde la antigüedad y son bien conocidos experimentalmente dentro de ciertos límites. Su estudio se ha llevado a cabo en forma más empírica que teórica, y la existencia de teorías y modelos para describirlos es limitada. De hecho, no hay una forma de definir T_g , o estudiar sus propiedades termodinámicas como en el caso de los sistemas cristalinos. Las teorías dedicadas al estudio de sistemas amorfos generalmente analizan las propiedades electrónicas partiendo del Hamiltoniano de un arreglo cristalino, e introduciendo desorden, por ejemplo CPA (Coherent potential approximation), Random phase [38]. Nos interesa estudiar la fenomenología de estos sistemas, particularmente el estudio de las propiedades termodinámicas de sistemas desordenados. De hecho el MME fue desarrollado con el objetivo de estudiar sistemas específicos como B_2O_3 , SiO_2 , $As_xSe_{(1-x)}$, $Ge_xSe_{(1-x)}$, y cualquier otro sistema ternario con tendencia a formar un vidrio.

Cuando se estudió B_2O_3 [39] se obtuvieron resultados que concuerdan en gran medida con los experimentales, pues con el MME es posible modelar la existencia de anillos boroxol (siempre que las unidades elementales sean las adecuadas para formar este tipo de estructuras) y contar la proporción de ellos dentro del sólido, lo cual es un resultado experimental que se obtiene empleando dispersión Raman, rayos X y espectroscopía infrarroja [40]. Se debe observar en este caso la tendencia a la formación de estructuras locales en dos dimensiones, es decir la presencia de los anillos. En este sentido no es necesario considerar las correlaciones con los vecinos, mientras las unidades elegidas sean las apropiadas, y por lo tanto se puede despreciar en primera aproximación la naturaleza real en tres dimensiones de la formación de un sólido.

En general el MME presentado en el capítulo 2 ha sido aplicado a distintos sistemas obteniendo resultados satisfactorios. Sin embargo, al modelar el proceso de aglomeración de un sólido pueden considerarse otros aspectos físicos con el fin de contar con una descripción más realista del fenómeno, y que además permita caracterizar el sistema en forma más completa. El método descrito antes considera que el crecimiento es dendrítico, cuando en realidad durante el proceso de crecimiento los átomos y moléculas que se adhieren al borde no sólo crecen formando largas cadenas, sino que se van arreglando en función del entorno que observan en la proximidad



en el momento en que se incorporan al sólido. Los átomos de la superficie participan de manera significativa en el proceso de formación, pues en algunos casos ofrecen enlaces no saturados y por lo tanto el nuevo átomo tiene una probabilidad diferente de cero de enlazarse a estos vecinos, incluso en cada paso pueden saturarse nuevos sitios y con ello se tiene que en forma natural se crean anillos. Así podemos decir que el modelo descrito es muy útil en sistemas como Se puro cuyos átomos tienen valencia 2 y el crecimiento es por lo tanto dendrítico, pero si en lugar de ello se quiere estudiar una aleación con componentes elementales con número de coordinación mayor que 2, el MME no es un modelo adecuado.

El MME no toma en cuenta que durante el crecimiento puede haber correlación, es decir no existe una forma de que el átomo que va a adherirse al borde tome en cuenta que por ejemplo puede encontrar sitios saturados con los que ya no es posible enlazarse, o que el siguiente paso se vea afectado por los procesos antes ocurridos. Con todo esto vemos que el método constituye un proceso de Markov en el que el paso $i+1$ sólo depende del paso anterior i . También puede ocurrir que aunque un enlace esté dispuesto en la superficie a enlazarse, la unidad que llegue puede encontrar obstáculos estéricos para alcanzarlo y por lo tanto no se enlaza.

El método ha sido aplicado a otros sistemas vítreos, como las aleaciones $As_xSe_{(1-x)}$ y $Ge_xSe_{(1-x)}$ [41], [42] y en ambos casos se determinó T_g como función de la composición x de uno de sus componentes, pero la T_g obtenida en estos sistemas se infirió a partir de la condición $x = x_l$, es decir de suponer que las concentraciones en el líquido y el sólido infinito son iguales, lo cual es una condición razonable si pensamos que un vidrio es homogéneo y no se observan desviaciones locales en la concentración. Sin embargo, la T_g calculada de esta forma no es el resultado de una transición de fase termodinámica, sino más bien dinámica, resultado de un crecimiento dinámico homogéneo, y esto es precisamente lo que nos interesa, estudiar la termodinámica de un sistema vítreo, pues como se verá después un vidrio es un amorfo que presenta una transición vítrea, y la T_g es característica de cada aleación.

Algunos sistemas específicos a los que se ha aplicado el MME son $Ge_xSe_{(1-x)}$, $As_xSe_{(1-x)}$ y SiO_2 , por mencionar algunos pues también se han estudiado sistemas ternarios. La característica común en estos sistemas es que el orden químico de corto alcance es muy robusto. En todos ellos las unidades identificables son arreglos atómicos tipo estrella, y la diferencia en el tratamiento de cada compuesto es la construcción de la matriz estocástica, pues ésta depende de los números

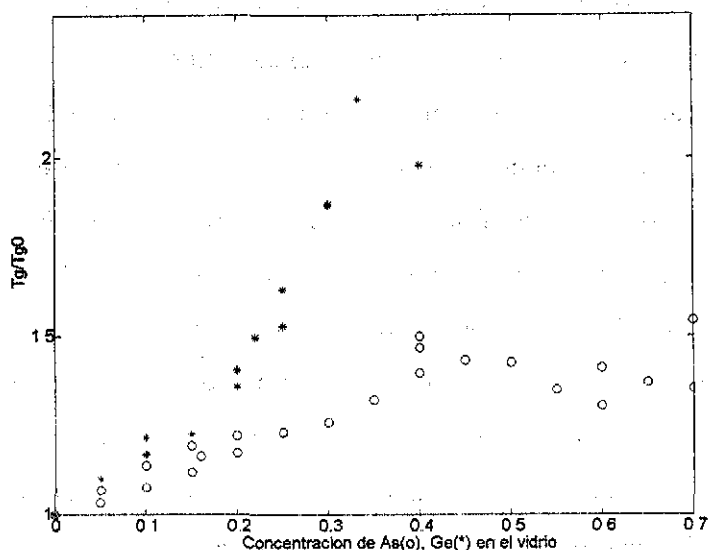
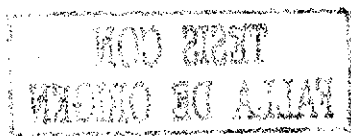


Figura 3-1: Temperatura de transición vítrea en función de la composición para $As_xSe_{(1-x)}$ señalada con o y para $Ge_xSe_{(1-x)}$ (*), ambas curvas son resultados experimentales tomadas de [48], [47], [49].

m y m' que son las valencias de las unidades elementales que forman el sólido binario. En cada una de estas aleaciones se ha encontrado una relación analítica entre parámetros físicos, a saber la concentración de uno de los componentes x y la temperatura de transición vítrea T_g . Además se obtuvo la curva de calor específico en función de la temperatura.

La elección de los sistemas a estudiar se debe en parte a que se dispone de gran cantidad de datos experimentales y por lo tanto pueden compararse con las predicciones de la teoría, además de las aplicaciones tecnológicas de algunos de ellos como en el caso de B_2O_3 . En los experimentos realizados en $Ge_xSe_{(1-x)}$ y $As_xSe_{(1-x)}$ se reportan puntos que constituyen la curva de T_g en función de x para todo el intervalo de concentraciones tal que es posible la formación del vidrio. En la figura 3-1 observamos las curvas experimentales para ambos sistemas. Sin embargo con la teoría del MME sólo es posible estudiar la dependencia con la concentración para bajos valores de esta última. La teoría no predice correctamente T_g para valores de $x > 0.3$ en el caso de $As_xSe_{(1-x)}$ y $x > 0.4$ para $Ge_xSe_{(1-x)}$. De acuerdo al método la temperatura de transición es función creciente de la concentración para todos los valores de x , y



como se observa en la figura 3-1 T_g crece con x hasta un cierto valor cerca de la estequiometría y posteriormente disminuye. La razón por la cual el MME no predice este comportamiento es que para valores de $x > 0.4$ (0.3 en el caso de $\text{Ge}_x\text{Se}_{(1-x)}$) es significativa la formación de otro tipo de estructuras, por ejemplo anillos. Experimentalmente se ha encontrado que la presencia de anillos es responsable del máximo en la figura 3-1 en $x = 0.4$ en el caso de GeSe_2 , mientras que una tendencia similar en el caso de As_2Se_3 es menos pronunciada, y esta característica se atribuye a un comportamiento químico muy específico de este compuesto cerca de $x = 0.3$. Entonces nos interesa incorporar como primera aproximación, correlaciones que permitan la formación de anillos y determinar si con ello se puede describir el comportamiento de T_g en función de la concentración para valores mayores que los que se obtienen a través de MME. Es conveniente aclarar sin embargo, que los resultados obtenidos con el MME están apoyados experimentalmente por estudios que confirman que en la fase inicial del proceso de aglomeración, la estructura es netamente tridimensional y dendrítica. En este sentido las hipótesis del método se satisfacen, y por lo tanto las predicciones concuerdan con los resultados experimentales.

Todos estos aspectos descritos arriba no son tomados en cuenta en el MME, por lo que estamos interesados en incorporarlos a la teoría y de esta forma tener un modelo que represente de forma más aproximada la situación física que ocurre durante el proceso de aglomeración. Es decir, introduciremos al MME correlaciones que den solución a los problemas expuestos, además investigaremos T_g identificando el punto donde ocurre una transición vítrea.

3.2 Propiedades físicas de los vidrios

Para determinar el punto donde ocurre una transición vítrea se estudian las curvas de calor específico y viscosidad en función de la temperatura. Ambas curvas presentan características muy particulares en T_g con respecto al comportamiento observado en otros sistemas [43]. En lo que sigue estudiaremos las curvas de calor específico y viscosidad. Sin embargo tenemos especial interés en las propiedades térmicas, pues las nuevas consideraciones en la teoría deben ser tales que permitan encontrar T_g como resultado de una transición de fase.

Lo primero es preguntarse si una transición vítrea puede considerarse como una transición termodinámica y particularmente si es una transición de segundo orden. Para estudiar lo que

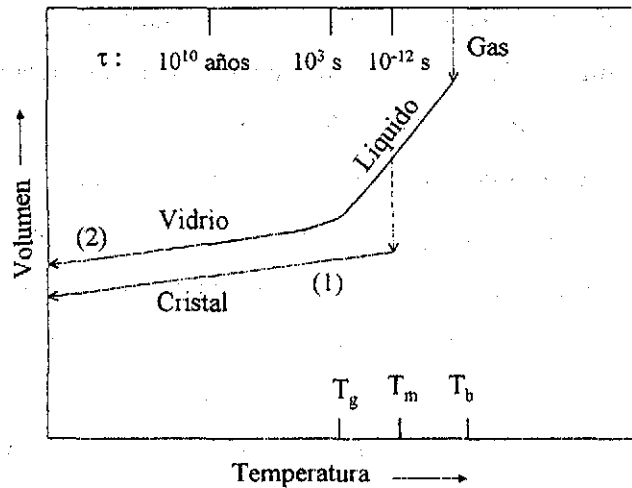
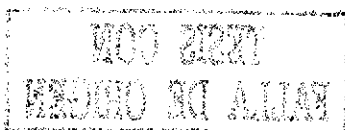


Figura 3-2: Se observa la dependencia del volumen en función de la temperatura para un material que solidifica como un cristal (1) y un material que se vuelve un amorfo (2) ([1]).

ocurre cuando un material atraviesa por un cambio de fase podemos considerar en primera instancia la curva de volumen en función de la temperatura. En la figura 3-2 se presenta una curva general del comportamiento de un material que tiene dos caminos para alcanzar el estado sólido, el camino 1 lo conduce a un arreglo cristalino, mientras que la trayectoria 2 finaliza en una configuración amorfa que ha sufrido una transición vítrea.

En la figura se señalan varias temperaturas (T_m, T_g, T_b), la característica de cada una es que definen un cambio de fase en el arreglo del material. Si en lugar de la trayectoria 1 el sistema va por el camino 2, el material continúa en estado líquido y la temperatura desciende por debajo de T_m . En esta región se dice que el líquido está sobreenfriado, y la formación del vidrio está caracterizada por un rompimiento gradual en la pendiente. La región en donde ocurre el cambio de pendiente es conocida como temperatura de transición vítrea T_g . Como se aprecia en la figura esta pendiente es continua, por lo que el valor de T_g no está bien definido, pero en su lugar puede definirse una temperatura ficticia T_f como el valor obtenido de la intersección de las curvas del líquido y el vidrio. Esto nos hace pensar que T_f definida así tiene un valor único para cada material. Sin embargo, esto no es así pues depende de la rapidez de enfriamiento del



líquido sobreenfriado.

Se ha encontrado que si se reduce la velocidad de enfriamiento, la región en la cual el líquido puede ser sobreenfriado se alarga. Como conclusión de lo anterior se tiene que la temperatura de transición vítrea de un material particular depende de la historia térmica del mismo.

Cuando ocurre una transición termodinámica se observan discontinuidades en algunas variables extensivas o sus derivadas. De acuerdo al esquema de Ehrenfest el orden de una transición es el mismo que el de la más baja derivada de la energía libre de Gibbs que presenta una discontinuidad [44]. Observemos que en la figura 3-2 el volumen ($V = (\partial G / \partial p)_T$) se vuelve discontinuo en T_m , lo que significa que la transición líquido-cristal sería de primer orden.

En los sistemas vítreos la capacidad calorífica ($C_p = T(\partial S / \partial T)_p = -T(\partial^2 G / \partial T^2)_p$), la compresibilidad isotérmica ($\kappa_T = -(\partial \ln V / \partial p)_T$) y el coeficiente de expansión térmica ($\alpha_T = 1/V(\partial V / \partial T)_p$) son discontinuos en T_g , y por tal motivo se podría considerar entonces a la transición vítrea como de segundo orden. Sin embargo esta interpretación falla algunas veces. Ejemplo de ello es la diferencia que se obtiene al medir experimentalmente el cociente entre el cambio de la compresibilidad isotérmica y el cambio en el coeficiente de expansión térmica, y compararlo con dT_g/dp . Si la transición vítrea es una transición termodinámica no debería haber cambios en la magnitud de T_g debidos a factores cinéticos.

Como hemos visto el valor de T_g define la naturaleza vítrea de un material pues de lo contrario la estructura que se esperaría al solidificar el material es cristalina. Dada la importancia de este parámetro, se ha estudiado la posibilidad de relacionarlo con otros factores físicos, pensando principalmente en cantidades termodinámicas. Sin embargo también se ha considerado su relación con factores estructurales, como se pone de manifiesto en la ley semiempírica de Gibbs-Di Marzio, a la cual nos referiremos más adelante. Es importante resaltar que si bien es cierto que el valor de T_g no es único para cada material, si es posible inferirlo para un material sometido a algún proceso de enfriamiento a partir de la curva de calor específico, y este es precisamente nuestro objetivo en la siguiente sección.

Otra característica que define a los vidrios es la viscosidad. Esto se debe a que cuando el líquido se encuentra en un estado sobreenfriado, es decir la temperatura es menor que T_m pero el material conserva sus propiedades de líquido, se vuelve mas viscoso. La viscosidad está relacionada con los procesos de relajación, y los cambios configuracionales que causa la

relajación de un líquido sobreenfriado se vuelven muy lentos cuando decrece la temperatura hasta que finalmente el material solidifica. Para tiempos de observación t_0 largos comparados con el tiempo de relajación estructural τ_r ($t_0 > \tau_r$) el material tiene apariencia de líquido mientras que para $t_0 < \tau_r$ el material se vuelve de apariencia sólida. El tiempo de relajación estructural puede entenderse de la siguiente forma: cuando se tiene un material tal que $T > T_g$, los átomos se difunden esencialmente debido a colisiones entre ellos sin cambiar la estructura del líquido. Cuando T decrece el tiempo de difusión aumenta. Al tiempo de difusión se le llama tiempo de relajación estructural. La transición vítrea ocurre cuando $t_0 \simeq \tau_r$.

Los procesos lentos de relajación exhiben un comportamiento no exponencial en relación a la dependencia temporal, la función respuesta $\Phi(t)$ se comporta como exponencial alargada:

$$\Phi(t) = \exp[-(t/\tau_0)^\beta] \quad 0 < \beta < 1$$

Una definición alternativa para T_g es la temperatura a la cual el líquido alcanza una cierta viscosidad, (por ejemplo 10^{13} poise), pues como sabemos en los vidrios el flujo no cesa al alcanzar este valor para η (la viscosidad), sino continúa en algunos casos por días o años.

En la figura 3-3 se muestra una gráfica de la dependencia de la viscosidad con la temperatura, y se observa que η cambia muy rápidamente en la región de la temperatura de transición vítrea, i.e. en $T = T_g$. En esta figura pueden apreciarse también dos tipos de comportamiento, uno corresponde a los vidrios fuertes, que siguen la ley de Arrhenius:

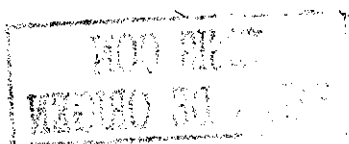
$$\tau = \tau_0 \exp(E/kT)$$

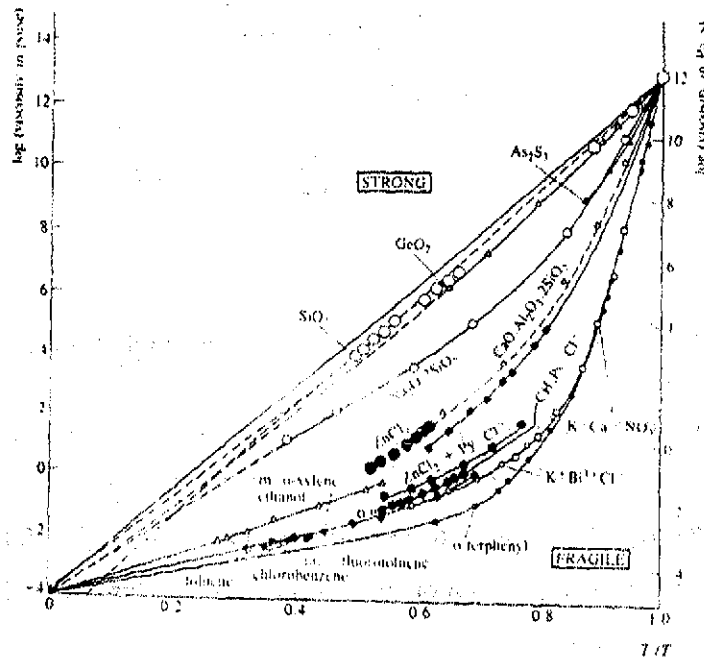
y por otro lado se tienen los vidrios débiles. Existe una ecuación que describe el comportamiento de esta curva, es la llamada ecuación empírica de Vogel-Tamman-Fulcher:

$$\eta = A \exp[-a/(T - T_{0\eta})]$$

La viscosidad obedece en gran medida a esta última ecuación, y funciona para viscosidades cercanas a T_g .

A diferencia de la capacidad calorífica, en la que como observamos en la figura 3-4 se





TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Figura 3-3: Dependencia de la viscosidad con la temperatura para distintos compuestos, tomada de [16].

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

TESIS CON.
FALLA DE ORIGEN

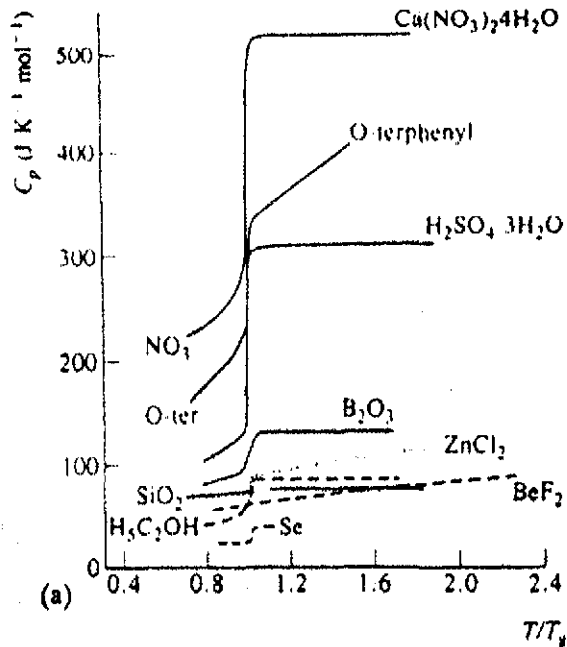


Figura 3-4: Calor específico en función de la temperatura ([16]).

presenta una discontinuidad en $T = T_g$, la viscosidad es continua en este punto, pero tiene una singularidad en este valor. Recientemente se ha utilizado el método de la matriz estocástica para obtener una descripción de los procesos de relajación [45], sin embargo usaremos esta teoría tomando en cuenta otras consideraciones para estudiar las propiedades térmicas de un sistema vítreo.

3.3 Generalización del método de la matriz estocástica

Comenzaremos describiendo lo que ocurre cuando en el proceso de aglomeración no sólo se considera que el crecimiento es dendrítico y veremos las implicaciones físicas y matemáticas a las que conduce esta idea.

Durante el proceso de crecimiento el átomo que se aproxima a la superficie de separación solido-líquido, observa no sólo el átomo con el que se enlaza, sino una vecindad de átomos que rodean a este sitio principal. En dos dimensiones el número máximo que se observa es naturalmente 2, sin embargo en tres dimensiones este número no tiene por qué ser 2. Entonces

TESIS CON.
FALLA DE ORIGEN

la configuración resultante después de la unión depende de la presencia de estos átomos vecinos pues en algunos casos éstos últimos tienen enlaces no satisfechos disponibles al nuevo átomo. De esta forma, tenemos que el crecimiento ya no es dendrítico, los nuevos átomos no se aglomeran sólo en forma de cadena sino que interactúan con los vecinos cercanos formando una red. Es importante señalar que en muchos sistemas se observa que cada átomo sólo forma un enlace con cada sitio, es decir no existen anillos de dos miembros.

La primera implicación física que tiene el considerar la presencia de vecinos es que se puede saturar un mayor número de enlaces en un sólo paso de la secuencia de aglomeración. De hecho existe la posibilidad de saturar en un sólo paso todos los enlaces del átomo que proviene del líquido, la condición para ello es que exista al menos entre los vecinos y el sitio principal el mismo número de enlaces no satisfechos que los del átomo que se aproxima al borde, y en la orientación y distancia correctas. Entonces, con todos estos factores en juego, esperamos que la probabilidad de que ocurran más de dos enlaces con los vecinos en un sólo paso sea muy pequeña.

Las ideas anteriores se representan esquemáticamente en la figura 3-5. Se observa que uno de los átomos del líquido se adhiere al borde del cúmulo, y en un solo paso todos sus enlaces pueden saturarse. En este ejemplo tenemos un sistema binario con componentes que denotamos como A y B, con valencias $m = 3$ y $m' = 2$ respectivamente. En el borde se encuentra que el átomo A puede tener dos enlaces libres (P_1), un enlace libre (P_2), o todos sus enlaces saturados (P_0), en forma análoga B puede tener un enlace libre (P_3) o sus dos enlaces saturados (P_0).

Al permitir que el átomo que se incorpora tenga la posibilidad de enlazarse al sitio vecino tenemos como resultado dos procesos: 1) El nuevo átomo puede tener más de un enlace saturado, y 2) La formación de anillos ocurre naturalmente. ¿Que relevancia tiene el considerar sitios saturados?, ¿cómo se traduce esto a un lenguaje matemático? En lo que sigue responderemos estas preguntas y posteriormete estudiaremos una aplicación del método.

Como antes se explicó, en los sistemas vítreos se ha encontrado orden de corto y medio alcance, lo cual es consecuencia principalmente de los enlaces químicos. Dentro del orden de medio alcance se reconoce la formación de anillos regulares elementales. Este tipo de estructuras es fundamental en algunos casos pues constituye la mayor forma de agregación dentro de estos materiales. Puesto que la construcción de la matriz estocástica requiere tomar en cuenta todos

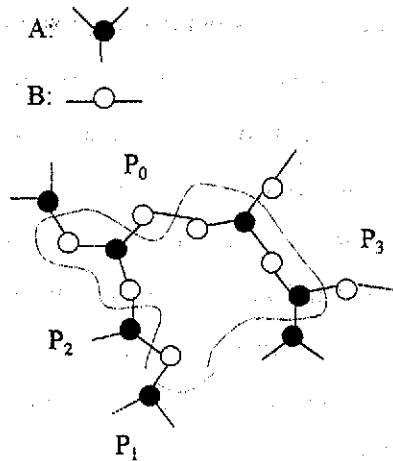
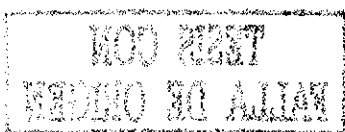


Figura 3-5: Representación esquemática del borde de un sólido en formación. Se observa que en la superficie es posible encontrar cuatro configuraciones diferentes. Los sitios saturados P_0 representan una nueva configuración, estos pueden encontrarse en la superficie, o bien ser cualquier sitio dentro del sólido.

los procesos que pueden ocurrir, es posible conocer a partir de ésta y del eigenvector que representa el comportamiento asintótico, la proporción de anillos que se forman. Tomar en cuenta que los sitios saturados participan de alguna forma en la dinámica de evolución resulta también un avance en la descripción de la formación de un sólido. En la figura 3-5 observamos que los sitios saturados han sido etiquetados con P_0 , pues representan un nuevo sitio dentro de las posibles configuraciones del borde y por lo tanto este sitio es una componente más del vector asociado a la superficie. Debemos aclarar en este punto, que los sitios P_0 pueden encontrarse en la superficie, o ser cualquier sitio dentro del interior debido a que por definición en el interior ya no es posible adjuntar ninguna unidad. Mientras que con el método anterior teníamos que para este caso ($m = 3$ y $m' = 2$) el vector del borde era de 3 componentes:

$$\mathbf{v} = \begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{pmatrix}$$



Ahora tenemos que este vector es de 4 componentes, cuyas entradas son las siguientes:

$$\mathbf{v} = \begin{pmatrix} P_0 \\ P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{pmatrix}$$

y recordamos que las componentes de \mathbf{v} son las probabilidades de encontrar cada configuración en el borde. Más aún, debido a que la acción de la matriz sobre cualquier sitio saturado P_0 es regresar a la misma configuración P_0 ; en el límite de aplicar M^N , la componente P_0 representa la proporción de sitios saturados en la superficie y el interior. Así en cada paso podemos conocer la proporción de esta clase de sitios en el borde y la superficie, es decir tenemos una forma de contar la fracción de átomos que forman parte del sólido dado que en estos sitios ya no pueden agregarse nuevas unidades, a menos que el átomo que se ha enlazado tenga la energía térmica suficiente para romper la barrera de energía potencial. Más adelante consideraremos este aspecto.

Veamos ahora cómo se modifica la matriz estocástica al considerar a P_0 como un sitio del borde. Igual que el en caso anterior, las reglas de transformación de las posibles configuraciones en el borde determinan una matriz cuadrada, sólo que en la nueva teoría se tiene un renglón y una columna adicionales correspondientes a la nueva componente considerada P_0 . Además dado que ahora el vecino próximo al sitio en consideración participa en el proceso de aglomeración, las componentes de la matriz dependerán de la probabilidad de tener estos nuevos vecinos. Debemos resaltar la asimetría presente en este proceso pues todas las componentes del vector asociado al borde se transforman en alguna otra, mientras que P_0 no tiene nunca esta posibilidad ($P_0 \rightarrow P_i$).

Con ayuda de la figura 3-6 podemos explicar de forma más clara las ideas expuestas antes. Continuando con el ejemplo $A_x B_{(1-x)}$ en el que $m = 3$ y $m' = 2$, en la figura se observan las posibles configuraciones en el borde. Se ha elegido una de ellas, en este caso P_1 , y puesto que el primer vecino participa en el proceso de aglomeración, en la figura se muestran los posibles vecinos que pueden encontrarse al lado de P_1 . Se denota con R_i la probabilidad de encontrar el sitio i junto a P_1 , análogamente cada sitio P_0 , P_2 , o P_3 puede tener 4 vecinos diferentes, y

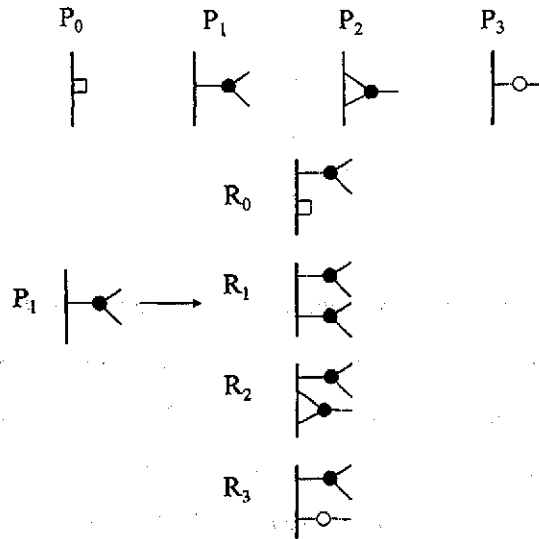
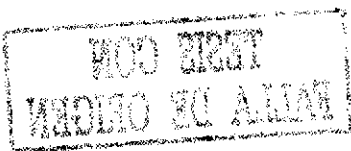


Figura 3-6: Se representa la uno de los posibles sitios P_1 y sus posibles vecinos adyacentes

la transformación de cada par después de agregar una unidad A o B es por lo tanto distinta. Las reglas de transformación dependen explícitamente de las probabilidades R_i siempre que el vecino forme un enlace con el nuevo átomo. Consecuentemente la matriz estocástica también depende de las R_i , lo que conduce a la siguiente ecuación:

$$M^\infty(R_0, R_1, R_2, R_3)\mathbf{v}_0 = \hat{\mathbf{e}}_1 = \begin{pmatrix} P_0 \\ P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

donde $R_i \neq P_i$ en general. Es decir tenemos una transformación que aplicada al vector inicial arbitrario nos conduce en el límite a un vector de probabilidades fijo $\hat{\mathbf{e}}_1$, pero es muy importante darse cuenta que la ecuación 3.1 es autoconsistente (es decir $R_i^n = R_i^{n+1}$) para asegurar que al final se tiene $R_i^\infty = P_i^\infty$, en donde P_i^∞ es la proporción existente del sitio i en el sistema macroscópico. Para resolver esta ecuación proponemos un vector de probabilidad inicial $\mathbf{R}_0 = (P_0^1, P_1^1, P_2^1, P_3^1)$ y encontramos los eigenvectores relevantes de la matriz para obtener los nuevos P_i que definen la



nueva matriz, la cual a su vez es diagonalizada, y así sucesivamente hasta alcanzar un criterio de convergencia adecuado en el que $|\mathbf{R}_i^n - \mathbf{P}_i^n| < \epsilon$. Ahora los sitios saturados juegan un papel dinámico en el crecimiento del sólido y esta es la razón por la que tenemos una forma de contar los sitios que se han quedado atrapados dentro del sólido. Podríamos preguntarnos cómo puede ocurrir que un sitio saturado se transforme. Efectivamente este sitio no tiene enlaces disponibles, lo que sucede es que al considerar el vecino cercano de este sitio sí es posible modificar el estado inicial P_0 agregando nuevas unidades. Observemos que la única forma para que no sea posible una transformación de P_0 en otras configuraciones es que su vecino cercano sea otro sitio saturado, en otras palabras no existe una forma de comenzar con dos sitios saturados y terminar en alguna otra de las configuraciones.

La forma de construir la matriz estocástica como ya hemos visto es encontrar la probabilidad de transformación de cada sitio en otro del mismo catálogo. Inicialmente construimos la matriz de transformación \mathbf{T} , y al normalizar las columnas de esta obtenemos la matriz estocástica \mathbf{M} . Las componentes de la matriz de transformación son $T(i,j)=P(j,i)$, es decir el elemento (i,j) es igual a la probabilidad de transformación de la configuración j en la configuración i . Por lo tanto los elementos correspondientes al renglón 1 de la matriz deben ser interpretados como la cantidad de sólido pues corresponden a la probabilidad de transformación de cada configuración en P_0 . El elemento $M(1,1)$ contiene todas las trayectorias que comienzan y terminan en un sitio saturado, una de ellas considera un sitio saturado y su vecino que también es un sitio saturado, y por lo tanto su valor es $2R_0$ (el factor 2 se debe a que se ha considerado el sitio principal y su primer vecino cercano), éste es el único término en \mathbf{M} que no depende de los parámetros del sistema (i.e. concentración de los componentes y energías de enlace entre ellos). Todos los siguientes términos dependen de los parámetros y la temperatura a través del factor de Boltzmann y el factor de multiplicidad.

Nos preguntamos qué ocurre cuando $T \rightarrow 0$? ¿cuál es la matriz en este caso? El único término que sobrevive en la matriz en el límite $T \rightarrow 0$ es el primer sumando de la entrada $M(1,1)$ (que en este caso es $2R_0$) pues no depende de T , todos los demás términos en el límite



tienden a cero y la matriz resultante es la siguiente:

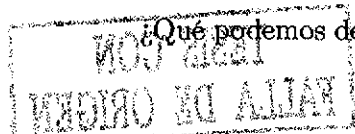
$$M_0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

¿Cómo podemos interpretar esta situación? sabemos que M es una transformación que opera sobre un vector de probabilidades, y resulta muy importante para nuestro propósito encontrar los puntos fijos de esta transformación pues estos representan las soluciones estables, que posteriormente nos permitirán estudiar la composición del sólido resultante.

Puesto que M_0 aplicada a cualquier vector da como resultado P_0 , decimos que $P_0 = 1$ es un punto fijo de la transformación cuando $T \rightarrow 0$, esto significa que todos los enlaces están saturados y no tiene lugar un proceso de aglomeración. Más aun las fases sólida y líquida no tienen forma de interactuar, y por lo tanto no tiene sentido hablar de concentraciones y energías de enlace en este caso. Además no podemos extraer información relativa a la naturaleza del sólido ya formado. El eigenvector solución es $\hat{e}_S = (1, 0, 0, 0)$, el cual interpretamos como la naturaleza totalmente sólida del material, independientemente de sus alrededores.

El sólido asociado al punto fijo P_0 se encuentra en un estado estacionario pues su condición no cambia en el tiempo, sin embargo no está en equilibrio con su entorno. ¿Qué significa esto? Consideremos la situación del borde cuando éste tiene enlaces libres dispuestos a ser satisfechos por los átomos que se encuentran en el líquido. Como se observa en la figura 3-7 el material se encuentra a una temperatura por encima de T_0 , que es el valor correspondiente a la temperatura de transición de fase, para temperaturas menores que T_0 el material forma un sólido infinito y no existe la posibilidad de agregar nuevas unidades pues como se dijo antes todos los enlaces están saturados. En contraparte para $T > T_0$ se establece un régimen de equilibrio para cada T pues el borde ofrece enlaces libres para ser saturados por las unidades presentes en el líquido. Continuamente se crean y destruyen enlaces, y cada proceso ocurre en equilibrio a una temperatura T , así pues tenemos que en toda la región para $T > T_0$ el borde se encuentra en un estado estacionario y de equilibrio.

¿Qué podemos decir respecto a T_0 ? Este valor separa dos regiones: sólido y líquido aislados



**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**

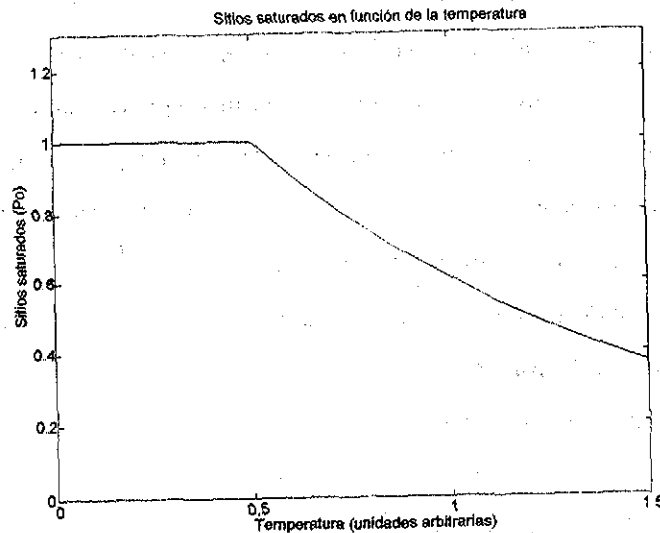


Figura 3-7: Comportamiento de la componente correspondiente a sitios saturados P_0 en función de la temperatura.

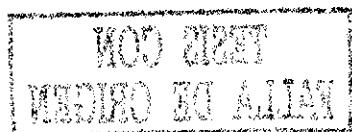
y sólido y líquido en equilibrio, y por lo tanto es el valor de la temperatura correspondiente a una transición de fase. En principio no podemos asegurar que se trata de una transición vítrea, pues bien puede ser que el resultado sea un sólido cristalino. Esta indeterminación se debe al hecho de no conocer la especie química que constituye el sitio saturado, y a la falta de información relativa al arreglo interno. Sin embargo, hay materiales con tendencia a formar cierto tipo de arreglos, ello depende de los enlaces químicos, es decir las barreras de energía correspondientes a cada unión. El hecho de encontrar que algún tipo de enlace predomina sobre otro, sugiere que los enlaces están distribuidos en forma aleatoria, formando una mezcla, y en ese sentido hablamos de un sólido amorfo como en la sección 2.2.1 del capítulo 2. Por otro lado el conocimiento preciso del arreglo interno podemos investigarlo por ejemplo estudiando las propiedades térmicas del sistema en cuestión. Experimentalmente esta caracterización se hace estudiando la curva del calor específico. En la sección 3.2 vimos que en este punto C_p presenta una discontinuidad. O dependiendo del sistema específico, como el estudio del mosaico formado de cuadros y triángulos presentado en el capítulo 2, se puede explorar el espacio de parámetros a fin de encontrar estructuras estables que pueden ser amorfos o cristales dependiendo de los parámetros.

Nuestro objetivo es estudiar un sistema que tiene tendencia a formar un arreglo amorfo y exhibir una transición vítrea, así que investigaremos algunas cantidades termodinámicas durante el proceso de crecimiento, y entonces podremos concluir respecto a su estructura. Es importante notar que el proceso de iteración es equivalente a encontrar los puntos fijos de la transformación. Si el punto fijo para una cierta T y x (dadas las energías de enlace) indica que $P_0 \neq 1$, esto significa que siempre existe sólido interactuando con el líquido. Cerca de T_0 podemos aproximar la estructura de este sólido (superficie que no cambia) con la de un sólido infinito (vidrio), por abajo de T_0 no tenemos información.

Hemos visto que los sitios saturados P_0 son una consecuencia natural de considerar que el vecino próximo al sitio de enlace participa en el proceso de aglomeración, por supuesto en el método anterior también existían tales sitios, pero no había una forma de contarlos pues no formaban parte de las componentes del vector asociado al borde. Como vimos en la figura 3-5 existe la posibilidad de saturar en un sólo paso todos los enlaces del átomo que se adhiere a la superficie. En nuestro ejemplo de $A_xB_{(1-x)}$ se debe considerar en principio, no sólo un vecino, sino el sitio en cuestión y sus dos vecinos cercanos, de tal forma que cuando un átomo de tipo A se aproxima puede unirse a tres sitios diferentes y saturar en un solo paso todos los enlaces. De hecho para evitar situaciones privilegiadas en alguna de las dos unidades, y que sólo una de ellas pueda saturar todos sus enlaces en un solo paso, la forma correcta de estudiar el sistema sería considerar tantos sitios vecinos como número máximo de coordinación de cualquiera de las unidades elementales.

Observemos que el hecho de considerar sólo un vecino es responsable de que en la componente $M(1,1)$ el primer sumando sea igual a $2R_0$. Si en lugar de ello se consideran dos vecinos, este número es igual a $3R_0$.

Es conveniente señalar en este punto que el hecho de considerar un sitio promedio que participa durante el proceso de aglomeración, no garantiza que el crecimiento tenga lugar en tres dimensiones. Esto se debe a que como se explicaba antes aún en dos dimensiones este número es 2, pero no para el caso de un sistema en tres dimensiones. Sin embargo este hecho se justifica si tomamos en cuenta que la probabilidad de formación de tres enlaces (que el sitio al cual se agrega la nueva unidad tenga simultáneamente disponibles R_i y R_j como vecinos) en un sólo paso es mucho menor que la probabilidad de formación de dos enlaces (que el sitio al cual



se agrega la nueva unidad tenga disponible Ri como vecino) también en un sólo paso. Aun así, nuestro modelo bien puede ser aplicado para la descripción de ciertos procesos de crecimiento bidimensional epitaxial.

En la siguiente sección presentaremos en detalle el estudio de la aleación $As_xSe_{(1-x)}$ usando el MME extendido, es decir tomaremos en cuenta los vecinos y consecuentemente los sitios saturados P_0 , analizaremos primero el caso de un vecino al lado del sitio principal, y posteriormente consideraremos la presencia de dos vecinos.

3.4 Aleación $As_xSe_{(1-x)}$: Una aplicación del MME extendido

En esta sección se presenta una aplicación de las consideraciones tomadas en cuenta al generalizar el MME. El sistema que estudiaremos es el más simple pues las unidades elementales que forman el material tienen valencias $m = 3$ y $m' = 2$, se trata de la aleación $As_xSe_{(1-x)}$, con la notación empleada en la sección anterior tenemos A : As y B : Se. Esta aleación ha sido ampliamente estudiada con técnicas experimentales [46], por ejemplo es bien conocida la curva de temperatura de transición vítrea en función de la composición de As. La elección del sistema $As_xSe_{(1-x)}$ se debe a que el estudio realizado para el caso genérico mas simple, es decir átomos con valencias 2 y 3 puede aplicarse convenientemente en esta aleación.

Resulta muy importante estudiar esta aleación empleando el nuevo método, pues como se explicó antes el MME predice correctamente T_g como función de x para $x < 0.4$, y en esta teoría nunca observamos que T_g sea función decreciente de x .

Las unidades elementales de este sistema son átomos con valencia $m = 3$ para As y $m' = 2$ para Se. Estos átomos se encuentran aislados para una temperatura mayor que la de fusión, en otras palabras no se considera que inicialmente existan moléculas en el líquido. En la figura 3.5 se observa un cúmulo típico del sólido en formación, aquí hemos tomado en cuenta que los sitios saturados representan una configuración más del vector asociado al borde.

Para modelar el proceso de crecimiento consideraremos que cada átomo de As o Se que se aproxima a la superficie se puede enlazar con un sitio y su vecino próximo. Como sabemos este proceso ocurre en equilibrio a temperatura T , y la probabilidad de que uno de los átomos se adhiera al borde depende por un lado del factor de Boltzmann que toma en cuenta la barrera

de energía entre cada enlace, y por otro del factor de multiplicidad que está relacionado con el número de coordinación. Definimos entonces las barreras de energía como sigue:

$$\text{As-As} : e_1$$

$$\text{As-Se} : e_2$$

$$\text{Se-Se} : e_3$$

donde $e_i = \exp(-E_i/k_B T)$, y las concentraciones relativas de cada especie son x y $(1 - x)$ para As y Se respectivamente.

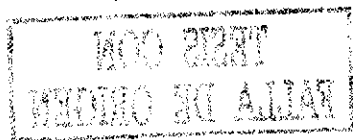
Una vez establecidos estos parámetros podemos calcular las probabilidades de transformación de cada configuración en otra. P_0 , P_1 , P_2 y P_3 constituyen el catálogo de posibles configuraciones en el borde (sitios).

A continuación estudiaremos el sitio etiquetado con P_1 (i.e. un átomo de As con dos enlaces no saturados) y las configuraciones en que se transforma cuando un átomo de As o Se se adhiere a él. Además representamos los vecinos a P_1 tomando en cuenta un sitio promedio, tal que el nuevo átomo también tiene la posibilidad de enlazarse al vecino próximo de P_1 , para ello consideramos la figura 3-8 en donde se muestra el cambio en la superficie después de un paso.

Las probabilidades de transformación del sitio tipo P_1 en cualquiera de las otras configuraciones se calculan también en la figura 3-8, y podemos observar que el factor de multiplicidad está relacionado con el número de coordinación de las unidades elementales, y es este factor precisamente el que determina la entropía configuracional del sistema.

Es importante notar que en todos los procesos iniciamos con dos sitios y terminamos con tres, el único caso que en el que terminamos con el mismo número de sitios con el que empezamos es al considerar la transformación de $P_0 + P_0$. Esto se debe a que en ambos sitios no hay forma de agregar una nueva unidad, Es este punto en donde se refleja la asimetría mencionada antes ($P_0 \rightarrow P_i$).

Una vez que se han calculado las probabilidades de transformación para cada sitio tomando en cuenta su vecino cercano, podemos introducirlas en la matriz de transformación en la



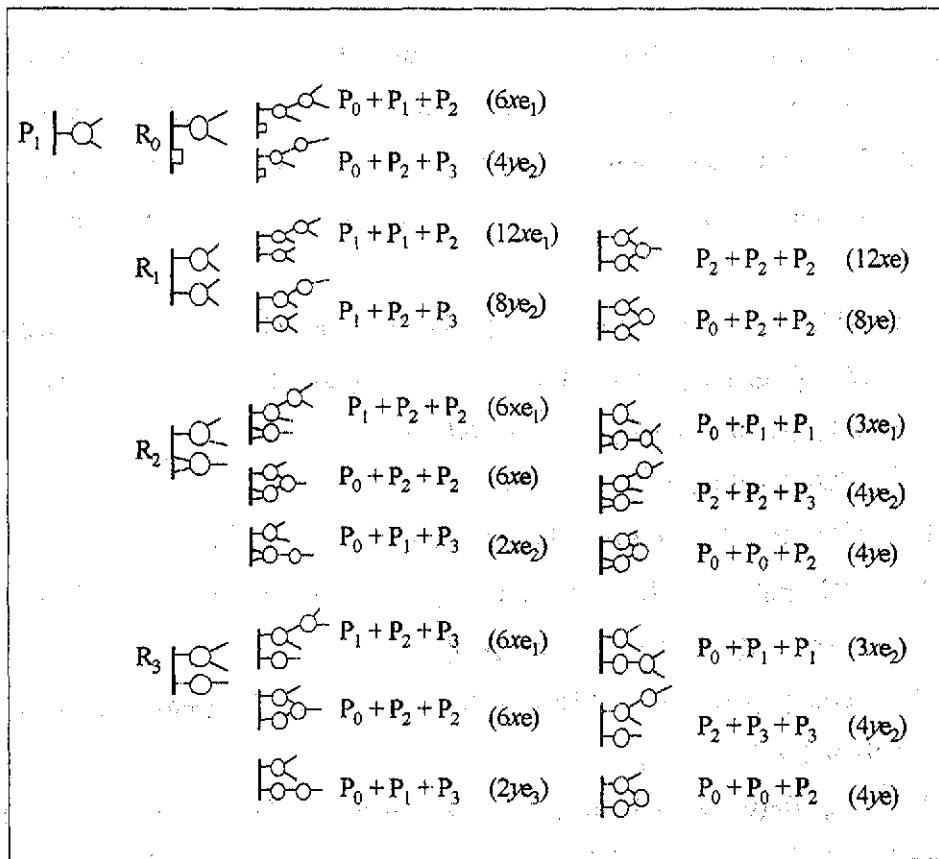


Figura 3-8: Posibles transformaciones de un sitio tipo P_1 después de un paso en la secuencia de aglomeración ($y = 1 - x$). Se observa como algunos sitios se saturan, y por lo tanto formarán parte del interior.

siguiente forma:

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} P(P_0, P_0) & P(P_1, P_0) & P(P_2, P_0) & P(P_3, P_0) \\ P(P_0, P_1) & P(P_1, P_1) & P(P_2, P_1) & P(P_3, P_1) \\ P(P_0, P_2) & P(P_1, P_2) & P(P_2, P_2) & P(P_3, P_2) \\ P(P_0, P_3) & P(P_1, P_3) & P(P_2, P_3) & P(P_3, P_3) \end{pmatrix}$$

Cada una de las componentes $P(P_i, P_j)$ es la suma de las probabilidades de todas las trayectorias que inician en i y terminan en j . A partir de \mathbf{T} obtenemos la matriz estocástica \mathbf{M} simplemente dividiendo cada componente por la suma de todos los elementos en cada columna, con esto podemos asegurar como sabemos la existencia de cuando menos un eigenvalor igual a uno.

A continuación se escriben en forma explícita todos los elementos de la matriz estocástica:

$$M(1,1) = 1/Q_1 [2R_0 + R_1(6xe_1 + 4(1-x)e_2) + R_2(6xe_1 + 4(1-x)e_2) + R_3(6xe_2 + 4(1-x)e_3)]$$

$$M(2,1) = 1/Q_1 [R_1(6xe_1) + R_2(3xe_1) + R_3(3xe_2)]$$

$$M(3,1) = 1/Q_1 [R_1(6xe_1 + 4(1-x)e_2)]$$

$$M(4,1) = 1/Q_1 [R_1(4(1-x)e_2) + R_2(2(1-x)e_2) + R_3(2(1-x)e_3)]$$

$$M(1,2) = 1/Q_2 [R_0(6xe_1 + 4(1-x)e_2) + R_1(8(1-x)e_2^2) + R_2(3xe_1 + 6xe_1^2 + 8(1-x)e_2^2 + 2(1-x)e_2) + R_3(3xe_2 + 6xe_1e_2 + 4(1-x)e_3 + 8(1-x)e_2e_3)]$$

$$M(2,2) = 1/Q_2 [R_0(6xe_1) + R_1(24xe_1 + 8(1-x)e_2) + R_2(3xe_1 + 6xe_1^2 + 8(1-x)e_2^2 + 2(1-x)e_2) + R_3(6xe_1 + 6xe_2 + 2(1-x)e_3)]$$

$$M(3,2) = 1/Q_2 [R_0(6xe_1 + 4(1-x)e_2) + R_1(12xe_1 + 36xe_1^2 + 8(1-x)e_2 + 16(1-x)e_2^2) + R_2(12xe_1 + 12xe_1^2 + 8(1-x)e_2 + 4(1-x)e_2^2) + R_3(6xe_1 + 4(1-x)e_2 + 4(1-x)e_2e_3 + 12xe_1e_2)]$$

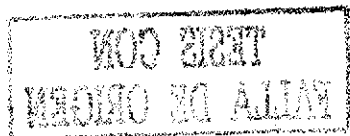
$$M(4,2) = 1/Q_2 [R_0(4(1-x)e_2) + R_1(8(1-x)e_2) + R_2(6(1-x)e_2) + R_3(6xe_1 + 8(1-x)e_2 + 2(1-x)e_3)]$$

$$M(1,3) = 1/Q_3 [R_0(6xe_1 + 4(1-x)e_2) + R_1(3xe_1 + 6xe_1^2 + 2(1-x)e_2 + 8(1-x)e_2^2) + R_2(6xe_1 + 6xe_1^2 + 6(1-x)e_2^2 + 4(1-x)e_2) + R_3(3xe_1 + 3xe_2 + 6xe_1e_2 + 4(1-x)(e_3 + e_2) + 6(1-x)e_2e_3)]$$

$$M(2,3) = 1/Q_3 [R_0(3xe_1) + R_1(24xe_1 + 8(1-x)e_2) + R_2(6xe_1) + R_3(3xe_2 + 3xe_1)]$$

$$M(3,3) = 1/Q_3 [R_1(12xe_1 + 12xe_1^2 + 8(1-x)e_2 + 4(1-x)e_2^2) + R_2(6xe_1 + 3xe_1^2 + 4(1-x)e_2) + R_3(3xe_2 + 3xe_1e_2 + 2(1-x)e_3)]$$

$$M(4,3) = 1/Q_3 [R_0(2(1-x)e_2) + R_1(6(1-x)e_2) + R_2(4(1-x)e_2) + R_3(3xe_1 + 4(1-x)e_2 + 2(1-x)e_3)]$$



$x)e_3]$

$$M(1,4) = 1/Q_4[R_0(6xe_2 + 4(1-x)e_3) + R_1(3xe_2 + 6xe_1e_2 + 2(1-x)e_3 + 8(1-x)e_2e_3) + R_2(3xe_1 + 3xe_1 + 6xe_1e_2 + 2(1-x)(e_3 + e_2) + 6(1-x)e_2e_3) + R_3(6xe_2 + 6xe_2^2 + 4(1-x)e_3 + 6(1-x)e_3^2)]$$

$$M(2,4) = 1/Q_4[R_0(3xe_2) + R_1(6xe_2 + 6xe_1 + 2(1-x)e_3) + R_2(3xe_2 + 3xe_1) + R_3(6xe_2)]$$

$$M(3,4) = 1/Q_4[R_1(6xe_1 + 12xe_1e_2 + 4(1-x)e_2 + 4(1-x)e_2e_3) + R_2(3xe_2 + 6xe_1e_2 + 2(1-x)e_3) + R_3(6xe_2^2)]$$

$$M(4,4) = 1/Q_4[R_0(2(1-x)e_2) + R_1(6xe_1 + 2(1-x)e_3 + 8(1-x)e_2) + R_2(3xe_1 + 2(1-x)e_3 + 4(1-x)e_2) + R_3(6xe_2 + 8(1-x)e_3)]$$

$$\text{donde } Q_i = \sum_{j=1}^4 M(j, i).$$

Observemos que cada sumando de estos elementos está multiplicado por un factor R_i , que corresponde al tipo de vecino que se encuentra al lado del sitio principal.

A partir de M encontramos \hat{e}_1 , es decir el vector asociado al eigenvalor uno, que es como sabemos el vector que define el comportamiento asintótico del borde. Los parámetros en este sistema son la concentración x , las energías de enlace E_i ($i = 1, 2, 3$), y la temperatura T . En este punto tenemos los elementos necesarios para investigar acerca del crecimiento del sólido y su evolución. Además más adelante veremos que también es posible estudiar algunas propiedades termodinámicas.

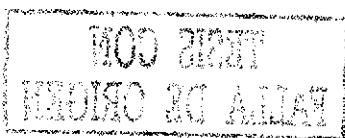
La solución del problema es numérica debido a que en este caso no es posible conocer la solución analítica, y para tal efecto empleamos un programa de computación llamado Anillos32 (ver apéndice A). En el programa se incluyen los parámetros mencionados antes. Es muy importante señalar el vínculo existente entre los estudios experimentales que se conocen para esta aleación y los ajustes necesarios en nuestra teoría para modelar el crecimiento. En principio no esperamos que estos parámetros tengan una relación directa con las energías de enlace entre unidades. Esto se debe en parte al hecho de la fenomenología que ocurre durante la transición vítrea. Es claro que en este proceso participan una serie de constricciones físicas que no hemos representado en forma matemática, como las que se han señalado antes. Si particularmente nos referimos al caso de Se puro, puesto que su número de coordinación es dos, el estado vítreo se alcanza como resultado de la interacción débil entre largas cadenas, lo cual ocurre a temperaturas por debajo de 313 K. El valor de la energía involucrado no se reduce por tanto exclusivamente a la barrera de energía para la unión entre dos átomos de Se sino que también

debe estar relacionado con estas fuerzas débiles y el incremento de la viscosidad del sistema. Puesto que los parámetros no se pueden establecer desde un punto de vista teórico, los datos experimentales serán un punto de partida para fijar el resto de los parámetros del sistema, de forma que para $x = 0$, la temperatura de transición vítrea sea 313 K. En este límite la única energía que participa es E_3 , es decir la energía Se-Se. En otras palabras el valor de este parámetro con el que se obtiene la T_{g0} correcta ($T_g(x = 0)$) es $E_3 = 10.805/k_B T_{g0} = 0.29$ meV.

En el programa se asigna un intervalo de temperaturas tal que se asegure que se lleva a cabo el proceso completo de formación del sólido desde el material en su fase líquida. Así para cada temperatura encontramos $\hat{\epsilon}_1$, cuyas componentes definen la nueva matriz estocástica que será diagonalizada, y se repite este procedimiento hasta alcanzar $\epsilon = 1/10^5$ como se explicó en la sección anterior. Toda la rutina se realiza para una concentración dada de As, y puesto que el interés es estudiar el comportamiento para todo el rango de concentraciones en el cual es posible la formación de vidrio, el intervalo de concentraciones que se establece inicialmente es $x \in [0, 1]$. Posteriormente encontraremos que no es posible formar el vidrio para cualquier concentración arbitraria de As.

Las otras energías (E_1, E_2) se fijan como los mejores parámetros que ajustan los datos experimentales. En la figura 3-9 se observan los puntos experimentales correspondientes a la temperatura de transición vítrea en función de la composición de As [47], [48], [49], y también los resultados obtenidos con la teoría. Esta curva representa el mejor ajuste a los datos experimentales. Los valores de los parámetros correspondientes a este ajuste son $E_2 = 3.49E_3$, y $E_1 = 9.7E_3$.

A partir de la figura 3-9 podemos hacer varias observaciones, la primera es notar la gran coincidencia que existe con los puntos experimentales para $x < 0.4$, que corresponde a una composición de As menor que la estequiométrica y otra muy importante es notar cómo la teoría predice correctamente la imposibilidad de la formación del vidrio para altas concentraciones de As ($x > 0.75$), lo cual también es el comportamiento observado experimentalmente. Como explicamos estas dos características, puesto que en la teoría el límite termodinámico se alcanza cuando $j \rightarrow \infty$, entonces es posible calcular cantidades termodinámicas como función de la temperatura y la concentración, entre ellas la energía interna y el calor específico. La curva obtenida con la teoría corresponde a las discontinuidades de las curvas del calor específico en



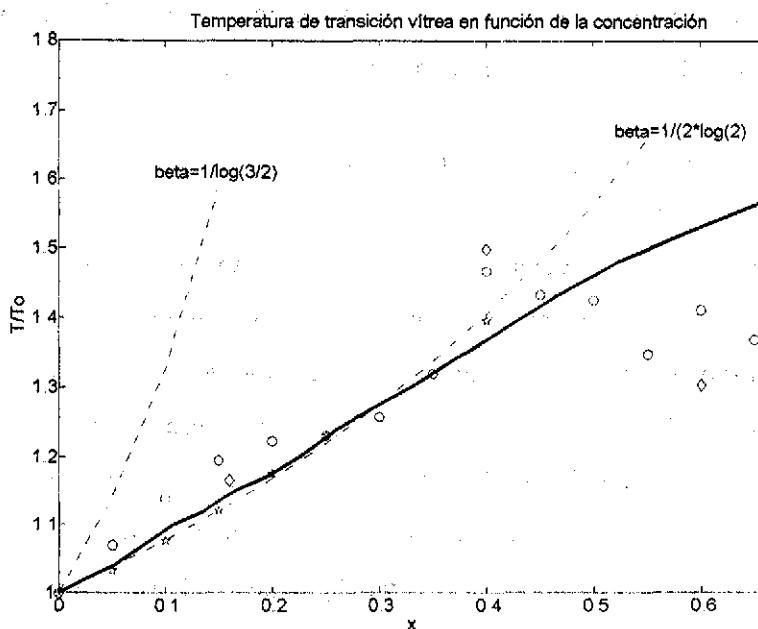


Figura 3-9: Predicción teórica de la temperatura de transición vítrea en función de la concentración de la aleación $As_xSe_{(1-x)}$. Los parámetros utilizados fueron $E_3 = 10.805/k_B T_{g0}$, $E_2 = 3.49E_3$, y $E_1 = 9.7E_3$. Los puntos señalan datos experimentales, y las líneas punteadas corresponden a la predicción de la ley de Gibbs-Di Marzio.

función de T para una concentración dada.

Estudiemos ahora algunas cantidades termodinámicas. Para una temperatura dada T , uno de los resultados es el eigenvector $\hat{e}_F = [P_0^\infty, P_1^\infty, P_2^\infty, P_3^\infty]$, es decir el vector resultante después del proceso de iteración (hasta satisfacer el criterio de convergencia), y con la información contenida en este vector es posible conocer no sólo la composición del borde de un cúmulo macroscópico, sino también el número de enlaces de cada tipo que denotaremos como n_1 , n_2 , y n_3 para As-As, As-Se y Se-Se respectivamente. Esto es claro a partir de la información contenida en M pues cada proceso de transformación involucra la formación de un enlace. La energía interna por enlace se escribe de la siguiente forma:

$$U(T) = \frac{3}{2}k_B T - (E_1 n_1 + E_2 n_2 + E_3 n_3) \quad (3.2)$$

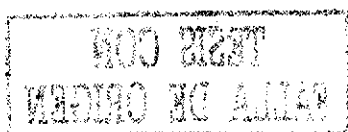
en donde el primer término es la contribución cinética. Observemos que el signo menos se debe a que en el momento de la formación de un enlace, se tiene una energía de ligadura. Entonces la contribución al calor específico proveniente de la formación de enlaces la podemos calcular como la derivada de la ecuación 3.2 respecto a T , y la temperatura de transición vítrea se obtiene investigando el punto de inflexión de la curva de $C_p(T)$ para cada concentración. Así en forma numérica y ajustando de la mejor forma las energías podemos conocer la T_g en función de x . Sin embargo existe otra forma de investigar T_g , y para ello se requiere considerar los sitios saturados, más adelante regresaremos a este punto. En la curva que se muestra en la figura 3-9, no se observa una dependencia de T_g para concentraciones mayores que 0.7, ello se debe a que para este caso se observa un comportamiento que no es aceptable físicamente, pues la curva de calor específico en función de la temperatura presenta valores negativos.

En la figura 3-9 se encuentra también la predicción obtenida

mediante la ley de Gibbs-Di Marzio-Varshneya [50] [51], la cual relaciona la temperatura de transición vítrea y el número de coordinación promedio $\langle r \rangle$ de los componentes del material a través de la relación

$$T_g = \frac{T_0}{1 - \beta(\langle r \rangle - 2)} \quad (3.3)$$

en donde T_0 es la temperatura de transición del material en estado puro, y β es una constante que



depende del sistema en consideración. Esta ecuación se obtuvo de tomar en cuenta que T_g , que es la cantidad que define una transición vítrea, debería estar relacionada con factores estructurales que determinan el único tipo de orden presente en los vidrios, es decir orden estructural local. El factor β se obtiene al ajustar por mínimos cuadrados los datos experimentales, aunque también es posible obtenerlo como una consecuencia natural de la descripción estocástica de una red. Para tal efecto se considera la probabilidad de unión de cada enlace posible dentro del vidrio y desde luego los otros factores que intervienen en este evento como composición, número de coordinación, y las barreras de energía correspondientes; con esta información se puede relacionar el número de coordinación promedio de la red $\langle r \rangle$ con la composición de las unidades fundamentales y el resto de los parámetros. De esta forma se tendrá una ecuación que relaciona $\langle r \rangle$ con T_g en el límite en el que una de las componentes tiende a cero, si se compara la derivada de esta ecuación con la que resulta de la ecuación 3.3, se obtiene el valor para β .

Cuando se estudia la aleación $As_xSe_{(1-x)}$, el factor resultante β es $1/\log(3/2)$, sin embargo como se aprecia en la figura 3.8, con éste valor no es posible reproducir los resultados experimentales y por otro lado se tiene que si $\beta = 1/2\log(2)$ la ley de Gibbs-Di Marzio predice correctamente el comportamiento de T_g para $x < 0.4$. Una forma de explicar este comportamiento es considerar que las unidades que se aglomeran para formar el vidrio no son átomos de As y Se aislados, sino que a temperaturas mayores que T_g se encuentran formando unidades con coordinación 4, 3 y 2. Las primeras corresponden a dos átomos de As unidos mediante uno de Se (As-Se-As), y las otras dos a las unidades naturales del sistema. La presencia de estas unidades ha sido sugerida antes, y por tal motivo se estudió la aleación considerando esta hipótesis. Sin embargo los resultados no mejoraron sensiblemente. Se encontró que el mejor ajuste es el que observa en la figura 3-9.

Un resultado más obtenido mediante la teoría extendida fue el comportamiento de los sitios saturados en función de la temperatura para una concentración fija. En la figura 3-10 se observa el rasgo característico reflejado también en la figura 3-7, es decir T_g divide dos regiones, y para $T < T_g$ se tiene un sólido infinito con todos los sitios saturados, en tanto que para temperaturas mayores hay una coexistencia de sólido y líquido en equilibrio.

Hemos mencionado que el calor específico presenta valores negativos cuando la composición x es mayor que 0.7, y atribuimos este comportamiento a la imposibilidad de formar una config-

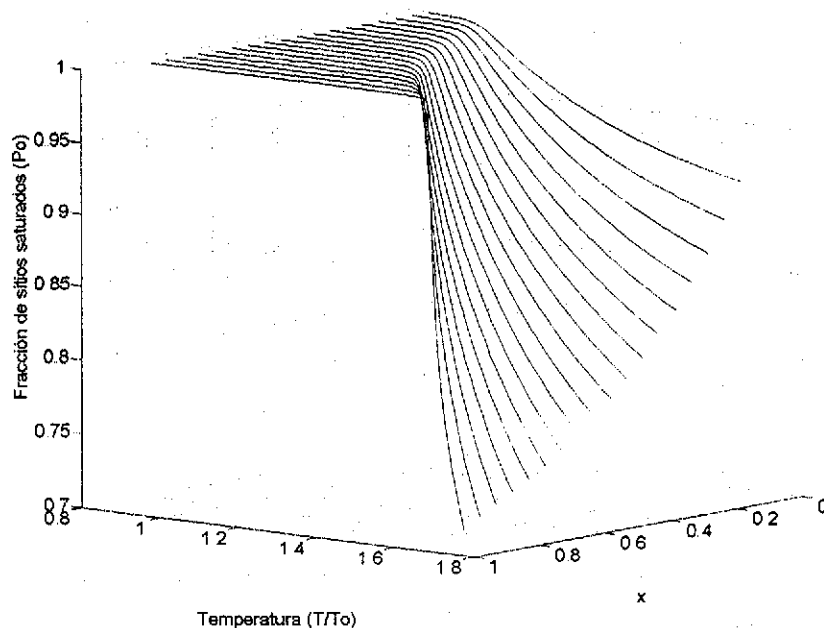
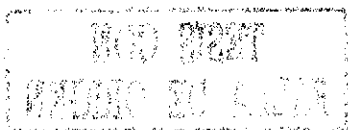


Figura 3-10: Sitios saturados como función de la temperatura, y la concentración. Los parámetros utilizados son los mismos que en la figura 3-9.

uración homogénea dentro del vidrio para valores de x mayores. Debemos resaltar que el salto del calor específico en el punto de inflexión no corresponde a cantidades reales. Ello se debe a la dificultad de asociar valores reales para los enlaces entre unidades. Experimentalmente se ha encontrado [47] que el salto del calor específico disminuye a medida que $x \rightarrow 0$, pero las curvas obtenidas para el calor específico en función de T no muestran este comportamiento. No obstante, para un ajuste correspondiente a otros parámetros en el que se obtiene un comportamiento cualitativo que concuerda con los resultados experimentales, el calor específico se comporta de la forma señalada antes, es decir el salto disminuye para valores de x menores que el que el máximo de T_g , y aumenta para el resto de los valores de x para los que T_g decrece. En la figura 3-11 se muestra el ajuste correspondiente a $E_2 = 8.5E_3$, y $E_1 = 6E_3$. En la figura 3-12 observamos el comportamiento de las curvas de C_p .

Además del estudio de la curva del calor específico con el objetivo de determinar T_g [52], existe otra forma de investigar esta temperatura. La forma de hacerlo es contar el número de enlaces que se crean y saturan en cada paso. Consideremos que para un tiempo dado t el



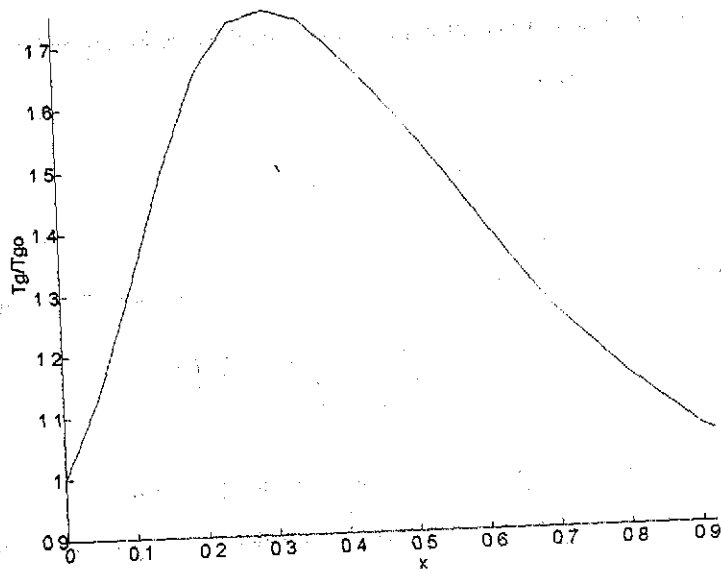


Figura 3-11: Temperatura de transición vítrea en función de la concentración para diferentes valores de energías en relación a los utilizados en la fig. 3-9 ($E_3 = 10.805/k_B T_{g0}$, $E_2 = 8.5E_3$, y $E_1 = 6E_3$)

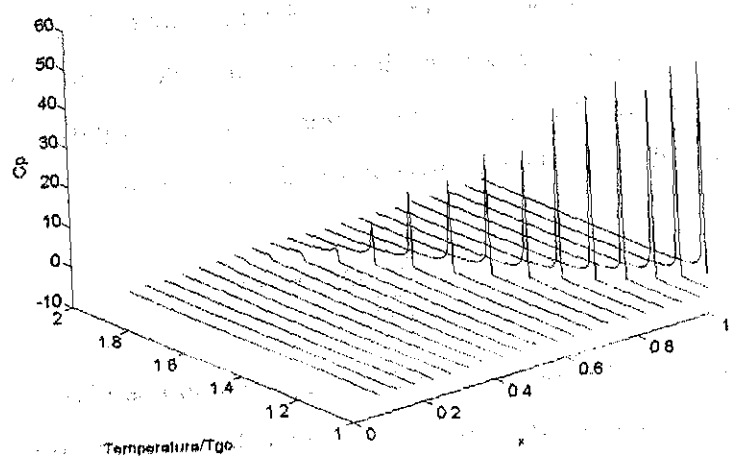


Figura 3-12: Cálculo teórico del calor específico como función de la temperatura y la concentración de As. Los parámetros de esta figura son $E_3 = 10.805/k_B T_{g0}$, $E_2 = 8.5E_3$, y $E_1 = 6E_3$.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

número de enlaces disponibles en la superficie es $N(t)$, y que para un tiempo posterior igual al tiempo característico en el que una nueva capa ha crecido en la superficie el número de enlaces en la superficie estará dado por

$$N(t + \tau) = (\sigma + 1)N(t)$$

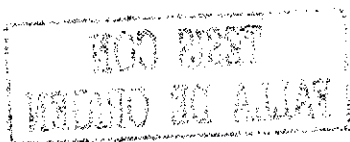
donde σ es el exponente característico del crecimiento y se define como sigue

$$\sigma = \frac{N(j, T) - N(j - 1, T)}{N(j - 1, T)}$$

La interpretación de esta cantidad es la rapidez con la que cambia el número de enlaces en el borde, y puede calcularse a partir de la matriz estocástica. La integral de σ sobre el número de pasos está conectada con la dimensión fractal del cúmulo $\sigma = d_f - 1$. En el límite de continuo entre pasos de crecimiento $\sigma = \partial(\ln(N))/\partial(t/\tau)$. En el tratamiento previo con el MME a los sistemas vítreos sólo es posible encontrar valores positivos de σ . Ello se debe a que no se tomaban en cuenta los sitios saturados en cada paso; en nuestro caso, sin embargo, es posible crear enlaces en cada paso o destruirlos. Pero de cualquier forma los cambios de σ con la temperatura son proporcionales al valor de P_0^∞ , es decir el número de enlaces saturados a una temperatura dada. El calor específico debe ser una función monótona de $\partial\sigma/\partial T$. Entonces la temperatura de transición puede encontrarse en el punto donde $\partial P_0^\infty/\partial T$ presenta un salto. Por otro lado podemos calcular σ estudiando los elementos de la matriz y contando el número de enlaces creados y destruidos en un paso de aglomeración, y a partir de esta información se construye una matriz de 4×4 : de números enteros \mathbf{D} , y entonces

$$\sigma + 1 = \sum_{n=1}^4 \mathbf{D} \mathbf{S} \hat{\mathbf{e}}_F = \frac{N_j}{N_{j-1}}$$

En un sólido perfecto se obtiene $\sigma = 2$, y este resultado se observa para temperaturas menores que T_g , en las que la única solución es como habíamos visto el eigenvector $\hat{\mathbf{e}}_S$. Sin embargo nuestro interés principal es conocer T_g como función de x , y por lo tanto examinamos el comportamiento de la figura 3-12. En este caso estudiamos también a la transición vítrea como una transición de fase.



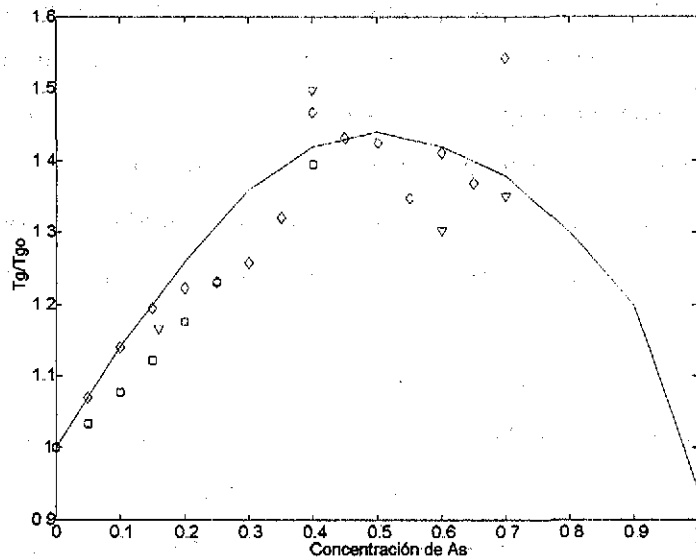


Figura 3-13: Temperatura de transición vítrea en función de la concentración considerando dos vecinos cercanos al sitio principal, Los parámetros de la energía para este ajuste son: $E_3 = 15.185$, $E_2 = 3.72E_3$, y $E_1 = 6.5E_3$.

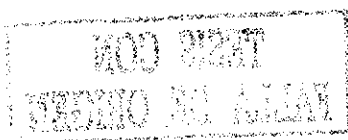
Estudiamos ahora cómo se modifica la figura 3-9 si consideramos que los dos vecinos cercanos al sitio principal participan en el proceso de aglomeración, en lugar de considerar sólo un vecino, que fué la primera aproximación. En la figura 3-13 se observa la predicción teórica correspondiente al mejor ajuste para los datos experimentales, los parámetros en este caso son $E_3 = 15.185$, $E_2 = 3.72E_3$, y $E_1 = 6.5E_3$. Si comparamos estos valores con los correspondientes a la figura 3-9 observamos que son diferentes por un factor aproximado de $2/3$, el cual está asociado al hecho de tomar en cuenta un segundo vecino, y por lo tanto en este caso son tres los sitios

que participan en el proceso de crecimiento en cada paso.

Como podemos ver a partir de la figura 3-13 la descripción del proceso de aglomeración se modela de forma más aproximada cuantas más correlaciones se consideren. Además puesto que una de las unidades fundamentales tiene coordinación tres (el As), es necesario tomar en cuenta que en un solo paso una de estas unidades puede saturarse completamente, igual que ocurre en el caso de Se cuando sólo se considera un vecino.

En resumen podemos decir que la extensión de la teoría nos permite describir de manera

más cercana la fenomenología que tiene lugar durante el proceso de aglomeración. El hecho de tomar en cuenta la participación de los vecinos resulta fundamental dentro del proceso de crecimiento. Dos consecuencias importantes de considerarlos son: 1) Al permitir que los vecinos al sitio principal sean activos, existe una probabilidad de saturar enlaces en un solo paso y por lo tanto es posible la formación de anillos, los que resultan fundamentales en la estructura de un sistema vítreo, y en general determinan el único tipo de orden del que se puede hablar en un amorfo, i.e. corto o medio alcance. 2) Si los sitios saturados forman una configuración más, entonces es posible conocer en cada paso la distribución de ellos en la superficie en función de la temperatura, y por lo tanto podemos identificar una transición de fase como el momento en el cual todas las componentes del eigenvector solución son iguales a cero excepto la componente correspondiente a los sitios saturados, la cual por supuesto debe ser igual a uno. Entonces pensamos en esta transición como una transición dinámica. No podemos afirmar que sea una transición termodinámica. Sin embargo debemos resaltar la similitud existente entre el comportamiento cualitativo de las curvas de calor específico obtenidas experimentalmente y las que se obtienen con nuestra teoría ajustando los parámetros.



Capítulo 4

Conclusiones

En este trabajo se modeló el proceso de crecimiento de los sólidos empleando el método de la matriz estocástica. Este método fue desarrollado tomando en cuenta los aspectos físicos que intervienen cuando los átomos y moléculas se aglomeran para formar un sólido, y se aplica a sistemas que cumplen ciertas condiciones. Específicamente nos referimos a los tiempos característicos involucrados en los procesos microscópicos y macroscópicos. Es necesario establecer esta restricción pues durante el proceso de formación los materiales están sujetos a una serie de condiciones que determinan su arreglo interno una vez que el material se encuentra totalmente constituido. Es bien sabido que en general la secuencia de

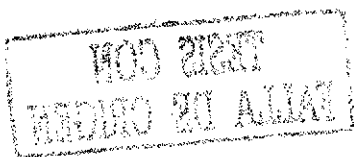
aglomeración atómica y molecular no ocurre de manera ordenada en el tiempo y espacio, y esa es precisamente la razón de limitar los sistemas a los cuales el método es aplicable. Se requiere distinguir dos tiempos fundamentales, el tiempo en el que un enlace entre unidades fundamentales alcanza equilibrio termodinámico, y el tiempo en el que el sólido infinito llega también a un estado de equilibrio. Los materiales para los cuales estos dos tiempos están bien diferenciados son los vidrios, pues como sabemos el equilibrio en este caso puede tomar días, meses o incluso años.

Puesto que en el caso de sólidos amorfos se conoce gran cantidad de datos experimentales, y al contrario se dispone de pocas descripciones teóricas, el objetivo del MME fue contribuir a su estudio modelando el proceso de formación tomando en cuenta la fenomenología de estos sistemas y a partir de esta descripción estudiar algunas de sus propiedades, entre ellas composición, estructura y cantidades termodinámicas. De estas últimas se pueden determinar

la energía interna y el calor específico durante el proceso de aglomeración. La razón por la cual es importante estudiar las propiedades térmicas obedece a que un vidrio se define como un amorfo que presenta una transición vítrea. Además debemos señalar que la temperatura de transición es específica del sólido en cuestión, y depende de la historia térmica a la cual es sometido. Atendiendo el esquema de Erhenfest la transición vítrea corresponde a una transición termodinámica de segundo orden, y por lo tanto para determinar el valor de la temperatura de transición se requiere estudiar la curva de calor específico y encontrar sus discontinuidades. El MME permite determinar de manera indirecta la T_g como función de la composición. Para ello se demanda la condición de homogeneidad en la proporción de una de las componentes del sólido al inicio y al final de la secuencia de aglomeración. En este trabajo hemos hecho uso de esta condición al estudiar una cadena unidimensional. Si bien es cierto que esta condición se justifica experimentalmente, la hemos aplicado a nuestro modelo simplificado del sólido unidimensional, para estudiar las composiciones resultantes, y tratar de interpretar los resultados en términos del arreglo interno de mismo.

Además de la información correspondiente a las simetrías de un arreglo, con el método se puede modelar el proceso de difusión que tiene lugar cuando algunos átomos quedan débilmente atrapados durante la formación. Físicamente esto puede atribuirse a que el sustrato sobre el cual se depositan los átomos en algunos casos proporciona una cierta movilidad a los átomos que se adhieren a la superficie en crecimiento, particularmente si estamos interesados en describir sólidos que se forman a partir de un vapor (como es el caso de algunos sólidos amorfos). Como parte del desarrollo de este trabajo se analizó el caso de una cadena unidimensional formada por una sola especie atómica y encontramos que la formación de vacíos locales dentro de un sólido es función de la temperatura. Desde luego es posible extender este análisis a sistemas físicos en tres dimensiones. La relevancia de tomar en cuenta este aspecto es que como consecuencia de los vacíos locales, el material puede convertirse en poroso, alterando de esta forma gran parte de sus propiedades. Ejemplo de ello es Ge hidrogenado que presenta esta tendencia.

Si bien es cierto que el MME fue desarrollado con el objetivo de estudiar sistemas físicos con tendencia a formar arreglos amorfos, también es posible aplicarlo a la descripción de modelos geométricos, que pueden representar sólidos en una o dos dimensiones. Este tipo de arreglos se ha encontrado en diversas aleaciones y no se limita a simetrías cristalinas y estructuras amorfas



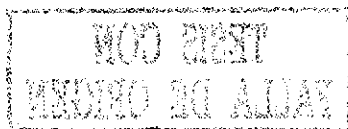
sino que las simetrías quasicristalinas también resultan en algunos casos.

En este trabajo se estudió un mosaico bidimensional compuesto de cuadros y triángulos equiláteros de lado uno con la finalidad de establecer qué tipo de estructuras pueden construirse dadas estas unidades fundamentales. El antecedente inmediato a este estudio fue modelar un sólido bidimensional con curvaturas locales, en el que el proceso de aglomeración conduce a la formación de una red con coordinación tres compuesta de polígonos irregulares de cinco, seis y siete lados. Sin embargo al resolver este sistema con el MME, el conjunto solución es muy reducido pues sólo es posible construir la red hexagonal, y una red formada por pentágonos y heptágonos en las mismas proporciones. Por este motivo elegimos estudiar el sistema bidimensional más simple y cuyo espectro de soluciones no fuera limitado, es decir el mosaico formado por cuadros y triángulos. Se encontró que es posible predecir la existencia de estructuras amorfas, cristalinas y quasicristalinas. El arreglo interno en cada uno de estos sólidos se asocia al comportamiento de los eigenvalores resultantes de la matriz estocástica. Los eigenvalores complejos irracionales con norma uno conducen a mosaicos quasicristalinos, en tanto que los eigenvalores reales de norma uno producen estructuras amorfas y cristalinas dependiendo de los parámetros involucrados (composición de una de las especies y probabilidades de unión entre ellas). En otras palabras, el análisis de este mosaico consistió en identificar los mínimos de una función definida por la diferencia de la concentración inicial de triángulos (i.e. proporción de triángulos antes de formar el sólido) y la concentración final (la proporción de triángulos en el sólido). Esto aunado a la restricción de permitir solamente cierto tipo de vértices (evitar defectos), nos condujo a determinar la existencia de conjunto de estructuras. Al comparar estas estructuras con las que se obtienen mediante reglas analíticas para generar familias cristalinas con simetría tres y cuatro; y las fases de Frank-Kasper, encontramos una gran coincidencia. La razón de ello es que la condición impuesta sobre las concentraciones de triángulos, es equivalente a la regla de Euler, la cual garantiza llenar por completo el espacio.

En el tratamiento del sistema bidimensional resulta interesante observar como una condición local genera un comportamiento no local, nos referimos a la condición de limitar el catálogo de configuraciones en el borde a aquellas sin defectos. De esta forma se asegura que el sólido infinito está compuesto únicamente por cierto tipo de vértices y que bajo ninguna circunstancia es posible la presencia de fracturas o arreglos con defectos.

Dado que con el MME la determinación de la temperatura de transición vítrea en función de la concentración se realiza de forma indirecta, y que además la predicción del método reproduce los datos experimentales para un rango limitado de valores de la composición, uno de los objetivos en este trabajo fue extender la teoría de manera que la relación entre T_g y x no fuera siempre monótona, lo cual también es el resultado de la ley semiempírica de Gibbs-Di Marzio. La extensión de la teoría consistió considerar que durante el proceso de formación de un sólido debe tomarse en cuenta la presencia del entorno inmediato al sitio en el que ocurre un enlace. Esto significa que la formación de enlaces entre la superficie y los átomos del líquido no pueden ser vistos como eventos independientes del entorno inmediato o de los pasos anteriores. Por lo tanto el proceso de transformación es no lineal. En nuestra aproximación no tomamos en cuenta la memoria, pero sí la presencia de los vecinos al sitio principal. Como resultado inmediato tenemos una descripción mas cercana del proceso de crecimiento, y además nos conduce a reconocer la existencia de sitios saturados. Mientras que en la versión anterior del método sólo se contemplaba crecimiento dendrítico, y por lo tanto las entidades presentes en el líquido sólo interactuaban con el borde a través de un enlace químico, en el nuevo método se permite la interacción de otros sitios, representados por un sitio promedio. Esto se traduce en la formación de más de un enlace en forma simultánea con el átomo proveniente del líquido, y la formación de anillos. Puesto que los sitios vecinos participan en el proceso de crecimiento, la presencia de ellos se incluye a través de un factor que representa la probabilidad de que exista tal sitio vecino. Sin embargo, el incluir el factor correspondiente al sitio vecino, sólo es relevante si se forma un enlace químico en esta situación. Para encontrar la solución, es decir, predecir el comportamiento asintótico del borde, se resolvió el problema en forma autoconsistente, garantizando al final la convergencia del vector resultante.

La nueva teoría fué aplicada al sistema más simple cuyo estudio con el método anterior fallaba, que es caso de la aleación $As_xSe_{(1-x)}$. Escogimos este sistema por conveniencia, pues representa el caso más simple en la aplicación de nuestra teoría, además se dispone de gran cantidad de información experimental. Como resultado obtuvimos que ajustando los parámetros correspondientes a las energías de enlace la teoría predice correctamente la dependencia de T_g con la concentración hasta $x = 0.4$, y que el comportamiento cualitativo de esta relación es posible predecirlo para todo el intervalo permitido de concentraciones para los cuales es posible



la formación del vidrio. Debemos resaltar la importancia de este aspecto pues experimentalmente se tiene que a condición de formar una estructura homogénea no es posible $x > 0.7$. Este aspecto también lo resuelve la teoría pues las curvas de calor específico en función de la temperatura para $x > 0.7$ presentan valores negativos, y por lo tanto no es físicamente aceptable la temperatura que señala la transición vítrea. También es importante hacer notar que el ajuste que representa en forma cualitativa adecuada el comportamiento de T_g en función de x , reproduce los resultados experimentales conocidos para el salto del calor específico en función de T , para concentraciones mayores que la estequiométrica. Esta discontinuidad se vuelve más grande, y al contrario ocurre para concentraciones menores que este valor. Los parámetros que se utilizan para ajustar las curvas no corresponden a las energías reales entre enlaces, pues en la formación de un sólido participan otros aspectos que no han sido considerados.

Es conveniente señalar la importancia del modelo utilizado en un sentido más teórico que como un modelo que se apega a la fenomenología real para describir todos los procesos físicos durante la formación de un sólido. Es pertinente esta aclaración debido a que en el ajuste que se presenta para T_g en función de x , intervienen varios parámetros, y el hecho que se observe un comportamiento apegado a los resultados experimentales, puede atribuirse al ajuste realizado con los parámetros. Además de la imposibilidad de relacionar estos parámetros con cantidades medibles experimentalmente.

Como resultado de lo anterior encontramos la importancia que tiene el considerar la formación de estructuras con orden de medio alcance, es decir la presencia de anillos compuestos por tres unidades elementales o más. En los amorfos constituidos por entidades elementales con número de coordinación mayor que dos, el arreglo está determinado por los enlaces químicos y la capacidad de formar estructuras estables dadas las condiciones externas.

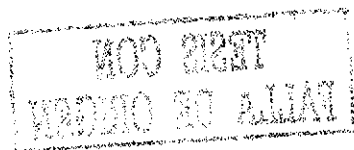
La descripción completa del proceso de formación de un sólido involucra gran cantidad de variables y correlaciones entre pasos de la secuencia de aglomeración, además de las restricciones impuestas por las condiciones externas a las que está sujeto el material, incluyendo las constricciones impuestas por la geometría donde tiene lugar el proceso de formación. La aplicación del MME involucra comportamientos locales que tienen una consecuencia global. Sin embargo, un tratamiento completo exige la descripción paso a paso. El método es una herramienta útil al estudiar la secuencia de aglomeración de los sólidos, particularmente al estudiar los sistemas

vítreos pues permite obtener rasgos característicos de su estructura, y es aplicable a un vasto grupo de la familia de los calcógenos.

Como parte del trabajo futuro pensamos en la descripción de sistemas vítreos tomando en cuenta más rasgos característicos de su fenomenología. En particular podemos pensar en las unidades elementales cuando se encuentran aisladas, y los enlaces atómicos ocurren en direcciones preferenciales. Entonces si experimentalmente se contara con una distribución de las geometrías en las unidades, el catálogo que contiene las configuraciones de la superficie podría definirse en forma diferente. De esta forma sería posible incluir correlaciones angulares en la estructura, y consecuentemente, conocer el orden de corto y medio alcance dentro del sólido. De esta forma el método podría aplicarse a un mayor número de sistemas.

Al momento no es posible establecer una relación entre los parámetros que utilizamos para ajustar las curvas experimentales y las que se obtienen a partir de la teoría. Sin embargo el hecho de tomar en cuenta más aspectos en la descripción de la formación de un sólido, nos conduce a buscar las energías involucradas en los

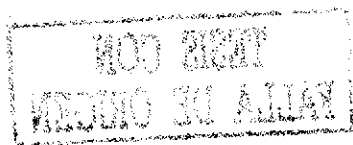
enlaces químicos por otros métodos, para posteriormente introducirlos en nuestro método, y comparar entonces con los resultados experimentales. Adicionalmente, para algunos de los sistemas estudiados con el MME, se dispone de resultados obtenidos a través de simulación molecular, y se podría entonces comparar en cada paso la evolución dinámica de la superficie en crecimiento.



Bibliografía

- [1] J.M. Ziman, Principles of the Theory of Solids, (Univ. Press Cambridge, 1964).
- [2] J. P. McKelvey, Solid State Physics, (Malabar Florida, 1993).
- [3] O. Madelung, Introduction to Solid-State Theory, (Plenum Press. New York, 1978).
- [4] W.G. Moffatt, G.W. Pearsall and F. Wulff, Estructura, (México ed. Limusa, 1979).
- [5] H.W. Hayden W.G. Moffatt, and F. Wulff, Propiedades Mecánicas, (México, ed. Limusa, 1980).
- [6] D. Shechtman, D. Blech, D. Gratias and J.W. Cahn, Phys. Rev. Lett **53**, (1984) 1951
- [7] R. Kerner, Current Problems in Condensed Matter, ed. by Morán-López, (Plenum Press, New York, 1998).
- [8] Elliot, S.R., Physics of Amorphous Materials, 2nd ed., (University of Cambridge, Cambridge, 1989).
- [9] J.R. Thompson, Simulation: A modeler's Approach, (Rice University, 2000).
- [10] Y. Waseda, The Structure of Non-Crystalline Materials, (New York, 1980).
- [11] J.C. Phillips, Journ. Non-Cryst. Solids, **34** (1979), 153.
- [12] J.C. Phillips, Journ. Non-Cryst. Solids, **43** (1981), 37.
- [13] F.L. Galeener, R.A. Barrio, E. Martínez and R.G. Elliot, Phys. Rev. Lett **53** (1984) 2429.
- [14] R.A. Barrio, R. Kerner, M. Micoulaut and G.G. Naumis, J. Phys.: Condens. Matter, **9** (1997) 9219.

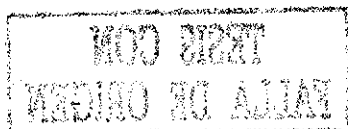
- [15] G.G. Naumis and R. Kerner, *J. Non-Cryst. Solids* 231 (1998) 111.
- [16] S. Elliot, *The Physics and Chemistry of Solids*, (Jonh Wiley and Sons, New York, 1998)
- [17] A. Posada-Amarillas and I. L. Garzón, *Phys Rev. B.*, 53 13 (1996).
- [18] C.A. Angell, *J. Non Cryst. Solids*, 13 (1991) 31.
- [19] S. Barnett, *Matrices: Methods and Applications*, by (Oxford, Oxford University Press 1990).
- [20] J.L. Goldberg, *Matrix Theory with Applications*, (University of Michigan, 1992).
- [21] R. Kerner and M. Micoulaut, *J.of Molecular Liquids*, 71 (1997) 175.
- [22] M. Mulato, I. Chambouleyron, and I.L. Torriani, *J. Appl. Phys.* 79, (1996).
- [23] R.A. Barrio and G.G. Naumis, *Models of Glass Formation*, Proceedings of the International Conference "Glasses and solid Electrolytes", St. Petersburg, Rusia, May 17-19, 1999.
- [24] M.P. Hierlemann and T.F. Kuech, *J. of Crystal Growth*, 124 (1992) 56.
- [25] D.X. Li and K.H. Kuo, *Acta Cryst. B* 42 (1986) 152.
- [26] H. Terrones, M. Terrones, and W.K. Hsu, *Chemical Society Reviews*, (1995) 341.
- [27] H. Terrones, M. Terrones, E. Hernández, N. Grobert, J'C. Charlier, P.M. Ajayan, *Phys. Rev. Lett.* 84, (2000) 1716,
- [28] R. Kerner and Dina Maria L.F. dos Santos, *Phys. Rev. B*, 37, 8 (1988), 3881.
- [29] T. Ishimasa, H.U. Nissen and Y. Fukano, *Phys. Rev. Lett*, 55, 5 (1985) 511.
- [30] F.C. Frank and J.S. Kasper, *Acta Cryst.* 12 (1959) 483.
- [31] R.A. Barrio, *Disorder in Solids, en Dynamics of Nonlinear and Disordered Systems*, (1995) 163.
- [32] Matlab 5, Métodos para obtener mínimos.
- [33] K. Ingersent and Paul J. Steinhardt, *Phys. Rev. Lett.* 64 17 (1990), 2034.



- [34] F.C. Frank and J.S. Kasper, *Acta Cryst.*, **11** (1958) 184.
- [35] R. Paredes, J.L. Aragón y R.A. Barrio, *Revista Mexicana de Física*, suplemento **45** (1999) 21.
- [36] R. Paredes, J.L. Aragón and R.A. Barrio, *Phys Rev. B*, **58** (1999) 11990.
- [37] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, (John Wiley and Sons, New York 1986)
- [38] J.M. Ziman, *Models of disorder: the theoretical physics of homogeneously disordered systems*, Cambridge University, Press Cambridge, 1979)
- [39] G.G. Naumis, R.A. Barrio, R. Kerner and M. Micoulaut, *Revista Mexicana de Física*, suplemento **3**, **44** (1998) 80.
- [40] M.A. Kanehisa, R.J. Elliot, in *Microionics, Solid State Integrable Batteries*, ed por M. Balkanski, Commission of the European Communities (1991).
- [41] R. Kerner and G.G. Naumis, en preingreso.
- [42] G.G. Naumis, *J. Non-Cryst. Solids* **232-234** (1998) 600.
- [43] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, *Solid State Physics*, (HRW Editions, 1988).
- [44] H.B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, (John Wiley and Sons, New York 1985).
- [45] L. Dagdug and L.S. García-Colín, *J. Phys.C: Condens. Matter* **11** (1999) 4575.
- [46] D.G. Georgiev, P. Boolchand and M. Micoulaut, en preingreso.
- [47] M. Tatsumisago, B.L. Halfpap, J.L. Green, S.M. Lindsay, C.A. Angell, *Phys. Rev. Lett.* **64** (1990) 1549.
- [48] B. Effeý, and R.L. Cappelletti, *Phys. Rev. B* **59**, 4119 (1999)
- [49] A. Feltz, H. Aust A. Blayer, *J. Non-Cryst. Solids*, **55** (1983) 179
- [50] M. Micoulaut., *Eur. Phys. J. B*, **1** (1998) 277

[51] M. Micoulaut and G.G. Naumis, *Europhys. Lett.* **47**, 5 (1999) 568

[52] R. Paredes, G.G. Naumis, R.A. Barrio, and R. Kerner, enviado a *Phys. Rev. B*.



Apéndice A

Programas de cómputo

En esta sección se encuentran los programas de computación utilizados en los capítulos 2 y 3. Primero presentamos los programas correspondientes a las secciones 3.2 y 3.3:

A.1 Programa Vectores

```
clear all
global x r E2
iter=0;
stp=.3;
d0=[1e-23:stp:1];
c0=[1e-23:stp:1];
b0=[1e-23:stp:1];
a0=[1e-23:stp:1];

cont=zeros(1,(length(a0))*length(b0)*length(c0)*length(d0));

for l=1:length(d0)
```

```

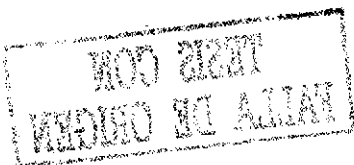
for i=1:length(a0)
    for j=1:length(b0)
        for k=1:length(c0)

iter=iter+1
x=[a0(i),b0(j),c0(k),d0(1)]';
F1(1:3,iter)=x(1:3);
x4(iter)=x(4);
ci(iter)=Fit2(x);
si(:,iter)=r(:);
Ei(:,iter)=E2(:);
options=[];

options(2)=1e-6;
options(3)=1e-6;
options(14)=2000;
[y,options]=fmins('Fit2',x,options);

if options(10)>=options(14)
    cont(iter)=-1;
    end
final(iter)=options(8);
F2(1:3,iter)=y(1:3);
tri(:,iter)=y(4);
cf(iter)=Fit2(y);
s(:,iter)=r(:);
E(:,iter)=E2(:);
end
end
end

```



```
end
cube
test
test2
```

A.1.1 Rutinas del programa anterior

rutina principal

```
function [ff]=Fit2(x);
global r E2
B=x(4);
A=1-B;
a=3*B/(3*B+4*A*x(2)/x(3));
b=3*B/(3*B+4*A*x(1)/x(2));
c=3*B/(3*B*(1+x(2)/x(3))+4*A*(x(1)+x(2))/x(3));
d=3*B*x(2)/x(3)/(3*B*(x(2)/x(3)+1)+4*A*(x(1)/x(3)+x(2)/x(3)));
e=4*A*x(1)/x(3)/(3*B*(1+x(2)/x(3))+4*A*(x(1)+x(2))/x(3));
f=x(2)/(x(2)+x(3));

redes;
[v,D]=eig(M,'nobalance');
n=0;for i=1:17
    if abs(sum(D(:,i))-1)<=1e-7
        n=n+1;
        r(:,n)=v(:,i)/sum(v(:,i));
    end
end
if n>=2
    rt=r;
    ot=1;
    au=min(rt(:,1));
```

```

for i=2:n
    if min(rt(:,i))>=au
        au=min(rt(:,i));
        ot=i;
    end
end
end
% clear r
r=rt(:,ot);
end
verti;
ZE=2*(4-x(4))/(2-x(4));
ZC=6*V(1)+4*V(2)+5*(V(3)+V(4));
%Diferencia F1 y F2:
%ff=abs(ZE-ZC); esto se usa para la ley de Euler
ff = abs(x(4)-E2(4));

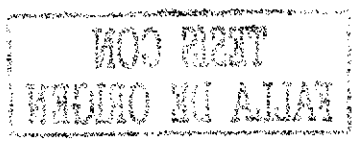
```

rutina redes

```

%estas son las componentes de la matriz}
M=zeros(17);
M(2,15)=1;
M(1,16)=1/2;
M(2,16)=1/2;
M(1,17)=1/2;
M(2,17)=1/2;
M(3,1)=a;
M(5,1)=1-a;
M(5,2)=c;
M(6,2)=d;
M(8,2)=e;
M(9,2)=1-c-d-e;

```



```

M(7,3)=a;
M(10,3)=1-a;
M(8,4)=b;
M(12,4)=1-b;
M(10,5)=c;
M(11,5)=d;
M(15,5)=1-c-d-e;
M(17,5)=e;
M(11,6)=a;
M(16,6)=1-a;
M(13,7)=1;
M(14,8)=f;
M(17,8)=1-f;
M(16,9)=1;
M(2,10)=1/2;
M(4,10)=1/2;
M(2,11)=1;
M(4,12)=1;
M(1,13)=1;
M(1,14)=1;

```

Programa verti

```

global r E2
%Este programa calcula probabilidades de unidades, enlaces y vertices
V(1)=r(1)*M(13,7)*M(7,3)*M(3,1)+r(3)*M(13,7)*M(7,3)+r(7)*M(13,7)+r(13);
V(2)=r(4)*M(12,4)+r(12);
V(3)=r(1)*(M(15,5)+M(11,5))*M(5,1);
V(3)=V(3)+r(2)*((M(16,6)+M(11,6))*M(6,2)+M(16,9)*M(9,2)+(M(11,5)+M(15,5))*M(5,2));
V(3)=V(3)+r(5)*(M(15,5)+M(11,5))+r(6)*(M(16,6)+M(11,6))+r(9)*M(16,9)+r(11)+r(15)+r(16);
V(4)=r(1)*(M(10,3)*M(3,1)+(M(10,5)+M(17,5))*M(5,1));

```

```
V(4)=V(4)+r(2)*((M(14,8)+M(17,8))*M(8,2)+(M(17,5)+M(10,5))*M(5,2))+r(3)*M(10,3)+r(10)+r(
V(4)=V(4)+r(4)*(M(17,8)+M(14,8))*M(8,4)+r(5)*(M(17,5)+M(10,5))+r(8)*(M(17,8)+M(14,8));
q=V(1)+V(2)+V(3)+V(4);
```

```
V=V/q;
```

```
S2=r(2)*M(8,2)+r(4)*M(12,4)+r(5)*M(17,5)+r(10)+r(12);
```

```
S2=S2+r(1)*M(5,1)+r(2)*M(9,2)+r(3)*M(10,3)+r(5)*M(15,5)+r(6)*M(16,6);
```

```
T2=r(1)*M(3,1)+r(2)*M(5,2)+r(3)*M(7,3)+r(5)*M(10,5)+r(6)*M(11,6)+r(7)*M(13,7)+r(8)*M(17,
```

```
T2=T2+r(16)+r(17)+r(2)*M(6,2)+r(4)*M(8,4)+r(5)*M(11,5)+r(8)*M(14,8)+r(9)*M(16,9);
```

```
T2=T2+r(15);
```

```
SS2=r(2)*M(8,2)+r(4)*M(12,4)+r(5)*M(17,5)+r(10)+2*r(12);
```

```
ST2=r(1)*M(5,1)+r(2)*(M(6,2)+M(9,2))+r(3)*M(10,3)+r(4)*M(8,4)+r(5)*(M(15,5)+M(11,5))+r(6
```

```
ST2=ST2+r(10)+2*r(11)+2*r(15)+r(16)+r(17);
```

```
TT2=r(1)*M(3,1)+r(2)*M(5,2)+r(3)*M(7,3)+r(5)*M(10,5)+r(6)*M(11,6)+r(7)*M(13,7)+r(8)*M(17
```

```
TT2=TT2+r(16)+r(17);
```

```
Q=SS2+ST2+TT2;
```

```
SS2=SS2/Q;
```

```
ST2=ST2/Q;
```

```
TT2=TT2/Q;
```

```
Q1=T2+S2;
```

```
T2=T2/Q1;
```

```
S2=S2/Q1;
```

```
E2=[SS2,ST2,TT2,T2]';
```

Programas para graficar

```
%test2
```

```

figure(3)
hold on
ff2=F2;
for i=1:length(F2)
    if (min(F2(:,i))>=1e-7 & max(F2(:,i))<=1) & cont(i)==0 & (abs(final(i))<=1e-5)

        ff2(:,i)=F1(:,i);
        elseif F2(1,i)==5
            ff2(:,i)=F1(:,i);
        else
            plot3(F1(1,i),F1(2,i),F1(3,i),'*r')
            plot3(ff2(1,i),ff2(2,i),ff2(3,i),'ok','markersize',10)
            line([ff2(1,i),F1(1,i)], [ff2(2,i),F1(2,i)], [ff2(3,i),F1(3,i)])
        end
    end
end
hold off
grid
view(10,10)
fases1;
grid
view(-37,30),axis([0 1 0 1 0 1]);

cube:

dif=min(s);
figure(1)
subplot(211),bar(cont)
subplot(212),bar(dif)

figure(2)
str=['*r'
    '*k'
    '*b'

```



```

'*g'
'+r'
'+k'
'+b'
'+g'
'xr'
'xk'
'xb'
'xg'
'or'
'ok'
'ob'
'og'
'^r'
'^k'
'^b'
'^g'];

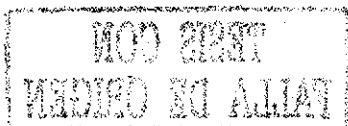
clf

hold on

for i=1:length(F2)
    if (dif(i)<=-1.e-4)
        F2(:,i)=5;
    end
end

[Y,I]=sort(abs(sum(F2)));
fin(:,1:length(F2))=F2(:,I)
Y1=fin';
jj=1;
plot3(F1(1,I(1)),F1(2,I(1)),F1(3,I(1)),'o','markersize',10);

```



```
plot3(F1(1,I(1)),F1(2,I(1)),F1(3,I(1)),str(jj,:))
```

```
for i=2:length(F2)
```

```
    if Y(i)==15
```

```
        text(F1(1,I(i)),F1(2,I(i)),F1(3,I(i)),'no')
```

```
    else
```

```
        plot3(F1(1,I(i)),F1(2,I(i)),F1(3,I(i)),'o','markersize',10);
```

```
        if (abs(Y(i)-Y(i-1)))>=1e-1
```

```
            jj=jj+1
```

```
        end
```

```
        plot3(F1(1,I(i)),F1(2,I(i)),F1(3,I(i)),str(jj,:))
```

```
    end
```

```
end
```

```
for j=1:length(cont)
```

```
    if cont(j)==-1
```

```
        plot3(F1(1,j),F1(2,j),F1(3,j),'s','markersize',15)
```

```
    end
```

```
end
```

```
hold off
```

```
axis([0 1 0 1 0 1])
```

```
grid
```

```
view(-40,80)
```

```
faces1:
```

```
%figure(1)
```

```
    str=[' 1'
```

```
        '2 '
```

```

'3 '
'4 '
'5 '
'6 '
'7 '
'8 '
'9 '
'10'
'11'
'12'
'13'
'14'
'15'
'q1'
'q2'

];
% clf
hold on
ss=[1 0 0 1/5 1/8 3/7 0 1/66 0 1/38 1/11 1/10 3/66 0 4/76 .0392 .0501]';
st=[0 0 4/5 2/5 2/8 2/7 2/3 45/66 5/7 26/38 6/11 6/10 42/66 8/11 49/76 .6224 .6086]';
tt=1-ss-st;
cc=[0 1 2/3 2/3 4/5 1/2 8/11 7/10 12/17 2/3 9/13 2/3 7/10 7/10 16/23
4/(4+sqrt(3)) 4/(4+sqrt(3))];

%special triangular fases in the paper
u=[1,3,7,8,11,13,14];
for i=1:length(u)
plot3(st(u(i)),tt(u(i)),cc(u(i)),'>r');%,'markersize',18);
%text(st(u(i)),tt(u(i)),cc(u(i)),str(u(i),:),'fontsize',10)
end

```

```

%special square fases in the paper
us=[2,9,10,12,15];
for i=1:length(us)
plot3(st(us(i)),tt(us(i)),cc(us(i)),'sb');%,'markersize',18);
%text(st(u(i)),tt(u(i)),cc(u(i)),str(u(i),:),'fontsize',10)
end

```

```

%quasicrystal
plot3(st(16),tt(16),cc(16),'og','markersize',10);
%text(st(16),tt(16),cc(16),str(16,:),'fontsize',10)
plot3(st(17),tt(17),cc(17),'og','markersize',10);
%text(st(17),tt(17),cc(17),str(17,:),'fontsize',10)

```

```

%figure(5)
%fases de Frank-Kasper

```

```

[n,m]=meshgrid(1:1:100,1:1:100);
X=2./(2*n+3*m);
Y=(3*m-1)./(2*n+3*m);
Z=2*m./(n+2*m);
plot3(X,Y,Z,'.m','markersize',4)

```

```

%secuencia triangular1

```

```

Q(1,:)=3*n(1,.)+9/2+3*n(1,).*n(1,)/2;
Qp(1,:)=3*n(1,)/2+3+n(1,).*n(1,);
zp(1,:)=(n(1,).*n(1,)+3)./Qp(1,);
xp(1,:)=3*(n(1,)+1)./Q(1,);

```

```

yp(1,:)=3*(2+n(1,:).*(n(1,)-1))./(2*Q(1,:));
plot3(xp,yp,zp,'r')

%secuencia triangular 2
Q2(1,:)=3*n(1,:).*(n(1,)+1)+4;
Qp2(1,:)=9*n(1,:).*n(1,)/2+6*(n(1,)+1);
zp2(1,:)=(3*n(1,:).*n(1,)+4)./Q2(1,:);
yp2(1,:)=3*(3*n(1,:).*n(1,)/2-n(1,)+1)./Qp2(1,:);
xp2(1,:)=6*(n(1,)+1)./Qp2(1,:);
plot3(xp2,yp2,zp2,'vr')

test:

figure(3)
hold on
ff2=F2;
for i=1:length(F2)
    if (min(F2(:,i))<=1e-4 | max(F2(:,i))>1)
        ff2(:,i)=F1(:,i);

    elseif F2(1,i)==5
        ff2(:,i)=F1(:,i);

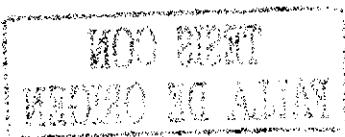
    else
        plot3(F1(1,i),F1(2,i),F1(3,i),'*r')

        plot3(ff2(1,i),ff2(2,i),ff2(3,i),'ok','markersize',10)

        line([ff2(1,i),F1(1,i)], [ff2(2,i),F1(2,i)], [ff2(3,i),F1(3,i)])
    end
end

end

```



```
hold off
grid
view(10,10)
```

A.2 Anillos32

```
clear all
T=313;
dt=.02;
dx=.03;
tt=[0.9:dt:2];
xx=1./tt;
xc=[0:dx:.7];%As concentration
%xc=1;
a=.086*T/2.4914,
ee3=a;
ee2=5.5*a;
ee1=7.2*a;
u=0.*xx;
cp=u;
pb1=u;
pb2=u;
pb3=u;
del=1/2;
vv=zeros(length(xc),length(tt),4);
ss=zeros(length(xc),length(tt));

for kk=1:length(xc)
    x=xc(kk);
    % L=1/((x-2/5)^2+del^2);
```

```

    for ii=1:length(xx)
e1=exp(-xx(ii)*ee1/0.086/T); %As-As
e2=exp(-xx(ii)*ee2/0.086/T); %Se-As
e3=exp(-xx(ii)*ee3/0.086/T); %Se-Se
p3=(1-x);
p1=.1*x/2;
p2=.1*x/2;
p0=1-p1-p2-p3;
M=zeros(4);
tol=1;
while tol >=1e-7
    v1=[p0,p1,p2,p3]';
    matriz0 % elementos de matriz
    for i=1:4
        for j=1:4
            N(i,j)=M(i,j)/sum(M(:,j));
        end
    end
    [v,D]=eig(N);
    n=0;
    for i=1:4
        if abs(sum(D(:,i))-1)<=1e-7
            n=n+1;
            r(:,n)=v(:,i)/sum(v(:,i));
        end
    end
    tol=sum(abs(r-v1));

p0=r(1);
p1=r(2);

```

```

p2=r(3);
p3=r(4);
ss(kk,ii)=ss(kk,ii)+1;
end
vv(kk,ii,:)= [p0,p1,p2,p3];
xsup=1-r(4)/(r(2)+r(3)+r(4));
realx(kk,ii)=1-r(4)/((r(2)+r(3))/2+r(4));
yy(kk,ii)=(r(2)+r(3))/(r(2)+r(3)+r(4));
bb(kk,ii)=r(1);
ii;
end
sigma0
for ii=1:length(tt)-1
    cps(kk,ii+1)=(sigma(kk,ii)-sigma(kk,ii+1))/(tt(ii+1)-tt(ii));
    cp(kk,ii+1)=(bb(kk,ii)-bb(kk,ii+1))/(tt(ii+1)-tt(ii));
    dcp(kk,ii)=(cps(kk,ii)-cps(kk,ii+1))/(tt(ii+1)-tt(ii));
end
cps(kk,1)=cps(kk,2);
cp(kk,1)=cp(kk,2);
[qq dd]=max(abs(dcp(kk,:)));
sa(kk)=qq
pp(kk)=tt(dd);
for jj=2:(length(xx)-1)
    sd(jj+1)=(bb(kk,jj+1)+bb(kk,jj-1)-2*bb(kk,jj))*(tt(jj)-tt(jj-1))^2;
end
[SS1 ss1]=max(abs(sd));
SS1;
pp1(kk)=tt(ss1)-dt
xr(kk)=realx(kk,ss1);
xrp(kk)=yy(kk,ss1);

```



```

x
end
figure(2)
[X,Y]=meshgrid(xc,tt);
mesh(X,Y,sigma')
figure(3)
plot(tt,cps')
beta=1/log(3/2);
ax=3.*xc+2.*(1-xc);
ww=1./(1-beta.*(ax-2));
%experimental points in intervals of 0.05
hh=(273*23)/100+9;
ex(1)=1;
ex(2)=(41-22+31-22)/2/hh+2.73*23/hh;
ex(3)=(41-22)/hh+2.73*23/hh;
ex(4)=(45-22)/hh+2.73*23/hh;
ex(5)=(47-22)/hh+2.73*23/hh;
ex(6)=(47.6-22)/hh+2.73*23/hh;
ex(7)=(49.5-22)/hh+2.73*23/hh;
ex(8)=(54-22)/hh+2.73*23/hh;
ex(9)=(64.5-22)/hh+2.73*23/hh;
ex(10)=(62-22)/hh+2.73*23/hh;
ex(11)=(61.5-22)/hh+2.73*23/hh;
ex(12)=(56-22)/hh+2.73*23/hh;
ex(13)=(60.5-22)/hh+2.73*23/hh;
ex(14)=(57.5-22)/hh+2.73*23/hh;
ex(15)=(70-22)/hh+2.73*23/hh;
xxe=[0:.05:.7];
xe=[.16 .4 .6 .7];
pe=( [92 196 135 150]+273)/313;

```

```

xe1=[0 .05 .1 .15 .2 .25 .4];
pe1=[313.79 324.14 337.93 351.72 368.96 386.21 437.93]/313.79;
figure(1)
plot(xc,pp1, 'm')
hold on
plot(xxe,ex, 'd')
plot(xe1,pe1, 's')
plot(xe,pe, 'v')

```

A.2.1 Subrutinas

```

sigma0
% calculo del coeficiente sigma
Num=[[3 -5 -5 -5];[3 6 6 6];[1 -6 -2 -3];[0 1 1 3]];
%Num=zeros(4);
%Num(1,2)=3, Num(1,3)=17, Num(1,4)=17;
j1=kk;
    for ii=1:length(tt)
        p1=vv(j1,ii,2);
        p2=vv(j1,ii,3);
        p3=vv(j1,ii,4);
        p0=vv(j1,ii,1);

        matriz0
        for i=1:4
            for j=1:4
                N(i,j)=M(i,j)/sum(M(:,j));
            end
        end
    end
pr(1)=vv(j1,ii,1);

```

```

pr(2)=vv(jl,ii,2);
pr(3)=vv(jl,ii,3);
pr(4)=vv(jl,ii,4);
    sigma(jl,ii)=sum((Num.*N)*pr');
end

```

matriz0

```

M(1,1)=2*p0+p1*(6*x*e1+4*(1-x)*e2)+p2*(6*x*e1+4*(1-x)*e2)+p3*(6*x*e2+4*(1-x)*e3);
M(1,2)=p0*(6*x*e1+4*(1-x)*e2)+p1*8*(1-x)*e2^2+p2*(3*x*e1+2*(1-x)*e2+6*x*e1^2+
4*(1-x)*e2^2);
M(1,2)=M(1,2)+p3*(3*x*e2+2*(1-x)*e3+6*x*e1*e2+8*(1-x)*e2*e3);
M(1,3)=p0*(6*x*e1+4*(1-x)*e2)+p1*(3*x*e1+2*(1-x)*e2+6*x*e1^2+8*(1-x)*e2^2)+
p2*(6*x*e1+4*(1-x)*e2+6*x*e1^2+6*(1-x)*e2^2)+p3*(3*x*e1+3*x*e2+6*x*e1*e2+
2*(1-x)*(e2+e3)+6*(1-x)*e2*e3);
M(1,4)=p0*(6*x*e2+4*(1-x)*e3)+p1*(3*x*e2+2*(1-x)*e3+6*x*e1*e2+8*(1-x)*e2*e3)
+p2*(3*x*e2+6*x*e1*e2+3*x*e1+2*(1-x)*e3+2*(1-x)*e2+6*(1-x)*e2*e3)+
p3*(6*x*e2+6*x*e2^2+4*(1-x)*e3+6*(1-x)*e3*e3);
M(2,1)=p1*6*x*e1+p2*3*x*e1+p3*3*x*e2;
M(2,2)=p0*6*x*e1+p1*(24*x*e1+8*(1-x)*e2)+p2*(12*x*e1+2*(1-x)*e2)+
p3*(6*x*e1+6*x*e2+2*(1-x)*e3);
M(2,3)=p0*3*x*e1+p1*(12*x*e1+2*(1-x)*e2)+p2*6*x*e1+p3*(3*x*e1+3*x*e2);
M(2,4)=p0*3*x*e2+p1*(6*x*(e1+e2)+2*(1-x)*e3)+p2*(3*x*e2+3*x*e1)+p3*6*x*e2;
M(3,1)=p1*(6*x*e1+4*(1-x)*e2);
M(3,2)=p0*(6*x*e1+4*(1-x)*e2)+p1*(12*x*e1+8*(1-x)*e2+36*x*e1*e1+16*(1-x)*e2*e2)+
p2*(12*x*e1+12*x*e1*e1+8*(1-x)*e2+4*(1-x)*e2*e2)+p3*(6*x*e1+12*x*e2*e1+
4*(1-x)*e2+4*(1-x)*e2*e3);
M(3,3)=p1*(12*x*e1+8*(1-x)*e2+12*x*e1*e1+4*(1-x)*e2*e2)+p2*(6*x*e1+3*x*e1*e1+
4*(1-x)*e2)+p3*(3*x*e2+3*x*e2*e1+2*(1-x)*e3);
M(3,4)=p1*(6*x*e1+4*(1-x)*e2+12*x*e1*e2+4*(1-x)*e2*e3)+p2*(3*x*e2+3*x*e1*e2+
2*(1-x)*e3)+p3*3*x*e2*e2;

```

$M(4,1)=p_1*(4*(1-x)*e_2)+p_2*2*(1-x)*e_2+p_3*2*(1-x)*e_3;$
 $M(4,2)=p_0*4*(1-x)*e_2+p_1*8*(1-x)*e_2+p_2*6*(1-x)*e_2+p_3*(6*x*e_1+8*(1-x)*e_2+2*(1-x)*e_3);$
 $M(4,3)=p_0*2*(1-x)*e_2+p_1*6*(1-x)*e_2+p_2*4*(1-x)*e_2+p_3*(3*x*e_1+4*(1-x)*e_2+2*(1-x)*e_3);$
 $M(4,4)=p_0*2*(1-x)*e_3+p_1*(6*x*e_1+2*(1-x)*e_3+8*(1-x)*e_2)+p_2*(3*x*e_1+2*(1-x)*e_3+$
 $4*(1-x)*e_2)+p_3*(6*x*e_2+8*(1-x)*e_3);$

Apéndice B

Publicaciones

B.1 Nonperiodic hexagonal square-triangle tilings

B.2 Crecimiento estocástico de sólidos

B.3 Models of Disorder

Nonperiodic hexagonal square-triangle tilings

R. Paredes, J. L. Aragón,* and R. A. Barrio

Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 20-364, 01000 México, Distrito Federal, México

(Received 22 April 1998; revised manuscript received 2 July 1998)

The structural properties of two nonperiodic square-triangle tilings of the plane with sixfold symmetry are described. Simple deterministic inflation rules for constructing the tilings are proposed. One of the tilings is quasiperiodic with bounded fractal acceptance domain. The second tiling is non-Pisot with unbounded fluctuations in perpendicular space. [S0163-1829(98)02542-9]

I. INTRODUCTION

Tilings with only squares and equilateral triangles have been a very useful tool to study several structural and thermodynamical properties of a wide variety of solids. Frank and Kasper¹ studied familiar crystalline structures and formulated general principles of close packing of equal spheres when they are regarded as an assembly of layers with the same triangular network. They found that tessellations of squares and triangles occur frequently in complex alloy structures. In amorphous systems, the problem of melting (or the appearance of topological disorder) was studied by using two-dimensional random lattices composed of triangles and squares.² With the discovery of quasicrystals³ many new tilings displaying noncrystallographic symmetries and quasiperiodic translational order were introduced. In particular, high-resolution images of dodecagonal quasicrystals in NiCr (Ref. 4) and NiV (Ref. 5) reveal planar networks that can be described by using square-triangle tilings with global dodecagonal symmetry.⁶ More importantly, this class of tilings has been a good laboratory in which to study the still controversial origin of the thermodynamical stability of quasicrystalline alloys.⁷⁻¹⁰

The first detailed geometrical analysis of a 12-fold symmetric tiling was carried out by Niizeki¹¹ (using higher dimensions) and Socolar¹² (providing matching rules). In both cases, the structures consist of equilateral convex tiles that can be reduced to squares, equilateral triangles, and thin (30°) rhombi. The observation of a very low density of thin rhombi in dodecagonal alloys led to consider these tiles as structural defects and motivated the study of dodecagonal tilings without defects. The first example of these had already been generated by Stampfli¹³ using a modification of the grid method or a set of nondeterministic inflation rules. Recently, dodecagonal tilings composed only of squares and triangles were generated by the cut-and-projection method from a four-dimensional lattice using a fractally bounded acceptance domain.^{14,15}

In this paper we present simple deterministic inflation rules to generate two different self-similar nonperiodic square-triangle tilings with sixfold symmetry. The first tiling is quasiperiodic and can be built by using the proposed inflation rules or by the cut-and-projection method from a four-dimensional space with a fractally bounded hexagonal acceptance domain. The second one is a tiling generated by a non-Pisot inflation rule, which leads to an intermediate struc-

ture between quasiperiodic and random, characterized by unbounded fluctuations in perpendicular space and the absence of Bragg peaks in the Fourier spectrum.¹⁶

II. QUASIPERIODIC TILING

Let us consider the inflation (or substitution) rules shown in Fig. 1 that can be applied *ad infinitum* to form a tiling. These can be written as a matrix transformation

$$T_W \rightarrow 3T_W + 4T_B + 3S,$$

$$T_B \rightarrow 4T_W + 3T_B + 3S,$$

$$S \rightarrow 8T_W + 8T_B + 7S,$$

where two sorts of triangles are considered: white (T_W) and black (T_B). Taking into account only combinatorial aspects, distinction between the two types of triangles can be neglected, so the associated substitution matrix reads

$$M = \begin{pmatrix} 7 & 16 \\ 3 & 7 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 4 \\ 3 & 2 \end{pmatrix}^2$$

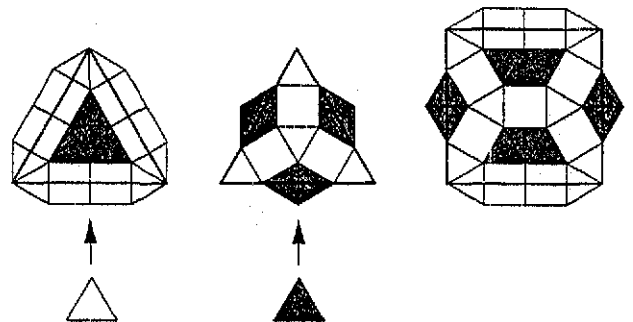


FIG. 1. Inflation rules for the quasiperiodic tiling. Two types of triangles are considered and because of their symmetry there are no ambiguities concerning their orientation during the inflation procedure.

MEMORANDUM FOR THE RECORD

On 12/15/40, the following information was received from the [illegible] office regarding the [illegible] case.

The [illegible] office has advised that the [illegible] individual is currently residing at [illegible] address.

It is noted that the [illegible] individual has been previously reported as being in the [illegible] area.

The [illegible] office is currently conducting an investigation into the [illegible] activities of the [illegible] individual.

It is recommended that the [illegible] office continue to maintain contact with the [illegible] office regarding this matter.

The [illegible] office has advised that the [illegible] individual is currently residing at [illegible] address.

It is noted that the [illegible] individual has been previously reported as being in the [illegible] area.

The [illegible] office is currently conducting an investigation into the [illegible] activities of the [illegible] individual.

RECEIVED
FEBRUARY 1941
OFFICE OF THE DIRECTOR

From this substitution matrix, one can apply the criteria due to Bombieri and Taylor¹¹ for one-dimensional structures and generalized to the plane by Godrèche and Luck¹⁶ to state the main properties of the tiling generated by successive applications of M to a given initial configuration.

Since the entries of M are positive numbers, the Perron-Frobenius theorem assures that the matrix has a real, positive eigenvalue. In this case, $\lambda^2 - 14\lambda + 1$, and

$$\lambda_1 = 7 + 4\sqrt{3} = s_1^2, \quad s_1 = (2 + \sqrt{3}),$$

$$\lambda_2 = 7 - 4\sqrt{3} = s_2^2, \quad s_2 = (2 - \sqrt{3}).$$

The largest eigenvalue λ_1 is a Pisot number (its conjugate root λ_2 has modulus < 1) and consequently s_1 is also a Pisot number. This property, together with the facts that $\det(M) = 1$, and that the characteristic polynomial of M is irreducible on the integers, allows the conclusion that the tiling generated by M is quasiperiodic.¹⁶⁻¹⁸ The scaling factor, after each step of inflation, is given by s_1 . The frequencies of squares (f_S) and triangles (f_T) in the infinite tiling are given by the elements of the normalized eigenvector associated with the eigenvalue with larger modulus (λ_1), namely,

$$f_T = \frac{4}{4 + \sqrt{3}}, \quad f_S = \frac{\sqrt{3}}{4 + \sqrt{3}}.$$

Therefore, the ratio between the number of triangles and the number of squares is $4/\sqrt{3}$. The components of the eigenvector of the largest eigenvalue of M^T are proportional to the areas of the tiles^{19,20}

$$A_T = \frac{\sqrt{3}}{4}, \quad A_S = 1,$$

when both squares and triangles have sides of unit length. Since $f_T A_T = f_S A_S$ then the squares cover the same area as the triangles in the infinite tiling.

Figure 2 shows a patch of the tiling obtained by inflating three times the square of unit edge length. In the Appendix we give a formal proof that the inflation rules defined by M really generate an infinite tiling.

Four-dimensional description. Tilings with dodecagonal symmetry can be viewed as projections from a four-dimensional lattice in the Euclidean space R^4 . Following a standard procedure, this space is orthogonally decomposed as $E^{\parallel} \oplus E^{\perp}$ in such a way that the lattice is generated by the basis vectors $e_j = e_j^{\parallel} \oplus e_j^{\perp}$, $j = 1, \dots, 4$, where E^{\parallel} denotes the two-dimensional subspace of the tiling and E^{\perp} is the orthogonal complement or "internal" space. The basis vectors e_j^{\parallel} and e_j^{\perp} are chosen so as to recover the metric tensor of the dodecagonal lattice given in Ref. 21. These basis vectors are

$$e_j^{\parallel} = \{\cos[(j-1)\pi/6], \sin[(j-1)\pi/6]\},$$

$$e_j^{\perp} = \{\cos[5(j-1)\pi/6], \sin[5(j-1)\pi/6]\}.$$

To every vertex of the lattice in four dimensions (n_1, n_2, n_3, n_4) there corresponds one vertex of the tiling given by $x^{\parallel} = \sum_{j=1}^4 n_j e_j^{\parallel}$ and one vertex in the perpendicular space given by $x^{\perp} = \sum_{j=1}^4 n_j e_j^{\perp}$. For a given infinite quasi-

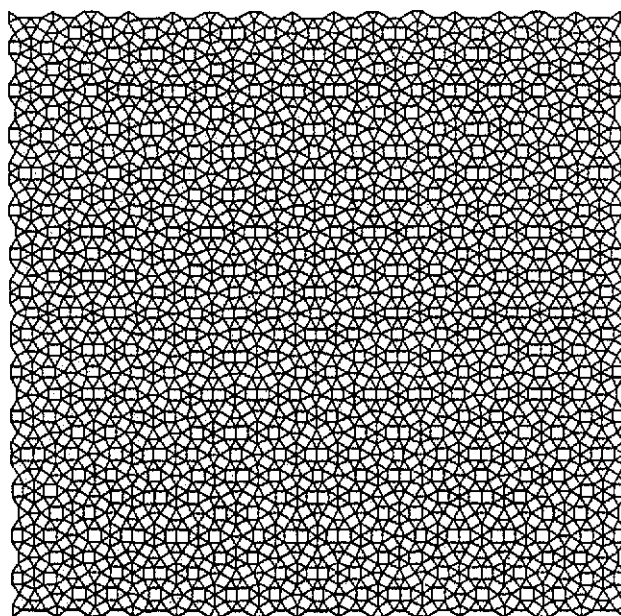


FIG. 2 Patch of the quasiperiodic tiling obtained after three applications of the inflation rules shown in Fig. 1 starting from a square of unit edge length.

periodic tiling, the closure of the set of the vertex position x^{\perp} in perpendicular space defines the so-called acceptance domain.²²

Figure 3 shows the set of perpendicular coordinates of the tiling obtained after lifting the vertices of four inflation steps

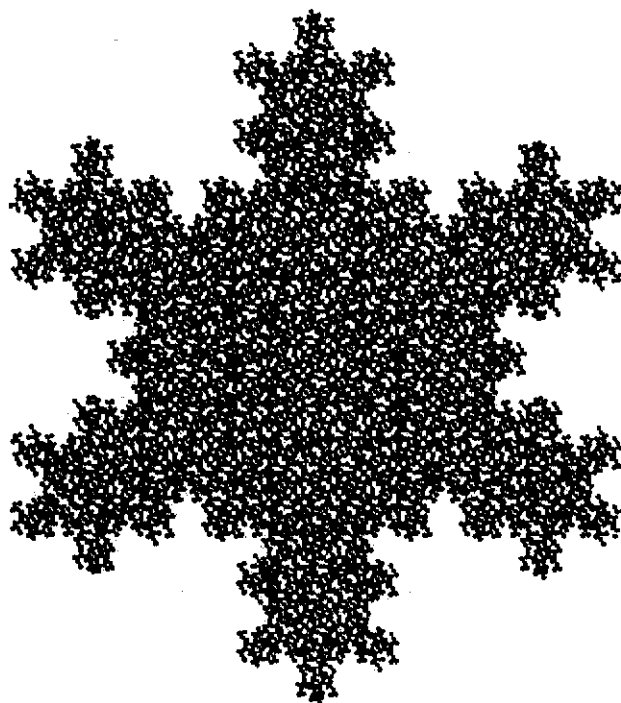
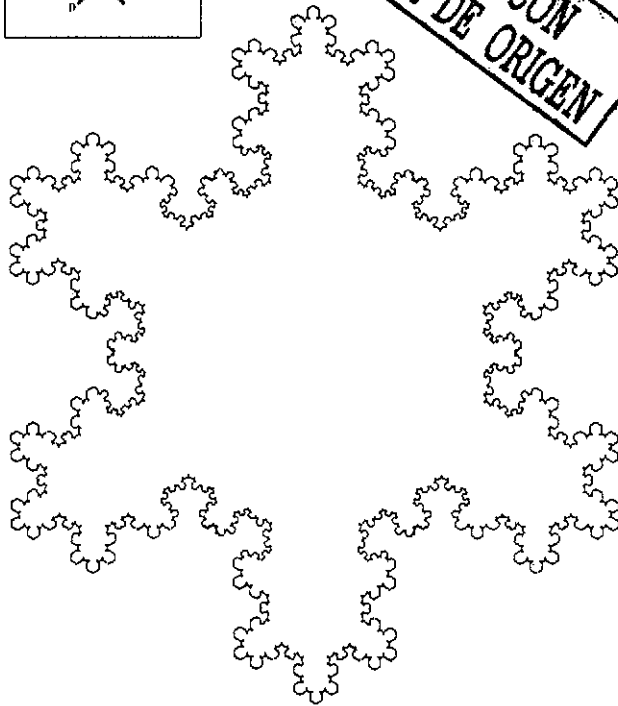
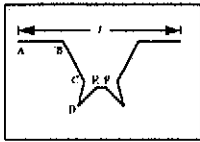


FIG. 3. Projection onto the perpendicular space E^{\perp} of the vertices of a tiling with 20 649 vertices generated after four inflation steps applied to a unit square. Holes in the bulk are due to finite-size effects.

Faint, illegible text on the left side of the page, possibly bleed-through from the reverse side.

Faint, illegible text on the right side of the page, possibly bleed-through from the reverse side.

MOD BRET
NEEDHO EO ALLIAN



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

FIG 4 Acceptance domain of the quasiperiodic tiling obtained after the third stage of the development of the hexagon used as initiator. The generator (shown in the inset) consists of nine segments of three different sizes (see text).

applied to the square. Notice that the set is a rich geometrical object, similar to the Koch island.²³

If we want to describe exactly the acceptance domain from the information given in Fig. 3, we face the difficulty that constructing a fractal curve with a required similarity ratio and shape is not a well-posed problem. Instead, we can follow a heuristic approach which, of course, cannot rigorously guarantee that the constructed fractal corresponds exactly to the real acceptance domain. However, a very good agreement is found.

Given the similarity with the Koch island, we looked for a variant of this object. This classic fractal is constructed by the initiator-generator method,²³ the initiator being an equilateral triangle and the generator a triangular promontory, in such a way that each straight interval of the initiator is replaced with a reduced copy of the generator, and this process is applied *ad infinitum*. If the scale in the four-dimensional space is chosen such that the projected tiling has unit edge length, then we shall use as the initiator a hexagon of edge length $l = 1.3584$, and as a generator the more complex object shown in the inset of Fig. 4. It is a symmetric object with nine segments of three different sizes. The ratio between line segments is as follows:

$$|AB| = |BC| = \sqrt{3}|CD| = \sqrt{3}|DE| = (3 + \sqrt{3})|EF| = \frac{l}{2 + \sqrt{3}}$$

Figure 4 shows the third stage of the development of the

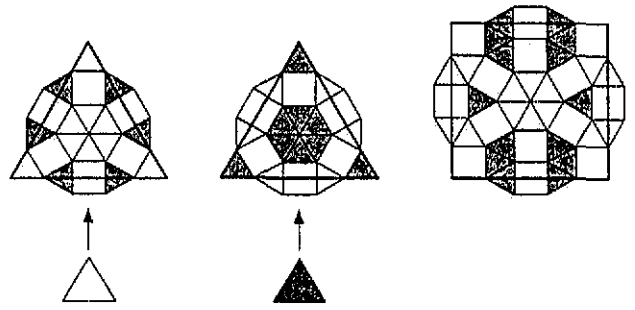


FIG. 5. Inflation rules for the second tiling considered in this paper. Two types of triangles are considered and the squares have a direction: heads and tails always facing white triangles.

fractal structure. Note that more than one scale is involved, so the resulting structure is multifractal. The fractal dimension d is given by the solution of the equation

$$4(2 + \sqrt{3})^{-d} + 4[\sqrt{3}(2 + \sqrt{3})]^{-d} + [(3 + \sqrt{3})(2 + \sqrt{3})]^{-d} = 1,$$

which gives $d = 1.36219$. This dimension turns out to be larger than that for the Koch Island ($d = 1.26$), as expected for a more complex structure.

III. NON-PISOT TILING

The second tiling presented here is generated by the inflation rules shown in Fig. 5. Note that now squares have a matching direction such that heads and tails always face white triangles. These rules read

$$T_W \rightarrow 9T_W + 3T_B + \frac{9}{2}S,$$

$$T_B \rightarrow 3T_W + 9T_B + \frac{9}{2}S,$$

$$S \rightarrow 12T_W + 12T_B + 12S,$$

where, as in the previous case, two kinds of triangles, T_W and T_B , are considered. The associated substitution matrix reads

$$M = \begin{pmatrix} 12 & 24 \\ \frac{9}{2} & 12 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 3 & 4 \\ \frac{3}{4} & 3 \end{pmatrix}^2.$$

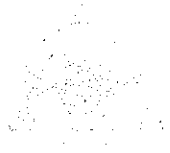
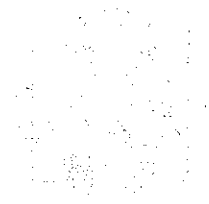
Notice that M is not formally a substitution rule, since not all the entries are integers. However, its square, corresponding to the second step of the inflation, is truly a substitution matrix. In what follows, we shall consider the second inflation as the initial one; thus we consider $M' = M^2$.

The characteristic polynomial of M' is $\lambda^2 - 252\lambda + 1296$ with roots

$$\lambda_1 = 36(7 + 4\sqrt{3}) = s_1^2, \quad s_1 = (12 + 6\sqrt{3}),$$

$$\lambda_2 = 36(7 - 4\sqrt{3}) = s_2^2, \quad s_2 = (12 - 6\sqrt{3}).$$

WOO SUK
WANG SUK
WANG SUK



Faint, illegible text in the upper left section of the page.

Faint, illegible text in the middle left section of the page.

Faint, illegible text in the lower middle left section of the page.

Faint, illegible text in the lower left section of the page.

Faint, illegible text in the bottom left section of the page.

Faint, illegible text in the bottom left corner.

Large block of faint, illegible text on the right side of the page, possibly a list or detailed notes.

Faint, illegible text at the bottom right of the page.

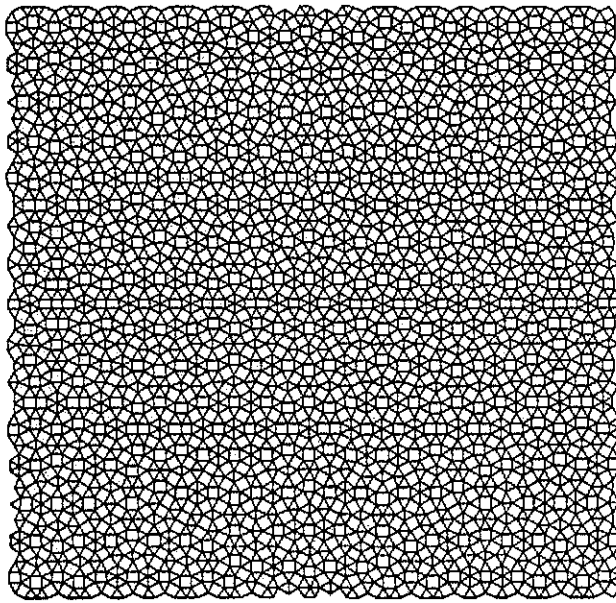


FIG. 6. Patch of the non-Pisot tiling obtained after three applications of the inflation rules shown in Fig. 5, starting from a square of unit edge length.

In this case, the largest eigenvalue λ_1 is not a Pisot number since $\lambda_2 > 1$, and the same is valid for s_1 . Now since $\det(M) \neq \pm 1$, and the characteristic polynomial of M' is irreducible on the integers, we conclude that the tiling is non-Pisot.^{17,16} The scaling factor after each step of inflation is now $s_1 = 12 + 6\sqrt{3}$. Following the same procedure as in the quasiperiodic case, we found that the frequencies of squares and triangles in the infinite tiling are

$$f_T = \frac{16 - 4\sqrt{3}}{13}, \quad f_S = \frac{4\sqrt{3} - 3}{13},$$

so that again the ratio between triangles and squares is $4/\sqrt{3}$ and squares and triangles cover the same area in the infinite tiling.

Non-Pisot tilings have a singular continuous Fourier spectrum with the notable property of the absence of Bragg peaks.¹⁶ The acceptance domain of this class of tilings is unbounded so a cut-and-projection approach is not at our disposal. There are few examples of non-Pisot tilings in the literature: some made with triangles with fivefold or sevenfold symmetries,¹⁶ and a tiling with fivefold symmetry made of Penrose rhombi.²⁴

Because of their properties, non-Pisot tilings have been considered as new structures, intermediate between quasiperiodic and random, and it has been claimed that these new self-similar nonperiodic structures could be found in nature as well.²⁴

Figure 6 shows a patch of the tile obtained by inflating a square of unit edge length. The same arguments used in the Appendix to prove that the inflation rules of the quasiperiodic tiling really generate an infinite tiling can be readily applied to the inflation rules of Fig. 5.

For comparison purposes, Figs. 7(a) and 7(b) show calculated Fourier spectra for the two tilings considered in this paper. In both cases, patches of 6000 vertices were used. We

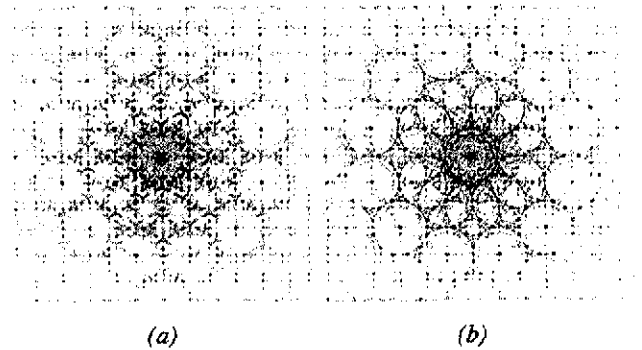


FIG. 7. Calculated Fourier spectra of the quasiperiodic tiling (a) and the non-Pisot tiling (b). Patches of 6000 vertices were used in each case.

tried different intensity cutoff and contrast degrees and we show the best compromise found. Observe that the more prominent difference between these spectra is the complexity of the non-Pisot case, in agreement with theoretical considerations^{16,24}

IV. CONCLUSIONS

We have presented simple deterministic inflation rules to generate two new tilings composed of squares and equilateral triangles. From the properties of the inflation matrices, we infer that the first tiling is quasiperiodic. By lifting the vertices of a patch of this tiling to four dimensions, we can notice the fractal nature of the acceptance domain and we propose a fractal surface that matches well the real one.

The second tiling turns out to be of the so-called non-Pisot class. These tilings have interesting properties in Fourier space and have been considered intermediate between quasiperiodic and random. The non-Pisot tiling presented here has the advantage of being composed of squares and triangles, which are the basic motifs not only of dodecagonal quasiperiodic tilings but also of complex alloy structures, and have been very useful in studying amorphous systems. All these properties make this particular non-Pisot tiling a good candidate to be found in real alloys, such as disordered transition-metal materials.

The most important feature of this paper is that it presents two nonperiodic tilings with overall hexagonal symmetry with very simple deterministic rules. These structures fall into the so-called class of two-color structures that is of great current interest.²⁵

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by CONACyT through Grants No. 25237-E and No. 25125-A and DGAPA (UNAM) through Grants No. IN-104296 and No. IN-107296. Discussions with R. Kerner and G. G. Naumis are appreciated. We thank L. Beltrán del Río for computing technical assistance and use of his program SimulaTEM.

APPENDIX: INFLATION RULES GENERATING INFINITE TILINGS

In this appendix we shall give an inductive proof that the inflation rules depicted in Fig. 1 can generate an infinite tiling.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

MOD HUNT
LITTE CO
MEXICO SO ALLY

The proof relies on the fact that the edges of the inflated prototiles (triangles and squares) can be viewed as sequences of distances with certain properties. If these properties are successfully transmitted in each inflation step *ad infinitum*, then it is assured that no unmatched edges will be present.

Let us consider the inflation rules of Fig. 1. Let S_1 and D_1 be the sequences corresponding to the edges and bisectors of the white triangle, respectively. Let S'_1 and D'_1 be the corresponding sequences of the black triangle. Observe that all edges and bisectors are the same. Thus, if the edge of the square has length 1, we have

$$S_1 = (\sqrt{3}/2, 1, 1, \sqrt{3}/2), \quad D_1 = (1, \sqrt{3}/2, \sqrt{3}/2, 1/2),$$

and

$$S'_1 = (1, \sqrt{3}/2, \sqrt{3}/2, 1), \quad D'_1 = (\sqrt{3}/2, 1, \sqrt{3}/2, 1/2).$$

According to the figure, the edges of the square have to be S_1 (horizontal) and S'_1 (vertical). However, the bisectors perpendicular to the edges are the same, except for a change of color. Let them be M and M' , and

$$M = M' = (1/2, \sqrt{3}/2, 1, \sqrt{3}/2, 1/2).$$

Note that S_1 , S'_1 , and M_1 have the useful property of being a palindrome (it reads the same backwards)

Summarizing, the properties of all sequences are the following.

- (1) All S_1 's and S'_1 's are equal and palindromic.
- (2) All D_1 's and D'_1 's are equal.
- (3) The square has a head and a tail defined by opposite edges S_1 and S'_1 .
- (4) The square has two palindromic bisectors M_1 and M'_1 that are the same, except for an inversion of color.

Trivially, the step $n=0$ of the inflation (prototiles) has the same properties, since $S_0 = S'_0 = M_0 = M'_0 = (1)$ and $D_0 = D'_0 = (\sqrt{3}/2)$.

Now let us assume that at the n th stage of the construction we have triangles and squares with sequences containing the desired properties. By induction, we have to prove that all these features are present in the $(n+1)$ th generation.

This can be easily done by decorating the tiles in Fig. 1 with marks distinguishing bisectors and edges. By doing that, we have

$$S_{n+1} = (D_n, M_n, M_n, \bar{D}_n), \quad D_{n+1} = (S_n, D'_n, \bar{D}'_n, S_n/2),$$

and

$$S'_{n+1} = (S_n, D'_n, \bar{D}'_n, S_n), \quad D'_{n+1} = (D_n, M_n, \bar{D}_n, S'_n/2),$$

where the overbar means that the sequence is read in reverse order, and $S_n/2$ indicates that only half of the sequence is taken into account. The bisectors of the square are

$$M_{n+1} = (S_n/2, D'_n, M'_n, \bar{D}'_n, \bar{S}_n/2),$$

$$M'_{n+1} = (S'_n/2, D_n, M_n, \bar{D}_n, \bar{S}'_n/2).$$

It is found that only one type of S_{n+1} and S'_{n+1} are found. The same is true for D_{n+1} and D'_{n+1} . It only remains to verify the palindromic property.

D_n and \bar{D}_n are not palindromic, but obviously any sequence A attached to \bar{A} is palindromic. In particular, $D_n \bar{D}_n$ is, and this is the only sequence found in S_{n+1} . Therefore, S_{n+1} is palindromic. The same applies to the primed quantities and the M 's. Observe that D_{n+1} and D'_{n+1} remain non-palindromic.

The successful transmission of all the properties of the sequences from generation n to $n+1$ is proved. The fact that no new types appear in the inflation procedure guarantees no edge mismatches *ad infinitum*.

The same arguments can be applied to the inflation rules of the non-Pisot tiling of Fig. 5 because the symmetry of the sequences is exactly the same.

We therefore conclude that any tiling with equilateral triangles of two colors with true C_3 symmetry and squares with equal opposite edges matching the colors (C_2 symmetry) can generate infinite tilings. We have constructed further tilings following these simple deterministic rules that present totally different statistics of vertices but with properties similar to the two examples presented here.

* Author to whom all correspondence should be addressed.

¹F.C. Frank and J.S. Kasper, *Acta Crystallogr* **12**, 483 (1959)

²H. Kawamura, *Prog. Theor. Phys.* **70**, 352 (1983)

³D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, and J.W. Cahn, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1951 (1984).

⁴T. Ishimasa, H.-U. Nissen, and Y. Fukano, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 511 (1985).

⁵H. Chen, D.X. Li, and K.H. Kuo, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1645 (1988)

⁶J.L. Aragón, J. Reyes-Gasga, M. José-Yacamán, M. Torres, and G. Pastor, *Philos. Mag. Lett.* **62**, 337 (1990).

⁷M. Widom, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2094 (1993).

⁸M. Oxborrow and C.L. Henley, *Phys. Rev. B* **48**, 6966 (1993)

⁹P.A. Kalugin, *J. Phys. A* **27**, 3599 (1994)

¹⁰D. Joseph and V. Elser, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1066 (1997).

¹¹K. Niizeki, *J. Phys. A* **21**, 2167 (1988)

¹²J.E.S. Socolar, *Phys. Rev. B* **39**, 10 519 (1989).

¹³P. Stampfli, *Helv. Phys. Acta* **59**, 1260 (1986).

¹⁴M. Baake, R. Klitzing, and M. Schlottmann, *Physica A* **191**, 554 (1992).

¹⁵A.P. Smith, *J. Non-Cryst. Solids* **153-154**, 258 (1993)

¹⁶C. Godrèche and J.M. Luck, in *Proceedings of the Anniversary Adriatico Conference on Quasicrystals*, edited by M.V. Jaric and S. Lundqvist (World Scientific, Singapore, 1990)

¹⁷E. Bombieri and J.E. Taylor, *J. Phys. (Paris), Colloq.* **47**, C9-19 (1986)

¹⁸J.M. Luck, C. Godrèche, A. Janner, and T. Janssen, *J. Phys. A* **26**, 1951 (1993).

¹⁹B.B. Mandelbrot, Y. Gefen, A. Aharony, and J. Peyrière, *J. Phys. A* **18**, 335 (1985).

²⁰Y. Gefen, M. Kiëman, A. Pavlovitch, and J. Peyrière, *J. Phys. (France)* **49**, 1111 (1988).

- ²¹H. Brown, R. Bülow, J. Neubüser, H. Wondratschek, and H. Zassenhans, *Crystallographic Groups of Four-Dimensional Space* (Wiley-Interscience, New York, 1978).
- ²²M. Duncau and A. Katz, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2688 (1985).
- ²³B. B. Mandelbrot, *The Fractal Geometry of Nature* (Freeman, New York, 1983).
- ²⁴C. Godrèche and F. Lançon, *J. Phys.* **1 2**, 207 (1992).
- ²⁵R. Lifshitz, *Rev. Mod. Phys.* **69**, 1181 (1997).

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions and activities. It emphasizes that this is crucial for ensuring transparency and accountability in the organization's operations.

2. The second part of the document outlines the various methods and tools used to collect and analyze data. It highlights the need for consistent and reliable data collection processes to support effective decision-making.

3. The third part of the document focuses on the role of technology in data management and analysis. It discusses how modern software solutions can streamline data collection, storage, and reporting, thereby improving efficiency and accuracy.

4. The fourth part of the document addresses the challenges associated with data management, such as data quality, security, and privacy. It provides strategies to mitigate these risks and ensure that data is used responsibly and ethically.

5. The fifth part of the document discusses the importance of data governance and the role of various stakeholders in ensuring data integrity and compliance with regulatory requirements.

6. The sixth part of the document explores the future of data management, including emerging trends like artificial intelligence and big data. It suggests ways in which these technologies can be leveraged to gain deeper insights from data.

7. The seventh part of the document provides a summary of the key points discussed and offers recommendations for implementing a robust data management strategy within the organization.

8. The eighth part of the document includes a list of references and resources for further reading on data management topics.

9. The ninth part of the document contains a glossary of key terms and definitions used throughout the document.

10. The tenth part of the document provides contact information for the authors and a list of acknowledgments.

Crecimiento estocástico de sólidos

R. Paredes, J. L. Aragón y R. A. Barrio

*Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México
Apartado postal 20-364 01000 México D. F., México*

Recibido el 25 de febrero de 1998; aceptado el 3 de septiembre de 1998

En este artículo se presenta un modelo de crecimiento de un sólido basado en el concepto de aglomeración. El modelo emplea el método de matrices estocásticas, y se aplica a un sólido bi-dimensional de cuadros y triángulos. Los únicos parámetros libres son las energías para formar enlaces, según los valores de estas energías se observan fases cristalinas, amorfas y quasicristalinas. Algunas de estas últimas se reportan por primera vez.

Descriptores: Crecimiento de sólidos; quasicristales; procesos aleatorios

In this paper we present a model for solid growth based upon the concept of agglomeration of small units. This model uses the method of stochastic matrices and is applied to a bidimensional lattice of triangles and squares. The only parameters are the energy barriers to form bonds. According to the values of these energies one could obtain crystalline, amorphous and quasicrystalline phases. Some of the quasicrystalline structures are reported here for the first time.

Keywords: Solid growth; quasicrystals; random process

PACS: 81.10.-h; 61.44.Bi; 61.43.-i



1. Introducción

Los sólidos presentan estructuras con simetrías específicas, como cristalinas, amorfas y quasicristalinas. El origen de estas fases debe estar relacionado con el proceso de formación del sólido como la rapidez de enfriamiento, la energía de amarre de los enlaces químicos y la disposición geométrica de pequeños cúmulos de átomos. Atendiendo a estos factores modelaremos el crecimiento de un sólido bidimensional empleando el método de las matrices estocásticas introducido recientemente por R. Kerner [1]. El sólido tiene relevancia, por ejemplo al modelar algunas fases del Ni [2].

En el método de las matrices estocásticas (MME) la idea principal es pensar que el sólido se forma como consecuencia de la aglomeración de unidades fundamentales. Inicialmente se tiene al material en su fase líquida, cuando éste comienza a enfriarse las unidades se adhieren formando cúmulos, este proceso se repite continuamente y finaliza en la conformación del sólido. Cada paso en el proceso de aglomeración consiste en agregar una unidad más en forma estadística y por lo tanto es necesario calcular los factores de probabilidad, incluyendo el peso estadístico (multiplicidad) y el factor de Boltzman, que toma en cuenta la correspondiente barrera de energía, si suponemos que el enlace químico alcanza equilibrio termodinámico en un tiempo muy corto.

Las unidades fundamentales componentes de nuestro sólido bidimensional forman un mosaico de celdas cuadradas (C) y triangulares (T) cuyos lados tienen la misma longitud. Cuando algunas de estas unidades se han aglomerado y se ha formado un cúmulo, podemos considerarlo formado por dos partes: el interior y el borde, podemos prescindir

de la información relativa al interior pues el MME converge a una configuración final que es independiente de las condiciones iniciales [1]. Las unidades que componen el borde se encuentran dispuestas en cierto número de situaciones geométricas tales que una nueva unidad puede agregarse a este sitio, de esta manera podemos hacer un catálogo de los posibles vértices que se observan en el borde de este cúmulo con la condición de que no se dejen espacios libres (defectos). En el MME el borde es considerado como un vector cuyas componentes son las probabilidades de observar un cierto vértice. El crecimiento es descrito por la aplicación de la matriz sobre el vector y las componentes de esta matriz son las probabilidades de transformación de cada clase de vértice en otro.

2. El método de la matriz estocástica

Para modelar este crecimiento de cúmulos de celdas construiremos la matriz estocástica atendiendo al catálogo de las 17 posibles configuraciones en el borde (Fig. 1). Cada vez que una unidad se adhiere al borde pueden ocurrir tres tipos de enlace: cuadro-cuadro, cuadro-triángulo y triángulo-triángulo, y suponemos que se requiere de una energía característica para la creación de cualesquiera de estos enlaces. Denotaremos por E_1 , E_2 y E_3 las energías para estos enlaces, respectivamente.

Los 17 posibles vértices en el borde resultan de la restricción de evitar defectos de forma que la suma debe estar normalizada, es decir el vector que representa el borde $v = (P_1, P_2, \dots, P_{17})$ debe tener norma igual a uno: $\sum_{i=1}^{17} P_i = 1$.

Cuando un triángulo o un cuadro se adhiere al borde éste se transforma en otro vértice de nuestro catálogo, la probabi-

MOD ESTE
MAY 18 1968

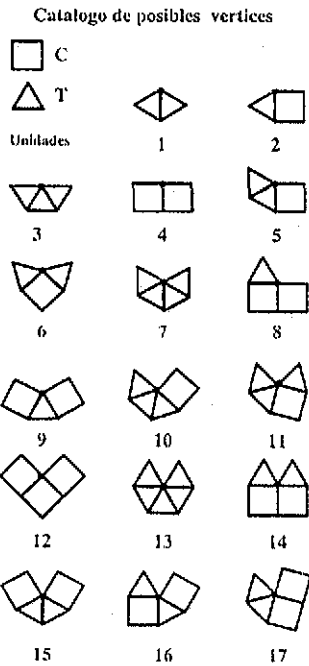


FIGURA 1 En el borde de un mosaico finito formado por las unidades C y T se pueden encontrar únicamente los 17 vértices incompletos mostrados, siempre y cuando se eviten espacios sin llenar de 30 grados (defectos). Estas 17 configuraciones forman un conjunto completo, puesto que se pueden transformar unas en otras tras la adición de una unidad

lidad de esta transformación se obtiene considerando el peso estadístico de cada proceso, es decir, el número de formas que conducen a la misma configuración final y el factor de Boltzman que incluye la formación de enlaces

Por ejemplo:

$$\begin{aligned}
 1 + C &\rightarrow 5 : P(1,5) = 8P_1 P_{C\epsilon^{-\alpha}}, \\
 [3pt]1 + T &\rightarrow 3 : P(1,3) = 6P_1 P_{T\epsilon^{-\alpha}}, \\
 2 + C &\rightarrow \left\{ \begin{aligned} 8 : P(2,8) &= 4P_2 P_{C\epsilon^{-\alpha}} \\ 9 : P(2,9) &= 4P_2 P_{C\epsilon^{-\beta}} \end{aligned} \right\}, \\
 2 + T &\rightarrow \left\{ \begin{aligned} 5 : P(2,5) &= 3P_2 P_{T\epsilon^{-\alpha}} \\ 6 : P(2,6) &= 3P_2 P_{T\epsilon^{-\beta}} \end{aligned} \right\},
 \end{aligned} \tag{1}$$

en donde $\alpha = E_1/k_B T$, $\beta = E_2/k_B T$ P_i es la probabilidad de encontrar la especie i , K_{11} es la constante de Boltzman.

Introduciendo estas contribuciones, la matriz de transformación que obtenemos de 17×17 , sin embargo como esta matriz actúa sobre un vector que está normalizado el vector obtenido después de aplicar la matriz debe tener también esta característica, puesto que representa una distribución (de probabilidades, por tanto las columnas de la matriz deben estar normalizadas a uno. Después de normalizar cada columna la matriz resultante es:

$$M = \begin{pmatrix}
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1/2 & 1/2 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1/2 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1/2 & 1/2 \\
 a & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1/2 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 a' & c & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & d & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & a & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & e & 0 & b & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & d* & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & a' & 0 & c & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & d & a & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & b' & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & f & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d* & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & a' & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & e & 0 & 0 & f' & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0
 \end{pmatrix}$$

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

en donde

$$\begin{aligned}
 a &= \frac{3P_T}{3P_T + 4P_C e^{\gamma-\beta}}, & b &= \frac{3P_T}{3P_T + 4P_C e^{\beta-\alpha}}, \\
 c &= \frac{3P_T}{3P_T(1 + e^{\gamma-\beta}) + 4P_C(e^{\gamma-\alpha} + e^{\gamma-\beta})}, \\
 d &= \frac{3P_T e^{\gamma-\beta}}{3P_T(1 + e^{\gamma-\beta}) + 4P_C(e^{\gamma-\alpha} + e^{\gamma-\beta})},
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 e &= \frac{4P_C e^{\gamma-\alpha}}{3P_T(1 + e^{\gamma-\beta}) + 4P_C(e^{\gamma-\alpha} + e^{\gamma-\beta})}, \\
 d* &= 1 - c - d - e, & f &= \frac{e^{\gamma-\beta}}{e^{\gamma-\beta} + 1},
 \end{aligned}$$

y donde

$$x' = 1 - x$$

WITTY DR OFFICE
1234 CO.

3. Análisis matemático del proceso de aglomeración

Usando la matriz obtenida podemos modelar el crecimiento de un cúmulo mediante la aplicación sucesiva de esta matriz a un vector inicial arbitrario v_0 que describe el borde. Después de aplicar j veces la matriz, la configuración resultante del borde esta dada por:

$$v_j = M^j v_0$$

La configuración final dependerá únicamente de los eigenvectores de la matriz estocástica es decir el vector resultante puede expresarse en términos de estos eigenvectores como:

$$v_j = \sum_{i=1}^{17} c_i \lambda_i^j e^i$$

donde e_i son los eigenvectores de M correspondientes al eigenvalor λ_i y c_i son las proyecciones de v_0 sobre los eigenvectores.

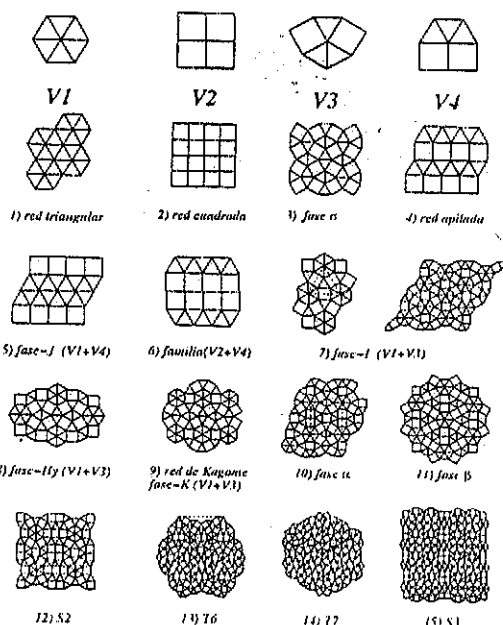
Como las columnas de la matriz están normalizadas a uno hay por lo menos un eigenvalor igual a uno y los otros eigenvalores en general pueden ser complejos, teniendo su parte real siempre menor o igual que uno [3] Por lo tanto sólo los eigenvectores de magnitud uno permanecerán después de aplicar infinitamente la matriz M , y sólo estos eigenvalores tienen interés.

Al intentar encontrar los eigenvalores de esta matriz obtuvimos un eigenvalor uno, siete eigenvalores cero y los siguientes eigenvalores implícitos en un polinomio de grado nueve, que sólo admite solución numérica. Sin embargo como en nuestro problema los únicos parámetros libres son las energías, podemos buscar puntos de alta simetría que permitan diagonalizar la matriz por bloques menores y encontrar la solución analítica

Los puntos de alta simetría son casos particulares de las energías de enlace, estudiar estos casos significa restringir los posibles enlaces, es decir fijar alguna de las siguientes condiciones: no C-C, no C-T, ó no T-T. Físicamente esto significa hacer tender E_1, E_2 o E_3 , a ∞ respectivamente. Haciendo esto, encontramos una considerable simplificación de nuestra matriz estocástica, la cual nos conduce en algunos casos a encontrar en forma explícita los eigenvalores, y luego resolviendo la ecuación de eigenvalores los correspondientes eigenvectores.

4. Energías de enlace

Cuando hacemos restricciones con respecto a los enlaces energéticos esperaríamos obtener, por ejemplo en el caso de no C-C, estructuras que en su mayoría estarían formadas por vértices del tipo 1, 3, 7, 13 (Fig. 1), análogamente si imponemos la condición no T-T obtendríamos vértices como 2, 6, 9, 16.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

FIGURA 2 Los posibles vértices completos que resultan del catálogo de la Figura 1 son V_1, V_2, V_3, V_4 . Con ellos se pueden encontrar diversas fases con simetría de translación. Aquí presentamos algunas de las más conocidas. Las fases 4, 5 y 6 pertenecen a las famosas fases de Frank-Kasper. Las fases, 1, 7, 8, 11, 13 y 14 tienen simetría triangular, y el resto tienen simetrías 2 6 4

Una de las restricciones más interesantes resulta de la condición no T-T, los eigenvalores que obtenemos son: 1, 0 (con multiplicidad nueve) $-2^{2/3}/2$ dos eigenvalores que son función de la diferencia de energía E_1 y E_2 , y dos parejas de eigenvalores complejos conjugados que tienen norma uno. En estos casos esperamos que al aplicar sucesivamente la matriz M , obtengamos cada vez el eigenvector que representa el borde y de esta forma crece el sólido, además dado que estos eigenvalores complejos son irracionales $(1/2 \pm i\sqrt{3}/2)$, la escala inflacionaria de este sólido será irracional, lo cual es característico de estructuras quasicristalinas. Otro resultado de los eigenvalores obtenidos con esta condición es tener estructuras amorfas.

La condición no C-C sólo admite solución numérica, así que no tenemos sus eigenvalores en forma explícita, sin embargo aun la solución numérica permite obtener información acerca del sólido, es decir podemos conocer la abundancia de mosaicos triangulares y cuadrados.

De la condición no C-T obtenemos los eigenvalores: 1 (con multiplicidad dos), 0 (con multiplicidad ocho), 4 eigenvalores complejos irracionales cuya norma es 1 y $-2^{2/3}/2$, estos resultados nos dan una gran variedad de estructuras cristalinas y amorfas.

En cada uno de los casos estudiados, incluyendo el caso general, el eigenvalor uno nos conduce a una estructura con simetría cristalina. La Fig. 2 resume las fases cristalinas en-

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS Y TECNOLÓGICAS

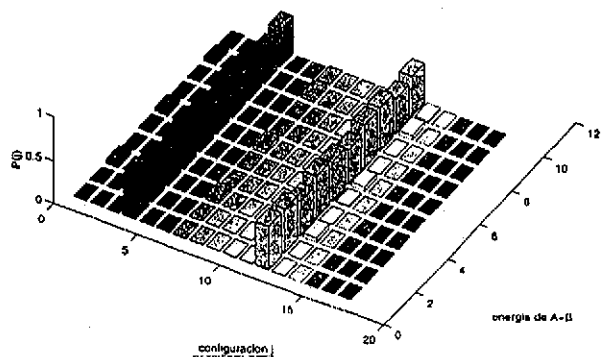


FIGURA 3. Gráfica que muestra la variación de las probabilidades P_j de cada configuración j numerada en la Fig. 1, en función de la desviación de la condición $\exp(-E_2/k_B T) = 0$, que excluye la formación de enlaces C-T. Observe que en el cero del eje de energía sólo se obtienen P_4 y P_{13} diferentes de cero, lo cual quiere decir la separación de dos fases: una cuadrada, y otra triangular. Al relajar la prohibición aparecen otras probabilidades oscilantes que representan la formación de fronteras entre estas dos fases con vértices del tipo V_4 .

contradas. Las fases de Frank-Kaspei [2] (ver estructuras 2, 4, 5 y 6 en la Fig. 2) se obtienen de esta forma. Es curioso ver (Fig. 3) cómo las probabilidades P_C y P_T oscilan como función de la energía, lo que representa la aparición de fronteras entre cuadrados y triángulos.

En algunos lugares del espacio de energías las proporciones entre cuadrados y triángulos, así como las razones entre las probabilidades combinadas de pares y las proporciones de los diferentes vértices (V_i) en la Fig. 2) son muy similares a razones irracionales. Examinando estas proporciones logramos encontrar tres nuevas fases quasicristalinas (ver Fig. 4). Aparentemente estos nuevos quasicristales son dodecagonales y pertenecen al grupo de los llamados mosaicos bicolors [4]. Actualmente nos encontramos haciendo un análisis de las propiedades geométricas y topológicas de estos quasicristales, y los resultados serán reportados en una futura comunicación.

5. Conclusiones

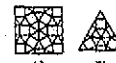
En este artículo se aplicó el método de la matriz estocástica a un sólido bidimensional de mosaicos cuadrados y triangulares. Hemos observado que los parámetros de energía representan puntos de alta simetría de la matriz y nos conducen a soluciones analíticas, y a partir de estas soluciones obtenemos estructuras con simetría cristalina amorfa y quasicristalina. Los resultados más importantes son el haber podido en-

Quasicristales se forman con:

1) $S1+T2+T3$



2) $S2+T5+T5c$



3) $S3+T6+T7$

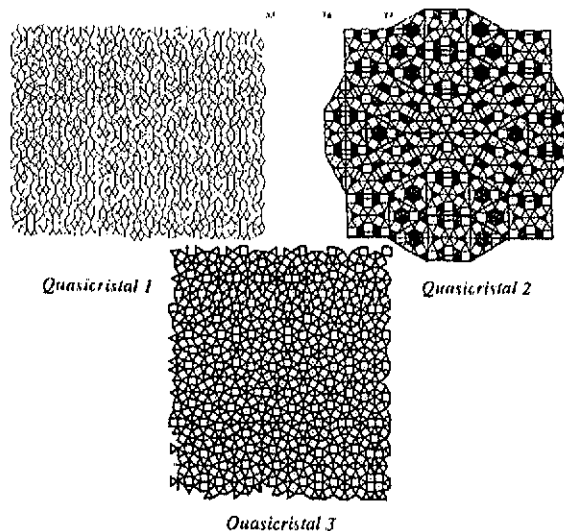
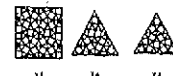


FIGURA 4. Representaciones de las tres nuevas fases quasicristalinas encontradas. Los mosaicos son dodecagonales y se forman inflando un mosaico cuadrado y dos mosaicos triangulares (éstos tienen diferente "color"). En el quasicristal (2) $T5c$ significa intercambiar colores. Estas estructuras tienen diferentes estadísticas de vértices, enlaces y celdas, por ejemplo la estructura (1) no tiene vértices V_2 , la estructura (2) tiene triadas de cuadrados, y la estructura (3) tiene unos cuantos vértices V_2 .

contrar quasicristales dodecagonales nuevos. Este método puede ser aplicado a un sinúmero de situaciones diferentes que pueden ser relevantes en el estudio de las fases de los sólidos reales.

6. Agradecimientos

Agradecemos el soporte financiero a través de los proyectos DGAPA UNAM No. IN 104296 y CONACyT 25237-E. También estamos agradecidos con G.G. Naumis y R. Kerner por substanciales discusiones durante el desarrollo de este trabajo.

1. R.A. Barrio, R. Kerner, M. Micolaut, and G.G. Naumis, *J. Phys. Condens. Matter* 9 (1997) 9219.

2. D.X. Li and Kuo, *Acta Cryst. B* 42 (1986) 152; F.C. Frank and

J.S. Kasper, *Acta Cryst.* 12 (1959) 483.

3. G. Naumis, *J. Phys. Condens. Matter*, (en prensa).

4. R. Lifshitz, *Rev. Mod. Phys.* 69 (1997) 1181.

WCD 2121
FALLA DE OROSA
EXOMO 20 ALIAN

PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL CONFERENCE
"GLASSES AND SOLID ELECTROLYTES"

(St. Petersburg, Russia, May 17-19, 1999)

Models of Disorder*

R. A. Barrio and G. G. Naumis

Institute de Fisica, Universidad Nacional Autonoma de Mexico,
Apdo. Postal 20-364, 01000 Mexico D F, Mexico

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Abstract—The stochastic matrix method is used to describe the statistical processes that take place when a glass is formed. We stress the physical features of the model and the relevancy of the hypotheses made. The theory is applied to various types of binary and ternary chalcogenide glasses, and the predictions of the model are compared with the experimental data. We also reveal the influence of doping on the transition temperature. The theory is extended to the case of growing a disordered solid on a substrate.

INTRODUCTION

Glasses are common materials in nature and have been used by mankind since the beginning of times. However, there is very little theoretical understanding in this field [1], due to the essential role that disorder plays in dictating their peculiar physical properties. One of the basic questions about glasses is the persistence of a disordered structure at low temperatures, knowing that the thermodynamically stable state is the crystal. This fact has driven people to conclude that a glass is in a metastable state that eventually should transform to another more stable and ordered state [2]. This metastable state could be locked-in by a rapid quenching, preventing atoms from diffusing into more stable configurations, or by other steric hindrances arising from the complicated geometry of nucleated clusters of molecules. However, there are many examples of materials that prefer the vitreous state regardless of the process of formation. These are known as *good glass formers* and are usually compound materials with a definite chemical short-range order, such as SiO_2 or B_2O_3 [3]. Therefore, at least in these cases, one should recognize that there is more to the process of formation of a glass than only thermodynamic equilibrium considerations. The formation of a solid glass from the melt or the growth of an amorphous solid from a free surface are processes that take place far from equilibrium, and kinetics becomes very important.

The situation of good glass formers, in which the short-range chemical order is very robust [4], has been considered by the authors in previous papers [5, 6]. The important physical consideration is that there are two well separated time scales to reach equilibrium in the cooling melt. The time to form a chemical bond and reach local equilibrium is very fast, and the time it takes to equilibrate the whole system is much longer. Under these conditions, one could assign the Boltzmann fac-

tors to the process of formation of a bond, that is, to agglomerate a single atom to the surface of the growing solid. The other process can be regarded as a Markovian chain of events, each one having a statistical probability of occurrence, dictated by some configurational entropy (the number of ways to go from one initial configuration to a final one), and by some geometrical rules that specify the facility to obtain a given configuration from another one. The full details of this theory of glass growing through agglomeration are described elsewhere [5, 6]. However, in this paper, we will treat the detailed study of some features of chalcogenide glasses that allows us to compare the predictions of the theory with some experimental data. After that, we will consider a hypothetical situation in which one has a single kind of atom, but the bonding could be different. This extension of the theory could be applicable to amorphous semiconductors, like silicon or germanium, in which there exist dangling bonds trapped in the amorphous network. We conclude with some general considerations about glass formation and the relevance of this understanding on current issues of interest in the field.

MARKOV PROCESSES APPLIED
TO CHALCOGENIDE GLASSES

Chalcogenide glasses usually grow from a hot melt that contains the basic atomic entities which form the glass. During the cooling process of the melt, these entities form clusters of different sizes that are the seeds from which the resulting glass grows as a successive agglomeration. This very basic physical observation can give us lots of information about the formation and properties of the glass, even though the glass transition is a very complicated phenomenon. In what follows, we will show how to use this simple idea in order to describe the growth of a typical glass in terms of a

* The article was submitted by the author in English.

WED BERT
MEMPHIS TENN

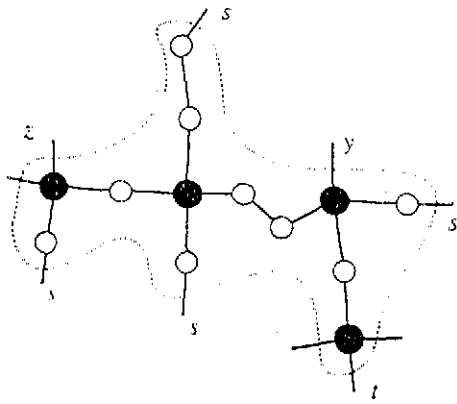


Fig. 1. A typical cluster with four kinds of sites in the surface layer, indicated by the dashed line. Explanations are given in the text.

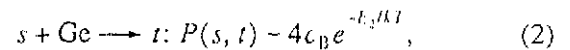
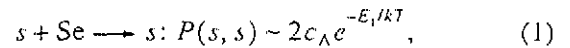
Markov process, which is a probabilistic way of describing the time evolution of the cluster surface.

Let us consider the particular case of vitreous $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$. This glass is made from a melt that contains atoms Ge and Se with concentrations c_B and $c_A \equiv 1 - c_B$, respectively (note that, in principle, c_B is not equal to the concentration in the glass (x), although at the end, one will demand that $c_B = x$). With only two types of atoms that form covalent bonds, there are three elementary processes for creation of single bonds Se-Ge, Ge-Ge, and Ge-Ge. The bond creation is a rapid process and can be assumed to reach equilibrium in a very short time. Therefore, each bond created can be labeled by an activation energy that we denote by E_1 , E_2 , and E_3 , respectively.

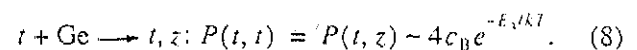
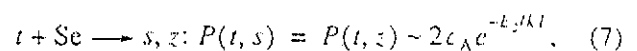
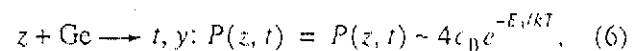
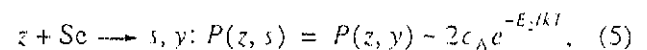
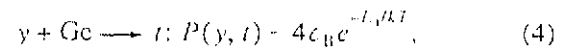
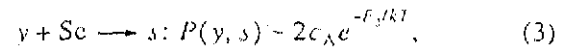
When a new atom (Ge or Se) comes close to the cluster, it can be attached to one of the unsaturated bonds that are at the cluster surface. Since the coordination of Ge is four and that of Se is two, the new atom may encounter four kinds of environment sites corresponding to particular configurations of unsaturated bonds (these sites being explicitly shown in Fig. 1). Since any atom at the surface is necessarily in one of these configurations, a vector with four components is enough to define the composition of the surface if each component is the probability of finding a given configuration on it. The growth process can be described with a linear transformation, that is, by a matrix operator that gives the statistical result of agglomerating atoms at the surface. Here, it will be assumed that there are no two- or three-membered rings; i.e., the growth is dendritic. This assumption allows one to simplify the size of the matrix to 4×4 , and it is only valid in the case of low concentration $x \ll 1$. This matrix has to be stochastic (all elements in a column add up to one) if one wants to describe the evolution of probabilities

Each kind of site has a certain frequency of occurrence (denoted by s ; y , z , t) at the surface of the cluster. For example, a free bond that belongs to a Se has a frequency s in the rim, while a Ge atom with only one free bond has a frequency y . Thus, the distribution of each kind of unsaturated bonds at any stage of the growing process can be represented by the vector (s, y, z, t) , with its trace normalized to one: $s + y + z + t = 1$.

The new Ge or Se atom has a certain probability to stick to each of the free bonds on the surface. Once this atom sticks, a new site on the surface is created and the surface changes. For example, if a Ge or Se atom is added at a site s , the transformation is as follows:



where the probabilities of each sticking process [represented by $P(s, s)$, $P(s, t)$] are given by two factors: one is the purely configurational entropy factor [the number of ways of joining the 4 (2) valences of Ge (Se) in each kind of site], and the other is the Boltzmann factor which takes into account the corresponding energy barrier to form a bond. Similar expressions can be found when the Ge and Se atoms are added to each of the other sites, that is,



Note that, for some sites, there are two possible paths with different probabilities [for example, for creating one z site, there are two ways: (1) stick a Se on a t site or (2) stick a Ge on a t site]. In these cases, the total probability for creating a site is the sum of the probabilities of each path

This process can be written as a matrix whose elements represent the probabilities $P(i, j)$ of transforming a site i into a site j , because the total probability for all atoms to stick to a certain site is the sticking probability of the process multiplied by the frequency of occurrence in the surface of that kind of site. Inserting all the contributions, the explicit matrix is written as

NO POST
RECORD AT ALL

$$M = \begin{pmatrix} 2c_A e^{-E_1/kT} & 2c_A e^{-E_2/kT} & 2c_A e^{-E_3/kT} & 2c_A e^{-E_3/kT} \\ 0 & 0 & 2c_A e^{-E_2/kT} + 4c_B e^{-E_3/kT} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2c_A e^{-E_2/kT} + 4c_B e^{-E_3/kT} \\ 4c_B e^{-E_1/kT} & 4c_B e^{-E_1/kT} & 4c_B e^{-E_1/kT} & 4c_B e^{-E_1/kT} \end{pmatrix} \quad (9)$$

Since this matrix acts on a vector that represents the probabilities of finding each class of site and, as stated previously, should be normalized, the sum of the ele-

ments in each column must be unity, so the vector obtained after applying the matrix is also normalized. After normalizing each column of the matrix, one gets

$$M = \begin{pmatrix} \frac{c_A}{(c_A + 2c_B\xi)} & \frac{c_A\xi}{(c_A\xi + 2c_B\mu)} & \frac{c_A\xi}{2(c_A\xi + 2c_B\mu)} & \frac{c_A\xi}{2(c_A\xi + 2c_B\mu)} \\ 0 & 0 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1/2 \\ \frac{2c_B\xi}{(c_A + 2c_B\xi)} & \frac{2c_B\mu}{(c_A\xi + 2c_B\mu)} & \frac{2c_B\mu}{2(c_A\xi + 2c_B\mu)} & \frac{2c_B\mu}{2(c_A\xi + 2c_B\mu)} \end{pmatrix} \quad (10)$$

where $\xi = \exp((E_1 - E_2)/kT)$ and $\mu = \exp((E_1 - E_3)/kT)$.

The growth of clusters is modeled by a successive application of the matrix on an arbitrary initial vector (v_0), which could be written as a linear combination of the four eigenvectors of this matrix. After applying the matrix j times, the final configuration of the rim is given by

$$v_j = a_1 \lambda_1^j e_1 + a_2 \lambda_2^j e_2 + a_3 \lambda_3^j e_3 + a_4 \lambda_4^j e_4 \quad (11)$$

where e_i are the eigenvectors of M corresponding to the eigenvalue λ_i , and a_i are the projections of v_0 onto the eigenvectors

A matrix of this sort has at least one eigenvalue (in general, complex) with modulus equal to unity, while all the others have their moduli less than unity. This means that only the eigenvectors e_i with eigenvalue such that $|\lambda_i| = 1$ remain after successive applications of the stochastic matrix. If we suppose that M has only one such eigenvector (call it e_1). Then, in the limit of $j \rightarrow \infty$, v_j converges to precisely that eigenvector, since a_1 must be unity due to conservation of probability. Thus, the rim attains a stable statistical regime after enough successive steps of growing. This regime is governed solely by the statistics of the eigenvector with eigenvalue one. Note that before the growing process attains the stable regime, there are fluctuations in the first generations due to the eigenvalues different from unity, which are in general complex numbers

The form of the eigenvector one is obtained by solving the system of equations given by

$$(M - 1)e_1 = 0, \quad (12)$$

which for the present case yields the following vector:

$$e_1 = \frac{1}{4B + 7A} (4B, A, 2A, 4A), \quad (13)$$

where

$$A = \frac{2c_B\xi}{c_A + 2c_B\xi} \quad (14)$$

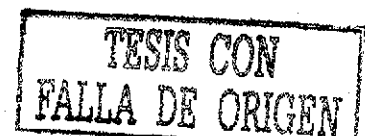
and

$$B = \frac{c_A}{c_A\xi + 2c_B\mu} \quad (15)$$

Once the asymptotic regime is attained, the concentration of Se atoms in the rim is given by the statistics of the only eigenvector that remains. If $(x_\infty, y_\infty, z_\infty, t_\infty)$ is the eigenvector which corresponds to eigenvalue one, then the proportion of Se atoms in the stable regimen is given by the proportion of new Se atoms on the surface of the cluster

$$1 - x = 4B/(4B + 7A) \quad (16)$$

The concentration obtained from equation (16) is a function of the concentration in the melt (c_B). However, since the glass is growing at the expense of the surrounding medium, we can impose a condition of self-consistency, $x = c_B$, since the compositions of the melt and the glass are the same after the glass transition. If



one puts $c_B = x$ in the right-hand side of equation (16), three solutions are obtained, that is, $x = 0$, $x = 1$, and the following equation for the concentration:

$$\lambda = \frac{1 - 2\xi}{1 - 4\xi + 4\mu} \quad (17)$$

which gives a relation between the glass transition temperature, the concentration and the difference of energies for forming the bonds, as we will discuss in the next section.

PHYSICAL IMPLICATIONS FOR CHALCOGENIDE GLASSES

Equation (17) contains two free parameters, which are the differences in energies between the three kinds of bonds. But we can use the fact that bonds Ge-Ge are not observed in this glass [7, 8]. Thus, we may set $\mu = 0$, since the energetic cost for this bond is too high, and, thus, the only remaining parameter to fix is ξ . This parameter is fixed by observing that in the limit $x \rightarrow 0$, the glass transition temperature of pure selenium is $T_{g0} = 315$ K [8]. By making $x = 0$ in equation (17), we get

$$E_1 - E_2 = kT_{g0} \ln(1/2) = 0.02 \text{ eV.} \quad (18)$$

which gives the corresponding energy difference between different kind of bonds. Using this for small x , equation (17) can be written as

$$T_g = \frac{T_{g0}}{1 - \beta(\langle r \rangle - 2)} \quad (19)$$

where $\langle r \rangle = 4x + 2(1 - x)$ is the average coordination number, and $\beta = (1/2 \ln 2) = 0.72$.

Equation (19) turns out to be the well-known modified Gibbs-Di Marzio equation, which is an empirical law that has been very successful for obtaining T_g in chalcogenide glasses [9]. Furthermore, the method presented here allows one to obtain theoretic-

ally the constant $\beta = 0.72$, which is very close to the observed one in experiments $\beta = 0.73$ [10].

Note that the origin of this constant is purely topological; i.e., it, depends only on the logarithm of the ratio between valences, as was first proposed by Kerner and Micoulaut [5]. This explains why the value of β is similar to that for other glasses with similar coordination numbers, like $\text{Ge}_x\text{S}_{1-x}$ ($\beta = 0.73$) [11] and $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{1-x-y}$ ($\beta = 0.73$) [10]. In this ternary glass, the As atoms enter with an effective coordination of four since they occur in pairs connected by a selenium bond [12]; thus, it should behave as our example for a binary chalcogenide glass. This way for obtaining β is also valid for other binary glasses with different coordination number ratios [13].

For multicomponent glasses, we can obtain the value of β by using the values observed in the corresponding binary systems. For example, if we have a glass of the type $\text{A}_x\text{B}_y\text{C}_z\text{D}_{1-x-y-z}$ with coordinations m_A, m_B, m_C , and 2, respectively, where D is the chalcogenide element, the derivative of $\langle r \rangle = m_Ax + m_By + m_Cz + 2(1 - x - y - z)$ with respect to T_g is

$$\frac{d\langle r \rangle}{dT_g} = (m_A - 2) \frac{dx}{dT_g} + (m_B - 2) \frac{dy}{dT_g} + (m_C - 2) \frac{dz}{dT_g} \quad (20)$$

The binary glasses A_xD_{1-x} , B_yD_{1-y} , and C_zD_{1-z} follow the modified Gibbs-Di Marzio equation with constants β_1, β_2 , and β_3 , respectively. Then, if equation (20) is evaluated at $x = 0$, we obtain

$$1/\beta = 1/\beta_1 + 1/\beta_2 + 1/\beta_3, \quad (21)$$

where β is the constant of the multicomponent system. Clearly, this procedure can be applied to systems with an arbitrary number of chemical component n . Thus, the value of the constant follows a law that reminds the sum rule of resistances in a parallel circuit. Some glasses that obey this rule are listed in the table (reproduced from [14]).

It is worth emphasizing what this simple theory is able to predict with very little effort. We have derived an extremely important empirical relation used in glass research. This result was obtained basically with the assumption that chemical bonding and order are the main restrictions when agglomerating atoms from the melt.

A SIMPLE MODEL FOR DIFFUSIVE EPITAXY

There are cases when these facilitating physical considerations are not present. One important case is when one obtains an amorphous film grown on a substrate by some chemical deposition method. It is true that the final composition of the solid depends not only on the concentrations of the chemicals in the vapor, but also on the substrate properties and temperature. For

Parameter β for various glasses

System	β_{pr}	β_{exp}	Correlation coefficient	References
Ge-(Se)	0.72	0.72	0.988	From [5]
Ge-(S)	0.72	0.73	0.998	From [5]
Si-(Se)	0.72	0.81	0.997	From [5]
Ge-Sb-(Se)	0.56	0.66	0.972	[10]
Ga-Ge-(Se)	0.56	0.55	0.965	[15]
Ga-Ge-(S)	0.56	0.59	0.823	[16]
Al-P-(Se)	0.32	0.21	0.952	[17]
Ge-Sb-Te-(Se)	0.56	0.55	0.998	[10]
Si-As-Ge-(Te)	0.31	0.30	0.979	[18]
Ge-Sb-As-Te-(Se)	0.45	0.55	[10]	[10]

NO NET
REMOVED FOR ALIEN

instance, when growing an amorphous silicon film, the porosity of the material depends crucially on the substrate temperature, and the number and size of internal voids can be modified by subsequent thermal annealing. On the contrary, amorphous Ge films cannot be thermally annealed, but the porosity can be reduced if some bombardment with neutral atoms is combined during the growing process [19].

In this case, there is only one sort of atom, and usually the substrate imposes some lattice mismatch restrictions on the configurations of the adatoms. The important feature that distinguishes between the Si, and Ge cases should be the strength of the directional covalent bonding, and the mobility of the adatoms on the surface. This lead us to conclude that a good model for this kind of process should be an extension of our theory to the bond binary alloy. One may suggest that an atom can stick to the surface in two different ways: either it is bonded strongly and becomes a part of the solid, or it binds itself in a weak way such that, in a short time, it could become an adatom by increasing the strength of the bond, or diffuse away to another place, or even be evaporated from the surface. The case of Si or Ge is difficult to model, since the formation of rings should be very important. A simple model to illustrate this extension of the theory is to consider a one-dimensional solid growing in one direction. There is a strong bond with energy E_1 that defines a Boltzmann factor $\alpha = \exp(-E_1/kT)$, and a weak bond with energy E_2 and Boltzmann factor $\beta = \exp(-E_2/kT)$. If a strong bond is formed, it remains unchanged and eventually forms a perfect solid. Now, if a weak bond attaches, three situations could arise before coming to local equilibrium: (i) it could be evaporated with rate u/β , since one has to break a bond of strength β ; (ii) it could be transformed into a strong bond with rate $v\alpha/\beta$, since one needs an extra energy factor of α/β ; and (iii) it could remain unchanged with rate w . The factors u , v , and w should depend on the mobility of the atoms, i.e., the diffusion coefficient and the initial kinetic energy with which they strike the surface. In this simple model, nothing else can happen; thus, one has that

$$u/\beta + v\alpha/\beta + w = 1 \tag{22}$$

The possible transformation rules are illustrated in Fig. 2. Notice that one has to consider an intermediate step to take into account the possible rapid changes of the weak bonds due to diffusion. The final stochastic matrix of the model is

$$M = \frac{1}{d} \begin{pmatrix} u + w\beta & 0 & w\beta & 0 \\ v\alpha + \alpha & u & v\alpha + \alpha & 0 \\ 0 & w\beta & u & w\beta \\ 0 & v\alpha + \alpha & 0 & v\alpha + \alpha + u \end{pmatrix}, \tag{23}$$

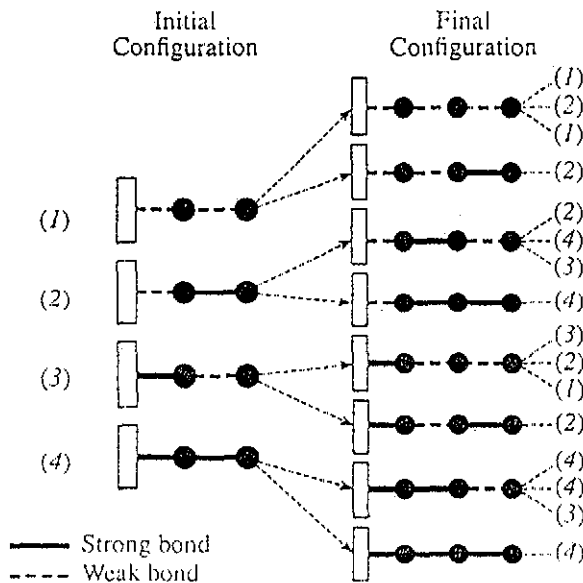


Fig. 2. Diagram showing all the possible transformations in the model

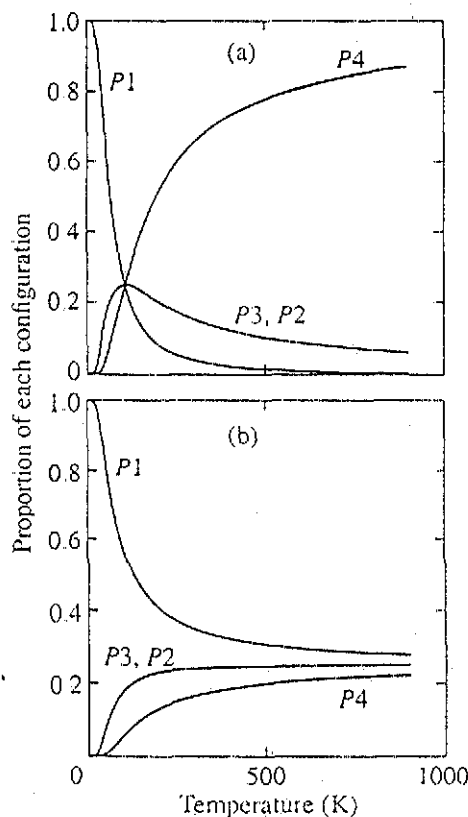


Fig. 3. Temperature dependence of the components of the eigenvector with eigenvalue one for the simple linear chain model, with reasonable values of the parameters $E_1 - E_2 = 0.01$ and $u = 0$: (a) bond conversion rate $v = 0.1$ and (b) $v = 1$. Observe that for the first case $P3$ diminishes quadratically, while for the second case, it grows almost linearly

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

UNITA DI ORIGINE
MAGGIO 1944
1944

where the normalization factor is $d = u + w\beta + \alpha(v + 1)$. This matrix has a single eigenvalue one with eigenvector

$$e_1 = (1, \chi, \chi, \chi^2)/(1 + \chi)^2, \quad (24)$$

where $\chi = (v + 1)\alpha/w\beta$. Note that this eigenvector does not depend on evaporation rate u , since this term puts the system in the initial state regardless of the configuration and only appears in the diagonal term. Its influence is indirect only in the normalization condition of equation (22). From this solution, one can extract information about the number of defects (weak bonds) left in the structure as a function of the temperature and the diffusion parameters contained in the parameter χ . It is not worth trying to fit these parameters to a real case, because the model is exceedingly simple. This problem was solved only to illustrate a different kind of situation in the field of disordered solids. Nevertheless, one can see that the main physics is already in the model. In Fig. 3, we have plotted the components of the limit eigenvector in equation (24) for two different values of the "mobility" v with $u = 0$ and for a fixed value of α/β . Note that, at normal substrate temperatures, the dependence of the number of defects, or "porosity," could be almost linear or quadratic, and the porosity could change appreciably or not. These two behaviors are documented experimentally for Si and Ge [19]. Certainly, a more sophisticated model is needed for a quantitative comparison with experimental data.

CONCLUSION

The stochastic matrix method for studying a covalent network glass has been applied to the case of chalcogenide multicomponent glasses. The model turns out to be extremely simple but allows one to get important information about the glass forming processes. The analytical relationship between relevant physical parameters of the glass was found. For the a -Ge- Se system, the corresponding relation is similar to the Gibbs-Di Marzio law in the limit of small x . The method has been applied to model other systems like vitreous B_2O_3 and quasicrystals. In this paper, we have exposed a simple extension of the model to consider totally different situations when growing disordered solids. Future work is needed to investigate the wealth of theoretical knowledge that can be extracted with this method.

ACKNOWLEDGMENTS

We would like to thank R. Kerner and M. Micoulaut for enlightening discussions and the hospitality of the Laboratoire GCR.

This work was supported by CONACyT through grants 0205P-E95067 and 25237-E and DGAPA (UNAM) projects IN 108199, IN-119698, and IN-1072.

REFERENCES

- 1 Kerner, R., in *Atomic Diffusion in Disordered Materials: Theory and Applications*, Balkanski, M. and Elliott, R.J., Eds., World Scientific, 1998, pp. 25-35.
- 2 Zallen, R., *The Physics of Amorphous Solids*, New York: John Wiley, 1983.
- 3 Elliott, R., *Physics of Amorphous Materials*, New York: John Wiley, 1989.
- 4 Kerner, R., Bennemann, K.H., and Penson, K., Model for the Growth of Fullerenes from Carbon Vapour, *Eur. Lett.*, 1992, vol. 19, pp. 263-368.
- 5 Kerner, R. and Micoulaut, M., On the Glass Transition Temperature in Covalent Glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, 1997, vol. 210, pp. 298-305.
- 6 Barrio, R., Kerner, R., Micoulaut, M., and Naumis, G.G., Evaluation of the Concentration of Boroxol Rings in Vitreous Boron Oxide by the Stochastic Method, *J. Phys. Condens. Matter*, 1997, vol. 9, pp. 9219-9234.
- 7 Feltz, A., Aust, H., and Blayer, A., Glass Formation and Properties of Chalcogenide Systems: XXVI Permittivity and Structure of Glasses As- Se and Ge- Se , *J. Non-Cryst. Solids*, 1983, vol. 55, pp. 179-190.
- 8 Feng, X., Bresser, J., and Boolchand, P., Direct Evidence for Stiffness Threshold in Chalcogenide Glasses, *Phys. Rev. Lett.*, 1997, vol. 78, pp. 4422-4425.
- 9 Di Marzio, E.A., in *Structure and Mobility in Molecular and Atomic Glasses*, O'Reilly, J.M. and Goldstein, M., Eds., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 1981, vol. 371, pp. 1-12.
- 10 Tatsumisago, M., Halfpap, B.L., Green, J.L., Lindsay, S.M., and Agnell, C.A., Fragility of Ge-As- Se Glass Forming Liquids in Relation to Rigidity Percolation and the Kauzmann Paradox, *Phys. Rev. Lett.*, 1990, vol. 64, pp. 1549-1553.
- 11 Sreeram, A.H., Swiler, D.R., and Vaishneya, A.K., Gibbs-Di Marzio Equation to Describe the Glass Transition Temperature Trends in Multicomponent Chalcogenide Glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, 1991, vol. 127, pp. 287-297.
- 12 Phillips, J.C., Topology of Covalent Non-Crystalline Solids: I. Short-Range Order in Chalcogenide Alloys, *J. Non-Cryst. Solids*, 1979, vol. 34, p. 153.
- 13 Kerner, R. and Naumis, G., Stochastic Matrix Description of Glass Transition, *J. Phys. Condens. Matter*, 2000, vol. 12, pp. 1641-1648.
- 14 Micoulaut, M. and Naumis, G.G., Simple Rules for the Prediction of the Glass Transition Temperature in Network Glasses, *Eur. Lett.*, 1999, vol. 47, pp. 568-574.
- 15 Ciridhar, A. and Mahadevan, S., The T_g versus Z Dependence of Glasses of the Ge-In- Se System, *J. Non-Cryst. Solids*, 1992, vol. 151, pp. 245-252.
- 16 Saffarini, G., On Topological Transitions and Chemical Ordering in Network Glasses of the Ge-Ga-S System, *Solid State Commun.*, 1994, vol. 91, pp. 577-580.
- 17 Hudalla, C., Weber, B., and Eckert, H., Glass Formation and Local Structure in the Ternary System P- Se -Al: A Solid State NMR Studies, *J. Non-Cryst. Solids*, 1998, vol. 224, pp. 69-74.
- 18 El-Fouly, M.H., Maged, A.F., Amer, H.H., and Morsy, M.A., Thermal Induced Transformations in Glassy Chalcogenides Si- Te -As- Ge , *J. Mater. Sci.*, 1990, vol. 25, p. 2264.
- 19 Chambouleyron, I., personal communication.

BOB HUNT
MEMPHIS 90 ALLEN