



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS**

**“MODOS VIBRACIONALES DE BAJA FRECUENCIA  
Y SU IMPACTO EN LA FORMACIÓN DE  
VIDRIOS”**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
DOCTOR EN CIENCIAS (FÍSICA)**

**PRESENTA:  
HUGO MARCELO FLORES RUIZ**

**DIRECTOR DE TESIS: DR. GERARDO GARCÍA NAUMIS**

**MIEMBRO DE COMITÉ TUTORAL: DR. IGNACIO GARZÓN SOSA**

**MIEMBRO DE COMITÉ TUTORAL: DR. KARO MICHAELIAN PAUW**



**posgrado en ciencias físicas  
u n a m**

**MÉXICO, D.F. 2012.**



# Dedicatoria

---

*... A mis papás  
Elvia y Marcial.  
A mis tíos  
Caro y Luciano.  
A mis amigos.*



# Agradecimientos

---

Agradezco al Dr. Gerardo García Naumis por haber dirigido mi tesis de doctorado y haberme encaminado en mi formación científica.

También me permito extender mis agradecimientos, por sus comentarios y revisión del manuscrito de esta tesis, a la Dra. Patricia Goldstein Menache y a los doctores: Karo Michaelian Pauw, Mariano López de Haro, Luis Felipe del Castillo Dávila, Denis Pierre Boyer y Víctor Romero Rochín.

Indudablemente durante estos últimos cinco años la UNAM así como el Instituto de Física, se han convertido en mi segunda casa de estudios y les agradezco el espacio proporcionado así como las facilidades prestadas para poder desempeñar el estudio de esta tesis doctoral.

Extiendo mis agradecimientos a la secretaria del posgrado, Yanalté y al ex coordinador del mismo, Dr. Manuel Torres Labansat, quien siempre tuvo una gran disposición en aclarar mis dudas respecto del posgrado.

Agradezco al CONACyT por la beca de doctorado otorgada, la cual fue fundamental para poder avocarme de tiempo completo a mi investigación. De igual modo agradezco a PAEP por los presupuestos brindados en 2009 y 2010 para asistir a congresos. También quiero extender mis agradecimientos a la SMF por la beca otorgada para participar en el Canadian American Mexican graduated student physics conference (CAM), celebrado en Washington D. C. en 2011. Adicionalmente, agradezco al proyecto UNAM-DGAPA PAPIIT 1N100310-3 por la beca otorgada para finalizar esta tesis.

Quiero también agradecer al área de supercomputo de la UNAM por permitirme acceder a la supercomputadora Kan Balam, que resultó de fundamental importancia para poder generar las dinámicas moleculares que forman parte de los resultados presentados en esta tesis.



## Lista de Abreviaturas

---

DCM	Desplazamiento Cuadrático Medio
MVBF	Modos Vibracionales de Baja Frecuencia
MEI	Meta Estructura Inherente
PB	Pico Bosónico
DM	Dinámica Molecular
DEV	Densidad de Estados Vibracionales
DEVL	Densidad de Estados Vibracionales Local
DEVR	Densidad de Estados Vibracionales Reducida
DDEV	Diferencia en Densidad de Estados Vibracionales
TR	Teoría de la Rigidez
FCC	Red Cúbica Centrada en Caras



# Resumen

---

El uso de materiales con desorden topológico, comúnmente llamados vidrios, ha sido a través de la historia humana muy amplio. Sin embargo, la explicación de su formación no ha sido entendida en su totalidad. En este sentido, la transición vítrea sigue siendo tema de investigación científica y tecnológica. En la presente tesis partimos de un hecho concreto: la mayoría de las teorías concernientes a la formación de vidrios, no pone especial énfasis en el exceso de modos de baja frecuencia (MVBF) que presentan todos los vidrios. Uno de los excesos más conocidos es el Pico Bosónico (PB), pero también suele aparecer otro, el llamado Pico Suave o flexible, a frecuencias muy cercanas a cero. Bajo esta idea, proponemos la conexión desde el punto de vista teórico, entre el exceso de modos vibracionales de baja frecuencia y la formación de vidrios, en particular mediante una aproximación armónica en un estado metaestable, establecemos el puente entre la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , y el exceso de modos vibracionales de baja frecuencia, que luego validamos mediante simulaciones de dinámica molecular (DM) en sistemas mono y bi componentes.

Además, logramos correlacionar el origen del exceso de modos vibracionales de baja frecuencia con la falta de contactos (enlaces) atómicos, estableciendo así una conexión cualitativa con la Teoría de la Rigidez. En particular, encontramos que surge una resonancia cuando eliminamos una concentración baja de enlaces entre vecinos más próximos en una red. Dicha resonancia tiene una estructura similar al Pico Bosónico cuando se trata de redes sobre rígidas, pero en redes isostáticas, tal resonancia tiende a localizarse a frecuencia cero. Esto nos lleva a reforzar la idea de que el origen del exceso de modos vibracionales de baja frecuencia en vidrios, más que en el desorden topológico, está fundamentado en un déficit de contactos respecto de su contraparte cristalina.

Por otro lado, encontramos que el desplazamiento cuadrático por partícula, en el régimen vibracional, sigue una distribución de probabilidad tipo Gamma cuando se trata de una metaestructura inherente (MEI). Empero, cuando consideramos un conjunto de metaestructuras inherentes, dicha distribución tiende a una función Gaussiana, lo cual muestra que a pesar del desorden topológico y que las metaestructuras inherentes son distintas topológicamente, el desplazamiento cuadrático por partícula tiene un comportamiento regular. A partir del primer momento de dichas distribuciones se puede obtener el desplazamiento cuadrático medio (DCM).

Hasta aquí presentamos el eje temático sobre el cual versa la presente tesis. A continuación mencionamos con más detalle los temas que se abordaran en cada capítulo.

En el capítulo 1 planteamos las preguntas a resolver en esta tesis doctoral, presentamos nuestras hipótesis básicas así como los objetivos centrales. De igual manera, damos un panorama de los conceptos generales alrededor de la formación de vidrios.

Entramos en materia en el capítulo 2, donde justificamos vía evidencia experimental, que una aproximación armónica en un estado metaestable es viable. Bajo este tenor, deducimos la relación que guarda la matriz de desplazamientos y la de modos vibracionales. Como caso particular, obtenemos la relación entre el desplazamiento cuadrático medio y el segundo momento inverso de la densidad de estados vibracionales. Empleamos el criterio de Lindemann en vidrios, para obtener una relación entre la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , y los modos vibracionales de baja frecuencia. El aplicar el criterio de Lindemann a vidrios viene de la evidencia experimental directa, aunque hoy día se sabe que este criterio no es universal. Sin embargo, también damos argumentos del por qué no todos los sólidos lo siguen.

En el capítulo 3, usamos la herramienta computacional conocida como dinámica molecular. Aplicamos ésta a un vidrio monocomponente, cuya estructura inicial es un estado atascado y validamos numéricamente algunas relaciones obtenidas en el capítulo 2, como lo son: la relación entre  $T_g$ , desplazamiento cuadrático medio y los modos vibracionales de baja frecuencia, además de obtener y explicar los escalamientos de la fuerza promedio por partícula con la temperatura, la fuerza promedio por partícula con la variación del desplazamiento medio y la relación que guardan las constantes elásticas efectivas de vidrios y cristales.

En el Cap. 4 seguimos la misma filosofía que en el Cap. 3, pero esta vez aplicamos dinámica molecular a un vidrio binario. Mostramos la transición vítrea de este sistema. Además de nuevamente validar la relación entre  $T_g$ , desplazamiento cuadrático medio y los modos vibracionales de baja frecuencia. Sin embargo, el punto relevante en este apartado, es mostrar a través de la simulación, como evolucionan los modos de baja frecuencia con la coordinación promedio a primeros vecinos, es decir, evidenciamos como un déficit de contactos nos lleva a una proliferación de modos vibracionales de baja frecuencia. Este hecho lo conectamos con el capítulo 5, en donde mostramos que una resonancia surge a bajas frecuencias cuando una concentración baja de enlaces son cortados en una red. Esta resonancia la relacionaremos con el Pico Bosónico y reforzaremos la idea de la importancia de la conectividad en redes.

En el Cap. 6, mostramos la importancia de la escala de tiempo en vidrios, pues los resultados obtenidos en este tipo de sistemas, dependen fuertemente de la escala de tiempo. Por otro lado, extendemos el criterio de Lindemann a un conjunto de metaestructuras inherentes, de este modo, hacemos evidente que la regla de Lindemann es puramente vibracional. También mostramos formalmente y mediante simulaciones de dinámica molecular, que el desplazamiento cuadrático por partícula, en el régimen vibracional, sigue una distribución de probabilidad cuando se mide en una metaestructura inherente. Un resultado más general es mostrado cuando obtenemos la distribución del desplazamiento cuadrático por partícula en un conjunto de metaestructuras inherentes. A partir de los momentos de dichas distribuciones se puede obtener información respecto de la estabilidad mecánica, es decir, mostramos que dichos momentos son función de

los modos vibracionales de baja frecuencia. Lo anterior revela la importancia del régimen vibracional en la física de los vidrios.

Finalmente, en el Capítulo 7, las conclusiones más relevantes de la presente tesis doctoral son dadas.



# Abstract

---

Ever since the beginnings of humankind, glassy materials have been widely used. However, the process of glass formation, known as glass transition, is not well understood. In this sense, the glass transition continues to be a topic of scientific and technological research. In this Ph.D. thesis, we begin from a fact: most of the theories that refer to the glass formation do not take into account the role of the excess of low frequency vibrational modes. One of the most known is the Boson Peak, but there is another called the Floppy Peak at frequencies close to zero. Following this idea, we propose the connection from a theoretical point of view between the excess of low frequency vibrational modes and the glass transition. Through a harmonic approach in a metastable state, we give the connection between the glass transition temperature and the excess of low frequency vibrational modes. These results are corroborated by means of molecular dynamics simulations in mono and bi glassy systems.

We get the connection between the origin of the low frequency vibrational modes and the lack of contacts (bonds), establishing qualitatively in this way, a link with the Rigidity Theory. In particular, we find that a resonance arises when a low concentration of atomic connections between nearest neighbors is eliminated in a network. Such a resonance has features similar with the Boson Peak when we use over constrained lattices, but in isostatic networks such a resonance usually appears at zero frequency. These results underpin the idea that the origin of the excess of low frequency vibrational modes in glasses is due to the lack of contacts (bonds) respect to its crystalline counterpart, more than to the topological disorder.

Also, we find that the square displacement per particle, in the vibrational regime, follows a Gamma distribution when a meta inherent structure is contemplated. However, when we consider a set of meta inherent structures, such a distribution tends to a Gaussian function. This shows that in spite of the topological disorder and that the meta inherent structures are different, the square displacement per particle has a regular behavior. From the first moment of such distributions we obtain the mean square displacement.

The above highlight the general results. Below, we give more details about the content of each chapter.

In chapter 1, we pose the questions that we want to solve in this Ph.D. thesis. We propose our basic hypothesis and the main goals. Similarly, we give a brief review of the general concepts concerning the glass transition.

In chapter 2, we give a justification through experimental evidence that an harmonic approach in a meta inherent structure is correct. In this sense, we

deduce the relationship between the matrix of displacements and the Hessian Matrix. As a particular case, we obtain the relationship between the mean square displacement and the second inverse moment of the density of vibrational states. We use the Lindemann's rule in order to get a relationship between the glass transition temperature and the excess of low frequency vibrational modes. Actually, the Lindemann's rule is not universal, however we give some reasons about why this rule is not always applicable.

Following the previous ideas, in chapter 3, we employ a computational tool known as molecular dynamics simulations. We apply this on a monocomponent glass, whose initial structure is a jammed state, and numerically validate some relations that are shown in chapter 2, for example; the relationship between glass transition temperature and the mean square displacement with the low frequency vibrational modes. Furthermore, in this chapter it is shown and explained the relation between the average force per particle and the temperature and with the mean displacement.

In chapter 4, we continue with the same philosophy of chapter 3, but here we apply molecular dynamics simulations to a binary glass. We show the glass transition of this system. In addition, we newly validate the relation between the glass transition temperature and the excess of low frequency vibrational modes. We also verify the relationship between the mean square displacement and the low frequency vibrational modes. However, the most important point is to show through the simulations the evolution of the low frequency modes with the average coordination, namely, we give evidence that a deficit of contacts leads to a proliferation of low frequency vibrational modes. We connect these facts with chapter 5, where it is shown that a resonance arises at low frequencies when a low concentration of bonds is removed in a network. We relate this resonance with the Boson Peak and reinforce the importance of the connectivity in lattices.

On the other hand, in chapter 6 we show the importance of the time scale in glasses, since the results we obtain in this kind of system, depend heavily on the scale of time. In addition, we extend the Lindemann's rule to a set of meta inherent structures. In this way, we give evidence that the Lindemann's rule is purely vibrational. Also, we show theoretically and computationally that the square displacement per particle, in the vibrational regime, follows a probability distribution when it is measured in a meta inherent structure. A more general result is shown when we obtain the distribution of the square displacement per particle in a set of meta inherent structures. From the moments of such distributions, we obtain information about the mechanical stability, namely, we show that these moments are functions of the of low frequency vibrational modes.

Finally the conclusions are given in chapter 7.

# Índice general

---

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>1</b>
1.1.	Transición Vítreas . . . . .	3
1.2.	Fragilidad y Dureza de los Vidrios . . . . .	7
1.3.	El Paisaje de Energías . . . . .	9
1.4.	Relajación en Vidrios . . . . .	10
1.5.	Densidad de Estados Vibracionales en Vidrios . . . . .	11
1.6.	Anomalías en el Calor Específico y Conductividad Térmica . . . . .	13
<b>2</b>	<b>Transición Vítreas y su Relación con los Modos Vibracionales de Baja Frecuencia</b>	<b>19</b>
2.1.	Estabilidad Mecánica en Cristales . . . . .	20
2.2.	La Importancia del Régimen Vibracional en Vidrios . . . . .	23
2.3.	Criterio de Lindemann en Vidrios . . . . .	24
2.4.	Conexión entre Matriz de Desplazamientos y MVBF . . . . .	26
2.5.	DCM, MVBF y Transición Vítreas . . . . .	29
<b>3</b>	<b>Validación de la relación entre Transición Vítreas y MVBF mediante simulaciones computacionales en sistemas monocomponentes</b>	<b>33</b>
3.1.	Sistemas Atascados . . . . .	33
3.2.	Transición Vítreas en Sistemas Monocomponentes . . . . .	37
3.3.	Desplazamiento Cuadrático Medio y Modos Vibracionales de Baja Frecuencia. . . . .	42
<b>4</b>	<b>Resultados en Sistemas Binarios y su Relación Cualitativa con la Teoría de la Rigidez</b>	<b>49</b>
4.1.	Teoría de la Rigidez en Vidrios Calcogenoides . . . . .	49
4.2.	Transición de Rigidez . . . . .	52
4.3.	Cantidades Termodinámicas como Función de la Coordinación Promedio $\langle Z \rangle$ . . . . .	54
4.4.	Transición Vítreas en un Vidrio Binario . . . . .	54
4.5.	Estabilidad Mecánica, $T_g$ y Pico Bosónico . . . . .	61
<b>5</b>	<b>Sobre el origen del Pico Bosónico: Análisis Perturbativo</b>	<b>63</b>
5.1.	Perturbación de Enlace en una Red Periódica . . . . .	64
5.2.	Ejemplos en Redes Rígidas . . . . .	71
5.3.	Ejemplos en Redes Isostáticas . . . . .	73

5.4. Vidrios Duros - Redes Sobrerígidas, Vidrios Frágiles - Redes Isostáticas . . . . .	75
<b>6 Desplazamiento Cuadrático Medio en un Conjunto de Metaestructuras Inherentes</b>	<b>77</b>
6.1. Relajación de un Vidrio Binario . . . . .	78
6.2. Desplazamiento Cuadrático Medio en Metaestructuras Inherentes .	81
6.3. Vidrio Binario y Criterio de Lindemann . . . . .	85
6.4. Distribución de Probabilidad del Desplazamiento Cuadrático en un vidrio . . . . .	87
<b>7 Conclusiones</b>	<b>97</b>
<b>A Cantidades Físicas de interés extraídas de las Simulaciones de DM</b>	<b>101</b>
A.1. Función de Distribución de Pares . . . . .	101
A.2. Correlaciones Temporales . . . . .	103
<b>B Descripción General de las Simulaciones de Dinámica Molecular</b>	<b>107</b>
B.1. Ensemble NVE . . . . .	107
B.2. Ensemble NVT . . . . .	108
B.3. Ensemble NPT . . . . .	109
<b>C Artículos Publicados</b>	<b>113</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>119</b>

## Introducción

---

Si prestamos atención a nuestro entorno, notaremos que gran parte de la materia se encuentra en estado vítreo. Los vidrios de ventana quizás sean el ejemplo más conocido, pero en realidad todo el tiempo estamos frente a ellos. Contenedores para productos comestibles; frascos de mayonesa, botellas de refresco, etc. En la cocina; tupperes, cacerolas, entre otros. Materiales que se emplean en laboratorios de química; matraces, probetas, tubos de ensayo, hechos en general a base de borosilicato. Fibras ópticas, ampliamente empleadas en telecomunicaciones y formadas a base de elementos calcogenoides, fosfatos o sílice. Silicio amorfo, empleado por su bajo costo de deposición en sustratos para; formar capas semiconductoras tipo p o n en dispositivos electrónicos; fabricar celdas fotovoltaicas que alimenten dispositivos con bajo consumo energético, como calculadoras de bolsillo; fabricar la capa activa en transistores de películas delgadas, que son usadas en monitores de cristal líquido, etc.

También existen potenciales aplicaciones, por ejemplo las aleaciones metálicas ofrecen un amplio espectro; se podrían fabricar nanolitografías con una mayor resistencia mecánica y menor costo, respecto de las de silicio cristalino [1]; crear y emplear biomateriales (en lugar del titanio o acero) con un alto desempeño en la regeneración de tejido óseo [2].

Se reportan fenómenos donde el estado vítreo juega un papel relevante; preservación de la vida bajo condiciones extremas de frío o deshidratación [3] y la posibilidad de que la mayor parte del agua en el universo esté vitrificada [4].

Como vemos existe toda una gama de vidrios, con sus respectivas aplicaciones y funciones, pero a pesar de ello, su formación a través de un proceso conocido como **transición vítrea**, no es entendido en su totalidad. De acuerdo a Phillip W. Anderson, premio Nobel de física (1977), la transición vítrea junto con la superconductividad de alta temperatura son los problemas más importantes aún no resueltos para la física del estado sólido [5]. Básicamente existen dos razones por las cuales la formación de vidrios no está bien entendida [6];

- No hay equilibrio térmico.



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.

- 
- No existe orden de largo alcance.

Lo anterior implica que no podemos usar las técnicas del estado sólido o la física estadística convencional. A pesar de que se han hecho esfuerzos para abordar el problema de la formación de vidrios, hoy día existen preguntas sin resolver o que sus soluciones son ampliamente debatidas, pues no se ha llegado a un consenso [6], por ejemplo:

- ¿Cómo calcular la velocidad mínima de enfriamiento para formar un vidrio?
- ¿Por qué algunos compuestos pueden llegar al estado vítreo y otros no? [7].
- ¿Qué hay acerca de la naturaleza termodinámica de la transición vítrea? [8].
- ¿Cómo calcular la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , cuando se sabe que la composición química así como la velocidad de enfriamiento cambian su valor? [8–14].
- ¿Cómo calcular los saltos en el calor específico o el coeficiente de expansión térmica en  $T_g$ ? [14–16].
- ¿Cómo calcular las propiedades de envejecimiento de los vidrios?

Es evidente que existen varias interrogantes alrededor de la transición vítrea, sin embargo, en esta tesis, nos enfocaremos en el hecho de que todos los vidrios presentan un exceso de modos de baja frecuencia (MVBF) respecto de los sistemas cristalinos. El exceso de modos más conocido en vidrios es el **Pico Bosónico** (PB) [17–24], el cual se encuentra alrededor de los 5 meV o equivalentemente alrededor de 1.2 THz. Existe también el pico suave, debido a modos vibracionales de frecuencia cercana a cero, llamados **modos suaves** [25, 26]. En este sentido, la mayoría de los modelos asociados con la transición vítrea no dan especial importancia a los MVBF [13, 27], a pesar de que en 1935 Peierls mostró que la existencia de materiales cristalinos, está determinada por un juego entre modos vibracionales de baja frecuencia y dimensionalidad [28]. De manera natural surgen las siguientes preguntas, las cuales formaran el eje temático de esta tesis:

- ¿Cuál es el impacto del exceso de modos vibracionales de baja frecuencia (MVBF) en la formación de vidrios?
- ¿Qué implicaciones tiene el desorden para que un vidrio presente un exceso de MVBF respecto de su contraparte cristalina?
- ¿Cuál es el origen del exceso de MVBF en vidrios?

Para responder estas preguntas, tendremos las siguientes hipótesis de trabajo:

- Existe una conexión entre el exceso de modos vibracionales de baja frecuencia (MVBF) y la transición vítrea, en particular con  $T_g$ . Esta hipótesis está inspirada en el análisis realizado por Peierls en 1935, respecto de la estabilidad mecánica de sistemas cristalinos.

- El origen del exceso de MVBF, Pico Bosónico, se debe esencialmente al mismo principio mediante el cual los modos suaves aparecen, es decir la falta de contactos atómicos, como lo predice la **Teoría de la Rigidez** (TR) [25, 29].

Siguiendo este orden de pensamiento, tendremos dos objetivos centrales en la presente tesis:

1. Establecer una conexión desde el punto de vista analítico, entre el exceso de modos vibracionales de baja frecuencia (MVBF) y la formación de vidrios, en particular hallar la relación entre  $T_g$  y MVBF, para luego validar en forma aproximada dicha conexión mediante simulaciones de dinámica molecular (DM), tanto en vidrios mono y bi componentes.
2. Correlacionar a nivel cualitativo el origen del exceso de MVBF con la Teoría de la Rigidez, empleando simulaciones de dinámica molecular, para posteriormente crear un modelo analítico que corroboraré cualitativamente dicha correlación.

Antes de abordar estos puntos, en lo que resta del capítulo 1 daremos una breve introducción a los temas y elementos necesarios para la comprensión de los diversos temas planteados.

## 1.1 Transición Vítreo

En esta sección se abordara el fenómeno fuera de equilibrio que presentan los vidrios, la llamada transición vítreo [8, 30].

Imaginemos que tenemos un líquido precursor, cuando éste se enfría lo suficiente, pueden ocurrir dos eventos. Puede pasar que el líquido llegue a un estado cristalino por debajo de su temperatura de fusión,  $T_m$ , o por el contrario, si la velocidad de enfriamiento es tal que se evita la cristalización, entonces, el líquido precursor se convierte en un líquido sobreenfriado a temperaturas menores a  $T_m$ ; si la temperatura sigue disminuyendo, eventualmente se llegará a un estado comúnmente llamado vítreo. De la figura 1.1 podemos ver el cruce de la pendiente del líquido sobreenfriado con la pendiente del estado vítreo. A este punto de intersección se le denomina temperatura de transición vítreo  $T_g$ .

Se debe hacer hincapié que el valor de  $T_g$  no es único, éste tiene una dependencia con la velocidad de enfriamiento [8], como podemos ver en la figura 1.1; con una velocidad de enfriamiento relativamente rápida se llega a  $T_{gb}$  mientras que con una velocidad de enfriamiento menor se llega a una  $T_{ga}$ . En este sentido vale la pena decir que no es lo mismo enfriar al líquido precursor, que calentar al vidrio hasta hacerlo fluir. Por otro lado,  $T_g$  también tiene una dependencia con la composición química [13, 14]. Estos hechos dificultan una definición precisa y además un valor único para  $T_g$ , razón por la cual, la transición vítreo es poco entendida.

Cabe mencionar que existe una variedad enorme de vidrios con diferentes tipos de enlace o interacción microscópica e.g., enlace covalente, iónico, metálico, van der Waals o puente hidrógeno. Las familias principales de tales vidrios se presentan en el cuadro 1.1 [8], incluyendo los ejemplos más típicos.

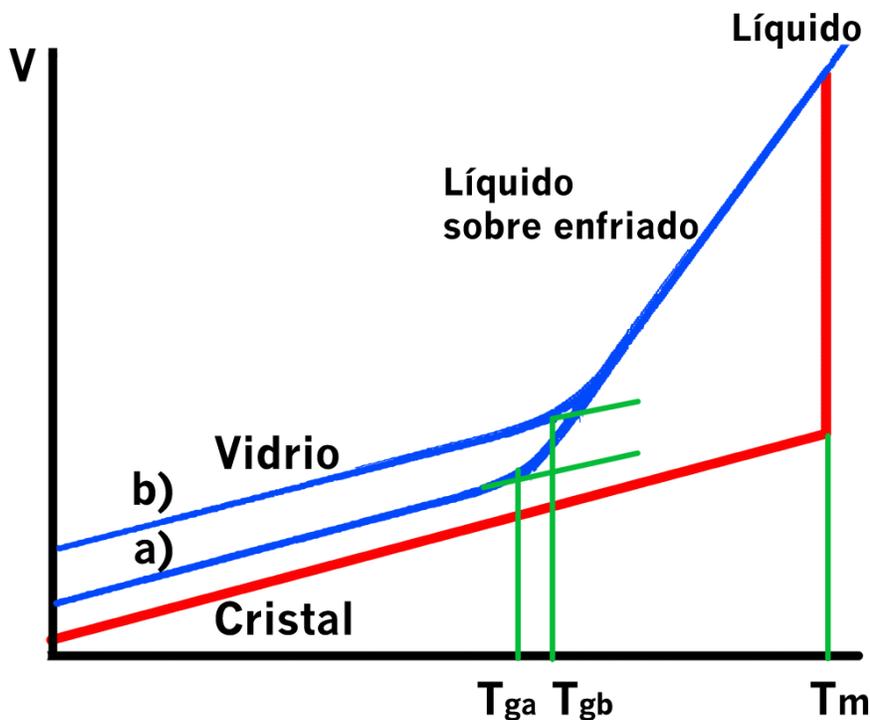
Tipo de enlace	Material
Covalente	As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> , Se
Iónico	KNO <sub>3</sub> -Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Metálico	Zr-Cu, Ni-Nb
van der Waals	orto-terfenil
Puente de hidrógeno	KHSO <sub>4</sub> , Hielo

**Cuadro 1.1:** Algunos ejemplos de materiales que presentan el fenómeno de la transición vítre; pero con distintas interacciones a nivel molecular [8].

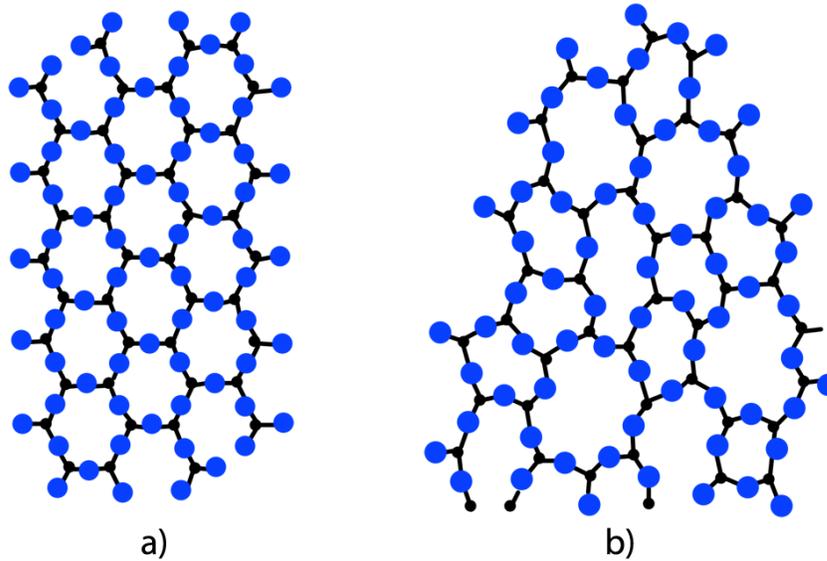
### ¿Qué es un vidrio?

Una vez que se ha obtenido el vidrio se puede caracterizar la estructura de éste mediante diversas técnicas, entre ellas difracción de neutrones. De los resultados de dichos estudios [8] se puede decir que los vidrios son materiales amorfos con apariencia sólida que presentan el fenómeno de la transición vítre. Existen varios tipos de desorden como lo son: desorden topológico, orientacional y sustitucional [8], dependiendo de si el desorden se encuentra en los enlaces o en las posiciones desocupadas por los átomos en la red. En este trabajo el **desorden topológico** es el de interés.

Es importante introducir el concepto de red continua aleatoria (RCA), la cual



**Figura 1.1:** Evolución del volumen  $V$  con la temperatura  $T$ . Se debe notar que no hay una discontinuidad en  $V$  para la formación del vidrio. Tomado de [30].



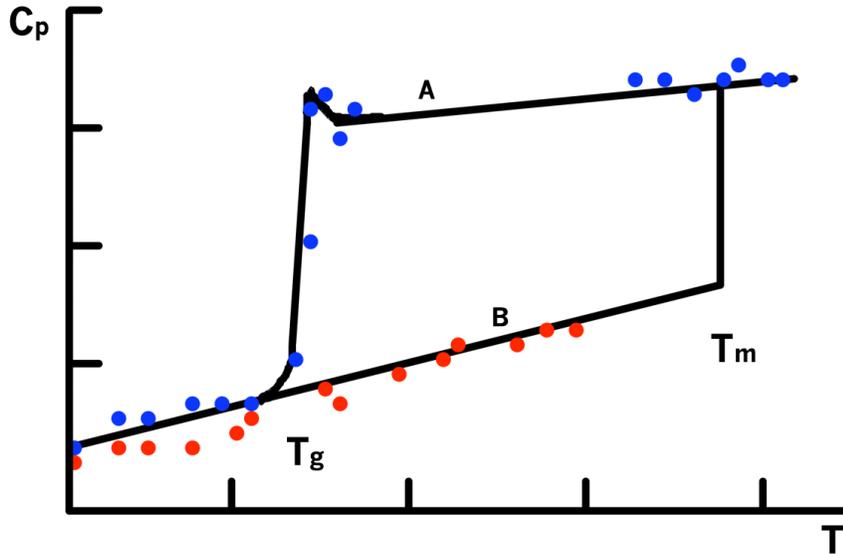
**Figura 1.2:** Estructura de un sistema cristalino a) y de un sistema amorfo b).

fue introducida por Zachariasen en 1932 [31]. Esencialmente este concepto refiere a visualizar un vidrio como constituido por enlaces entre átomos que están topológicamente desordenados, además de que la palabra continuo, significa no tener en la red espacios vacíos a nivel macro o mesoscópico. Este concepto es importante introducirlo pues es el modelo típico para construir un sistema vítreo.

Es claro que no podemos obtener un vidrio mediante la repetición periódica de una celda unitaria como normalmente se hace en un sistema cristalino, ya que en el vidrio existen variaciones angulares y longitudinales en los enlaces. En la figura 1.2 se ilustra este hecho.

## ¿Podemos ver a la transición vítrea como una transición de fase de segundo orden?

Existen discusiones acerca de la naturaleza de la transición vítrea. El hecho de que ciertas variables termodinámicas extensivas tales como volumen  $V$  (ver figura 1.1), entalpía  $H$  o entropía  $S$ , permanezcan continuas en la transición vítrea y que cantidades tales como expansión térmica  $\alpha_T$ , compresibilidad isotérmica  $\kappa_T$  o calor específico a presión constante  $C_p$  sean discontinuas en la transición, sugiere que la transición vítrea es una transición de fase de segundo orden en el esquema de Ehrenfest. Para etiquetar el orden de una transición de fase en este esquema, se toma la derivada de menor orden en la energía libre de Gibbs que es discontinua. Por ejemplo, la transición líquido-cristal, es una transición de fase de primer orden en el esquema de Ehrenfest, debido a que  $V = (\partial G / \partial P)_T$  es discontinuo a  $T_m$ ; sin embargo en un vidrio  $C_p = -T(\partial^2 G / \partial T^2)_p$  es discontinuo a  $T_g$ , como lo muestra 1.3. Sin embargo al hacer un análisis más cuidadoso [8] y notando que la entropía  $S$  debe ser continua en la transición, la entropía del líquido  $S_l$  debe ser igual a la entropía del vidrio  $S_g$  y como consecuencia cam-



**Figura 1.3:**  $C_p$  contra  $T$  para un líquido sobreenfriado (puntos azules, marca A) así como su contraparte cristalina (puntos rojos, marca B). Tomado de [8].

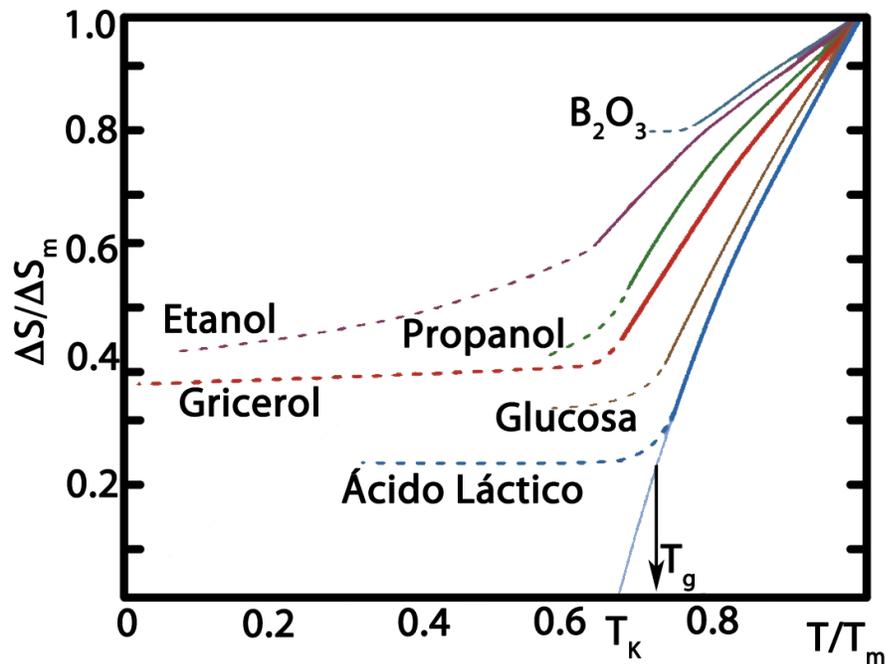
bios en la temperatura o la presión implican que  $dS_g = dS_l$ . Mediante relaciones de Maxwell y manipulación algebraica de las derivadas parciales se llega a las siguientes relaciones [8],

$$dT_g/dP = TV\Delta\alpha_T/\Delta C_p \quad (1.1)$$

$$dT_g/dP = \Delta\kappa_T/\Delta\alpha_T, \quad (1.2)$$

donde  $\Delta\alpha_T$ ,  $\Delta C_p$  y  $\Delta\kappa_T$ , son las diferencias de sus valores respectivos antes y después de cruzar  $T_g$ . Experimentalmente se verifica que (1.1) siempre se cumple, sin embargo para (1.2), se encuentra que  $\Delta\kappa_T/\Delta\alpha_T$  es apreciablemente mayor que  $dT_g/dP$ . Con lo anterior se prueba que la transición vítrea no es una simple transición de fase de segundo orden.

Debido a que la capacidad calorífica  $C_p$  es mayor en un líquido que en un cristal, la diferencia de entropías disminuye conforme el sistema se sobreenfría. La figura 1.4 muestra la dependencia con la temperatura de la diferencia de entropía del líquido sobreenfriado y su correspondiente estado cristalino. Para el ácido láctico podemos notar que, una extrapolación de los datos experimentales predice  $\Delta S \rightarrow 0$ , sin embargo, en la práctica la transición vítrea interviene (fenómeno cinético) y  $\Delta S$  no tiende a cero. Si la transición vítrea no interviniera, la entropía del líquido igualaría a la entropía del cristal a una temperatura distinta de cero, frecuentemente llamada temperatura de Kauzmann  $T_K$ . Debido a que la entropía del cristal tiende a cero, a medida que la temperatura tiende a cero, la entropía del líquido eventualmente sería negativa, lo cual contradice la tercera ley de la termodinámica. Lo anterior se conoce como paradoja de Kauzmann [8, 30]. En este sentido se ha propuesto una conexión entre el escenario termodinámico y el



**Figura 1.4:** Diferencia de entropía del líquido sobreenfriado y su correspondiente estado cristalino, a presión atmosférica, para un conjunto de vidrios.  $\Delta S_m$  es la misma diferencia de entropías, pero a  $T_m$ . La extrapolación (línea continua) para el ácido láctico define la temperatura de Kauzmann  $T_K$ , sin embargo en la práctica  $\Delta S$  no tiende a cero (línea de guiones). La  $T_g$  mostrada en la gráfica, es para el ácido láctico. Tomada de [30].

cinético mediante el modelo de Adam y Gibbs, el cual describiremos brevemente en las siguientes secciones.

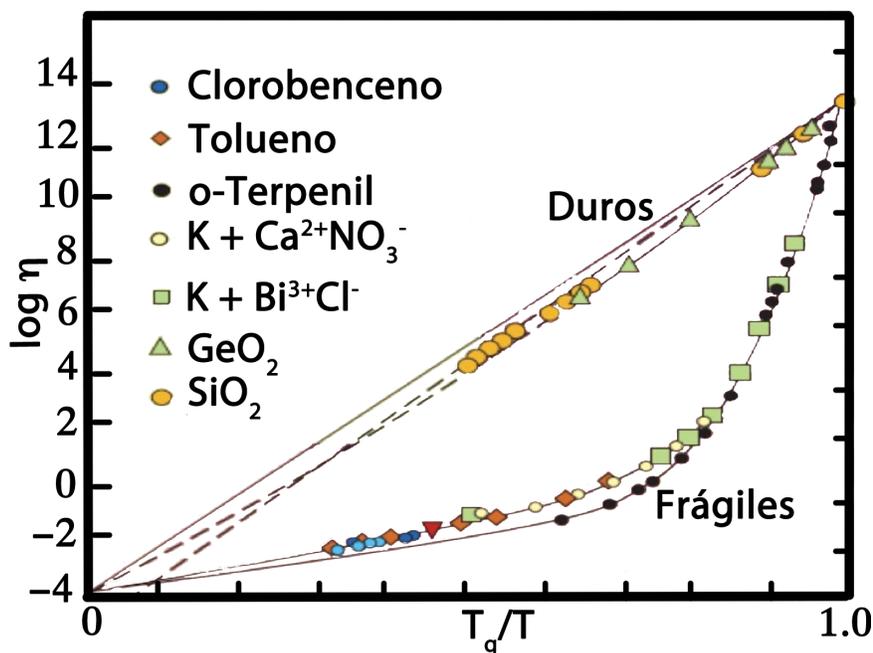
## 1.2 Fragilidad y Dureza de los Vidrios

Una definición alternativa de la temperatura de transición vítrea es midiendo la viscosidad del sistema. En este sentido,  $T_g$  se define como la temperatura a la cual la viscosidad es de  $10^{12}$  Pa s. Cerca de  $T_g$ , la viscosidad es extremadamente sensible a la temperatura [30]. En este sentido, Angell, propuso una clasificación de los vidrios en base al comportamiento térmico de la viscosidad  $\eta$  [8, 30], es decir

$$F = \left[ \frac{\partial \ln(\eta)}{\partial (T_g/T)} \right]_{T=T_g} \quad (1.3)$$

A la cantidad  $F$  se le llama índice de fragilidad, de modo que se puede clasificar a los sistemas vítreos en dos grandes categorías, **duros** y **frágiles** [8, 30]. Los frágiles generalmente interactúan mediante fuerzas no direccionales, además, su viscosidad sigue bastante bien la ecuación de Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) [8, 30],

$$\eta = A \exp(B/(T - T_0)), \quad (1.4)$$



**Figura 1.5:** Clasificación de Angell para los vidrios. Tomado de [30].

donde  $A$  y  $B$  son constantes independientes de la temperatura y  $T_0$  es la temperatura de VTF. Cuando  $T = T_0$ , podemos notar una divergencia en (1.4). Recientemente se ha propuesto que no hay suficiente evidencia experimental, para decir que la viscosidad  $\eta$  (o el tiempo de relajación) diverge a temperatura finita como lo predice VTF [32], por lo cual es un tema controvertido.

Por su parte los vidrios duros, en donde sus constituyentes típicamente interactúan mediante fuerzas direccionales, como el óxido de silicio y de germanio, siguen bien la ley de Arrhenius [8, 30],

$$\eta = A \exp(E/k_B T), \quad (1.5)$$

donde  $A$  y  $E$  son nuevamente independientes de la temperatura.

En la figura 1.5, se muestran algunos ejemplos de la clasificación de Angell. En la tabla 1.2, se dan algunos valores típicos de  $T_g$  y  $F$ . Es importante notar como a medida que  $F$  es pequeña,  $T_g$  tiende a ser grande y viceversa. También, podemos notar en la figura 1.5, como el comportamiento aproximadamente lineal de  $\log \eta$  con  $T_g/T$ , para los vidrios duros, es indicativo de una energía de activación independiente de la temperatura, esto es  $E = d \ln(\eta) / d(1/T) \simeq cte$ , mientras que para los vidrios frágiles, la energía de activación, se incrementa conforme la temperatura disminuye.

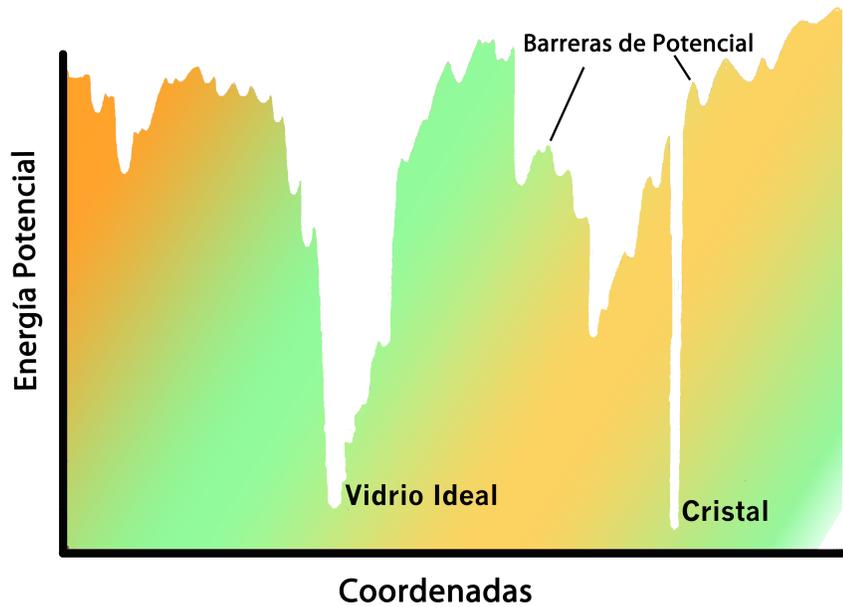
La contaminación química es un aspecto relevante en la formación de vidrios, como se mencionó líneas arriba. Por ejemplo, se puede ir de un líquido precursor frágil, a uno duro mediante la adición de algún elemento a un sistema dado. Un artículo clásico en este sentido es el de Tatsumisago et al., donde se evidencia este hecho en aleaciones del tipo  $\text{Se}_{(1-x)}(\text{As}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_x$  [34].

Vidrio	$T_g$ [°K]	$F$ [kJ/mol °K]
SiO <sub>2</sub>	1446	0.44
GeO <sub>2</sub>	820	0.64
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	526	0.76
4SiO <sub>2</sub> <sup>-</sup> Na <sub>2</sub> O	760	0.84
3SiO <sub>2</sub> <sup>-</sup> Na <sub>2</sub> O	735	0.84
Glicerol	186	1.11
m-TCP	206	1.45
o-terpentil	243	1.55
CKN	333	1.8

**Cuadro 1.2:** Se muestran varios sistemas vítreos con sus respectivas  $T_g$  y sus índices de fragilidad  $F$ . CKN refiere al compuesto Ca<sub>2</sub>K<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>7</sub> en tanto m-TCP al fosfato *m*-tricresilo. Tabla tomada de [33].

### 1.3 El Paisaje de Energías

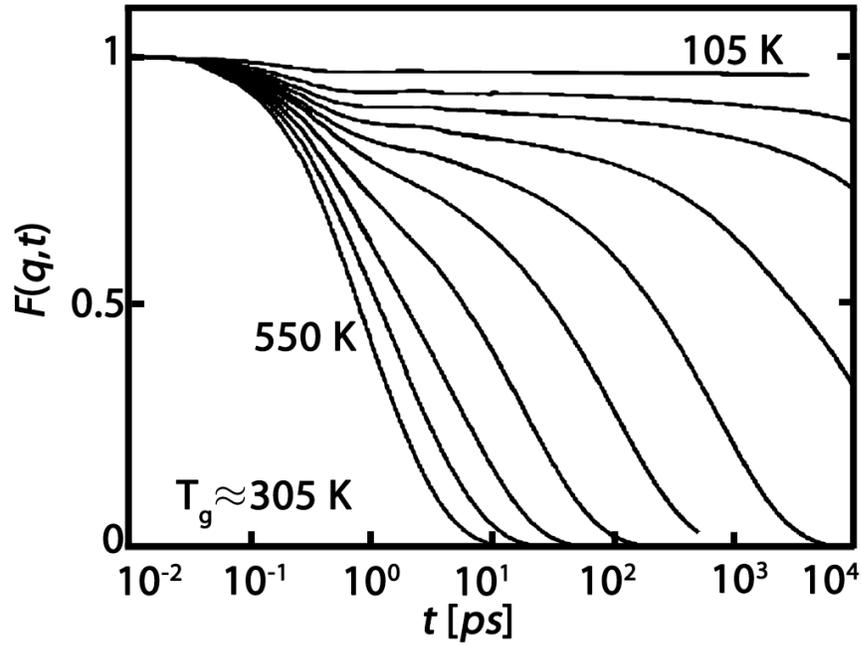
Una manera conveniente de interpretar la compleja fenomenología asociada a los sistemas vítreos es mediante el concepto de **paisaje de energías**. Paisaje de energías, es el nombre dado a la función de energía potencial,  $\Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ , donde  $\mathbf{r}_i$  contiene la posición y orientación de cada uno de los átomos del sistema. La figura 1.6 es una ilustración del paisaje de energía. Las cantidades de interés son el número de mínimos de energía potencial o también llamados estructuras inherentes (EI). Para un sistema de  $N$  partículas en un volumen  $V$ , el paisaje es fijo. La manera en la cual el material *viaja* sobre su paisaje energético como función de la temperatura da información sobre su dinámica. La forma en que el paisaje se deforma como resultado de la variación de la densidad, da información sobre las propiedades mecánicas del sistema material. Cuando el sistema tiene suficiente energía cinética (temperaturas relativamente altas), el paisaje de energía puede ser recorrido ampliamente, en correspondencia con la idea de un fluido. Sin embargo, al disminuir la temperatura, el sistema sólo puede visitar ciertas regiones del paisaje; eventualmente, si se sigue disminuyendo la energía cinética en forma lenta, el sistema llegará a cristalizar debido a que se ha dado tiempo suficiente a que sus componentes puedan acceder a configuraciones energéticamente más estables. Empero, si el enfriamiento es rápido, el reacomodo de los componentes del sistema, será tal que no queden en posiciones favorables energéticamente, conduciendo al sistema a un estado de líquido sobreenfriado. Cuando el sistema queda atrapado en alguna región del paisaje debido a que no puede evitar las barreras de potencial, se dice que ha ocurrido un rompimiento de ergodicidad. Por otro lado, se ha acuñado el término, meta estructura inherente (MEI), el cual engloba a un conjunto de EI. Mediante este concepto se ha estudiado la dinámica tanto en fase sobreenfriada como *sólida* de los vidrios [35–38].



**Figura 1.6:** Esquema representativo del paisaje de energías o superficie de energía potencial. Tomada de [30].

## 1.4 Relajación en Vidrios

Se han realizado diversos trabajos para estudiar el fenómeno de la transición vítrea desde el líquido precursor  $T \gg T_g$  hasta la fase aparentemente sólida, es decir, para temperaturas  $T \ll T_g$  [39–41]. Sin embargo, los aspectos más interesantes en este sentido, se observan en una región intermedia,  $T > T_g$  y  $T < T_g$ , pues la viscosidad del líquido precursor aumenta del orden de  $10^{-3}$  Pa s hasta  $10^9$  Pa s. En la región de líquido sobreenfriado, se observa relajación homogénea a tiempos cortos y largos, mientras que a tiempos intermedios una alta heterogeneidad. La Teoría de Acoplamiento de Modos (MCT, por sus siglas en inglés), describe de manera importante algunos aspectos de la relajación en líquidos. MCT pone atención en la función de auto dispersión  $F(q, t)$ , que esencialmente es una transformada de Fourier de la función de autocorrelación densidad densidad  $G_s(r, t)$ . Entre los resultados de esta teoría, se encuentra la predicción de una temperatura  $T_c$  por debajo de la cual, el sistema llega a ser no ergódico; en otras palabras, el sistema queda atrapado en un mínimo del paisaje de energías. Estos hechos se relacionan con un valor no cero de  $F(q, t)$  cuando  $t \rightarrow \infty$ . Arriba de  $T_c$ , la función  $F(q, t)$  muestra una relajación debida al régimen balístico, pero para tiempos largos ésta se denomina relajación  $\alpha$ . Por debajo de  $T_c$ , existe otro régimen, llamado relajación  $\beta$ , el cual se identifica como un hombro en  $F(q, t)$  y satura a un valor finito por debajo de  $T_g$ . La figura 1.7, muestra el comportamiento de  $F(q, t)$  para el caso de Se. En este sentido, se propone que la relajación  $\alpha$ , corresponde a un muestreo de mínimos del paisaje de energías, mientras que el régimen  $\beta$ , a un muestreo entre mínimos contiguos [30]. Sin embargo no hay



**Figura 1.7:**  $F(q, t)$  para Selenio a distintas temperaturas, tanto por arriba como por debajo de  $T_g$  con  $q = 2.1 \text{ \AA}^{-1}$ . Desde la parte superior a la inferior se tienen las temperaturas 105, 200, 225, 290, 330, 355, 400, 445, 495, y 550 K. Tomado de [39].

evidencia experimental de que esto suceda.

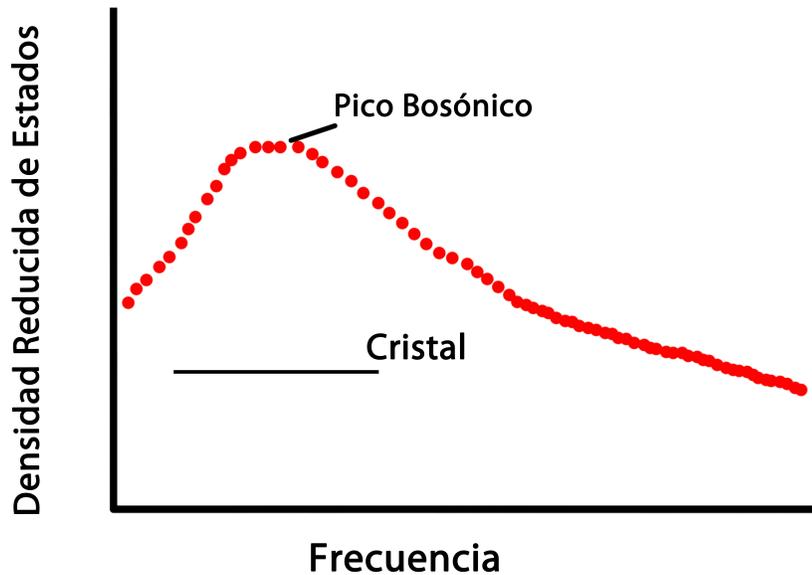
En párrafos anteriores mencionamos que Gibbs y Adam han propuesto una conexión entre el escenario termodinámico y el cinético mediante la relación [30]

$$t = A \exp(B/TS_c), \quad (1.6)$$

donde  $t$  es el tiempo de relajación (o equivalentemente la viscosidad) en tanto  $A$  y  $B$  son constantes. Por otro lado,  $S_c$  es la entropía configuracional, la cual está relacionada con los mínimos del paisaje de energías. De acuerdo a la propuesta de Gibbs y Adam [42], el origen del incremento en el valor de la viscosidad alrededor de  $T_g$  está relacionado con la reducción en el número de configuraciones que el sistema es capaz de muestrear. Por ejemplo, en la temperatura de Kauzmann ( $T_K$ ) el líquido sobreenfriado tendría un único estado no cristalino de más baja energía, es decir el vidrio ideal. Debido a que no habría entropía configuracional asociada con tal estado, el modelo de Adam y Gibbs predice un arresto estructural en  $T_K$ .

## 1.5 Densidad de Estados Vibracionales en Vidrios

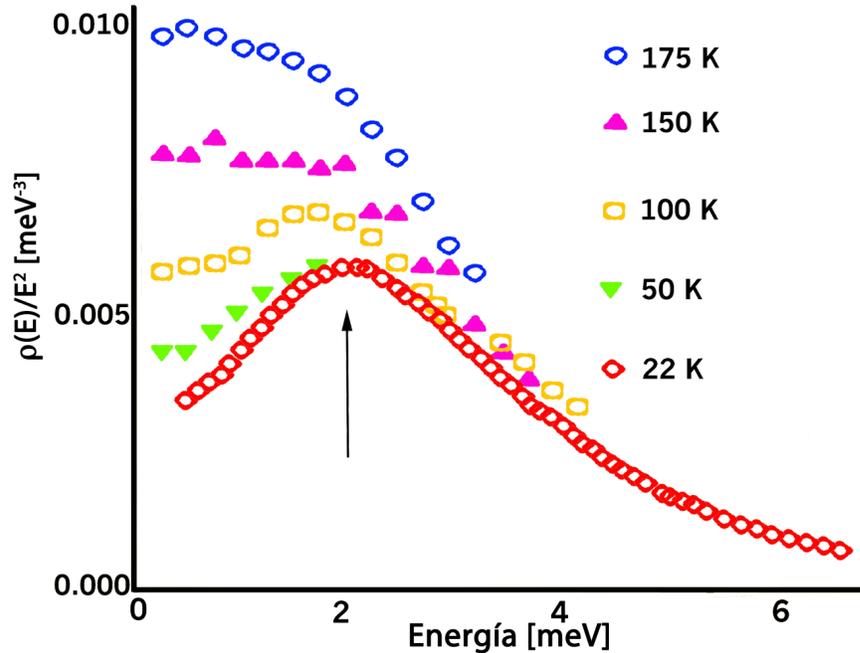
Las propiedades vibracionales entre sólidos cristalinos y amorfos, difieren marcadamente a bajas frecuencias. La manera más estándar de ver esta discrepancia, es mediante una comparación de las densidades de estados vibracionales (DEV),  $\rho(\omega)$ , asociadas a ambos sistemas. Existen dos metodologías de comparación que a continuación detallamos.



**Figura 1.8:** Esquema tomado de [21], el cual se ha modificado para representar cualitativamente la densidad de estados vibracionales reducida de un vidrio. Por otro lado, mediante la línea horizontal pretendemos representar el comportamiento de la densidad de estados vibracionales reducida de un cristal.

1. La técnica más común consiste en comparar la densidad vibracional de un cristal,  $\rho_c(\omega)$ , y la de un vidrio,  $\rho_g(\omega)$ , mediante su normalización por la densidad de modos vibracionales de un cristal de Debye  $\rho_D(\omega) \propto \omega^2$ . A tal cociente se le denomina densidad de estados vibracionales reducida (DEVR). Siguiendo esta idea, la densidad reducida de estados,  $\rho_c(\omega)/\rho_D(\omega)$ , es constante, sin embargo,  $\rho_g(\omega)/\rho_D(\omega)$ , muestra un acumulamiento de modos de baja frecuencia, el cual aparece como un pico; a éste se le denomina **Pico Bosónico**<sup>1</sup>, (PB), [17–24]. El rango de frecuencias típico del PB es la región de TeraHertz (THz), del orden  $\omega_D/10$  y  $\omega_D/100$  [43], donde  $\omega_D$  es la frecuencia de Debye. La figura 1.8, muestra en forma cualitativa el comportamiento de la densidad reducida de estados vibracionales de un vidrio. Se observa que la densidad de estados vibracionales a bajas temperaturas es independiente de ésta, mientras que a temperaturas más elevadas el Pico Bosónico es menos pronunciado [20], por lo cual se piensa que existe una conexión entre  $T_g$  y el Pico Bosónico. Este comportamiento lo podemos ver en la figura 1.9. Otro aspecto interesante es el comportamiento de la densidad de estados con la presión [17–19]. En general se observa que al incrementar la presión, el Pico Bosónico se corre a frecuencias más altas y la amplitud de éste decrece, ver figura 1.10. Se observa que el decaimiento de la densidad reducida de estados, más allá del Pico Bosónico, es de tipo exponencial [20]; esto tanto en el efecto de la temperatura como de la presión.

<sup>1</sup>Este nombre se debe a que la intensidad dispersada (a bajas frecuencias) se escala con la temperatura de acuerdo a la estadística de Bose.



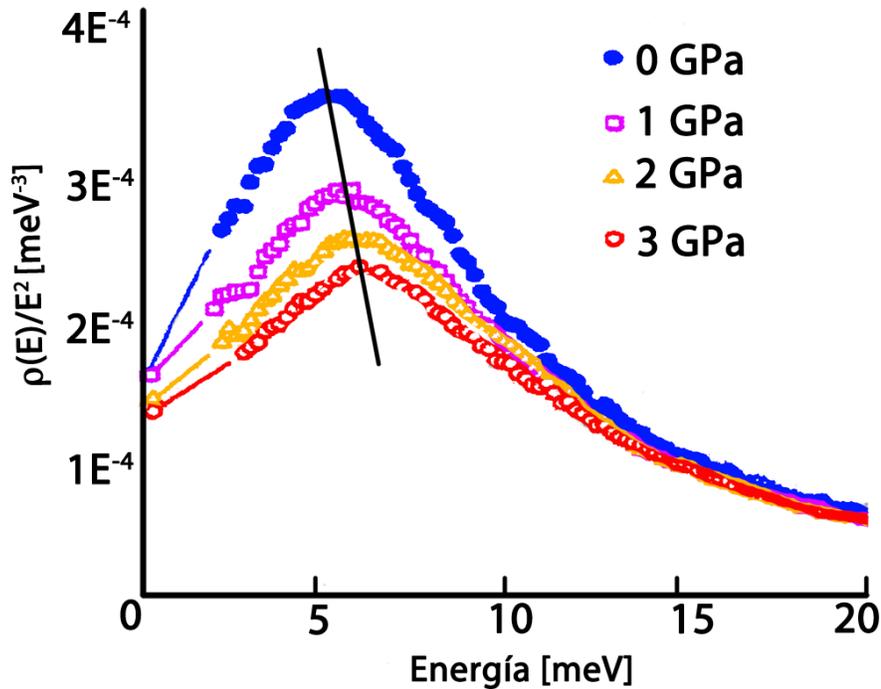
**Figura 1.9:** Gráfico que muestra la densidad de estados vibratorios reducida en dibutil ftalato al variar la temperatura en función de la energía. La flecha indica la posición del Pico Bosónico. El rango de energías es de 0 a 6 meV, que en frecuencias corresponde al rango de 0 a 1.4 THz. El Pico Bosónico está alrededor de los 2meV o en frecuencias alrededor de 0.5 THz. Tomado de [20].

- Otra metodología, empleada mucho menos frecuentemente, consiste en hacer la diferencia entre  $\rho_g(\omega)$  y  $\rho_D(\omega)$ . A esta cantidad, la denominaremos diferencia en densidad de estados vibratorios (DDEV). En la gráfica 1.11, se observa la evolución de DDEV con la temperatura. Se nota que al incrementar  $T$ , el máximo en DDEV tiende a frecuencias menores, sin embargo su intensidad disminuye [44–47].

Podemos ver que tenemos dos posibilidades para obtener el exceso de modos de baja frecuencia en vidrios. Sin embargo en el presente trabajo se ha decidido emplear la definición 1, pues se emplea mucho más frecuentemente en la literatura.

## 1.6 Anomalías en el Calor Específico y Conductividad Térmica

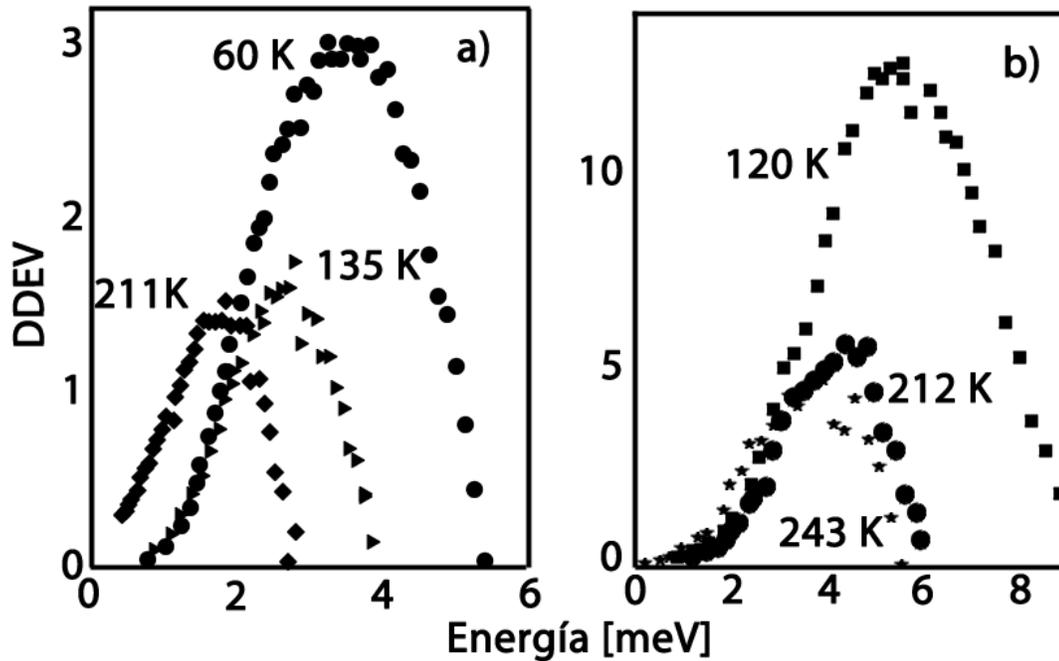
Como se mencionó al principio de este capítulo, existen comportamientos marcadamente distintos entre un sistema cristalino y uno vítreo. Ya hemos mencionado en forma cualitativa las propiedades de la densidad de estados vibratorios de un vidrio a bajas temperaturas. En esta sección, abordaremos aspectos



**Figura 1.10:** Comportamiento de la densidad de estados vibracionales reducida al variar la presión para el vidrio  $\text{Na}_2\text{FeSi}_3\text{O}_8$ . La línea punteada enfatiza la posición del Pico Bosónico a medida que cambia la presión. El rango de energías es de 0 a 20 meV, lo que corresponde a frecuencias en el rango de 0 a 5 THz. EL Pico Bosónico se encuentra entre los 5 y 8 meV, esto equivale a frecuencias de 1.2 y 1.9 THz. Tomado de [19].

relacionados con las llamadas anomalías que presentan típicamente los materiales vítreos, en propiedades tales como; calor específico y conductividad térmica.

La figura 1.12 a), muestra el comportamiento típico de la conductividad térmica  $\kappa(T)$  de un cristal, la cual tiene un comportamiento  $\kappa \propto T^3$  a bajas temperaturas, sin embargo, para temperaturas mayores a  $T \sim 10$  K, los fonones son dispersados por procesos intrínsecos y el camino libre medio se decrementa a medida que  $T$  se incrementa. Se observa que la conductividad térmica  $\kappa$  en vidrios, muestra un comportamiento constante en un rango de temperaturas  $T \sim 1 - 30$  K [8, 48–50], lo que corresponde al rango de frecuencias en THz para fonones y Pico Bosónico. En la figura 1.12 a), se muestra en forma cualitativa el comportamiento de la conductividad térmica de un vidrio y en b), el comportamiento del camino libre medio  $l$  con la frecuencia  $\omega$ , de esta manera se tienen tres regiones; A, B y C. En la región A,  $\kappa(T)$  generalmente muestra un aparente comportamiento lineal con  $T$ , mientras que se tiene un comportamiento constante de  $l(\omega)$ . En la región C,  $\kappa(T)$  muestra un comportamiento cuadrático en  $T$ . el cual se intenta explicar mediante un sistema de dos niveles (es decir se propone que a bajas temperaturas un cierto número de átomos o grupos de átomos pueden pasar de un mínimo de equilibrio a otro (adyacente), mediante efecto túnel [8]). En la región B, se nota un comportamiento constante de  $\kappa(T)$  asociado a que el camino libre medio tiene un rápido decremento a medida que la frecuencia se incrementa. Esta fenome-

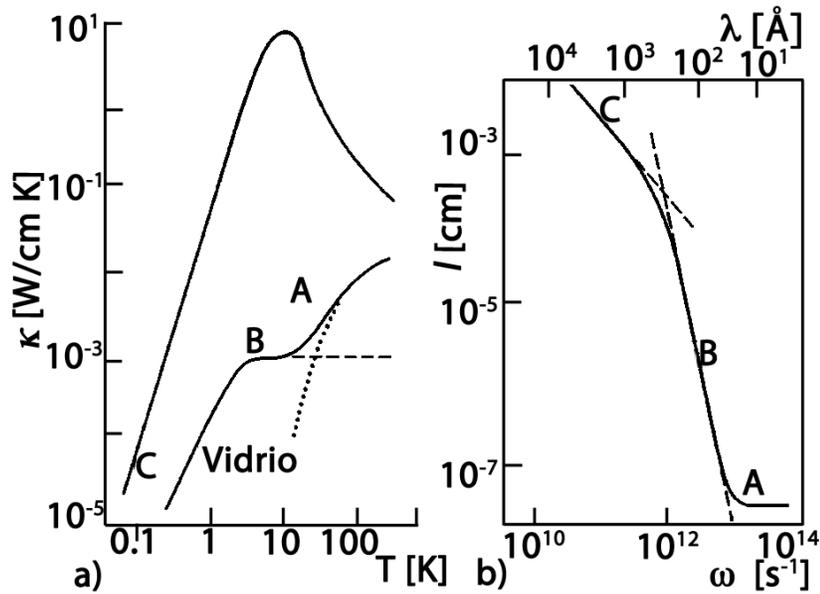


**Figura 1.11:** Muestra la diferencia en densidad de estados vibracionales, DDEV, en a) polibutadieno y b) glicerol, al variar la temperatura en función de la energía en meV. En a) se tiene un intervalo de energías de 0 a 6 meV, y en b) de 0 a 8 meV; estos intervalos corresponden a frecuencias alrededor de 0 a 1.5 THz, y de 0 a 1.9 THz respectivamente. Tomado de [44].

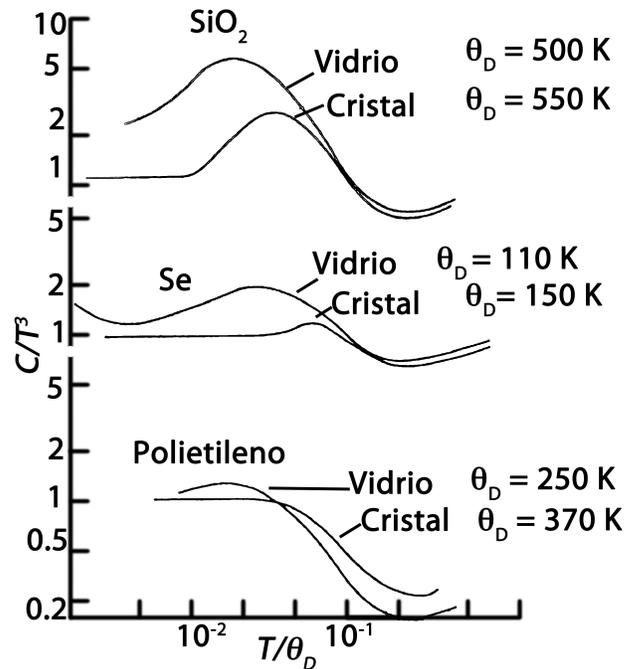
nología se ha intentado explicar mediante localización de fonones en esta región [51]. Sin embargo esta fenomenología aún no ha sido entendida en su totalidad.

Por otro lado, la capacidad calorífica,  $C$ , en los vidrios, tiene un comportamiento distinto al de los sistemas cristalinos (en donde  $C \propto T^3$ ), pues se observa que para temperaturas por encima de  $T \sim 2$  K, la capacidad calorífica de los vidrios normalizada por  $T^3$ , tiene un máximo [8, 48, 50, 52]. Empero, recientemente se ha propuesto que no se debería esperar universalidad en el comportamiento de  $C$  con la temperatura, pues se ha encontrado vía simulaciones, un segundo pico en el calor específico a bajas  $T$  [53]. También se nota que para temperaturas por debajo de  $T \sim 2$  K, la cantidad,  $C/T^3$ , no es constante, como lo es en un cristal. Sin embargo, este último fenómeno se intenta explicar mediante un sistema de dos niveles [8], mediante el cual se predice  $C \propto T$ . La figura 1.13, muestra en forma cualitativa el comportamiento típico de  $C/T^3$  vs  $T/\theta_D$  ( $\theta_D$  es la temperatura de Debye), para tres materiales;  $\text{SiO}_2$ , Se y polietileno. Tanto la estructura cristalina como la vítrea, exhiben un pico en la capacidad calorífica normalizada. En el caso cristalino, el exceso en la capacidad calorífica, es explicado por una alta densidad de estados en la brecha acústica más baja cerca del borde de la primera zona de Brillouin.

Hasta aquí se han abordado de manera genérica algunos conceptos relevantes respecto de vidrios y como se puede notar, es un tema polémico, pues hoy día no existe una teoría que explique todos los aspectos de su formación. Muchas inte-



**Figura 1.12:** Forma cualitativa de la conductividad térmica de un vidrio a), al mismo tiempo se muestra la relación del camino libre medio  $l$  (para el vidrio) con la frecuencia b). Tomado de [8].



**Figura 1.13:** Calor específico normalizado  $C/T^3$  para  $T > 2$  K. Se muestra  $C/T^3$  vs la temperatura reducida  $T/\theta_D$ , para  $\text{SiO}_2$ , Se y polietileno. Note como el exceso en  $C$  se muestra como un máximo en  $C/T^3$ . Tomado de [8].

rogantes alrededor de la transición vítrea siguen abiertas, como lo mencionamos al inicio de esta introducción. Empero, seremos más específicos y nos avocaremos al estudio y análisis de las consecuencias del exceso de modos vibracionales de baja frecuencia (MVBF) en la formación de vidrios; aspecto que la mayoría de los modelos asociados a este fenómeno no considera. Además averiguaremos el origen del exceso de MVBF.

En particular, estableceremos en forma aproximada la conexión entre la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , y el exceso de modos vibracionales de baja frecuencia, asumiendo desde un punto de vista teórico una aproximación armónica en una metaestructura inherente (MEI). Para ello, primero encontraremos la relación entre el desplazamiento cuadrático medio (DCM) y los modos vibracionales de baja frecuencia, para luego mediante el criterio de Lindemann, hallar la posible relación entre  $T_g$  y el exceso de modos vibracionales de baja frecuencia. Posteriormente validaremos en forma aproximada esta relación mediante simulaciones de dinámica molecular (DM) en sistemas mono y bi componentes.

Por otro lado, averiguaremos el origen del exceso de modos vibracionales de baja frecuencia (MVBF), primero mediante simulaciones de dinámica molecular, para mostrar que un déficit de contactos nos lleva a una proliferación de modos vibracionales de baja frecuencia y segundo, a través de teoría de perturbaciones y funciones de Green, mostrar cualitativamente que una resonancia surge en la densidad de estados vibraciones reducida (DEV) cuando es eliminada una concentración baja de enlaces en una red. Dicha resonancia tendrá una estructura similar al Pico Bosónico. Esto nos llevará a reforzar la idea de que el origen del exceso de modos vibracionales de baja frecuencia, más que en el desorden, está fundamentado en un déficit de contactos.

Adicionalmente generalizaremos la relación entre desplazamiento cuadrático medio y modos vibracionales de baja frecuencia a un conjunto de metaestructuras inherentes. Esto se logrará al encontrar la distribución que sigue el desplazamiento cuadrático por partícula en el régimen vibracional en una metaestructura inherente, para luego extender la distribución cuando tenemos distintas metaestructuras inherentes (MEIs). Del primer momento de dicha distribución podemos conocer aproximadamente el desplazamiento cuadrático medio, a partir de esto daremos evidencia nuevamente respecto a que la estabilidad mecánica de un vidrio está en función del exceso de modos vibracionales de baja frecuencia y la temperatura.

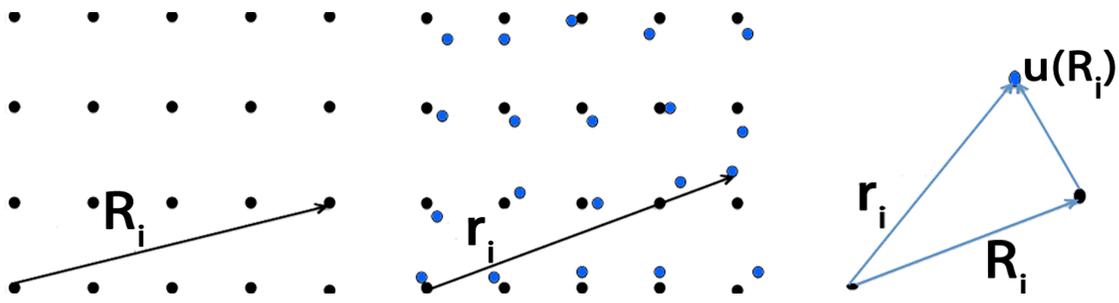


## Transición Vítreo y su Relación con los Modos Vibracionales de Baja Frecuencia

---

El objetivo de este capítulo es mostrar nuestros resultados analíticos sobre la posible relación que guarda la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , con el exceso de modos vibraciones de baja frecuencia (MVBF). Para alcanzar tal objetivo, emplearemos una aproximación armónica en un estado metaestable, con lo cual se relacionará el desplazamiento cuadrático medio con los modos vibracionales de baja frecuencia, y mediante el criterio de Lindemann, poder establecer el puente entre  $T_g$  y MVBF.

Los materiales vítreos y los sólidos cristalinos comparten, a bajas temperaturas, algo en común: ambos sistemas se encuentran en un mínimo en la superficie de energía potencial  $\Phi$ . Los cristales podemos pensar corresponden a un mínimo relativo en  $\Phi$  más estable respecto del mínimo relativo que ocupan los vidrios. En un principio, al mínimo relativo que ocupan los vidrios se le designó estructura inherente (EI). [54]. Sin embargo, se ha acuñado el término meta estructura inherente (MEI), la cual aglutina a un conjunto de estructuras inherentes. En este sentido, los vidrios corresponden a una MEI [35–38]. Por otro lado se reporta que existen efectos cuánticos por debajo de  $T_a \lesssim 2^\circ\text{K}$  [8], los cuales no consideraremos en la presente tesis, pues nuestro estudio se centrara a temperaturas altas, incluso por arriba de  $T_g$ . En este sentido se ha observado experimentalmente que en el rango,  $T_a < T \lesssim T_g$ , es funcional una aproximación armónica para calcular el desplazamiento cuadrático medio [55–59], no obstante esto dependerá de cada vidrio pues se sabe que los vidrios duros son más estables que los frágiles. Bajo este esquema podemos hacer un análisis de la estabilidad mecánica de un vidrio, pues en la escala de tiempo de laboratorio estos sistemas permanecen en un estado metaestable, lo cual nos inspira a emplear este hecho y analizar a los vidrios en el régimen de temperaturas,  $T_a < T \lesssim T_g$ .



**Figura 2.1:** Esquema que muestra el significado físico del campo de desplazamientos  $\mathbf{u}(\mathbf{R}_i)$ .

Para desarrollar lo planteado anteriormente, en la sección 2.1 introduciremos las ideas planteadas por Peierls respecto de la relación entre los modos de baja frecuencia y la estabilidad mecánica en sólidos cristalinos, para luego en 2.2 hablar del régimen vibracional, el cual se emplea a menudo para calcular el desplazamiento cuadrático medio a nivel experimental. En 2.3 justificaremos la aplicabilidad del criterio de Lindemann en vidrios. Por otro lado, en las secciones 2.4 y 2.5 mostraremos nuestros resultados, es decir, estableceremos la conexión entre el desplazamiento cuadrático medio y los modos vibracionales de baja frecuencia, y mediante el criterio de Lindemann, estableceremos el puente entre  $T_g$  y los modos vibracionales de baja frecuencia.

## 2.1 Estabilidad Mecánica en Cristales

Como se mencionó en la introducción a este capítulo, una manera de explorar el por qué un sólido es mecánicamente estable ante fluctuaciones térmicas, es mediante el estudio del desplazamiento de un átomo alrededor de su posición de equilibrio  $\mathbf{R}$ ,  $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ . Para tener una idea más intuitiva de  $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ , veamos la figura 2.1, donde el átomo  $i$  está en una posición de equilibrio  $\mathbf{R}_i$ . A un tiempo  $t$  el átomo se encuentra en  $\mathbf{r}_i$ , entonces podemos obtener el desplazamiento de ésta como,

$$\mathbf{u}(\mathbf{R}_i) = \mathbf{r}_i - \mathbf{R}_i. \quad (2.1)$$

Evidentemente a medida que evolucione el tiempo, tendremos diferentes valores de  $\mathbf{u}(\mathbf{R}_i)$ . Esto lleva a la definición de desplazamiento cuadrático medio por átomo, DCM,

$$\langle u^2 \rangle \equiv \left\langle \frac{1}{N} \sum_i^N |\mathbf{u}(\mathbf{R}_i)|^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{N} \sum_i^N |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_i|^2 \right\rangle, \quad (2.2)$$

donde  $\langle \rangle$  denota promedio sobre ensemble. Es bien conocido que el desplazamiento cuadrático medio en un sólido cristalino tiene un comportamiento cuadrático a tiempos ultracortos debido al régimen balístico, en tanto a tiempos posteriores a éste, dicha cantidad es esencialmente constante, la cual llamaremos régimen de

tiempos cortos. En un líquido además de estos dos regímenes, se tiene a tiempos mayores el correspondiente escenario difusivo  $\langle u^2 \rangle \sim t$ .

Una clave de la posible relación entre modos vibracionales de baja frecuencia y la estabilidad mecánica en un sólido cristalino, fue dada por Peierls en 1935 [28]. Peierls mostró que los modos vibracionales de baja frecuencia (MVBF), causan inestabilidad mecánica en 1 y 2 dimensiones, y por tanto, no existe el orden de largo alcance. Para probar lo anterior, consideraremos, una red periódica de  $N$  átomos con masa  $M$  y sus desplazamientos cuadráticos medios en una aproximación armónica. Cada desplazamiento lo escribiremos en función de los operadores de creación ( $\hat{a}^\dagger$ ) y aniquilación ( $\hat{a}$ ). El desplazamiento del átomo  $l$  en la posición de equilibrio,  $\mathbf{R}_l$ , se escribe como:

$$\mathbf{u}(\mathbf{R}_l) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}, \alpha} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_\alpha(\mathbf{q})}} \left[ \hat{a}_\alpha(\mathbf{q}) + \hat{a}_\alpha^\dagger(-\mathbf{q}) \right] \epsilon_\alpha(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_l}, \quad (2.3)$$

donde  $\omega_\alpha(\mathbf{q})$  denota la frecuencia y  $\epsilon_\alpha(\mathbf{q})$  al vector de polarización, ambos en el estado  $\mathbf{q}$  de la rama  $\alpha$ . Para averiguar si existe orden de largo alcance en un sólido, se obtiene la diferencia de desplazamientos entre dos átomos,

$$|\mathbf{u}(\mathbf{R}_l) - \mathbf{u}(\mathbf{R}_l + \mathbf{R}_{lm})|^2 = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}, \alpha} \sum_{\mathbf{q}', \alpha'} \frac{\hbar}{2M} \sqrt{\frac{1}{\omega_\alpha(\mathbf{q})\omega_{\alpha'}(\mathbf{q}')}} \left[ \hat{a}_\alpha(\mathbf{q}) + \hat{a}_\alpha^\dagger(-\mathbf{q}) \right] \times \\ \left[ \hat{a}_{\alpha'}(\mathbf{q}') + \hat{a}_{\alpha'}^\dagger(-\mathbf{q}') \right]^\dagger e^{i\mathbf{R}_l \cdot (\mathbf{q} - \mathbf{q}')} \left( 1 - e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{lm}} \right) \left( 1 - e^{-i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{R}_{lm}} \right) \epsilon_\alpha(\mathbf{q}) \cdot \epsilon_{\alpha'}(\mathbf{q}') \quad (2.4)$$

con  $\mathbf{R}_{lm} = \mathbf{R}_m - \mathbf{R}_l$ , la distancia relativa entre ambos átomos. Procedemos a realizar un promedio sobre todos los sitios  $N$ , con lo cual,

$$\sum_l \sum_m |\mathbf{u}(\mathbf{R}_l) - \mathbf{u}(\mathbf{R}_l + \mathbf{R}_{lm})|^2 = \sum_{\mathbf{q}, \alpha} \frac{\hbar}{2M\omega_\alpha(\mathbf{q})} \left[ \hat{a}_\alpha(\mathbf{q}) + \hat{a}_\alpha^\dagger(-\mathbf{q}) \right] \times \\ \left[ \hat{a}_\alpha(\mathbf{q}) + \hat{a}_\alpha^\dagger(-\mathbf{q}) \right]^\dagger 2(1 - \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R})), \quad (2.5)$$

donde  $\mathbf{R}$  es la distancia relativa entre un par de átomos. Además se hizo uso de las propiedades de ortogonalidad de los estados y vectores de polarización. De esta manera procedemos a generar un promedio térmico en una sola rama de la Ec. (2.5) mediante la matriz de densidad  $\hat{\rho}$ , para así finalmente obtener,

$$\langle\langle |\mathbf{u}(\mathbf{r}) - \mathbf{u}(\mathbf{r} + \mathbf{R})|^2 \rangle\rangle \equiv \left\langle \sum_l \sum_m |\mathbf{u}(\mathbf{R}_l) - \mathbf{u}(\mathbf{R}_l + \mathbf{R}_{lm})|^2 \right\rangle = \sum_{\mathbf{q} \in \{Z.B.\}} \frac{2\hbar}{M\omega(\mathbf{q})} \frac{[1 - \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R})]}{[e^{\beta\hbar\omega(\mathbf{q})} - 1]}. \quad (2.6)$$

En esta última relación el término Z. B. hace referencia a la primera zona de Brillouin. Ahora, estamos interesados en valores de  $R = |\mathbf{R}|$  mucho mayores al parámetro de red  $a$ . En lo que sigue mostraremos que en  $D = 1$  y  $D = 2$ , la cantidad  $\langle\langle |\mathbf{u}(\mathbf{r}) - \mathbf{u}(\mathbf{r} + \mathbf{R})|^2 \rangle\rangle$  en la ecuación (2.6) diverge a medida que  $R \rightarrow \infty$  y por lo tanto no existe orden posicional de largo alcance. Esta divergencia se debe esencialmente a los modos de baja frecuencia, que siguen a primer orden la relación de dispersión,  $\omega(\mathbf{q}) = c\mathbf{q}$ , donde  $c$  es la velocidad del sonido. Entonces en este esquema el factor de Bose puede aproximarse como  $k_B T / \hbar\omega(\mathbf{q})$  y transformando la suma sobre  $\mathbf{q}$  a una integral en la primera Z. B., podemos escribir a la Eq. (2.6) como,

$$\langle\langle |\mathbf{u}(\mathbf{r}) - \mathbf{u}(\mathbf{r} + \mathbf{R})|^2 \rangle\rangle \approx \frac{2k_B T}{Mc^2} \left(\frac{a}{2\pi}\right)^D \int \frac{[1 - \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R})]}{q^2} d\mathbf{q}. \quad (2.7)$$

Veamos con más cuidado los casos  $D = 1$ ,  $D = 2$  y  $D = 3$ .

1.  $D = 1$ . En esta dimensión la relación (2.7) se transforma en,

$$\langle\langle |\mathbf{u}(\mathbf{r}) - \mathbf{u}(\mathbf{r} + \mathbf{R})|^2 \rangle\rangle \approx \frac{k_B T a}{Mc^2 \pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \frac{[1 - \cos(qR)]}{q^2} dq = \frac{k_B T R a}{Mc^2 \pi} \int_{-\pi R/a}^{\pi R/a} \frac{[1 - \cos(x)]}{x^2} dx. \quad (2.8)$$

Dado que estamos interesados en  $R \gg a$ , entonces  $\int_{-\pi R/a}^{\pi R/a} [1 - \cos(x)] / x^2 dx \approx \int_{-\infty}^{\infty} [1 - \cos(x)] / x^2 dx = \pi$ , obteniendo finalmente

$$\langle\langle |\mathbf{u}(\mathbf{r}) - \mathbf{u}(\mathbf{r} + \mathbf{R})|^2 \rangle\rangle \approx \frac{k_B T a R}{Mc^2} \rightarrow \infty \text{ a medida que } R \rightarrow \infty. \quad (2.9)$$

Con esto se muestra que no existe orden posicional de largo alcance en  $D = 1$ .

2.  $D = 2$ . Aplicaremos el mismo tratamiento que en  $D = 1$ , pero ahora en coordenadas polares, así tendremos

$$\langle\langle |\mathbf{u}(\mathbf{r}) - \mathbf{u}(\mathbf{r} + \mathbf{R})|^2 \rangle\rangle \approx \frac{k_B T a^2}{Mc^2 2\pi^2} \int_0^{q_c} \int_0^{2\pi} \frac{[1 - \cos(qR \cos \theta)]}{q} dq d\theta, \quad (2.10)$$

haciendo el cambio de variable  $x = qR$  y tomando en consideración la forma integral para las funciones de Bessel de primer tipo,  $J_n(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \cos(nT - x \sin T) dT$ , tendremos

$$\langle\langle |\mathbf{u}(\mathbf{r}) - \mathbf{u}(\mathbf{r} + \mathbf{R})|^2 \rangle\rangle \approx \frac{k_B T a^2}{Mc^2 \pi} \int_0^{q_c R} \frac{[1 - J_0(x)]}{x} dx. \quad (2.11)$$

Recordemos que estamos interesados en valores de  $R \gg a$ , entonces a medida que  $R \rightarrow \infty$ , la función  $[1 - J_0(x)] / x$  la podemos aproximar como  $1/x$  y el límite inferior de nuestra integral como  $1/R$ . De este modo,

$$\langle\langle |\mathbf{u}(\mathbf{r}) - \mathbf{u}(\mathbf{r} + \mathbf{R})|^2 \rangle\rangle \approx \frac{k_B T a^2}{Mc^2 2\pi^2} \ln(q_c R) \rightarrow \infty \text{ a medida que } R \rightarrow \infty, \quad (2.12)$$

entonces no existe orden de largo alcance en dos dimensiones.

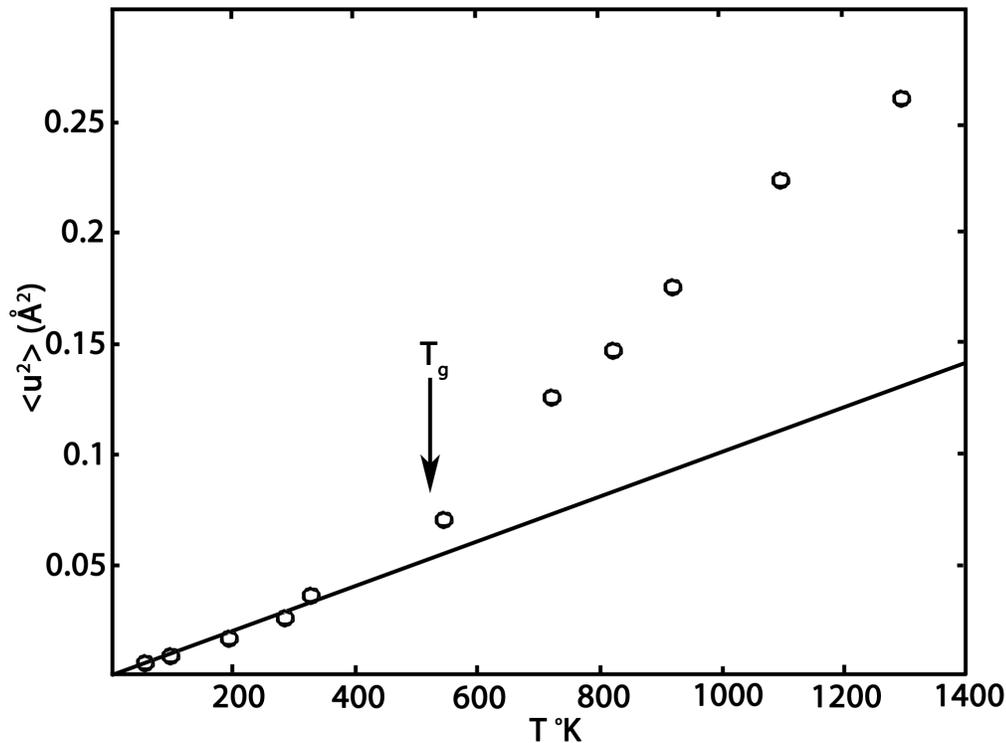
3.  $D = 3$ . Esta vez trabajaremos en coordenadas esféricas con un procedimiento análogo al de  $D = 2$ , por lo cual

$$\langle\langle |\mathbf{u}(\mathbf{r}) - \mathbf{u}(\mathbf{r} + \mathbf{R})|^2 \rangle\rangle \approx \frac{k_B T a^3}{4Mc^2 \pi^3} \int_0^{q_c R} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{[1 - \cos(x \cos \theta)]}{R} \sin \theta d\theta d\phi dx, \quad (2.13)$$

cuyas integrales son directas y conducen a,

$$\langle\langle |\mathbf{u}(\mathbf{r}) - \mathbf{u}(\mathbf{r} + \mathbf{R})|^2 \rangle\rangle \approx \frac{k_B T a^3 q_c}{Mc^2 \pi^2}. \quad (2.14)$$

Este último resultado es independiente de  $R$ , lo cual muestra que en  $D = 3$  existe orden de largo alcance.



**Figura 2.2:** Dependencia en la temperatura de  $\langle u^2 \rangle$ , para  $B_2O_3$  en fase vítrea, extraído del ajuste lineal de  $\ln(I) = A - q^2 \langle u^2 \rangle / 3$  vs  $q^2$ . Figura tomada de [58].

Estos resultados reflejan el rol preponderante que juegan los modos de baja frecuencia en la estabilidad mecánica de los sólidos cristalinos. Siguiendo esta idea, nos preguntamos, ¿será posible hacer un análisis similar en vidrios? En la siguiente sección daremos respuesta a tal cuestionamiento, lo cual nos llevará de manera inmediata a la evidencia de una de las hipótesis fundamentales de esta tesis, es decir, la conexión entre  $T_g$  y el exceso de modos vibracionales de baja frecuencia.

## 2.2 La Importancia del Régimen Vibracional en Vidrios

Es indudable que modelar el movimiento de los átomos de un sólido cristalino en un régimen armónico, nos ayuda a entender algunos fenómenos físicos. Sin embargo, otros tantos necesitan de términos anarmónicos u otras aproximaciones. Los vidrios carecen de las simetrías que definen a los cristales. Empero, podemos hacer análisis razonables, en ciertas escalas de tiempo y temperatura, similares a los que se aplican en el estado sólido. Por supuesto, debemos tener en cuenta diversos hechos experimentales.

Como ya se ha mencionando, estamos interesados en analizar la estabilidad mecánica de vidrios vía el desplazamiento cuadrático medio. No obstante, es importante saber si una aproximación armónica es suficiente para nuestros propósitos. Usualmente, para conocer el desplazamiento cuadrático medio en un

amorfo, se emplean técnicas de dispersión de neutrones y menos frecuentemente, dispersión Raman. Mediante la primera técnica y bajo la aproximación elástica  $\ln(I) = A - q^2 \langle u^2 \rangle / 3$ , se puede obtener  $\langle u^2 \rangle$  por átomo.  $I$  es la intensidad de la señal dispersada,  $A$  es una constante y  $q$  es el módulo del vector de onda dispersado. Así, es posible obtener  $\langle u^2 \rangle$  en función de  $T$ , tal y como lo muestra el gráfico 2.2. Pero, ¿por qué funciona este modelo? La respuesta la encontramos en las escalas de tiempo y temperatura a las cuales se hacen los experimentos. Entonces, debemos tener idea de los órdenes de magnitud (en el tiempo) típicos que caracterizan a los regímenes; balístico, vibracional y difusivo. El movimiento balístico es del orden de  $10^{-15}$ s; la región vibracional de  $10^{-12}$ s y por arriba de éste, el comportamiento difusivo alrededor de  $10^{-9}$ s. Por supuesto, los órdenes de magnitud dependerán de variables como temperatura y densidad, entre otras. La idea es mostrar la importancia de las escalas de tiempo, pues en un sólido cristalino, el efecto difusivo es nulo a cualquier escala; sin embargo un vidrio puede mostrar a tiempos cortos, un régimen vibracional; pero a tiempos largos, relajación entre estructuras inherentes (difusión). Con estos antecedentes, la aproximación elástica para medir  $\langle u^2 \rangle$  funciona ya que la contribución mayor, en el rango de temperaturas  $2^\circ\text{K} \lesssim T \lesssim T_g$ , es vibracional [59], como lo confirman diversos experimentos [55–60], de hecho los vidrios duros se apegan más a este comportamiento que los frágiles.

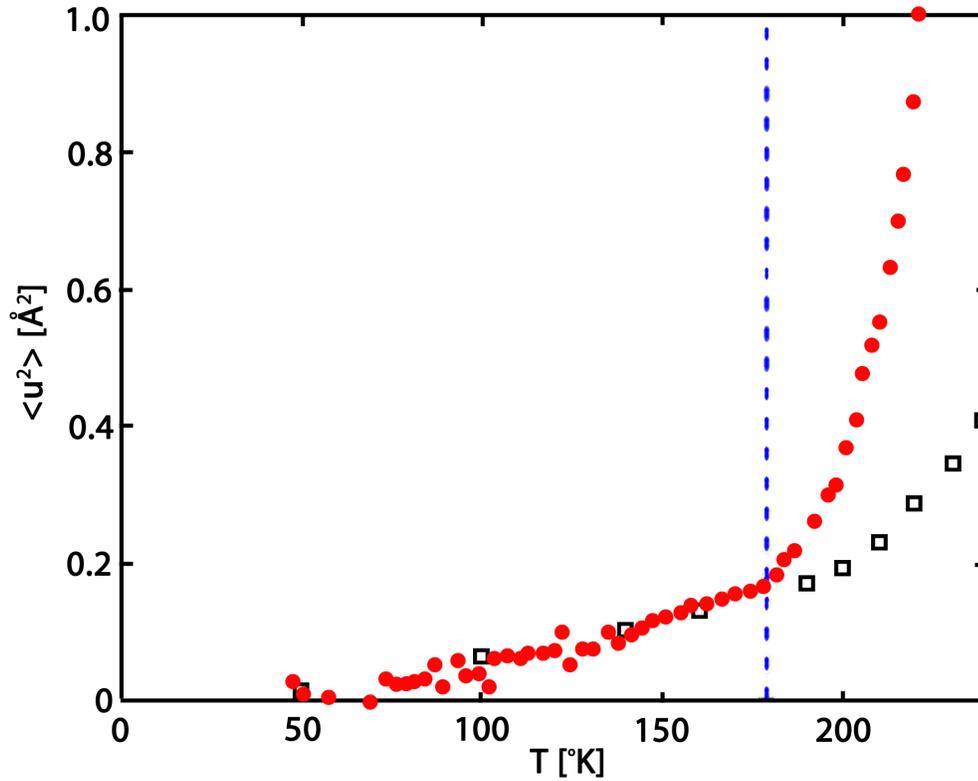
En [59], se mide el desplazamiento cuadrático medio a tiempos cortos (vibraciones) y largos (alrededor de 10 veces más que el corto), obteniendo por debajo de  $T_g$  una concordancia entre ambas escalas de tiempo, no así arriba de la temperatura de transición vítrea. La gráfica 2.3 ilustra este comportamiento. Estos hechos nos muestran que el tiempo de vida en los estados metaestables de los vidrios reales, es tal que permite la existencia de modos vibracionales. Evidentemente cada vidrio tendrá su propio tiempo de vida en una MEI, pero lo relevante es mostrar que la aproximación armónica es factible. Además, se sabe que el Pico Bosónico está alrededor de los TeraHertz (vibraciones), entonces de manera natural surge la conexión entre Pico Bosónico y estabilidad mecánica.

En la siguiente sección introduciremos el llamado criterio de Lindemann, el cual nos servirá para relacionar en forma aproximada a  $T_g$  con el exeso de modos vibracionales de baja frecuencia, como veremos en las siguientes secciones.

## 2.3 Criterio de Lindemann en Vidrios

---

Cuando un sistema cristalino funde a presión atmosférica en  $T_m$ , el desplazamiento cuadrático medio es del orden de un décimo del parámetro de red  $a$ . De manera inversa cuando  $\sqrt{\langle u^2(T \approx T_m) \rangle} / a^2 \approx 0.1$ , se dice que el sistema cristalino ha llegado a  $T_m$ . Este fenómeno se conoce como **Regla empírica de Lindemann** [61, 62]. Se tiene evidencia de gráficas experimentales que este mismo criterio funciona bastante bien en vidrios alrededor de  $T_g$  [55–59]. En [59] se hace un estudio experimental amplio al respecto. Sin embargo se enfatiza en que algunos sistemas vítreos se alejan mucho de la fracción 0.1, de manera que este criterio, que podemos considerar universal en sistemas periódicos, no lo es en vidrios. Este último aspecto es importante, pues en [63] se mostró la universalidad de



**Figura 2.3:**  $\langle u^2 \rangle$  del decahidroisoquinolino a tiempos cortos, 0.4 ns (cuadros), y largos, 4 ns (círculos). La línea punteada indica  $T_g$ . Por arriba de  $T_g$  es evidente que la relajación, en la escala de nanosegundos, comienza a tomar un rol importante. Figura tomada de [59].

este criterio. Sin embargo cuando se habla del criterio de Lindemann en vidrios, usualmente se consideran valores de  $\sqrt{\langle u^2(T \approx T_g) \rangle} / a^2$  entre 0.1 y 0.12 y donde  $a$  se toma del primer pico en  $g(r)$ . En este sentido, nos podemos preguntar, ¿cuál es la física para que haya vidrios que sigan este criterio? o ¿por qué otros salen de la tendencia?

La respuesta al primer cuestionamiento viene dada en términos de vibraciones, lo cual, hace conexión con el tiempo de vida de un vidrio en las metaestructuras inherentes, pues cuando se analiza a  $\langle u^2 \rangle$  en cristales, se supone que el sistema se encuentra aproximadamente en un mínimo absoluto de la hipersuperficie de energía potencial. A partir de ello y admitiendo contribuciones de orden mayor que la armónica en el potencial de interacción, se obtiene  $\langle u^2 \rangle \propto T \langle \omega^{-2} \rangle f_{anar}(P, T)$  [61], donde  $T \langle \omega^{-2} \rangle$  representa el efecto armónico, mientras  $f_{anar}$  contiene los anarmónicos a una presión  $P$  y temperatura  $T$  dados. Esto, junto con la evidencia experimental, nos conducen a aplicar el criterio de Lindemann en los estados metaestables de materiales vítreos, es decir, suponemos que la dinámica a tiempos cortos es suficiente para determinar cuando un vidrio llegará a  $T_g$ , lo cual nos hace suponer que la relajación a tiempos largos (dinámica entre metaestructuras inherentes) no es esencial para determinar tal temperatura. En la siguiente sección usaremos dicha regla para conectar desplazamiento

cuadrático medio, modos vibracionales de baja frecuencia y  $T_g$ .

Debemos decir el por qué algunos vidrios no siguen el criterio de Lindemann. Esta no es una pregunta fácil de responder. Empero, podemos dar algunos argumentos. Uno de ellos, tiene relación directa con el concepto de modo suave, es decir con modos de frecuencia cero. Los eventos más comunes asociados a éstos, son las rotaciones de ciertos grupos de átomos como un todo y los movimientos que involucran correlación de largo alcance entre átomos (cadenas largas en movimiento respecto al ángulo diedro). Siguiendo esta idea, cuando se hace el experimento y se mide  $\langle u^2 \rangle$ , éste contabiliza todas las contribuciones. Sin embargo las rotaciones y las oscilaciones respecto al ángulo diedro no se ven en la escala vibracional; por ello quizá, algunos vidrios no sigan este criterio [59].

Es pertinente aclarar que el término vibracional no es sinónimo de armónico. Evidentemente, como primera aproximación, recurriremos a la aproximación armónica para modelar la dinámica en los estados metaestables.

### Caricatura del efecto de jaula

El criterio de Lindemann lo podemos visualizar mediante el efecto de jaula. Este efecto es un fenómeno de atrapamiento que experimenta un átomo debido a sus vecinos. Este fenómeno lo presentan los sólidos cristalinos durante toda su vida media, mientras que los líquidos lo manifiestan a tiempos cortos y los vidrios lo pueden mostrar a tiempos cortos o largos, esto dependiendo de la energía térmica. La figura 2.4, es una caricatura del efecto de atrapamiento desde el punto de vista de un sólido. El criterio de Lindemann, está fundado en el tamaño de dicha jaula, pues cuando medimos ésta, es decir,  $\sqrt{\langle u^2 \rangle} / a^2$  a tiempos cortos alrededor de  $T_m$  o  $T_g$ , su valor tiende a 0.1. Ahora la pregunta es: ¿por qué 0.1?, la respuesta no es trivial pero tiene que ver con las oscilaciones que el sistema pueda realizar, es decir con la escala natural de movimiento de los átomos en un sólido, reflejada a través del desplazamiento cuadrático medio, y la distancia a primeros vecinos  $a$ .

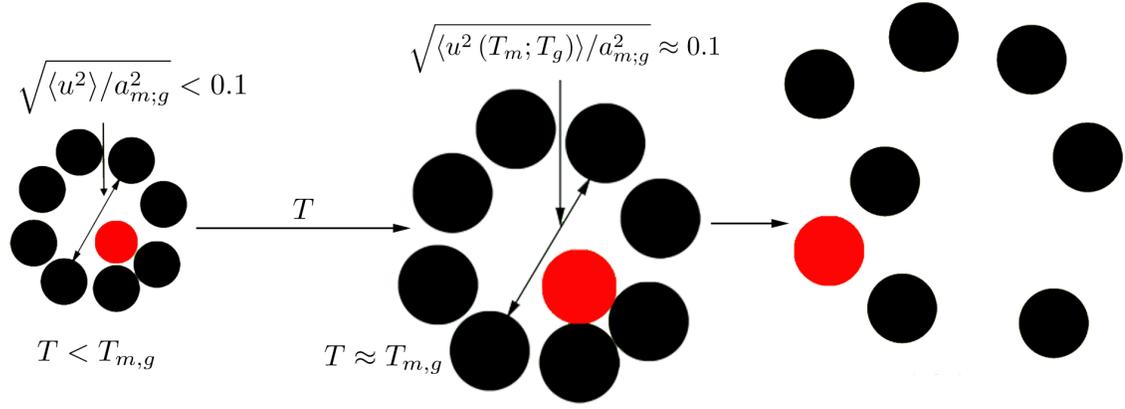
## 2.4 Conexión entre Matriz de Desplazamientos y MVBF

---

En la secciones 2.1 mostramos el rol de los modos vibracionales de baja frecuencia (MVBF) en la estabilidad de sistemas cristalinos. En 2.2 hicimos patente que la aproximación armónica funciona a nivel experimental. Mediante estas evidencias, en este capítulo abordaremos en forma genérica la relación entre los desplazamientos atómicos de su posición de equilibrio y los MVBF, suponiendo a un vidrio en un estado metaestable (meta estructura inherente). Bajo esta idea, podemos en una aproximación armónica [27] y clásica, escribir la parte del potencial de interacción de un sistema de  $N$  átomos como:

$$\mathbf{V}_{arm} = \frac{1}{2} \mathbf{u}^T \mathbf{M} \mathbf{u}. \quad (2.15)$$

$\mathbf{u} = (\sqrt{M_1} \mathbf{u}_1, \dots, \sqrt{M_N} \mathbf{u}_N)$   $DN$  dimensional, es el vector que involucra los desplazamientos de los  $N$  átomos de masa  $M_l$ , en tanto,  $\mathbf{M}$  es la matriz dinámica de



**Figura 2.4:** Muestra el efecto de jaula. Cuando se mide  $\sqrt{\langle u^2 \rangle} / a^2$  a tiempos cortos, se puede obtener una jaula efectiva (representada con círculos negros), la cual permanecerá cerrada por debajo de  $T_m$  o  $T_g$ , pero arriba de éstas, dicha jaula se abre completamente dando paso a la región líquida y de cristalización respectivamente.

tamaño  $DN \times DN$ . Los elementos de  $\mathbf{M}$  se definen como;

$$M_{lm,\mu\nu} = \left[ \delta_{lm} \sum_k \partial_\mu \partial_\nu \phi(\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_k) - \partial_\mu \partial_\nu \phi(\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_m) \right] / \sqrt{M_l M_m}, \quad (2.16)$$

donde  $\phi$  es el potencial de interacción y los índices  $\mu, \nu$  refieren a las coordenadas espaciales de los átomos  $l$  y  $m$ . Suponiendo el equilibrio térmico en un estado metaestable, podemos escribir la función de partición

$$Z = \int e^{-\frac{\beta}{2} \mathbf{u}^T \mathbf{M} \mathbf{u}} d\mathbf{u}. \quad (2.17)$$

Se definen los elementos de la matriz de covarianza como:

$$\langle u_{l\mu} u_{mv} \rangle = \frac{\int u_{l\mu} u_{mv} e^{-\frac{\beta}{2} \mathbf{u}^T \mathbf{M} \mathbf{u}} d\mathbf{u}}{Z} \quad (2.18)$$

$$= -\frac{1}{2\beta} \frac{\partial}{\partial M_{lm,\mu\nu}} \ln \left[ \int e^{-\frac{\beta}{2} \mathbf{u}^T \mathbf{M} \mathbf{u}} d\mathbf{u} \right]. \quad (2.19)$$

Ahora aplicamos una transformación lineal  $\mathbf{A}$  sobre  $\mathbf{M}$  que cumpla con la condición  $\mathbf{A}^{-1} \mathbf{M} \mathbf{A} = \mathbf{I}$ , para llevar a la integral de (2.19) a una forma gaussiana,

$$\int e^{-\frac{\beta}{2} \mathbf{u}^T \mathbf{M} \mathbf{u}} d\mathbf{u} = \int e^{-\frac{\beta}{2} \mathbf{u}'^T \mathbf{u}'} |\mathbf{A}| d\mathbf{u}' = |\mathbf{A}| \left( \frac{2\pi}{\beta} \right)^{DN/2} = \frac{1}{\sqrt{|\mathbf{M}|}} \left( \frac{2\pi}{\beta} \right)^{DN/2}. \quad (2.20)$$

Sustituyendo el resultado (2.20) en (2.19) y tomando en cuenta que la matriz adjunta de  $\mathbf{M}$ ,  $\text{adj}(\mathbf{M})$ , contiene todos los determinantes posibles, entonces

$$\langle u_{l\mu} u_{mv} \rangle = k_B T \frac{1}{|\mathbf{M}|} [\text{adj}(\mathbf{M})]_{lm,\mu\nu} \quad (2.21)$$

y dado que en aproximación armónica  $\mathbf{M}$  es simétrica, se tiene  $\text{adj}(\mathbf{M})/|\mathbf{M}| = [\text{adj}(\mathbf{M})/|\mathbf{M}|]^T$ , lo que finalmente nos lleva a escribir [21, 64–76]

$$\langle u_{l\mu} u_{mv} \rangle = k_B T [\mathbf{M}^{-1}]_{lm,\mu\nu} . \quad (2.22)$$

Hasta aquí hemos correlacionado los desplazamientos (alrededor de las posiciones de equilibrio) entre los átomos de un sólido con la inversa de la matriz de segundas derivadas, suponiendo un Hamiltoniano armónico para un estado metaestable. Ahora nos interesa conocer el desplazamiento cuadrático medio átomo, es decir, cómo se comporta un átomo cualquiera del sistema cerca de su posición de equilibrio. Para ello, obtenemos la traza a ambos lados de (2.22),

$$\langle u^2 \rangle = k_B T \sum_{l=1}^N \sum_{\mu=1}^D \frac{1}{M_l} [\tilde{\mathbf{M}}]_{l,\mu} , \quad (2.23)$$

donde  $\tilde{M}_{l,\mu} = \sum_k \partial_{\mu}^2 \phi(\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_k) - \partial_{\mu}^2 \phi(\mathbf{0})$ . Ahora supondremos que la masa de cada átomo,  $M_l$ , la podemos escribir como la masa promedio  $\langle M \rangle$  más o menos una variación  $\delta M_l$  respecto de  $\langle M \rangle$ , es decir,  $M_l \approx \langle M \rangle \pm \delta M_l$  y con  $|\delta M / \langle M \rangle| < 1$ , tenemos,

$$\langle u^2 \rangle \approx \frac{k_B T}{\langle M \rangle} \sum_{l=1}^N \sum_{\mu=1}^D \sum_{s=0}^{\infty} \left( \frac{(\mp 1)^s \delta M_l}{\langle M \rangle} \right)^s [\tilde{\mathbf{M}}]_{l,\mu} , \quad (2.24)$$

y reteniendo en (2.24) a primer orden en  $|\delta M / \langle M \rangle|$ ,

$$\langle u^2 \rangle \approx \frac{k_B T}{\langle M \rangle} \text{Tr}\{\tilde{\mathbf{M}}\} , \quad (2.25)$$

y dado que la traza es un invariante ante transformaciones, entonces podemos hacer a  $\tilde{\mathbf{M}}$  diagonal mediante una transformación lineal  $\mathbf{B}$  y de esta manera,  $\text{Tr}\{\tilde{\mathbf{M}}\}$ , será la suma de los eigenvalores correspondientes,

$$\langle u^2 \rangle \approx \frac{k_B T}{N \langle M \rangle} \sum_{i=1}^{DN} \frac{1}{\omega_i^2} . \quad (2.26)$$

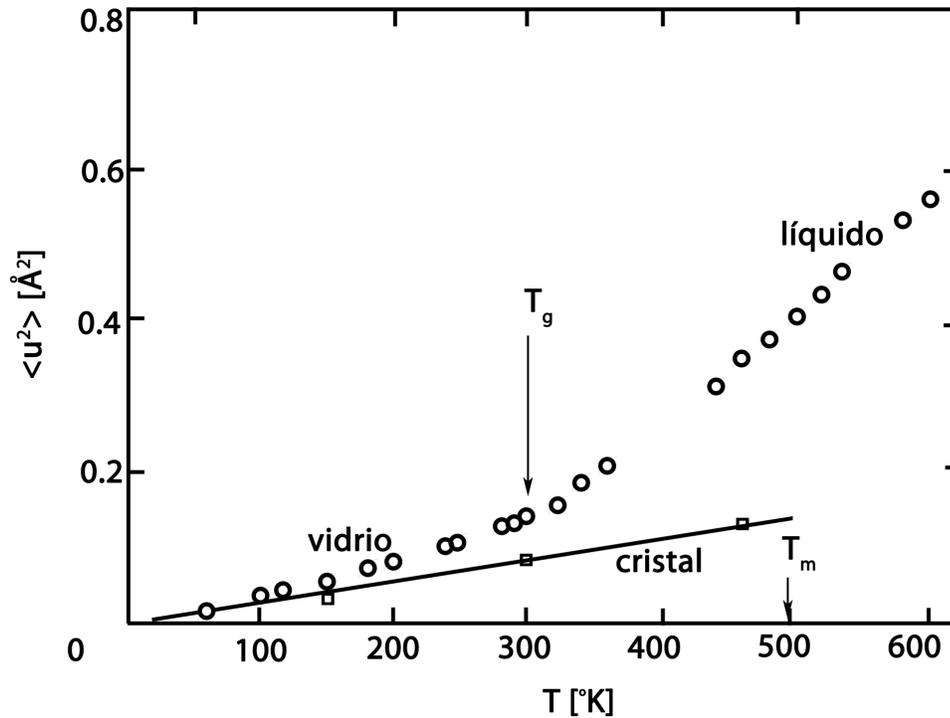
La suma sobre modos normales en (2.26), puede convertirse en una integral sobre la densidad de estados normalizada a la unidad y en  $D = 3$  tenemos,

$$\langle u^2 \rangle \approx \frac{3k_B T}{\langle M \rangle} \int_0^{\omega_c} \frac{\rho(\omega)}{\omega^2} d\omega \equiv \frac{3k_B T}{\langle M \rangle} \langle \omega^{-2} \rangle , \quad (2.27)$$

donde  $\omega_c$  es una frecuencia de corte. Los límites de integración de (2.27) deben ser tales que estemos en el régimen vibracional, pues estrictamente hablando  $\omega = 0$ , implica  $t \rightarrow \infty$ , pero sabemos que para un sistema vítreo esto no es cierto. Por otro lado el régimen balístico implica  $t \rightarrow 0$  y  $\omega_c \rightarrow \infty$ . En el capítulo 6 trataremos este aspecto con más cuidado.

Podemos notar tres aspectos relevantes de  $\langle u^2 \rangle$  en la Ec. (2.27):

1. Presenta una variación lineal en la temperatura  $T$ , como lo predicen los experimentos [55–59].



**Figura 2.5:** DCM de selenio en fase vítrea, cristalina y líquida. Datos medidos mediante dispersión de neutrones para movimientos de frecuencias  $10^{11} - 10^{12} \text{ Hz}$ . Figura tomada de [55].

2. Tiene una dependencia inversamente proporcional en la masa promedio del sistema, es decir se puede modificar la estabilidad mecánica vía la adición de isótopos.
3. El impacto de los modos vibracionales sobre  $\langle u^2 \rangle$  será a través de aquellos con baja frecuencia, debido a su alta población y dependencia funcional tipo  $1/\omega^2$ .

## 2.5 DCM, MVBF y Transición Vítreas

Empleando el resultado principal de la sección anterior, Ec. (2.27) y el criterio de Lindemann, podemos evidenciar la hipótesis central de esta tesis: la conexión entre la temperatura de transición vítrea y los modos vibracionales de baja frecuencia.

En la introducción a esta tesis expusimos que la densidad de estados vibracionales reducida de un vidrio es mayor que la del correspondiente cristal; esto es,  $\langle \omega^{-2} \rangle_g > \langle \omega^{-2} \rangle_c$  y su efecto sobre la estabilidad mecánica de los correspondientes sistemas, de acuerdo a la Ec. (2.27), será

$$\langle u^2 \rangle_g > \langle u^2 \rangle_c. \quad (2.28)$$

Sistema	$\langle \omega^{-2} \rangle_c / \langle \omega^{-2} \rangle_g$	$T_g / T_m$	Ref.
As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	0.57	0.83	[80]
Mg <sub>70</sub> Zn <sub>30</sub>	0.78	0.96	[80]
Se	0.50	0.63	[60]
SiO <sub>2</sub>	0.52	0.72	[80]
Lennard-Jones	0.15	*	[21]

**Cuadro 2.1:** Comparación entre  $\frac{\langle \omega^{-2} \rangle_c}{\langle \omega^{-2} \rangle_g}$  y  $\frac{T_g}{T_m}$  para distintos tipos de vidrios.

La figura 2.5 muestra que esta tendencia en general es correcta. Se argumentó en la sección anterior sobre la evidencia experimental y computacional respecto a la funcionalidad del criterio de Lindemann en  $T_g$ . Este hecho es de fundamental importancia, pues nos permitirá analizar el impacto de los modos vibracionales de baja frecuencia (MVBF) sobre  $T_g$ . De acuerdo a la regla empírica de Lindemann y a la Ec. (2.27),

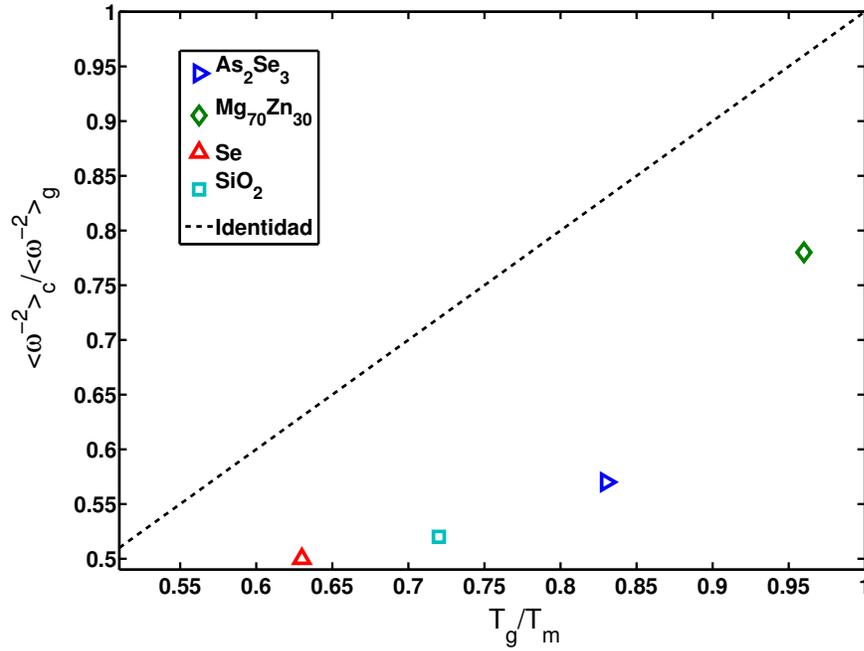
$$T_g \approx \frac{0.01 \langle M \rangle}{k_B \langle \omega^{-2} \rangle_g} \quad (2.29)$$

y

$$T_m \approx \frac{0.01 \langle M \rangle}{k_B \langle \omega^{-2} \rangle_c}. \quad (2.30)$$

Más adelante, mostraremos que redes débilmente conectadas tienden a tener un  $\langle \omega^{-2} \rangle$  mayor que aquellas con una coordinación elevada. Este último punto, junto con las relaciones (2.29) y (2.30) nos permiten predecir que vidrios altamente conectados, presentan una  $T_g$  mayor respecto de aquellos que no los son. A manera de ejemplo, imaginemos que tenemos un líquido precursor de vidrio. Si enfriamos éste a una velocidad  $\gamma_{-1}$ , eventualmente el sistema tendrá una  $T_g(\gamma_{-1})$ . Ahora, decidimos enfriar el mismo líquido a una razón  $\gamma_{-2} < \gamma_{-1}$ , de tal manera que el vidrio presente otra  $T_g(\gamma_{-2})$ . Uno supondría que con  $\gamma_{-1}$  el sistema llega a un estado metaestable energéticamente mayor que al emplear  $\gamma_{-2}$ . Esto implica la formación de un vidrio con una conectividad menor y además  $T_g(\gamma_{-1}) > T_g(\gamma_{-2})$ . Este resultado se observa en los experimentos donde se estudia el comportamiento de  $T_g$  en función de la razón de enfriamiento [77–79] (sin analizar la conectividad del vidrio). Ahora pensemos en sentido inverso, es decir, calentamos ambos vidrios con  $\gamma_{+1} = |\gamma_{-1}|$  y  $\gamma_{+2} = |\gamma_{-2}|$  respectivamente. Dado que el sistema formado mediante  $\gamma_{-2}$  tiene una conectividad mayor respecto al formado con  $\gamma_{-1}$ , entonces,  $\langle \omega^{-2} \rangle_{\gamma_{-1}} > \langle \omega^{-2} \rangle_{\gamma_{-2}}$  y empleando a (2.29), se obtendría que  $T_g(\gamma_{+2}) > T_g(\gamma_{+1})$ . Este ejemplo muestra la importancia de la Ec. (2.29), pues nos ayuda a predecir comportamientos cualitativos de los vidrios tanto a nivel experimental como computacional, además del importante papel que juega la coordinación en los sólidos.

Veamos que ocurre cuando hacemos el cociente de (2.29) y (2.30). Evidente-



**Figura 2.6:** Se hace gráfica la relación entre la razón  $\frac{\langle \omega^{-2} \rangle_c}{\langle \omega^{-2} \rangle_g}$  y  $\frac{T_g}{T_m}$ . La línea punteada denota la función identidad.

mente tendremos la siguiente relación,

$$\frac{T_g}{T_m} \approx \frac{\langle \omega^{-2} \rangle_c}{\langle \omega^{-2} \rangle_g}, \quad (2.31)$$

además se sabe que existe una proporción típica entre  $T_g$  y  $T_m$  alrededor de  $2/3$ , esto nos conduce al hecho de predecir una razón entre los modos vibracionales de baja frecuencia,

$$\frac{\langle \omega^{-2} \rangle_c}{\langle \omega^{-2} \rangle_g} \approx \frac{2}{3}. \quad (2.32)$$

Para verificar las aproximaciones (2.31) y (2.32), mostramos la tabla 2.1, además, en la figura 2.6 hacemos patente el comportamiento de  $\langle \omega^{-2} \rangle_c / \langle \omega^{-2} \rangle_g$  y  $T_g / T_m$ . El sistema Lennard-Jones presenta un valor pequeño en  $\langle \omega^{-2} \rangle_c / \langle \omega^{-2} \rangle_g$ , este hecho se traduce en una alta inestabilidad y esto a su vez implica un sistema mal formador de vidrio. El aspecto más relevante de la tabla 2.1 y la figura 2.6, es mostrar la posible relación que guardan  $T_g$ ,  $T_m$  y los modos vibracionales de baja frecuencia.



# Validación de la relación entre Transición Vítrea y MVBF mediante simulaciones computacionales en sistemas monocomponentes

---

En este capítulo emplearemos simulaciones de dinámica molecular (DM) para validar los resultados analíticos presentados en el capítulo anterior, 2. Estos resultados refieren a la conexión entre: estabilidad mecánica (medida a través del desplazamiento cuadrático medio), temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y los modos vibracionales de baja frecuencia (MVBF). Emplearemos como modelo inicial de vidrio, a un sistema atascado monocomponente con interacciones puramente radiales. Vale la pena mencionar que nuestra inspiración al hacer esta selección, es el exceso de modos, sumado al desorden topológico.

En la sección 3.1 daremos un panorama general de los sistemas atascados. En 3.2, presentaremos los detalles obtenidos de la transición vítrea del sistema monocomponente. En 3.3 verificamos mediante las simulaciones presentadas en 3.2, las relaciones  $\langle u^2 \rangle \approx \frac{3k_B T}{\langle M \rangle} \langle \omega^{-2} \rangle$  Ec. (2.27), y  $\langle u^2 \rangle_g > \langle u^2 \rangle_c$  Ec. (2.28), obtenidas en el capítulo 2.

## 3.1 Sistemas Atascados

---

En nuestra vida cotidiana la palabra atascado es muy común. Quién no ha estado atorado en el tráfico de la ciudad de México o en el metro sin poder bajar en la estación deseada, pues hay demasiada gente alrededor. Peor aún, cuando comemos una deliciosa carne asada y queremos ponerle un poco de sal, pero el salero no funciona, la sal se ha atorado. Una forma de hacer funcionar el salero, es golpeándolo un poco hasta que la sal vuelve a fluir. En la playa podemos ha-

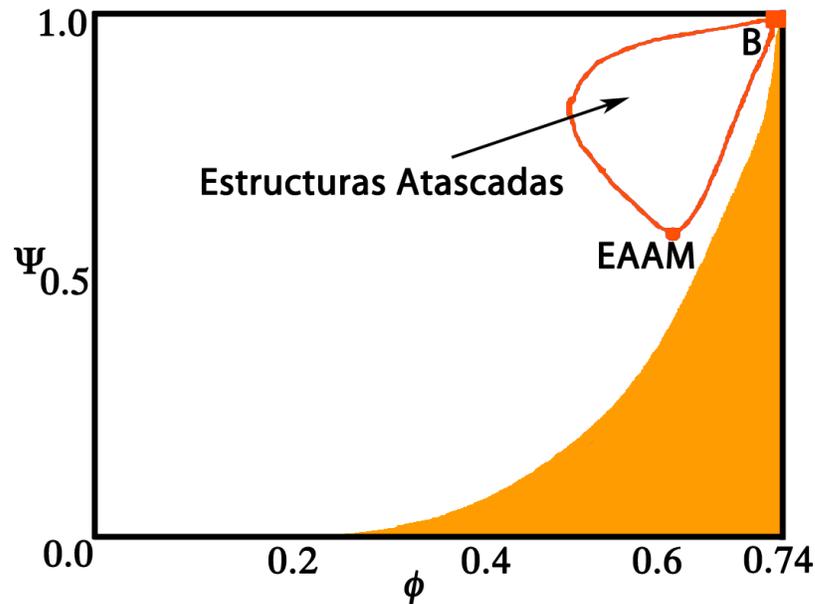
cer figuras de arena, pasar horas esculpiendo una torre, por ejemplo. ¿Qué pasa al menor error?, la torre se desploma. Estos son algunos ejemplos de nuestro alrededor que la gente ha denominado, **sistemas atascados** [81–91]. Sin embargo, uno se preguntaría, ¿Cuál es la conexión entre la materia frágil y vítrea?, en principio su naturaleza física es diferente, es decir, mientras los vidrios siguen la transición vítrea para formarse, los sistemas atascados no. Los materiales vítreos tienen fuerzas de atracción y repulsión, en cambio las interacciones de la materia frágil son en general no atractivas, por lo que se les tiene que aplicar carga para contenerlos. La respuesta, no evidente, es que ambos tipos de materia comparten algo en común, un exceso de modos de baja frecuencia.

Veamos el siguiente escenario. Es sabido que los líquidos se comportan esencialmente igual que aquellos materiales con fuerzas repulsivas pero confinados. En este contexto, uno puede reemplazar las fuerzas atractivas presentes en el líquido precursor de vidrio, por la presión  $P$ , que se tiene que aplicar a la materia frágil. Entonces al bajar la temperatura, pasar por la fase sobreenfriada y su vez por  $T_g$ , el sistema puede llegar a una fase atascada [91]. Bajo esta idea se han desarrollado modelos ad hoc, para correlacionar a los sistemas atascados con la transición vítrea [92–95]. El punto débil de estos modelos, es la falta de conexión con variables experimentales como velocidad de calentamiento o enfriamiento, temperatura, presión, variación del volumen, etc.

Con el objeto de tener un mejor entendimiento de la materia granular, vidrios, líquidos y otros medios desordenados [86], se han desarrollado modelos de empaquetamiento de esferas duras tales como el empaquetamiento aleatorio (EA). La idea básica de EA, es la obtención de sistemas con un alto factor de empaquetamiento  $\phi$ , pero desordenados. El concepto de EA, ha sido reemplazado recientemente por el concepto de empaquetamiento máximo aleatorio (EMA), donde se introduce además de  $\phi$  otro parámetro que mide el grado de orden orientacional  $\Psi$ . Por ejemplo, en 2D, el parámetro de orden usualmente se define como  $\Psi_6 = \left| \frac{1}{N_c} \sum_{j,k} e^{6i\theta_{jk}} \right|$ , donde  $N_c$  es el número de contactos en el sistema,  $j$  corre sobre todas las partículas y  $k$  sobre los vecinos de  $j$ ,  $\theta_{jk}$  es el ángulo entre un eje de referencia (arbitrario) y la línea que une los centros de las partículas  $j$  y  $k$ . Sin embargo, ha habido intensas discusiones respecto de como definir exactamente el parámetro de orden [96, 97].

La razón de introducir EMA, es que existe una competencia entre dos términos; empaquetamiento máximo (fracción de empaquetamiento  $\phi$ ) y aleatorio, ya que el primer término se refiere al aumento del número de coordinación del sistema, lo que sucede a costa de incrementar el orden, en tanto que la aleatoriedad recae en el concepto de desorden (medido usualmente con el parámetro de orden orientacional  $\Psi$ ). Esta competencia tiene su equilibrio óptimo en el concepto introducido por el grupo de Torquato, el bien definido estado aleatorio de atascamiento máximo (EAAM) [81] (ver figura 3.1). De manera intuitiva un estado de atascamiento se puede definir como:

- Si en un sistema de  $N$  partículas, la  $i$ -ésima partícula no puede trasladarse, si se dejan a las  $N - 1$  restantes fijas, entonces la  $i$ -ésima partícula está atascada, si esto mismo ocurre con las  $N - 1$  partículas restantes se dice que



**Figura 3.1:** Esquema cualitativo que ilustra la región de atascamiento en el plano  $\Psi$  (orden) vs  $\phi$  (fracción de empaquetamiento). Tomado de [96].

dicho sistema está en un estado atascado [98].

La figura 3.1 muestra en forma esquemática en el plano  $\Psi$  vs  $\phi$ , la región de estructuras atascadas. Se indica en blanco la región de las estructuras posibles y en naranja las que no pueden formarse. En esta misma figura, el punto B (donde hay máximo orden y empaquetamiento) corresponde a una estructura FCC para esferas, en tanto el punto marcado con EAAM, corresponde al estado aleatorio de empaquetamiento máximo.

### Jerarquías de atascamiento

Es importante mencionar que existen jerarquías de atascamiento [96, 98], esto es:

- **Atascamiento local.** Cada partícula en el sistema está atrapada localmente por sus vecinos y éstos no necesariamente están en un estado de atascamiento.
- **Atascamiento colectivo.** Cualquier configuración de un grupo de partículas localmente atrapadas por sus vecinos, y éstos no necesariamente en un estado atascado.
- **Atascamiento estricto.** Cualquier configuración colectivamente atascada que permanezca en este estado al deformar las fronteras del sistema.

Existen diferentes algoritmos para conseguir estructuras atascadas, como lo son los de Lubachevsky-Stillinger [81, 96] y Zinchenko [99], por ejemplo; el algo-

ritmo de Lubachevsky-Stillinger, consiste de hacer crecer a las partículas a cierta velocidad constante y que éstas, a su vez se reorganicen, hasta que ya no sea posible seguir incrementando su tamaño. Otros algoritmos emplean la minimización del potencial vía el gradiente conjugado, ya que se va de una configuración aleatoria inicial,  $T = \infty$  hasta  $T = 0$ . Mediante el algoritmo de Lubachevsky-Stillinger, el grupo de Torquato es capaz de producir entre otros, un sistema de esferas de una misma especie en 3D, estrictamente atascado y con máximo desorden, con una fracción de empaquetamiento  $\phi_c \approx 0.64$  a  $P = 0$  y  $T = 0$ . Este mismo grupo ha extendido el algoritmo de Lubachevsky-Stillinger para poder a priori, generar estructuras estrictamente atascadas, pues en general los algoritmos mencionados no lo hacen. Es importante mencionar que frecuentemente al generar estructuras atascadas, se producen partículas que se pueden mover libremente en alguna región acotada por las que sí lo están. Como estas partículas tienen cierta libertad de movimiento, no confieren rigidez al sistema, ya que no pueden transmitir esfuerzo mecánico. A este tipo de partículas, comúnmente se les llama sonajas.

### Un estado atascado de un sistema monocomponente en un mínimo de energía potencial

Es importante mostrar que un estado críticamente atascado está en un mínimo en su superficie de energía potencial tal y como demostramos en [100]. Para ello, tienen que cumplirse dos puntos: el gradiente del potencial de interacción debe ser cero y el determinante de la matriz Hessiana ser positivo. Lo primero se puede mostrar formalmente. Sin embargo, lo segundo se sabe al computar numéricamente el determinante. Supongamos que un sistema de partículas ha llegado a un estado atascado con  $\phi_c \approx 0.64$  y que el perfil de interacción repulsivo por pares es del estilo,

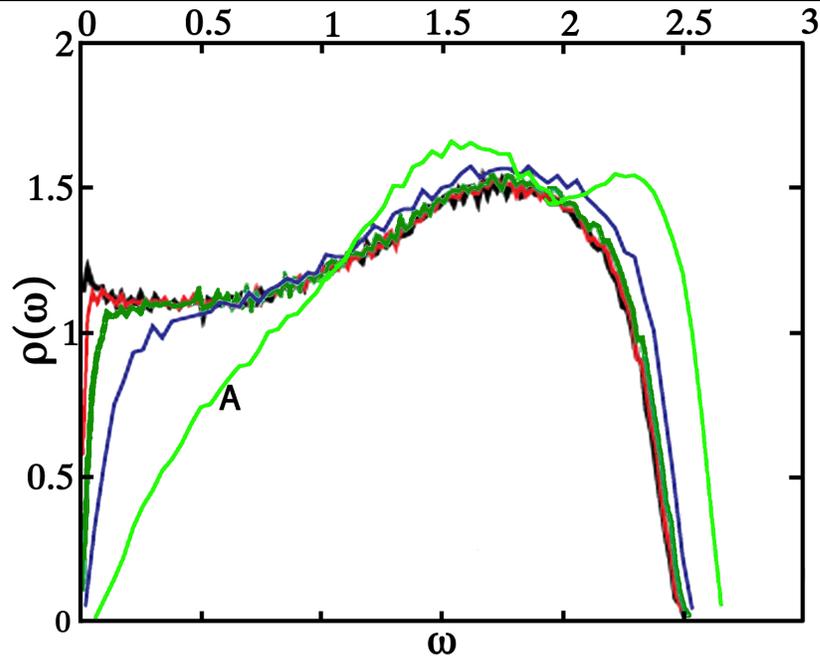
$$\Phi(r_{ij}) = \begin{cases} 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \epsilon & \text{si } r_{ij} \leq r^c \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases} \quad (3.1)$$

donde  $r_{ij}$  es la distancia entre pares,  $\epsilon$  y  $\sigma$  son medidas de energía y distancia respectivamente, en tanto  $r^c = 2^{1/6}\sigma$  es el radio de corte del potencial tal que  $\Phi(r^c) = 0$ . Al obtener el gradiente de la Ec. (3.1) y sumar sobre todos los posibles pares, tendremos,

$$\nabla\Phi = \begin{cases} \sum_{i=1}^N \sum_{j<i}^N \epsilon \left[ -\frac{12}{\sigma} \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{13} + \frac{6}{\sigma} \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^7 \right] \hat{\mathbf{n}}_{ij} & \text{si } r_{ij} \leq r^c \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases} \quad (3.2)$$

donde  $\hat{\mathbf{n}}_{ij} = (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) / r_{ij}$ . De manera que al estar en un estado atascado  $\phi_c$  y suponiendo que no hay sonajas, todas las partículas están en contacto a una distancia entre pares,  $r_{ij} = 2^{1/6}\sigma$ , y como consecuencia, la suma sobre todos los pares  $\hat{\mathbf{n}}_{ij}$  es nula, es decir

$$\nabla\Phi = \sum_{i=1}^N \sum_{j<i}^N \hat{\mathbf{n}}_{ij} = \mathbf{0} \quad (3.3)$$



**Figura 3.2:** Se muestra la densidad vibracional,  $\rho(\omega)$ , de un sistema de esferas interactuando bajo un potencial repulsivo armónico en 3D. La densidad evoluciona, hacia la izquierda, desde un factor de empaquetamiento relativo  $\phi - \phi_c$  de  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$  hasta  $10^{-8}$ . Figura tomada de [101].

### Exceso de modos en estados atascados

En la introducción a este capítulo mencionamos que los sistemas atascados presentan un exceso de modos vibratoriales de baja frecuencia. Este exceso es evidente en su densidad de estados.

La gráfica 3.2 muestra el comportamiento de  $\rho(\omega)$  en función de la frecuencia  $\omega$ , para un sistema de 1024 esferas interactuando con un potencial armónico repulsivo. Este sistema se ha comprimido en una caja periódica hasta una fracción de empaquetamiento  $\phi$ , ligeramente arriba del atascamiento crítico  $\phi_c$ . El espectro vibracional se calcula vía la matriz dinámica. La densidad etiquetada como **A**, corresponde a la fracción de empaquetamiento relativo  $\phi - \phi_c = 0.1$ . Procediendo de derecha a izquierda, tenemos fracciones relativas de  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-8}$  respectivamente. La curva **A** es la que se esperaría en una red amorfa sobrerígida 3D, pero a medida que el sistema se acerca a  $\phi_c$ , la densidad de estados presenta un exceso de modos de baja frecuencia respecto a la curva **A**, también denominados: **modos anómalos**. De hecho el sistema con  $\phi - \phi_c = 10^{-8}$ , presenta un espectro similar al de una red en 1D.

## 3.2 Transición Vítreo en Sistemas Monocomponentes

Al inicio de este capítulo comentamos nuestra motivación para emplear una estructura atascada como modelo de vidrio inicial. El sistema atascado será calentado a presión constante hasta la fase fluida, pasando por  $T_g$  y  $T_m$ . En este

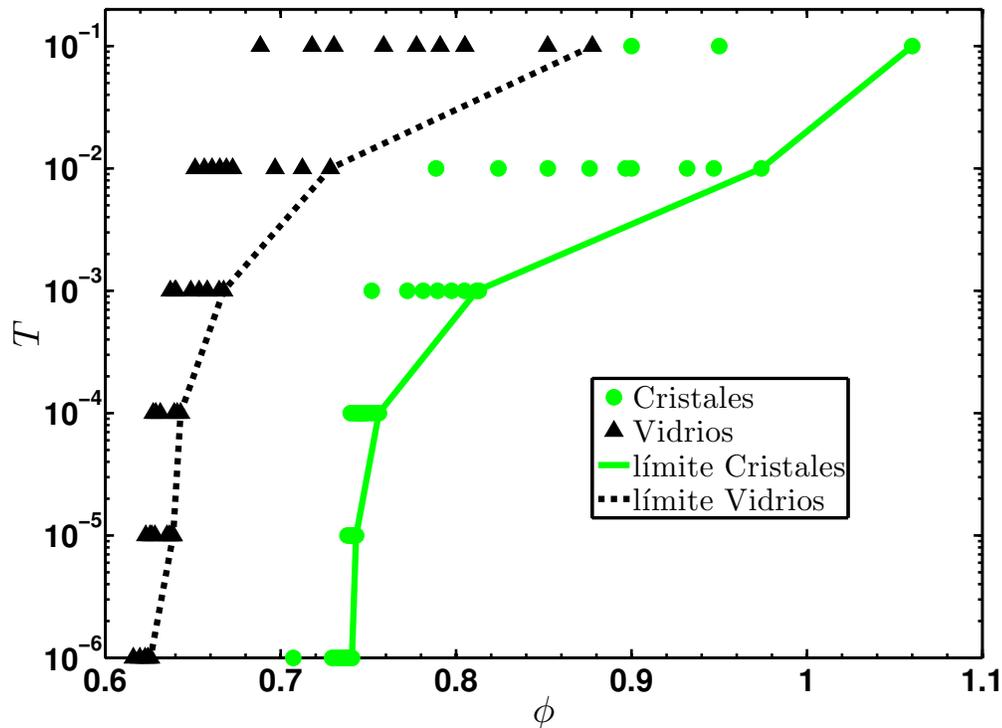
rango de temperaturas se registrarán y analizarán distintas cantidades físicas. Los resultados se darán en unidades adimensionales de dinámica molecular, a menos que se especifique lo contrario.

## Detalles de la simulación

En estas simulaciones hemos decidido emplear el ensemble N,P,T; ya que estas variables son las que típicamente se controlan en los experimentos. Un mayor desarrollo se puede ver en el apéndice B. El potencial de interacción es de la forma 3.1. Las ecuaciones de movimiento se resuelven mediante el algoritmo estándar predictor corrector con un paso de integración de 0.001, en una caja cúbica con condiciones periódicas a la frontera. Las medidas características de masa, longitud, energía, tiempo, presión y temperatura son:  $M$ ,  $\sigma$ ,  $\epsilon$ ,  $\tau = \sigma\sqrt{M/\epsilon}$ ,  $\epsilon/\sigma^3$  y  $\epsilon/k_B$ . Se emplean tamaños de  $N = 864$  y  $N = 500$  átomos. A manera de ejemplo, podemos pensar que estamos simulando un sistema compuesto por átomos de argón, para el cual  $M \approx 6.69 \times 10^{-26}$  Kg,  $\epsilon \approx 1.65 \times 10^{-21}$  J y  $\sigma \approx 3.4 \times 10^{-10}$  m. Estos parámetros con sentido físico, nos ayudaran a pasar de unidades adimensionales de dinámica molecular a unidades físicas. Sin embargo como ya hemos mencionado, los resultados se mostraran en unidades adimensionales de dinámica molecular a menos que se diga lo contrario.

Entre los objetivos, está el comparar sistemas cristalinos y vítreos. Las configuraciones iniciales cristalinas consisten en redes FCC de  $N = 864$  y  $N = 500$  átomos, en tanto las vítreas en estructuras atascadas. Esta última se genera con los programas de Donev et al. [96]. El diámetro de los átomos se dispone igual en todos los sistemas y en unidades de dinámica molecular corresponde a  $2^{1/6}$ , es decir, donde el potencial 3.1 se anula. Las configuraciones geométricas iniciales se relajan a la mínima temperatura posible y al mismo tiempo se busca una presión adecuada para la cual el sistema se equilibra. Una vez que las configuraciones iniciales se encuentran listas, procedemos a calentar éstas, es decir incrementamos la temperatura en 0.1 durante intervalos de tiempo de  $8 \times 10^2$  (en unidades de dinámica molecular), lo que se traduce en una velocidad de calentamiento  $\gamma_+ \approx 1.25 \times 10^{-4}$  o en unidades físicas  $\gamma_+ \approx 7 \times 10^9$  K/s (para un sistema de átomos de argón, por ejemplo). Empleamos del orden de  $10^6$  pasos computacionales para que los sistemas se equilibraran. La razón de emplear velocidades de calentamiento *grandes*, se debe esencialmente a que la estructura atascada inicial se obtiene a  $\gamma_- \rightarrow \infty$ .

Diversas cantidades de interés físico son obtenidas de la simulación. Sin embargo nos enfocaremos a medir promedios temporales en cantidades como el desplazamiento cuadrático medio  $\langle u^2 \rangle$ , la densidad reducida de estados vibracionales,  $\rho(\omega)/\omega^2$ , la cual se obtendrá a partir de la transformada de Fourier de la auto correlación de velocidades  $\langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle$  [21, 102] (ver apéndice A), el coeficiente de autodifusión  $D$  y volúmenes medios del sistema  $\langle V \rangle$  (ya que la presión se mantiene constante). En el apéndice A se dan más detalles al respecto.

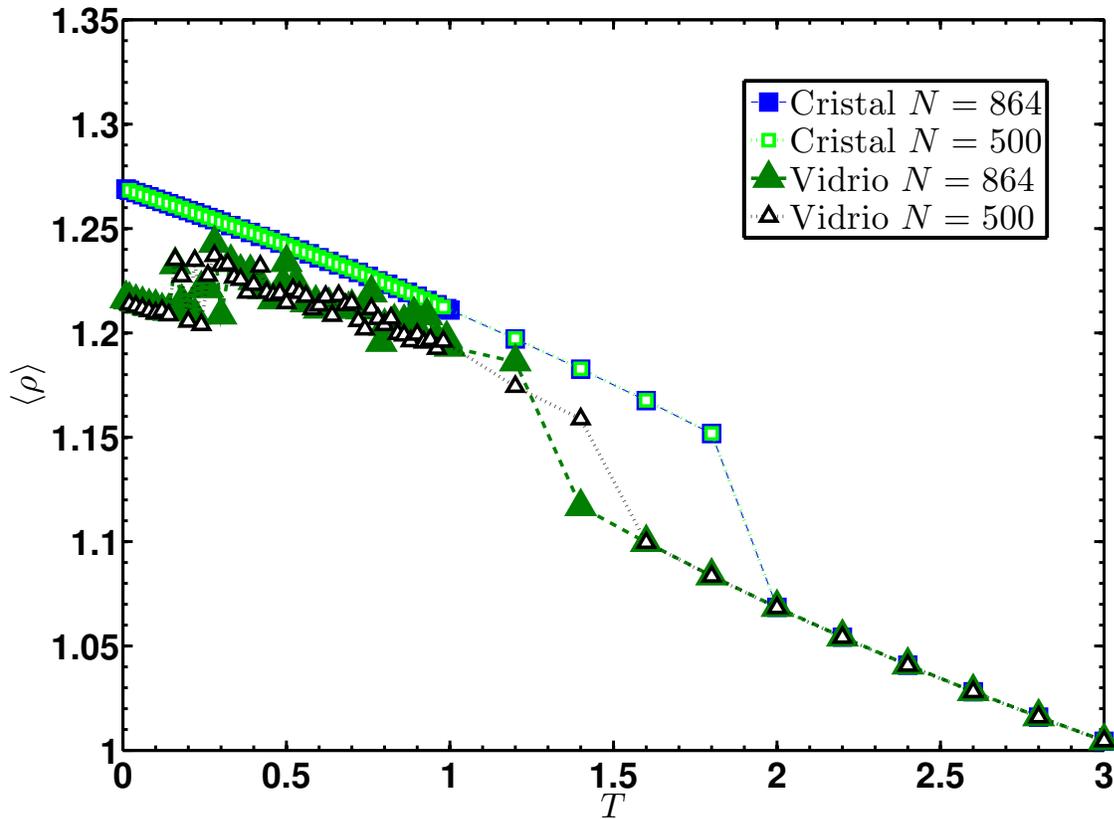


**Figura 3.3:** Diagrama  $T$  contra  $\phi$ . Los círculos corresponden a los cristales ( $N = 864$ ), mientras que los triángulos pertenecen a los vidrios ( $N = 864$ ). Las líneas continua y punteada representan el límite de las regiones permitidas.

### Calentando sistemas cristalinos y vítreos

El primer paso consiste en analizar a los sistemas en un diagrama  $T$  vs  $\phi$ , como lo muestra la figura 3.3. Debido a que estamos empleando un potencial puramente repulsivo, podemos calcular  $\phi$  como si se tratara de esferas duras, aunque estrictamente hablando no sea el caso. La idea es averiguar las regiones de accesibilidad de nuestros sistemas, pues suena natural que a una temperatura dada, tengamos una presión límite donde el sistema es aún estable, en este sentido escogemos nuestros sistemas a la menor temperatura a una presión dada, para posteriormente someterlos a calentamiento. Es importante mencionar que a medida que  $T \rightarrow 0$  para el sistema vítreo,  $\phi \rightarrow 0.634$ , un valor cercano al de atascamiento crítico  $\phi_c$  para esferas duras.

La figura 3.4 muestra la densidad promedio  $\langle \rho \rangle$ , definida como el cociente entre el número de partículas  $N$  y el volumen promedio  $\langle V \rangle$ . Por otro lado la figura 3.5 muestra la evolución del coeficiente de autodifusión  $D$ . En este sentido, el estudio de las gráficas 3.4 y 3.5 nos permite determinar aproximadamente  $T_g$  y  $T_m$  para estos sistemas monocomponentes. En la figura 3.4 vemos  $\langle \rho \rangle$  en función de  $T$ . Podemos observar una región *sólida* para ambos tamaños del cristal hasta  $T_m \approx 1.8$ , y por arriba de ésta una región de *fluido*, como se puede contrastar en la evolución de  $D$  vs  $T$ , gráfica 3.5. Una observación similar para los vidrios nos lleva a estimar  $T_g \approx 1.4$  para  $N = 500$  y  $T_g \approx 1.2$  para  $N = 864$ . Nuevamente contrastamos estos valores con la evolución de  $D$  vs  $T$ , gráfica 3.5. Podemos



**Figura 3.4:** Densidad promedio versus temperatura. Los cuadros pertenecen a cristales, mientras que los triángulos pertenecen a vidrios. Los símbolos cerrados corresponden a los sistemas con  $N = 864$  y los abiertos a  $N = 500$ . Las líneas son guía para la vista.

comparar los puntos de  $\langle \rho \rangle$  para los vidrios con los respectivos puntos de los sistemas cristalinos, en este sentido notamos una región de *líquido sobreenfriado* por arriba de  $T_g$ .

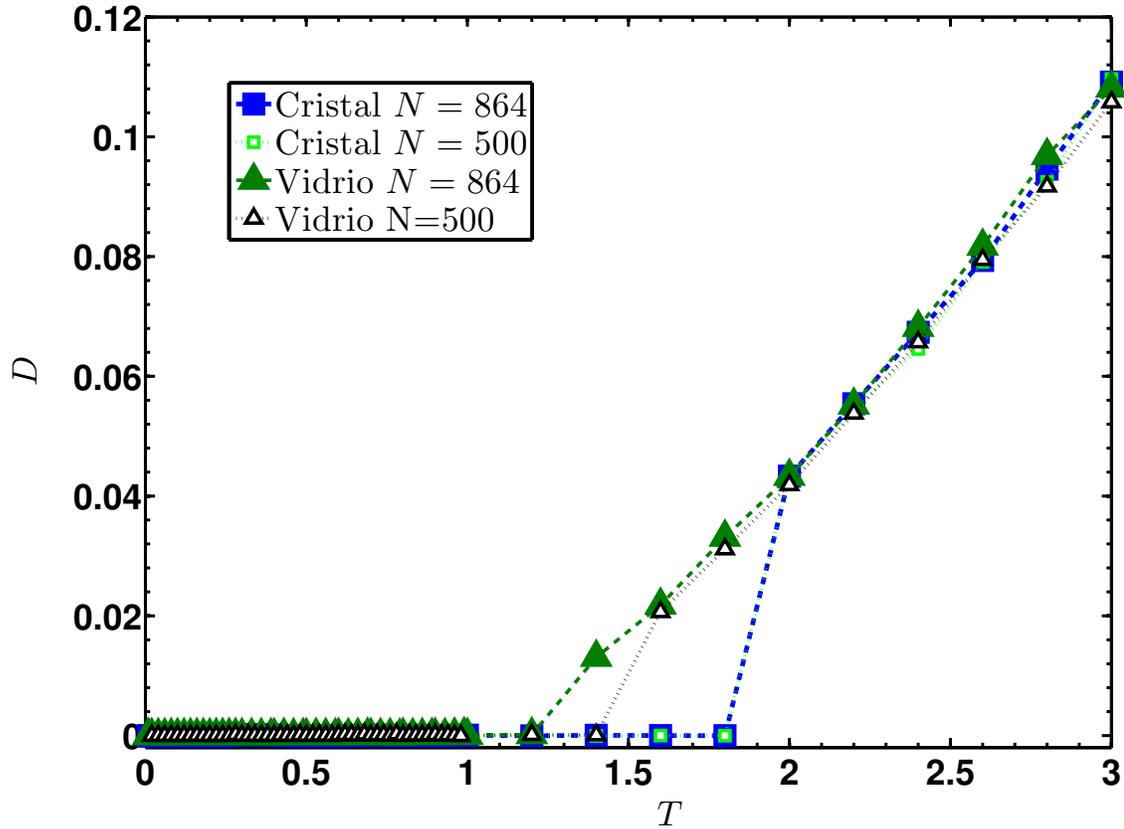
Retomando la figura 3.4, notamos a bajas temperaturas un comportamiento decreciente de  $\langle \rho \rangle$  con  $T$ . Esta tendencia se da hasta  $T \approx 0.3$ , sin embargo por arriba de ésta, el sistema tiende a cristalizar ya que en general un sistema monodispersivo es mal formador de vidrio a nivel computacional. Este hecho nos motiva a introducir un vidrio binario (capítulo 4) el cual no cristaliza fácilmente.

Es importante mencionar que el comportamiento de  $D$  y  $\langle \rho \rangle$  en los vidrios de  $N = 500$  y  $N = 864$  átomos es muy similar, aunque el estado inicial sea distinto. Este hecho evidencia que a pesar de la naturaleza particular de cada vidrio a nivel local, los valores de las variables promedio para describir a estos sistemas son similares. Otro aspecto de nuestras simulaciones es la obtención en forma aproximada de la regla empírica  $T_g/T_m \approx 2/3$ . Para  $N = 500$ , tenemos

$$\frac{T_g}{T_m} \approx 0.78, \quad (3.4)$$

mientras

$$\frac{T_g}{T_m} \approx 0.67, \quad (3.5)$$

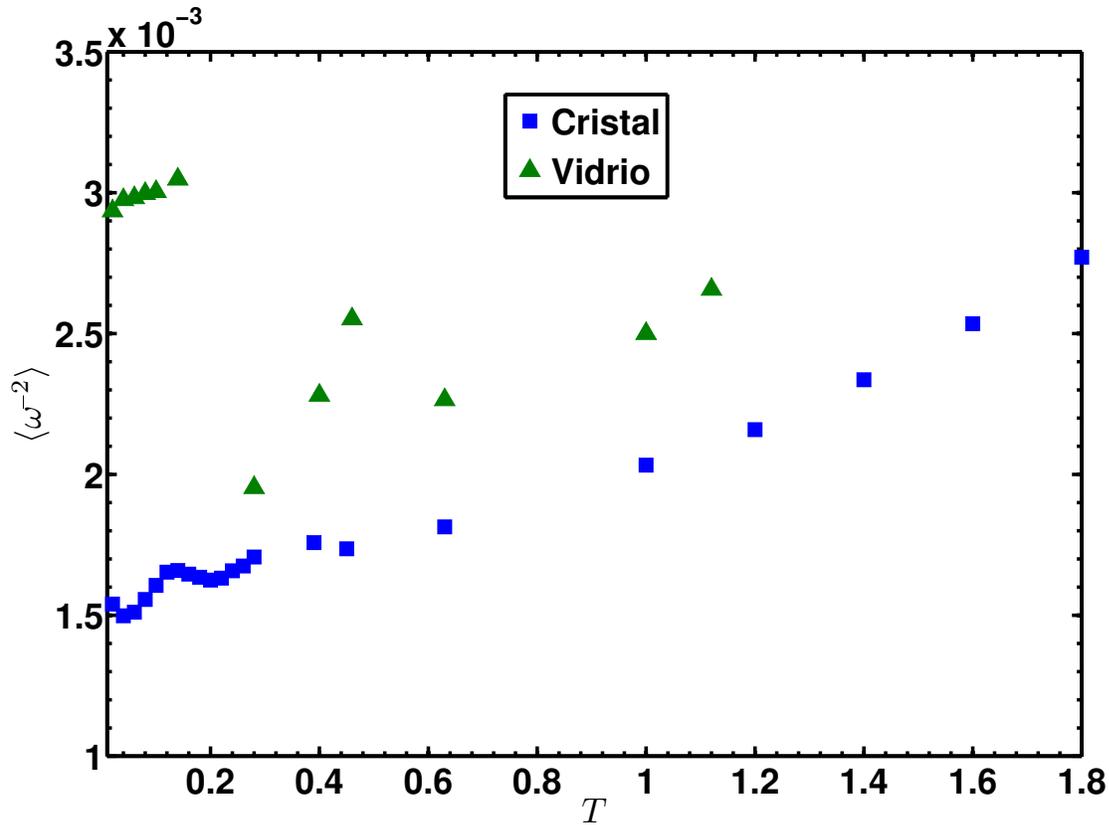


**Figura 3.5:** Constante de autodifusión en función de la temperatura. Los datos representados mediante cuadrados pertenecen a cristales, en tanto los triángulos a vidrios. Los símbolos cerrados corresponden a los sistemas con  $N = 864$  y los abiertos a  $N = 500$ . Las líneas son guía para la vista.

para  $N = 864$ . Con esto, se tiene la oportunidad de estudiar el origen de la famosa regla  $T_g/T_m$ , la cual no ha sido explicada claramente, aunque como vimos en el capítulo 2, ésta puede estar asociada a los modos vibracionales de baja frecuencia (MVBF) [27]. El cuadro 3.1, muestra la razón  $T_g/T_m$  para distintas presiones en ambos tamaños de sistema. El error estimado se encuentra alrededor del 10%, de manera que, hasta ahora el sistema atascado tomado como modelo inicial de vidrio ha sido funcional para nuestros fines.

$P$	$T_g/T_m, N = 500$	$T_g/T_m, N = 864$
25	0.63	0.63
30	0.78	0.67
35	0.80	0.75
40	0.82	0.67

**Cuadro 3.1:** Se muestran la razón  $T_g/T_m$  para los dos tamaños a distintas presiones.



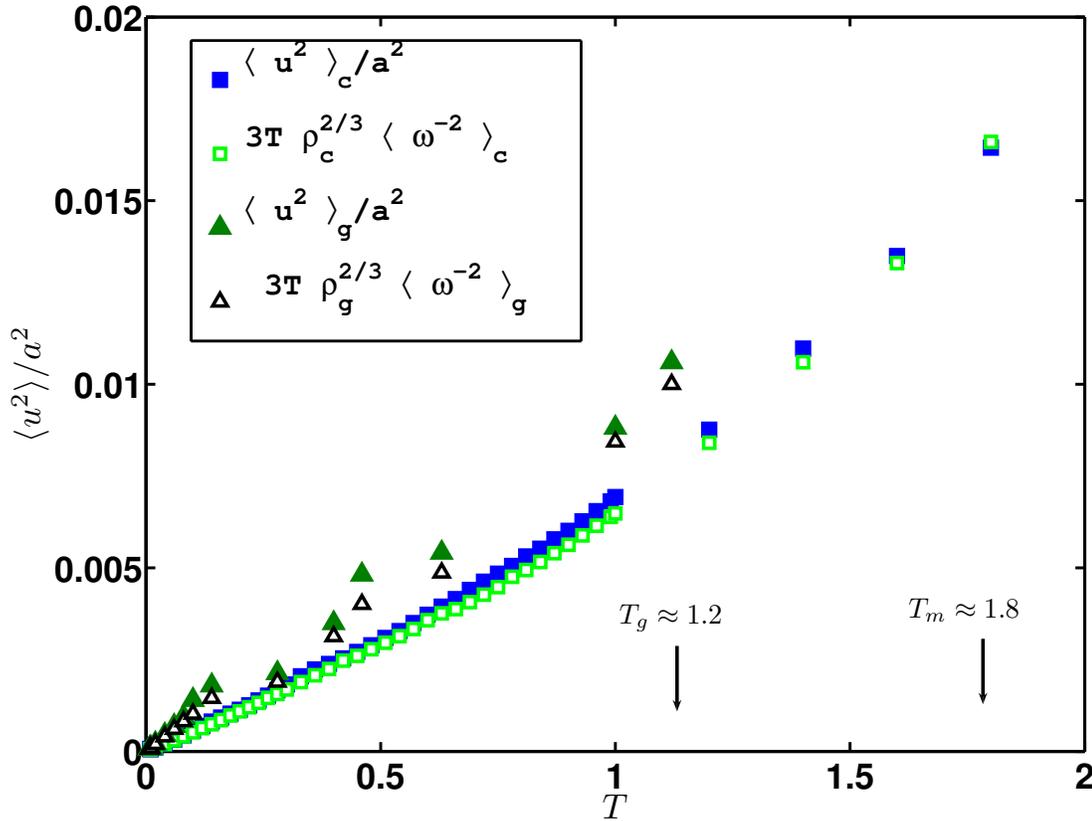
**Figura 3.6:**  $\langle \omega^{-2} \rangle \equiv \int \rho(\omega) / \omega^2 d\omega$  (ver apéndice A), en función de la temperatura. Los triángulos representan vidrios, en tanto los cuadrados cristales.

### 3.3 Desplazamiento Cuadrático Medio y Modos Vibracionales de Baja Frecuencia.

En la sección anterior mostramos mediante simulaciones de dinámica molecular el fenómeno de transición vítrea en un sistema monocomponente. En este apartado continuaremos con las simulaciones, pero ahora enfocadas a la estabilidad mecánica del vidrio y su contraparte cristalina. En este sentido se verificarán algunas relaciones deducidas en el capítulo 2. En particular nos interesará mostrar que las relaciones;  $\langle u^2 \rangle \approx \frac{3k_B T}{\langle M \rangle} \langle \omega^{-2} \rangle$  Ec. (2.27), y  $\langle u^2 \rangle_g > \langle u^2 \rangle_c$  Ec. (2.28), son buenas aproximaciones. Además de corroborar  $\langle \omega^{-2} \rangle_g > \langle \omega^{-2} \rangle_c$ .

#### Verificando $\langle \omega^{-2} \rangle_g > \langle \omega^{-2} \rangle_c$ y $\langle u^2 \rangle_g > \langle u^2 \rangle_c$

La primer relación que nos interesa mostrar es  $\langle \omega^{-2} \rangle_g > \langle \omega^{-2} \rangle_c$ . La figura 3.6 nos muestra  $\langle \omega^{-2} \rangle$  (la cual se puede extraer a partir de la transformada de Fourier de la correlación de velocidades [21, 102], ver apéndice A) en función de la temperatura, para el vidrio y el cristal. Cuando  $T \approx 0.3$ , vemos una caída abrupta para el vidrio. Ésta se debe a la fuerte tendencia a cristalizar por parte de los sistemas monocomponentes. Sin embargo, la tendencia creciente de  $\langle \omega^{-2} \rangle$  con  $T$



**Figura 3.7:** Desplazamiento cuadrático medio (DCM) (Ec. (A.28), durante el efecto de jaula) normalizado por el cuadrado a primeros vecinos  $a$ . Los cuadrados corresponden a cristales, mientras los triángulos a vidrios. Ambos sistemas son de tamaño  $N = 864$ . Los símbolos cerrados aluden a  $\langle u^2 \rangle$  calculado directamente de las posiciones y los abiertos a  $\langle u^2 \rangle$  obtenido de  $3\rho^{2/3} \langle \omega^{-2} \rangle T$ .

en ambas redes, es muestra de que, al ir calentando, el número de modos de baja frecuencia va aumentando, pues se van rompiendo contactos.

De las posiciones se calcula directamente el desplazamiento cuadrático medio por átomo,  $\langle u^2 \rangle$ . Comentamos líneas arriba que de  $T \approx 0.3$  hasta  $T_g$ , los vidrios presentan saltos entre estados metaestables, también llamados terremotos. Sin embargo, se han seleccionado las temperaturas  $T$ , para las cuales  $\langle u^2 \rangle$  es constante en el tiempo. La figura 3.7 muestra la evolución de  $\langle u^2 \rangle / a^2$  para el vidrio y el cristal a  $P = 30$ , donde  $a$  es la distancia al primer pico en  $g(r)$ . Es evidente que a bajas temperaturas  $\langle u^2 \rangle / a^2$  muestra un comportamiento lineal en  $T$ . Además, se hace patente la relación  $\langle u^2 \rangle_g > \langle u^2 \rangle_c$ , Ec. (2.28), escrita a partir de la hipótesis de un exceso de modos vibracionales de baja frecuencia en vidrios, y que la figura 3.6 corrobora.

### Criterio de Lindemann

A partir de funcionales de la densidad, es posible calcular las barreras de energía libre entre diferentes estructuras de un vidrio y como consecuencia el

comportamiento de la viscosidad en función del desplazamiento cuadrático medio [103],

$$\ln \eta(T) \approx \ln \eta_0 + \frac{3r_0^2}{4\langle u^2(T) \rangle} . \quad (3.6)$$

$\eta_0$  corresponde a la viscosidad típica en fase líquida y  $r_0$  es una constante que depende de cada sistema. Los ordenes de magnitud frecuentes en estas cantidades son:  $\eta_0 \sim 10^{-3}$  Pa s y  $r_0^2/\sigma'^2 \sim 10^{-1}$ , donde  $\sigma'^2$  corresponde al diámetro de una esfera dura. Mediante el concepto de viscosidad es posible definir a la temperatura de transición vítrea, pues se observa que cuando el líquido sobreenfriado pasa por  $T_g$ , su viscosidad se incrementa dramáticamente,  $\eta \sim 10^{13}$  Pa s. A partir de estas cantidades y (3.6), podemos calcular la razón,

$$\frac{\langle u^2(T_g) \rangle}{\sigma'^2} \sim 10^{-2} . \quad (3.7)$$

Este resultado entra en el orden de magnitud que predice la regla empírica de Lindemann. De la figura 3.7, se obtiene  $\langle u^2(T_g) \rangle/a^2 \approx 0.011$  y  $\langle u^2(T_m) \rangle/a^2 \approx 0.016$ . Si comparamos directamente estos valores con el criterio de Lindemann, notamos una discrepancia. Empero el orden de magnitud es el mismo, en otras palabras, estos resultados están en la brecha 0.01 - 0.02. En este rango entran los valores obtenidos de las simulaciones y los experimentos.

### De la relación $\langle u^2 \rangle$ y $\langle \omega^{-2} \rangle$

Un punto medular de esta tesis, es mostrar que los modos vibracionales de baja frecuencia, juegan un rol importante en la estabilidad mecánica de los vidrios y por tanto en la transición vítrea. Mostramos en el capítulo 2, la relación entre el desplazamiento cuadrático medio por átomo y  $\langle \omega^{-2} \rangle$ . Aquí vislumbraremos a partir de las simulaciones, que tal relación funciona. La figura 3.7 deja ver, por un lado a  $\langle u^2 \rangle/a^2$  extraído directamente de las posiciones y por otro a  $\langle u^2 \rangle/a^2$  calculado de  $3\rho^{2/3}\langle \omega^{-2} \rangle T$ , tanto en el vidrio como para el cristal. En el sistema periódico, vemos una concordancia entre ambas formas de obtener el desplazamiento cuadrático medio. Empero, en el vidrio la concordancia es menor. Hasta aquí, podemos concluir de las simulaciones dos aspectos básicos que apuntalan nuestra propuesta:

1. El comportamiento lineal de  $\langle u^2 \rangle/a^2$  a bajas temperaturas, confirma que nuestra propuesta armónica es válida en ese régimen. Sin embargo a temperaturas más elevadas notamos una curvatura, la cual podría estar asociada a efectos anarmónicos.
2. El desplazamiento cuadrático medio es mayor en el vidrio que el cristal debido a los modos vibracionales de baja frecuencia (MVBF), aunque existe una contribución de alrededor del 5% debida a la densidad.

## Fuerza promedio por átomo

Otro parámetro físico importante es la fuerza promedio por átomo  $\langle F \rangle$ , definida como,

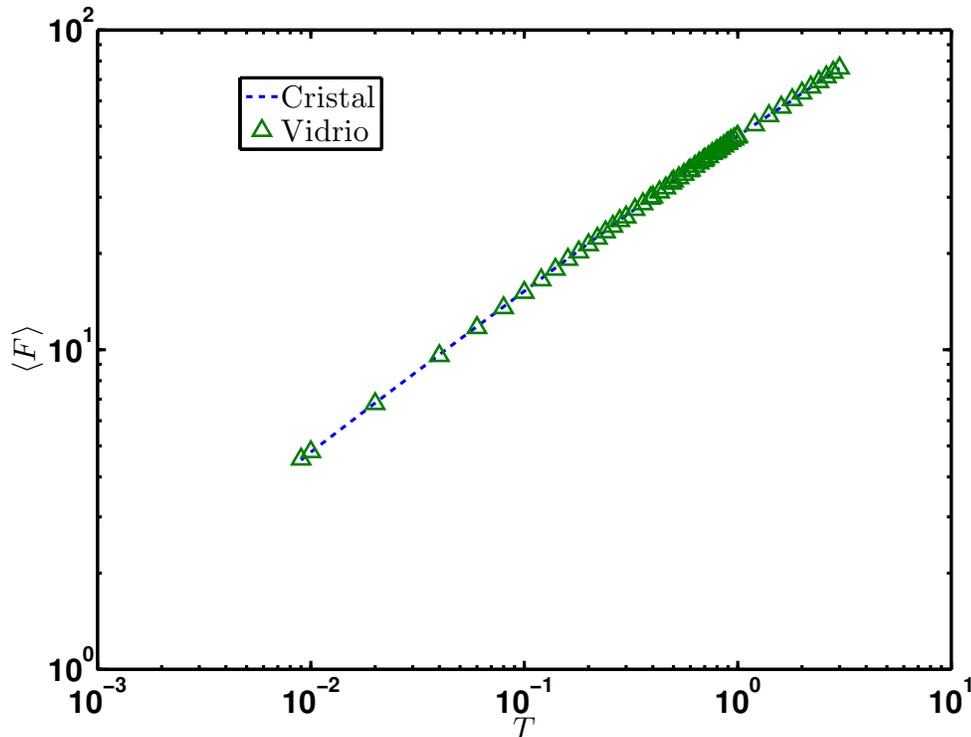
$$\langle F \rangle \equiv \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \|F_j\|^2}. \quad (3.8)$$

La figura 3.8 muestra su evolución para el vidrio y el cristal, en escala log-log, como función de la temperatura. La curva tiene una pendiente  $0.485 \pm 0.0019$ , de modo que  $\langle F \rangle \sim T^{1/2}$ . Desviaciones de este comportamiento se encuentran cerca de  $T_g$  y  $T_m$ . También, es interesante ver cómo varía la fuerza promedio con el desplazamiento,  $\sqrt{\langle u^2 \rangle / a^2}$ . La figura 3.9 nos muestra este comportamiento. Notamos que existe un comportamiento lineal a bajos desplazamientos, tipo Ley de Hooke. A continuación mostramos los comportamientos  $\langle F \rangle \sim T^{1/2}$  y  $\langle F \rangle \sim \sqrt{\langle u^2 \rangle / a^2}$  [100].

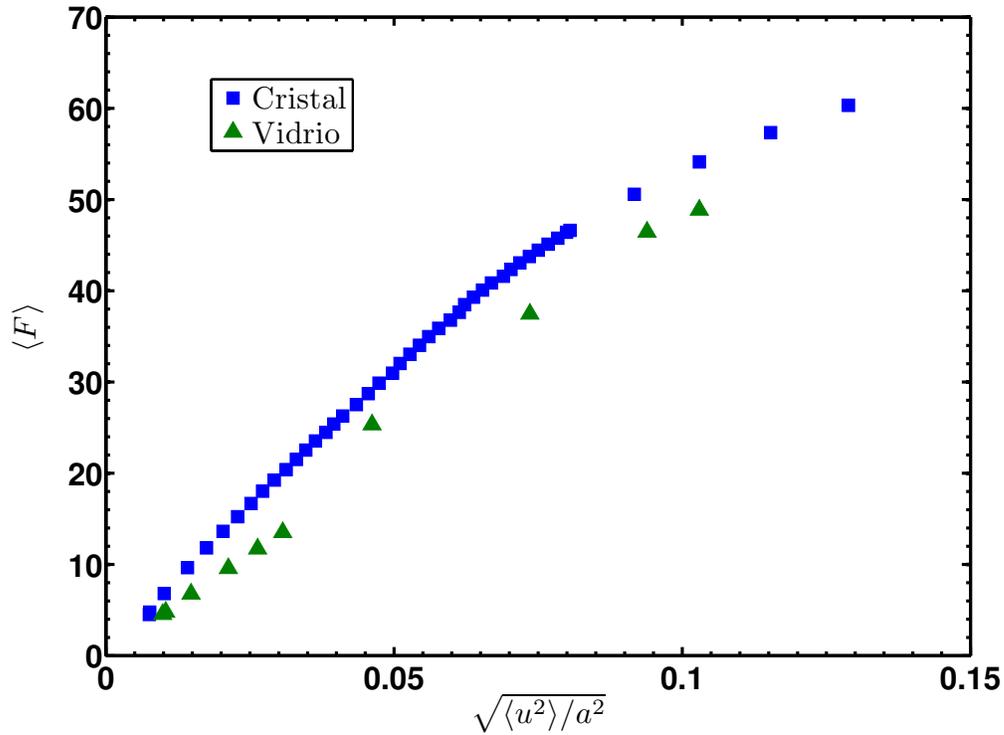
A partir de una aproximación armónica el potencial de interacción se puede escribir en términos de modos normales como,

$$\Phi(Q_1, \dots, Q_{3N}) = \sum_{s=1}^{3N} \frac{\omega_s^2}{2} Q_s^2, \quad (3.9)$$

donde los  $Q_s$  son las coordenadas de los modos normales. La componente  $v$  de la



**Figura 3.8:** Fuerza promedio por átomo versus la temperatura a  $P = 30$ . Se obtiene,  $\langle F \rangle \sim T^{1/2}$ .



**Figura 3.9:** Fuerza promedio en función del desplazamiento en sistemas de tamaño  $N = 864$  a  $P = 30$ . Se observa un comportamiento proporcional entre  $\langle F \rangle$  y  $\sqrt{\langle u^2 \rangle} / a^2$  a bajos desplazamientos, lo que representa una ley tipo Hooke, pero a medida que cada sistema se acerca a  $T_g$  o  $T_m$ , se nota una desviación de tal comportamiento.

fuerza por átomo  $j$  está dado por,

$$F_j^v = -\frac{\partial \Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}{\partial \mathbf{r}_j^v} = -\sum_{s=1}^{3N} \omega_s^2 Q_s \frac{\partial Q_s}{\partial \mathbf{r}_j^v}, \quad (3.10)$$

de donde se sigue,

$$\|F_j\|^2 = \sum_{v=1}^3 F_j^v F_j^v = \sum_{v=1}^3 \sum_{s,s'=1}^{3N} \omega_s^2 \omega_{s'}^2 Q_s Q_{s'} \frac{\partial Q_s}{\partial \mathbf{r}_j^v} \frac{\partial Q_{s'}}{\partial \mathbf{r}_j^v}. \quad (3.11)$$

Sin embargo, cada coordenada normal  $Q_s$  es una combinación lineal de las posiciones en el espacio real  $\mathbf{r}_j$ ,

$$Q_s = \sum_{j,v} u_s^v(j) \mathbf{r}_j^v,$$

donde  $u_s^v(j)$  son los coeficientes de la matriz que diagonaliza a la matriz dinámica generada de  $\Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ . De esto se sigue que,

$$\frac{\partial Q_s}{\partial \mathbf{r}_j^v} = u_s^v(j) \quad (3.12)$$

y

$$\|F_j\|^2 = \sum_{v=1}^3 \sum_{s,s'=1}^{3N} \omega_s^2 \omega_{s'}^2 Q_s Q_{s'} u_s^v(j) u_{s'}^v(j).$$

Ahora sumamos sobre sitios,

$$\sum_{j=1}^N \|F_j\|^2 = \sum_{s,s'=1}^{3N} \omega_s^2 \omega_{s'}^2 Q_s Q_{s'} \sum_{j=1}^N \sum_{\nu=1}^3 u_s^\nu(j) u_{s'}^\nu(j).$$

Debido a las propiedades de ortogonalidad de los modos, las dos últimas sumas dan una delta  $\delta_{s,s'}$ ,

$$\sum_{j=1}^N \|F_j\|^2 = \sum_{s=1}^{3N} \omega_s^4 Q_s^2. \quad (3.13)$$

Tomando promedio térmico y empleando el teorema de equipartición,

$$\langle F \rangle = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{s=1}^{3N} \omega_s^4 \langle Q_s^2 \rangle} = \sqrt{m \langle \omega^2 \rangle k_B T} \sim T^{1/2}, \quad (3.14)$$

donde  $\langle \omega^2 \rangle$  es el segundo momento de la densidad de estados

$$\langle \omega^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{s=1}^{3N} \omega_s^2 = \int_0^\infty \omega^2 \rho(\omega) d\omega.$$

Sustituyendo el comportamiento en la temperatura de (2.27) en (3.14) es posible obtener,

$$\langle F \rangle = K \sqrt{\frac{\langle u^2(T) \rangle}{a^2}} \sim \sqrt{\langle u^2 \rangle / a^2}, \quad (3.15)$$

donde  $K$  es una constante elástica efectiva, definida como,

$$K \equiv \langle M \rangle \sqrt{\frac{\langle \omega^2 \rangle}{3 \langle \omega^{-2} \rangle \rho^{2/3}}}. \quad (3.16)$$

Hasta aquí, hemos mostrado los escalamientos que se obtienen a partir de las simulaciones moleculares. Ahora, analicemos con más detenimiento el comportamiento de la constante elástica efectiva, Ec. (3.16). De la figura 3.9 es evidente que a una  $\langle F \rangle$  dada, el sistema vítreo se deforma más que el periódico, es decir,  $K_g < K_c$ , lo que se traduce en,

$$\frac{\langle \omega^2 \rangle_g}{\langle \omega^{-2} \rangle_g} < \frac{\langle \omega^2 \rangle_c}{\langle \omega^{-2} \rangle_c}. \quad (3.17)$$

Sin embargo de la figura 3.8 se puede ver que  $\langle \omega^2 \rangle_g \approx \langle \omega^2 \rangle_c$ . De manera que la contribución a la constante elástica efectiva, será esencialmente de los MVBF. Recordando la relación  $\langle \omega^{-2} \rangle_c / \langle \omega^{-2} \rangle_g \approx 2/3$  y tomando en cuenta a la Ec. (3.17), podemos obtener una razón entre constantes elásticas por debajo de  $T_g$ ,

$$\frac{K_g}{K_c} \approx \sqrt{\frac{\langle \omega^{-2} \rangle_c}{\langle \omega^{-2} \rangle_g}} \approx \sqrt{\frac{2}{3}} \approx 0.82. \quad (3.18)$$

A manera de ejemplo, vemos en la gráfica 3.9 que cerca de  $T_g$ ,  $\sqrt{\langle u^2 \rangle / a^2} \approx 0.1$ ,  $\langle F \rangle_c \approx 60$  y  $\langle F \rangle_g \approx 49$ , esto conduce a un valor  $K_g / K_c \approx 0.81$ , cerca del valor propuesto en la Ec. (3.18).



## Resultados en Sistemas Binarios y su Relación Cualitativa con la Teoría de la Rigidez

---

En el capítulo anterior mostramos mediante simulaciones de dinámica molecular en un sistema monocomponente, la conexión entre desplazamiento cuadrático medio (DCM), la temperatura de transición vítrea  $T_g$  y los modos vibracionales de baja frecuencia (MVBF), aspecto fundamental de esta tesis. En este capítulo analizamos nuevamente la conexión entre estos tres elementos, pero mediante dinámica molecular en un vidrio binario, donde la interacción entre partículas es puramente radial. La motivación de introducir un sistema binario, surge de que es un mejor formador de vidrio respecto de un sistema monocomponente. Adicionalmente, daremos nuestros resultados donde se muestra que un déficit de contactos, conduce a la proliferación de modos vibracionales de baja frecuencia, con los cual se hace contacto cualitativo con la Teoría de la Rigidez [29]. Además, para reforzar esta idea, *cortaremos* una concentración baja de enlaces aleatoriamente en una red cristalina perfecta tipo FCC, y veremos como surge una estructura similar al Pico Bosónico.

En la sección 4.1 introduciremos la Teoría de la Rigidez y el concepto de modo suave, para en 4.2, introducir la llamada transición de rigidez. En 4.3, hablaremos brevemente de la variación de  $T_g$  con la coordinación promedio. Finalmente en las secciones 4.4 y 4.5 mostraremos nuestros resultados obtenidos mediante la simulación de un vidrio binario.

### 4.1 Teoría de la Rigidez en Vidrios Calcogenoides

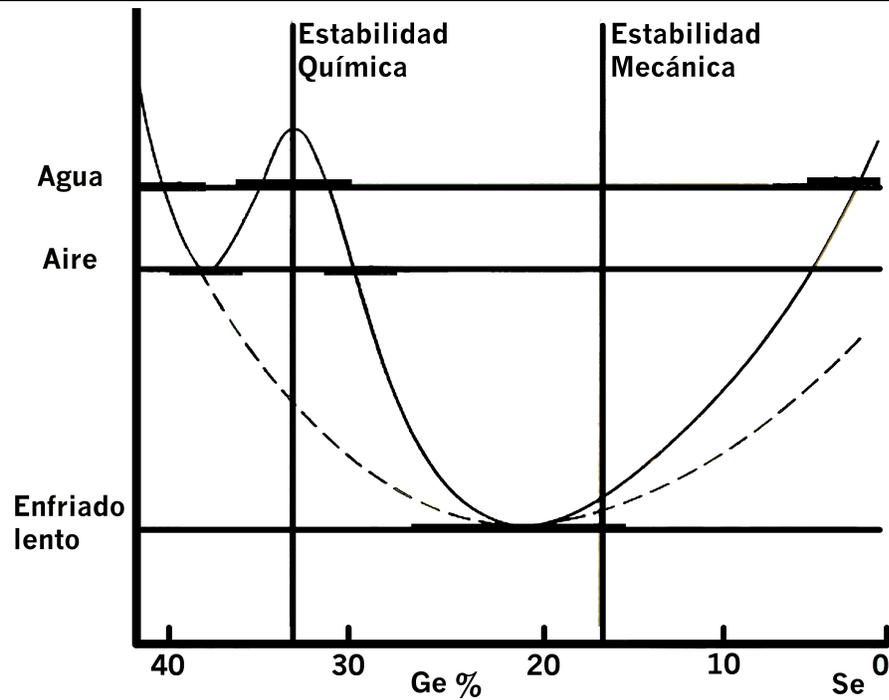
---

Muchos de los sistemas a nuestro alrededor, se pueden imaginar como puntos y líneas. Por ejemplo podríamos pensar en un conjunto de hábitats representa-

dos mediante puntos y los caminos que los animales trazan para su migración con líneas. Otro ejemplo sería las personas mismas, en donde cada sujeto se identifica mediante un punto y las relaciones de poder, amistad, etc., entre ellos, mediante líneas. Este tipo de sistemas reducidos a puntos y líneas, los podemos ver como subconjuntos de una teoría matemática bastante desarrollada, llamada teoría de Grafos. El objetivo no es hablar de teoría de Grafos, sino de introducir conceptos tales como rigidez y flexibilidad. Estas dos palabras las empleamos en nuestro lenguaje cotidiano, pero en el contexto de las matemáticas y la física, tienen todo un conjunto de teoremas y algoritmos. Estos términos han sido aplicados exitosamente a materiales, en donde los átomos los podemos ver como pivotes (puntos), y los enlaces entre ellos como barras (líneas). Sin embargo, rigidez y flexibilidad, se han usado en otros contextos como la ingeniería, pues para construir la estructura metálica de un edificio por ejemplo, se debe saber cual es la geometría óptima entre barras y nodos de acero que dé estabilidad mecánica al menor costo; en la biología, se ha encontrado que las proteínas pierden rigidez a medida que se desdoblán o que ésta es totalmente flexible cuando se desnaturaliza [104]. Podemos notar que estos términos se han aplicado a diversos sistemas. Quizá la humanidad desde hace mucho tiempo atrás sabía de estos conceptos, claro, de manera intuitiva [105]. En 1788 J. L. Lagrange escribió el famoso libro *Mécanique Analytique* y sentó las bases de la mecánica lagrangiana como la conocemos hoy día. En su trabajo introdujo la noción de coordenadas generalizadas así como fuerzas que actúan como constricciones, los famosos multiplicadores de Lagrange. Aproximadamente un siglo después J. C. Maxwell usó la noción de constricción para averiguar la estabilidad mecánica de puentes, entre otros sistemas [105]. De manera que la estabilidad mecánica de estructuras físicas ha sido a través de la historia un problema de gran interés.

Phillips (1979) [29] propuso una interesante conexión entre la habilidad de un sistema para formar un vidrio y su número de coordinación promedio,  $\langle Z \rangle$ , llamada Teoría de la Rigidez (TR), posteriormente refinada por Thorpe (1983) [25]. Phillips propuso que la formación de un vidrio se optimiza cuando el número de constricciones mecánicas,  $N_c$ , debidas a los enlaces covalentes, es igual al número de grados de libertad de dicho sistema. El número de constricciones está relacionado con el número de coordinación, mientras que el número de grados de libertad, está relacionado con la dimensionalidad. Para un sistema binario  $A_xB_{1-x}$ , el número de coordinación promedio por átomo está dado por  $\langle Z \rangle = xN_c(A) + (1-x)N_c(B)$ . En general  $\langle Z \rangle$  no es entero. También para ciertos valores de la concentración  $x$ , la formación del vidrio se ve favorecida. Veamos un ejemplo concreto extraído de [8], para el sistema  $Ge_xSe_{1-x}$ . Dado  $N_c(Ge) = 7$ ,  $N_c(Se) = 2$  y  $\langle Z \rangle$  comparable con el número de grados de libertad en 3 dimensiones, se tendrá  $3 = x7 + (1-x)2$ , lo que se satisface para  $x = 1/5$ .

La tendencia para la formación de un vidrio, Ge-Se, ha sido explorada experimentalmente. Esto se logra con la mínima velocidad de enfriamiento que se necesita en cada composición química, a fin de evitar la cristalización, pues la facilidad de vitrificación, está relacionada con la menor velocidad de enfriamiento. La figura 4.1, nos muestra la dificultad de formación del vidrio,  $Ge_xSe_{1-x}$ , al variar la concentración  $x$ . Podemos observar que el sistema presenta menos dificultad en una composición cercana a  $x = 1/5$ , lo que representa la estabilidad



**Figura 4.1:** Tendencia a formar vidrios de  $Ge_xSe_{1-x}$ . Los datos experimentales se muestran con líneas sólidas horizontales a diferentes velocidades de enfriamiento (agua, aire y enfriado lento). La línea punteada es la predicción de la teoría de Phillips. La línea continua es una guía para la vista. Tomada de [8].

mecánica predicha por Phillips. El pico a  $x = 1/3$ , resulta de la formación de  $GeSe_2$  y representa la posición de la estabilidad química.

La rigidez está íntimamente relacionada con la existencia de modos suaves, de los cuales hablaremos a continuación.

### Modos suaves

En general se dice que un sistema es rígido cuando el número de constricciones mecánicas debidos a los enlaces covalentes, es igual al número de grados de libertad de dicho sistema.  $N_c$  está compuesto por constricciones linealmente independientes,  $N_{ind}$ , y linealmente dependientes,  $N_{dep}$ . Las primeras hacen rígido al sistema, mientras que las segundas, dan más estabilidad a aquellos que ya son per se rígidos, provocando sobrerigidez. Para visualizar la conexión entre grados de libertad y constricciones, imaginemos que tenemos un sistema de  $N$  pivotes en 2 dimensiones. Este sistema tiene  $2N$  grados de libertad. Si conectamos dos pivotes mediante una barra (una restricción), el sistema se queda con  $2N - 1$  grados de libertad, de modo que si seguimos conectando pivotes mediante barras, iremos perdiendo grados de libertad, así podemos ver que la rigidez o flexibilidad de un sistema dado, recae en un balance entre grados de libertad y constricciones.

Hablando más genéricamente, cuando se tiene una red de  $N$  partículas en  $D$  dimensiones con  $D(D+1)/2$  modos debidos a las rotaciones y traslaciones del



**Figura 4.2:** Ejemplifica el concepto de modo suave. Se muestran 4 pivotes unidos por barras libres de pivotar. El número de grados de libertad es 8, pero existen 3 modos debidos a la rotación y traslación del centro de masa, esto implica emplear 5 constricciones para hacer rígida a la red. Cuando una restricción es removida, un modo suave aparece como lo indican las flechas. Ejemplo tomado de [43].

centro de masa, la cantidad [101],

$$N_f = DN - D(D + 1)/2 - N_c, \quad (4.1)$$

da el número de modos vibracionales con frecuencia cero, generalmente llamados **modos suaves** [25, 26]. Para ilustrar geoméricamente este concepto, veamos la figura 4.2 a). En ésta se muestran 4 pivotes en 2 dimensiones, de modo que este sistema tiene 8 grados de libertad, sin embargo 2 de éstos están asociados a las traslaciones del centro de masa y 1 más a la rotación del mismo. Entonces a los 8 grados de libertad tenemos que restarles los 3 asociados al centro de masa, con lo cual sólo nos quedan 5 grados de libertad efectivos. En este sentido si queremos tener un número de modos suaves cero, tenemos que agregar 5 constricciones (barras) como lo vemos en 4.2 a) y como lo predice la relación (4.1) con  $D = 2$  y  $N = 4$  al hacer  $N_f = 0$ . Ahora imaginemos que removemos la barra central, como se muestra en 4.2 b); al hacer esto se rompe el balance entre constricciones y grados de libertad, por lo que un modo suave aparece, tal como lo indican las flechas.

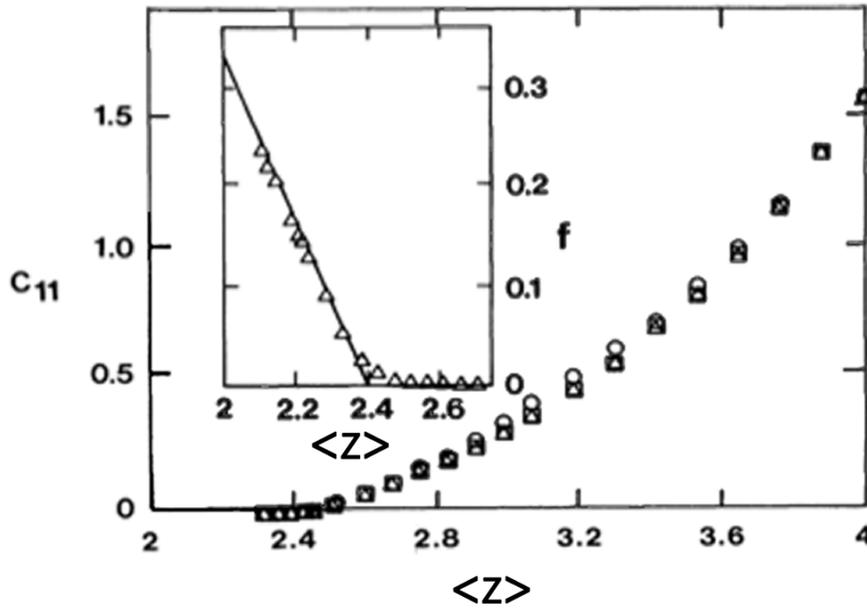
Retomando la expresión para  $N_f$ , Ec. (4.1), podemos mencionar los siguientes casos, cuando  $N_c = DN - D(D + 1)/2$ , el sistema es isostático, es decir  $N_f = 0$ ; para  $N_c < DN - D(D + 1)/2$ , dicha red es flexible  $N_f > 0$ ; empero cuando  $N_c > DN - D(D + 1)/2$ , tal sistema es sobrerígido. Para estructuras reales los modos suaves tienen un pequeño costo de energía debido a interacciones residuales.

## 4.2 Transición de Rigidez

Generalmente en vez de hablar del número de modos suaves, se habla de la fracción de modos suaves, esto es.

$$f = N_f / (DN - D(D + 1)/2). \quad (4.2)$$

Sin embargo, frecuentemente se emplea la aproximación de Maxwell para contabilizar la fracción de modos suaves. Esta aproximación consiste básicamente en



**Figura 4.3:** Evolución del módulo elástico,  $C_{11}$ , en función de la coordinación promedio  $\langle Z \rangle$ . A la red inicial tipo diamante se le han cortado enlaces aleatoriamente en tres series distintas, como lo muestran los tres tipos de símbolos. El recuadro corresponde a la fracción de modos suaves promediada sobre las tres series (triángulos) y la fracción dada por la Ec. (4.4) (línea continua), ambas en función de la coordinación. El potencial de interacción es de tres cuerpos, tipo Keating. Figura tomada de [106].

despreciar las interacciones linealmente dependientes, por lo que la fracción de modos suaves en  $D = 3$  se escribe como:

$$f \approx (3N - N_{ind} - 6) / (3N - 6), \quad (4.3)$$

donde  $6^1$  se refiere a los modos suaves de traslación y rotación del centro de masa del sistema. Se puede escribir explícitamente a (4.3) en función de la coordinación promedio  $\langle Z \rangle$  [13, 107], esto es,

$$f \approx 2 - \frac{5}{6} \langle Z \rangle. \quad (4.4)$$

El resultado más importante de (4.4), es que para el número de coordinación crítico  $\langle Z_c \rangle = 2.4$ , la formación de un vidrio es la óptima, pues la fracción de modos suaves es cero, ya que el sistema es rígido.

Otra forma de contar modos suaves es mediante *el juego de las piedrecitas* o *pebble game* desarrollado por Thorpe et al. en 1995 [108]. Mediante este algoritmo (que es exacto en 2D) es posible diferenciar a los enlaces linealmente dependientes e independientes en una red; de este modo es posible localizar regiones suaves, rígidas y estresadas. Para mayores detalles ver [108].

De lo anterior, podemos ver el papel que juega la coordinación promedio así como la fracción de modos suaves. En la década de los 80s, Thorpe observó este

<sup>1</sup>En caso de una cadena lineal de  $N$  partículas en 3 dimensiones tendríamos 5 modos suaves para el centro de masa; tres de traslación y dos de rotación.

hecho y realizó numerosos trabajos numéricos [106, 109] en los cuales se analiza el comportamiento del módulo elástico en redes sobrerígidas (estructuras tipo diamante y FCC) al ir cortando enlaces aleatoriamente. De este modo, se podía ir de una red altamente conectada con un módulo elástico dado, a una donde el módulo es nulo. En este último caso existe una fracción alta de modos suaves. La figura 4.3 ejemplifica este hecho. Como vemos, existe una transición de rigidez en  $\langle Z \rangle = 2.4$ , es decir, se va de un sistema sobrerígido a uno totalmente suave o isostático, tal como lo predice la ecuación (4.4) cuando  $f = 0$ . Se ha reportado experimentalmente este tipo de transición de rigidez en vidrios calcogenoides. Por ejemplo, en aleaciones Ge-As-Se, se ha reportado una transición de rigidez en el número mágico  $\langle Z \rangle = 2.4$  [34]. Otro tipo de sistemas como Ge-X, donde X=S o Se, han mostrado una transición de rigidez en la misma coordinación crítica [110]. También se ha reportado una transición de rigidez en vidrios hechos a base de silicio [111].

### 4.3 Cantidades Termodinámicas como Función de la Coordinación Promedio $\langle Z \rangle$

---

Los conceptos de rigidez, paisaje de energías y modos suaves han sido usados ampliamente para estudiar diversas cantidades termodinámicas alrededor de  $T_g$ . Por ejemplo; cambios en el calor específico a presión o volumen constante,  $\Delta C_p$  y  $\Delta C_V$ , respectivamente [14–16], así como el exceso en el coeficiente de expansión  $\Delta\alpha$  [15]. Por otro lado mediante un modelo estocástico se ha obtenido la llamada; ley de Gibbs-DiMarzo modificada,

$$T_g(\langle Z \rangle) = \frac{T_g(\langle Z \rangle = 2.0)}{1 - \beta(\langle Z \rangle - 2.0)}, \quad (4.5)$$

para vidrios calcogenoides [112–114].  $\beta$  es un parámetro a determinar para cada sistema y está determinado por una razón entre las valencias de las especies atómicas constituyentes. Esta misma variación de  $T_g$ , se puede obtener al emplear el criterio de Lindemann y el concepto de modos suaves [13]. Quizá los trabajos pioneros en relacionar  $T_g$  y  $\langle Z \rangle$  los podemos encontrar en [115] y a nivel experimental en [116, 117].

### 4.4 Transición Vítreo en un Vidrio Binario

---

Existen bastantes esfuerzos en relacionar la coordinación promedio de un sistema vítreo con distintas cantidades físicas. Uno de los aspectos clave en la Teoría de la Rigidez, es mostrar que un déficit de contactos (coordinaciones promedio menores a  $\langle Z_c \rangle$ ) conlleva a una proliferación de modos suaves. En este orden de ideas, en esta sección mostraremos nuestros resultados. Estos los obtenemos mediante simulaciones de Dinámica Molecular en un vidrio binario. En particular mostraremos la relación que guarda el déficit de contactos con los modos de baja frecuencia MVBF, aspecto básico de nuestra tesis y de este modo hacer un contacto cualitativo con la Teoría de la Rigidez.

## Detalles de la simulación

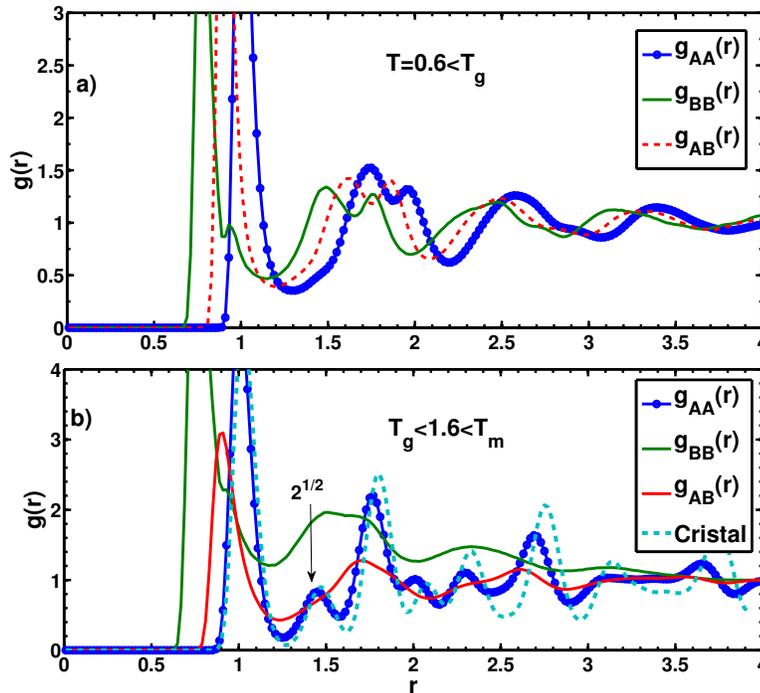
Como modelo de vidrio, empleamos una mezcla binaria de partículas  $A$  y  $B$  con la misma masa  $M$ . Las interacciones entre partículas están dadas por un potencial puramente repulsivo, de la forma,

$$\Phi_{\alpha\beta}(r_{ij}) = \begin{cases} 4\epsilon_{\alpha\beta} \left[ \left( \frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \epsilon_{\alpha\beta} & \text{si } r_{ij} \leq r_{\alpha\beta}^c \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases} \quad (4.6)$$

donde  $r_{ij}$  es la distancia entre partículas,  $\epsilon_{\alpha\beta}$  es una energía de referencia y  $r_{\alpha\beta}^c = 2^{1/6}\sigma_{\alpha\beta}$  es el radio de corte tal que  $\Phi_{\alpha\beta}(r_{\alpha\beta}^c) = 0$ . Los parámetros  $\epsilon_{\alpha\beta}$  y  $\sigma_{\alpha\beta}$  para la simulación, son escogidos como sigue [77]:  $\sigma_{AA} = 1.0$ ,  $\epsilon_{AA} = 1.0$ ,  $\sigma_{AB} = 0.88$ ,  $\epsilon_{AB} = 1.5$ ,  $\sigma_{BB} = 0.8$  y  $\epsilon_{BB} = 0.5$ . Estos parámetros inhiben la cristalización. Las unidades características de masa, longitud, tiempo, presión y temperatura, están dadas por el elemento tipo  $A$  y son:  $M$ ,  $\sigma_{AA}$ ,  $\tau = \sigma_{AA}\sqrt{M/\epsilon_{AA}}$ ,  $\epsilon_{AA}/\sigma_{AA}^3$  y  $\epsilon_{AA}/k_B$ , respectivamente, donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann. Empleamos una mezcla binaria 80:20, es decir 80% de los átomos del sistema son tipo  $A$  y el 20% restante del tipo  $B$ . Las simulaciones se realizan a volumen y temperatura constante, bajo condiciones periódicas a la frontera. Hemos empleado  $N = 864$  átomos en una caja de volumen  $L^3 \approx 730.0$  (en unidades de dinámica molecular). El vidrio fue producido mediante enfriamiento: calentamos un cristal contaminado con la fracción de partículas  $B$  hasta fluir, después se procedió a enfriar el fluido hasta conseguir un sólido amorfo. Es decir disminuimos la temperatura en 0.2 durante intervalos de tiempo  $4 \times 10^4$ , lo que se traduce en una velocidad de enfriamiento  $\gamma_- = 5 \times 10^{-6}$ . Una vez que el vidrio fue obtenido se procedió a incrementar la temperatura en 0.005, 0.02 y 0.1 durante intervalos de tiempo de  $4 \times 10^4$  (en unidades de dinámica molecular). Lo anterior se traduce en tres velocidades de calentamiento;  $\gamma_0 = 1.25 \times 10^{-7}$ ,  $\gamma_1 = 5 \times 10^{-7}$  y  $\gamma_2 = 2.5 \times 10^{-6}$  en unidades de dinámica molecular. Sin embargo los resultados que a continuación se mostraran, corresponden a la velocidad de calentamiento  $\gamma_0$  (resultados similares se obtienen con  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ ). Antes de continuar podemos pensar a manera de ejemplo en un sistema de níquel-fósforo ( $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$ ) [118], para el cual  $M_{Ni} \approx 9.6 \times 10^{-26}$  Kg,  $\epsilon_{Ni} \approx 1.2 \times 10^{-20}$  J y  $\sigma_{Ni} \approx 2.29 \times 10^{-10}$  m. Entonces tanto la velocidad de enfriamiento así como las de calentamiento para el sistema  $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$  equivaldrían a  $\gamma_- \approx 6.6 \times 10^9$  K/s,  $\gamma_0 \approx 1.6 \times 10^7$  K/s,  $\gamma_1 \approx 6.6 \times 10^8$  K/s y  $\gamma_2 \approx 3.3 \times 10^9$  K/s. Al igual que en la sección anterior, todos los resultados se presentan en unidades adimensionales de dinámica molecular, a menos que se diga lo contrario.

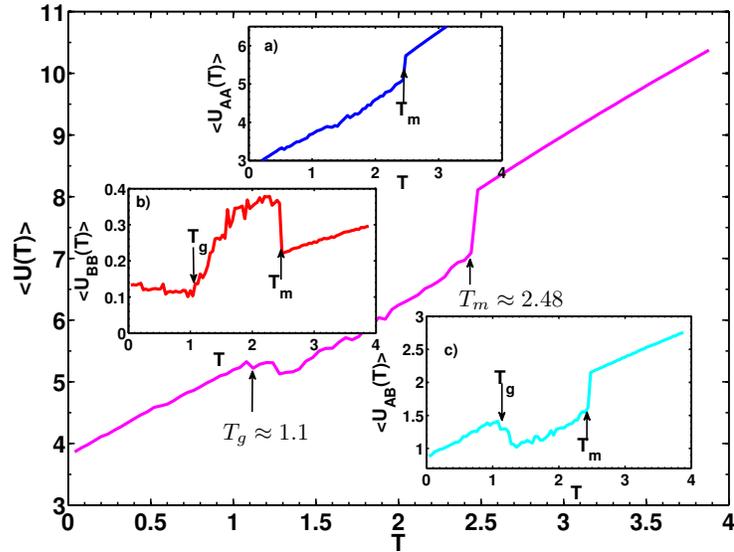
## Evolución de la energía interna $\langle U \rangle$ y la autodifusión $D$ con la temperatura

Dado que ahora el volumen de la simulación es constante, se dificulta dar un valor aproximado de  $T_g$ . Sin embargo, el criterio que empleamos para determinar  $T_g$  en estas simulaciones se basa en observar la evolución de  $g(r)$ ,  $\langle U \rangle$  y  $D$  con la temperatura. La figura 4.4 a) muestra la estructura típica de la  $g_{AA}(r)$  para un vidrio a  $T < T_g$ , empero un rasgo que presentan nuestros vidrios es la aparición de un pequeño pico a una temperatura llamada de cristalización  $T_x \approx 1.3$ , entre el



**Figura 4.4:** Función de distribución radial  $g_{\alpha\beta}(r)$ . a) Para  $T = 0.6 < T_g$ . b)  $T = 1.6 > T_g$  muestra un pico en  $r = \sqrt{2}$ , distancia a primeros vecinos en una red FCC.

pico A' y el B' de  $g_{AA}(r)$  (ver Fig. 4.4 b)). Por otro lado, la evidencia experimental muestra que en general  $T_g \lesssim T_x$  [119, 120], en este sentido, decidimos tomar para nuestro sistema  $T_g \approx 1.1$ , pues a esta temperatura aún no hay indicios de que el sistema cristalice. Por otra parte, el valor de  $T_g$  se compara con la evolución de  $\langle U \rangle$  así como del coeficiente de autodifusión con la temperatura, como lo muestran las gráficas 4.5 y 4.6 respectivamente. La figura 4.5 muestra la energía promedio del vidrio binario  $\langle U \rangle$  como función de  $T$ , la cual se obtiene directamente de las interacciones entre átomos a través del potencial 4.6 y la energía cinética de los mismos. Arriba de  $T_g$  existe una zona de cristalización hasta el punto de fusión  $T_m \approx 2.48$ , donde se aprecia una transición de fase de primer orden. Las figuras insertadas en 4.5, muestran en forma separada las contribuciones de los enlaces tipo A-A, B-B y A-B. Claramente  $\langle U_{BB} \rangle$  se incrementa para  $T > T_g$ , lo cual significa que las partículas B están más cerca. De la figura 4.6 vemos que las partículas B tienen un coeficiente de autodifusión alto, (círculos rojos). La mayoría de las partículas tipo A tienden a cristalizar para  $T > T_g$ , ya que un segundo pico en  $r \approx \sqrt{2}$  aparece en  $g_{AA}(r)$ , lo cual es una marca típica de la distancia a primeros vecinos en una red FCC, como lo podemos ver en la figura 4.4. De modo que la naturaleza de la dinámica para  $T_m > T > T_g$  es básicamente de relajación hacia una separación de fases, en donde las partículas B dejan la jaula en la fase vítrea por efectos difusivos, y los sitios A comienzan a cristalizar para formar un esqueleto con ciertos cambios repentinos a medida que la temperatura se incrementa.

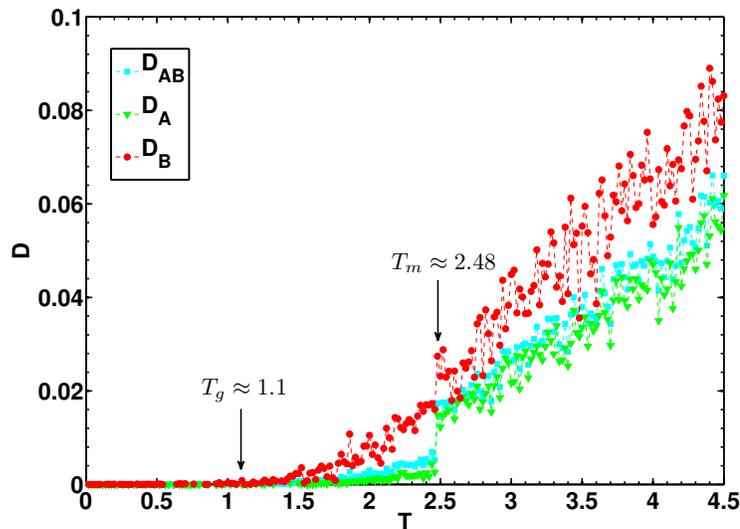


**Figura 4.5:** Energía total interna  $\langle U \rangle = \langle U_{AA} \rangle + \langle U_{BB} \rangle + \langle U_{AB} \rangle$  vs  $T$ . Los gráficos insertados muestran la contribución a la energía entre tipos de enlaces: a) A–A, b) B–B y c) A–B.

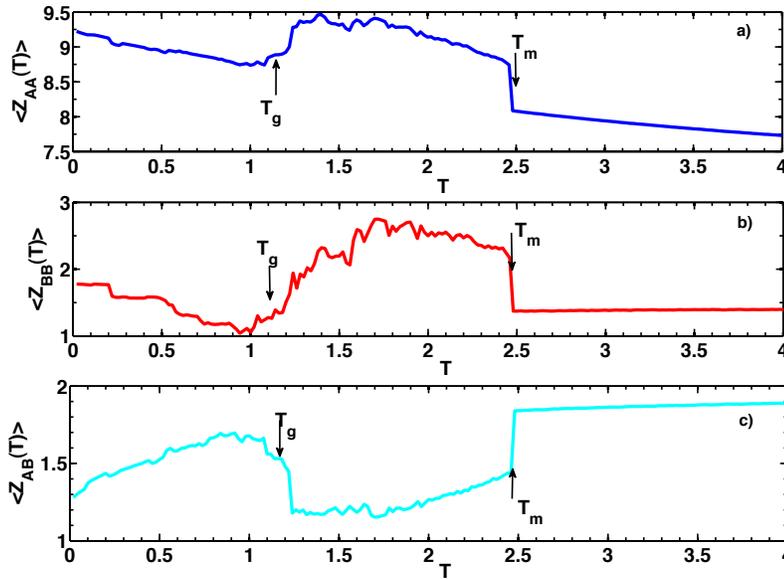
### Relación entre la coordinación promedio $\langle Z \rangle$ y $\rho(\omega) / \omega^2$

Lo descrito en el párrafo anterior lo podemos conectar con la rigidez de la red y el Pico Bosónico. La figura 4.7 muestra la evolución de  $\langle Z \rangle$ , para cada especie atómica y tipo de enlace, obtenido de,

$$\langle Z_{\alpha\beta} \rangle = \int_0^{r_{\alpha\beta}^c} 4\pi r^2 g_{\alpha\beta}(r) dr. \quad (4.7)$$



**Figura 4.6:** Coeficientes de autodifusión  $D$  vs  $T$ . Los triángulos representan las partículas A ( $D_A$ ), círculos a las B ( $D_B$ ) y los cuadrados a toda la mezcla  $D_{AB}$ .

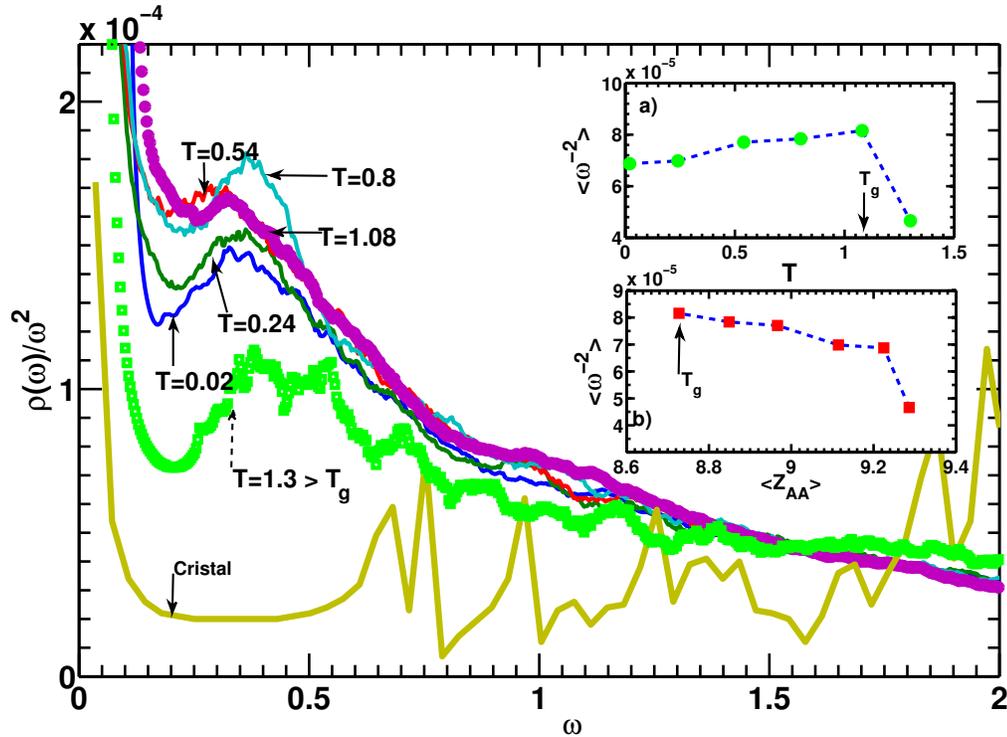


**Figura 4.7:** Coordinación promedio a primeros vecinos  $\langle Z \rangle$  de a) tipo A alrededor de A, b) tipo B alrededor de B y c) tipo B alrededor de A. Podemos ver un incremento en  $\langle Z_{AA} \rangle$  arriba de  $T_g$ . Un comportamiento similar se muestra en b), aunque las esferas tipo B tienen más movilidad como en un fluido. Un comportamiento decreciente es observado en  $\langle Z_{AB} \rangle$ , indicando separación de fases.

Intuitivamente podemos pensar que  $g_{\alpha\beta}(r)4\pi r^2 dr$  es proporcional a la probabilidad de encontrar a un átomo tipo  $\beta$  en un cascarón esférico de radio  $r$  y grosor  $dr$  dado que el origen del cascarón está en un átomo tipo  $\alpha$ . En este sentido la suma de 0 a  $r_{\alpha\beta}^c$  nos dará la coordinación a primeros vecinos de  $\alpha$ . Es importante remarcar que el límite superior de integración corresponde al radio de corte del potencial (4.6). Este es un hecho crítico ya que permite definir un contacto (enlace) en el sentido que lo hace la Teoría de la Rigidez. Aquí no hemos considerado constricciones angulares por la naturaleza radial del potencial, aunque hay una cierta cantidad de éstas. Sin embargo, la principal razón para no contabilizar este tipo de constricciones, es debido al efecto de la temperatura, pues éstas se rompen a temperaturas mucho menores que  $T_g$ .

En la figura 4.7 a), el número de primeros vecinos de A alrededor de A, se incrementa cuando  $T > T_g$ , mientras la Fig. 4.7 b) muestra como  $\langle Z_{BB} \rangle$  también se incrementa a pesar de la alta movilidad, en tanto  $\langle Z_{AB} \rangle$  decrece. Esto indica separación de fases, ya que las partículas A y B tienden a formar fases cristalinas por separado, incrementando la coordinación a primeros vecinos entre átomos de la misma especie.

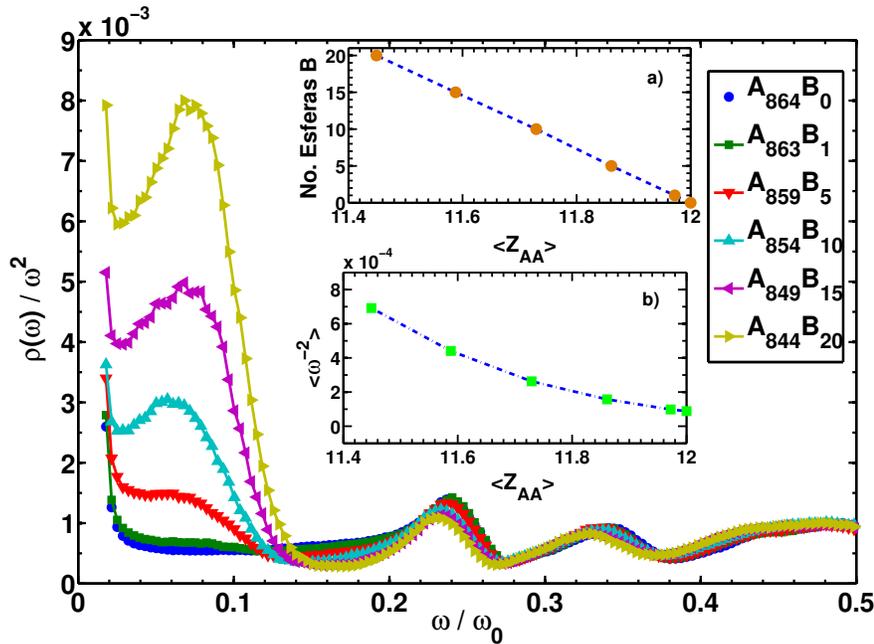
De acuerdo a la Teoría de la Rigidez, un déficit de contactos (coordinaciones promedio por debajo de  $\langle Z_c \rangle$ ) conduce a una proliferación de modos suaves. Este hecho nos inspira para averiguar la evolución de los modos vibracionales de baja frecuencia (MVBF), en particular el Pico Bosónico, con la coordinación promedio de los componentes del vidrio binario a medida que éste es calentado. Para desarrollar lo anterior, obtuvimos a  $\rho(\omega)$  calculada siempre en estados metaesta-



**Figura 4.8:** Densidad de estados vibracionales reducida  $\rho(\omega)/\omega^2$  para vidrios a diferentes temperaturas. En  $T = 1.3 > T_g$  hay una reducción en el Pico Bosónico respecto a temperaturas debajo de  $T_g$ . Por comparación, se presenta el resultado obtenido para un sistema cristalino. En a) se ve la evolución de  $\langle \omega^{-2} \rangle$  a bajas frecuencias como función de la temperatura  $T$ . En b) se presenta la misma cantidad, pero en función de la coordinación  $\langle Z_{AA} \rangle$ .

bles, empleando la transformada de Fourier de la autocorrelación de velocidades [21, 102] (ver apéndice A). La figura 4.8 muestra la densidad reducida de estados  $\rho(\omega)/\omega^2$  para diferentes  $T$ . Para el vidrio binario aparecen dos picos a bajas frecuencias. Uno a  $\omega = 0$  debido a las partículas que quedan fuera del rango del potencial y el otro conocido como Pico Bosónico a frecuencias alrededor de  $\omega \approx 0.3$ . Mediante curvas de colores y flechas mostramos la evolución del PB con el incremento en la temperatura. Además en la gráfica insertada Fig. 4.8 a), se ve la evolución de la integral  $\int \rho(\omega)/\omega^2 d\omega \equiv \langle \omega^{-2} \rangle$  (a bajas frecuencias), para las mismas temperaturas. Como vemos en la Fig. 4.8 b),  $\langle \omega^{-2} \rangle$  crece de  $T = 0$  hasta  $T \approx 1.0$ , lo cual se correlaciona bien con el decremento en el número de coordinación  $\langle Z_{AA} \rangle$  y  $\langle Z_{BB} \rangle$ .

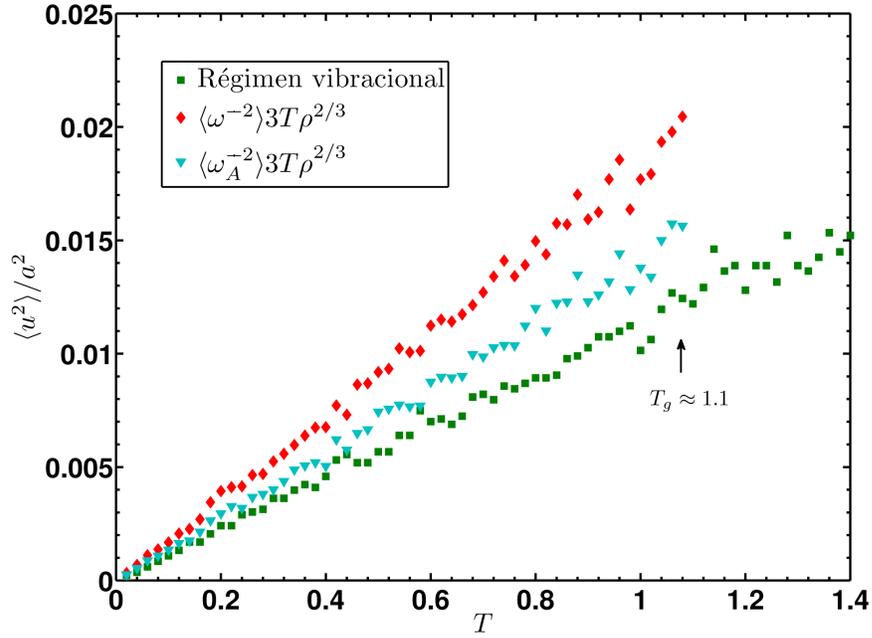
El incremento del Pico Bosónico conduce a un decremento en la estabilidad mecánica. Para  $T > T_g$ , la altura del PB es dramáticamente reducida, por ejemplo a  $T = 1.3$ , como es mostrado en la Fig. 4.8, pero por otro lado las cantidades  $\langle Z_{AA} \rangle$  y  $\langle Z_{BB} \rangle$  se incrementan. Esto es causado por una separación de fases y una tendencia a cristalizar, como puede ser visto cuando comparamos con una red perfecta FCC de partículas tipo A (Fig. 4.8). En promedio la mezcla tiene más contactos arriba de  $T_g$  y como consecuencia el Pico Bosónico disminuye. La reducción de



**Figura 4.9:** Densidad de estados vibracionales reducida  $\rho(\omega)/\omega^2$ , para una red FCC de átomos tipo A, con una concentración  $x$  de átomos B con diámetro reducido. a) muestra el número de átomos B, y b), la cantidad  $\langle\omega^{-2}\rangle$ , ambas en función de la coordinación promedio  $\langle Z_{AA}\rangle$ .  $\omega_0 = 3.5$  sólo es para presentar los datos.

la altura del PB para  $T = 1.3 > T_g$  es alrededor del 40%, cuando se compara con el pico a  $T_g$ . Otra característica importante es el cambio en la posición del PB con la temperatura, en concordancia cualitativa con los experimentos [20].

Una manera de evidenciar la conexión entre contactos atómicos y el Pico Bosónico, es analizando una red FCC hecha de partículas tipo A a  $T = 0$ . En esta red escogemos aleatoriamente una concentración  $x$  de átomos, los etiquetamos como tipo B y a éstos les reducimos el diámetro, de tal forma que no interactúan con sus vecinos más cercanos. De este modo emulamos la ausencia de enlaces. Para evitar efectos energéticos debido a los tipos de enlaces, empleamos  $\epsilon_{AA} = \epsilon_{BB} = \epsilon_{AB}$ . La figura 4.9 muestra la densidad de estados vibracionales reducida,  $\rho(\omega)/\omega^2$ , para distintas concentraciones,  $x$ , de átomos B. La altura del Pico Bosónico y su frecuencia se incrementan con  $x$ , en concordancia cualitativa con el experimento de Kamitakahara et al. [23]. Fig. 4.9 a) muestra como un incremento en el número de esferas tipo B, conduce a una disminución en la coordinación  $\langle Z_{AA}\rangle$ , en tanto la Fig. 4.9 b) muestra una relación lineal entre el valor  $\langle\omega^{-2}\rangle$  a bajas frecuencias y  $\langle Z_{AA}\rangle$ . Cuando una red presenta baja coordinación, aparecen modos de baja frecuencia que se ven como un pico en  $\langle\omega^{-2}\rangle$ . De lo anterior vemos que la falta de contactos tanto en un sistema cristalino como en uno vítreo es de gran relevancia. La posición y altura del Pico Bosónico puede ser estimada empleando teoría de perturbaciones y funciones de Green,  $\mathbf{G}_0(\mathbf{q}, \omega^2)$ , en una red FCC con defectos de enlace como veremos en el capítulo 5. El resultado muestra que el Pico Bosónico es un estado resonante, con un ancho que va como  $\Gamma \approx q^4$  (donde  $q$  es el vector de onda), en concordancia con la dispersión Rayleigh [121]. En el



**Figura 4.10:** Desplazamiento cuadrático medio (Ec. (A.28)) normalizado por el cuadrado de la distancia a primeros vecinos  $a$ . Los cuadros verdes representan escalas vibracionales, efecto de jaula. Sobre la misma gráfica mediante diamantes rojos y triángulos, mostramos  $\langle u^2 \rangle / a^2$ , pero obtenida de las densidades de estados  $\rho(\omega)$  y  $\rho_A(\omega)$  mediante (4.8).

siguiente capítulo presentamos un análisis más detallado.

## 4.5 Estabilidad Mecánica, $T_g$ y Pico Bosónico

En esta sección mostramos nuestros resultados sobre la conexión entre  $T_g$ , los modos vibracionales de baja frecuencia (MVBF) y el desplazamiento cuadrático medio, en el modelo de vidrio binario. Suponiendo que un vidrio permanece en un estado metaestable en la escala de tiempo experimental, como ya hemos argumentado antes, el sistema puede ser descrito por un Hamiltoniano armónico mediante el cual se obtiene la relación, 2.27, ésta al ser dividida por el cuadrado de la distancia a primeros vecinos, da como resultado,

$$\langle u^2 \rangle_R \equiv \frac{\langle u^2 \rangle}{a^2} \approx \rho^{2/3} 3k_B T \int \frac{\rho(\omega)}{\omega^2} d\omega, \quad (4.8)$$

donde el valor de  $a$  es obtenido de la posición del primer pico en  $g_A(r)$  y  $\rho$  la densidad del sistema. Debido al término  $1/\omega^2$  en (4.8), cualquier aumento en  $\rho(\omega)$ , conducirá a un aumento de  $\langle u^2 \rangle$ . La figura 4.10 muestra la evolución de  $\langle u^2 \rangle_R$  con la temperatura  $T$ .  $\langle u^2 \rangle_R$  se calculó de dos formas. En la primera calculamos  $\langle u^2 \rangle_R$  directamente de las posiciones de cada partícula a tiempos donde el efecto de jaula se hace patente. En la segunda, calculamos  $\langle u^2 \rangle_R$  de  $\rho(\omega)/\omega^2$  empleando la Ec. (4.8) con  $\rho(\omega)$  obtenida directamente de las simulaciones. El resultado

puede verse en la Fig. 4.10 con diamantes rojos para toda la mezcla y triángulos azules para las esferas tipo  $A$ . Existe una buena concordancia entre  $\langle u^2 \rangle_R$  obtenida directamente de las posiciones de las partículas y aquellas obtenidas de  $\rho(\omega)$ , especialmente si sólo se considera la densidad de estados de las partículas tipo  $A$ .

Ya que hemos mostrado que la Ec. (4.8) es una buena aproximación para  $\langle u^2 \rangle_R$ , ahora podemos entender como el exceso de modos está relacionado con  $T_g$ . Si empleamos el criterio de Lindemann y la Ec. (4.8), tenemos  $T_g \approx 0.005/\rho^{2/3} \langle \omega^{-2} \rangle$ . Entonces podemos usar la figura 4.10 para estimar el valor de  $T_g$  vía la densidad vibracional. Buscamos el valor  $\langle u^2 \rangle_R \approx 0.014$ , lo que corresponde a  $T_g \approx 0.9$  para toda la mezcla y  $T_g \approx 1.0$  si  $\rho_A(\omega)$  es considerada. En ambos casos, la concordancia no es mala con  $T_g$  obtenida del comportamiento termodinámico del vidrio. Sin embargo, podemos vislumbrar que el Pico Bosónico tiene un impacto en  $T_g$  a través de la falta de rigidez en la red, lo cual a su vez conduce a un incremento en el desplazamiento de los átomos.

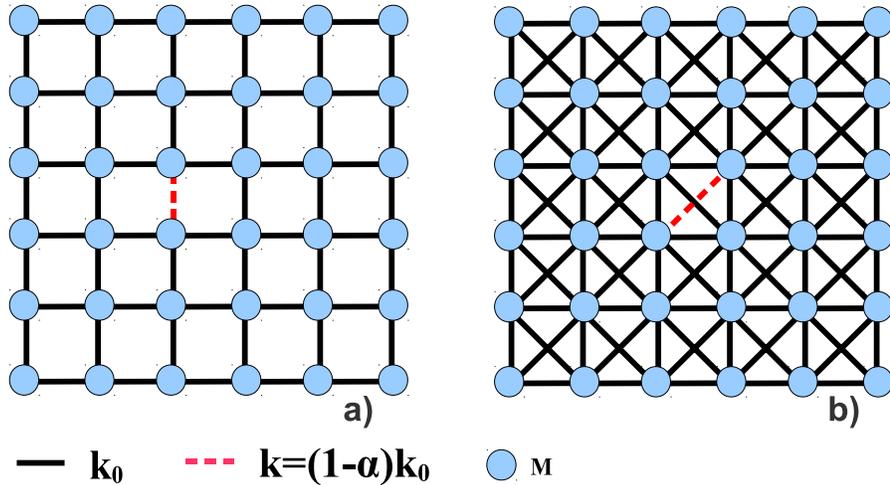
## Sobre el origen del Pico Bosónico: Análisis Perturbativo

---

En la introducción hablamos de un concepto muy importante, el Pico Bosónico (PB). En el capítulo anterior, 4, introdujimos el concepto de modo suave y además, mediante la simulación molecular de un vidrio binario, pudimos observar la evolución del Pico Bosónico con la coordinación promedio de los componentes del vidrio. En general notamos que un déficit de contactos nos lleva a una proliferación de modos de baja frecuencia, lo que se traduce en un aumento en la intensidad del PB. Hoy en día no hay un consenso claro acerca del origen del PB. No obstante, se tiene la hipótesis de que tanto el PB como los modos suaves comparten un origen común, es decir, la falta de contactos atómicos [101]. Existen múltiples teorías sobre el origen del PB; por ejemplo, algunos autores argumentan que éste se debe a la vibración de clusters [122, 123] en el sistema; otros sugieren que el PB es debido a una interacción, controlada por anarmonicidad [124] entre osciladores armónicos cuasi-localizados. También mediante un análisis de las fluctuaciones en la constante elástica transversal [48], se ha planteado que el PB surge del desorden topológico. Empero se ha observado el PB en sistemas periódicos, tales como  $\text{SiO}_4$  en fase cristalina [125]. Esto nos lleva a reforzar la idea de que el origen del PB, más que en el desorden, está fundamentado en un déficit de contactos.

El objetivo de este capítulo es mostrar nuestros resultados acerca del origen del Pico Bosónico. Estos resultados se obtienen mediante teoría de perturbaciones debilitando una concentración baja de enlaces, tanto en redes periódicas sobrerígidas como isostáticas. Mediante este análisis, probamos como surge una resonancia en la densidad reducida de estados vibracionales. Dicha resonancia es similar a la estructura del Pico Bosónico cuando se trata de redes sobrerígidas [121], pero en redes isostáticas, tal resonancia tiende a localizarse a frecuencia cero [121], como se esperaría, pues al cortar un enlace en este tipo de redes aparece un modo suave.

En la sección 5.1, mostramos el tratamiento genérico cuando se hace una per-



**Figura 5.1:** Ejemplo de dos tipos de redes rígidas, a) una red isostática, y b) una sobrerígida. Mediante una línea punteada muestra la relación  $k \equiv k_0 - \alpha k_0$ ; cuando  $\alpha = 1$ , el enlace es totalmente removido.  $M$  es la masa de las partículas.

turbación de enlace, así como las condiciones generales a las cuales tendremos resonancia, para luego particularizarlas a sistemas sobrerígidos e isostáticos. Posteriormente en los apartados 5.2 y 5.3, se tratarán a manera de ejemplo, los casos sobrerígido e isostático.

## 5.1 Perturbación de Enlace en una Red Periódica

A continuación presentamos un análisis general al hacer una perturbación de enlace en una red periódica rígida. Para tener una idea más clara se presenta la figura 5.1, en donde se han marcado con círculos a las partículas de masa  $M$ , las cuales se unen mediante resortes de constante elástica  $k_0$ , dibujados con líneas negras. En cambio, la unión perturbada se ha etiquetado con una constante elástica  $k = k_0 - \alpha k_0$  y al mismo tiempo ésta se ha representado con una línea roja punteada.  $\alpha$  es un parámetro adimensional que va desde  $\alpha = 1$  (enlace totalmente roto), hasta  $\alpha = 0$  (enlace sin perturbar). Este estudio es sólo para un defecto de enlace, sin embargo se puede extender para una concentración baja de defectos ( $n$ ) debido a que la probabilidad de tener enlaces de este tipo en un radio  $r$  es  $e^{-(r/a)\ln n}$ , donde  $a$  es el parámetro de red, entonces la mayoría los enlaces perturbados están rodeados de enlaces no perturbados. De esta manera se puede emplear la aproximación de cristal virtual (ACV) [126, 127]. Bajo tal consideración, la densidad de estados vibracionales (DEV) es simplemente una combinación de la DEV local debido a los contactos perturbados ( $\rho_d(\omega)$ ), más la DEV local de los no perturbados ( $\rho_{np}(\omega)$ ), esto es,

$$\rho(\omega) = (1 - n) \rho_{np}(\omega) + n \rho_d(\omega). \quad (5.1)$$

Posteriormente revisaremos a manera de ejemplo, redes sobrerígidas e isostáticas.

Consideremos una red rígida periódica en un espacio de dimensión  $D$  con  $N$  partículas de masa  $M = 1$  en un régimen armónico. La dinámica de este sistema está descrita por el Hamiltoniano  $H_0$  dado por,

$$H_0 = \mathbf{p}^T \mathbf{I} \mathbf{p} + \frac{1}{2} \mathbf{u}^T \mathbf{M} \mathbf{u}, \quad (5.2)$$

donde los vectores  $\mathbf{p} = (\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$  y  $\mathbf{u} = (\mathbf{u}_1, \dots, \mathbf{u}_N)$  de dimensiones  $DN$ , son los momentos y desplazamientos en el espacio real respectivamente. Las dimensiones de la matriz dinámica  $\mathbf{M}$  (ver Ec. (2.16)) y la matriz identidad  $\mathbf{I}$  son  $DN \times DN$ . Los elementos de  $\mathbf{M}$  en el régimen armónico se suelen escribir como

$$\mathbf{M}_{ij} = k_0 \delta_{ij} \sum_l \hat{\mathbf{n}}_{il} \otimes \hat{\mathbf{n}}_{il} - k_0 \hat{\mathbf{n}}_{ij} \otimes \hat{\mathbf{n}}_{ij}, \quad (5.3)$$

donde los vectores unitarios  $\hat{\mathbf{n}}_{ij}$ , de dimensión  $D$ , enlazan a los sitios  $i$  con los  $j$ .

Al inicio se mencionó que estamos interesados en un defecto de enlace, esto automáticamente involucra dos sitios, etiquetemos estos como 1 y 2; el nuevo Hamiltoniano  $H$  puede ser escrito como [126],

$$H = H_0 + \frac{1}{2} \mathbf{u}^T \mathbf{V} \mathbf{u}, \quad (5.4)$$

donde la matriz  $\mathbf{V}$ , de dimensiones  $DN \times DN$ , contiene los cambios hechos sobre dichos enlaces. Los elementos  $V_{ij}$  de  $\mathbf{V}$ , se pueden escribir explícitamente como,  $V_{ij} = (k - k_0) \hat{\mathbf{n}}_{12} \otimes \hat{\mathbf{n}}_{12} m_{ij}$ , donde  $m_{ij} = \delta_{1i} \delta_{1j} + \delta_{2i} \delta_{2j} - \delta_{1i} \delta_{2j} - \delta_{2i} \delta_{1j}$ . Mediante teoría de perturbaciones y funciones de Green se puede obtener la densidad de estados vibracionales,  $\rho(\omega)$ , asociada al sistema perturbado [126], como esbozaremos a continuación. La función de Green  $\mathbf{G}_0$  asociada a  $H_0$  sigue la siguiente ecuación de movimiento [127],

$$[M\omega^2 \mathbf{I} - \mathbf{M}] \mathbf{G}_0(\omega^2) = \mathbf{I}, \quad (5.5)$$

cuya solución está dada por

$$\mathbf{G}_0(l, m; \omega^2) = \lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{1}{M} \sum_{\mathbf{q}, s} \frac{\boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{q}) \otimes \boldsymbol{\epsilon}_s^*(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_m)}}{\omega^2 + i\eta - \omega_s^2(\mathbf{q})}, \quad (5.6)$$

donde  $\omega_s^2(\mathbf{q})$  es el eigenvalor correspondiente al autovector  $\boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{q})$  (de dimensión  $D$ ), en una rama  $s$  y un estado dado  $\mathbf{q}$  (en la primera zona de Brillouin).  $\mathbf{R}_l$  y  $\mathbf{R}_m$  son las posiciones de las partículas  $l$  y  $m$  respectivamente. En esta misma lógica se le puede asociar al sistema descrito por  $H$  una función de Green  $\mathbf{G}$ , es decir,

$$[M\omega^2 \mathbf{I} - (\mathbf{M} + \mathbf{V})] \mathbf{G}(\omega^2) = \mathbf{I}. \quad (5.7)$$

Sin embargo esta función la podemos escribir como

$$\mathbf{G} = \frac{[M\omega^2 \mathbf{I} - \mathbf{M}]^{-1}}{[\mathbf{I} - \mathbf{V}(M\omega^2 \mathbf{I} - \mathbf{M})^{-1}]} = \frac{\mathbf{G}_0}{\mathbf{I} - \mathbf{V}\mathbf{G}_0}. \quad (5.8)$$

Ahora expandimos en serie a la relación anterior, Ec. (5.8), y la reescribimos como,

$$\mathbf{G} = \mathbf{G}_0 [\mathbf{I} + \mathbf{V}\mathbf{G}_0 + \mathbf{V}\mathbf{G}_0\mathbf{V}\mathbf{G}_0 + \dots] = \mathbf{G}_0 + \mathbf{G}_0 [\mathbf{I} + \mathbf{V}\mathbf{G}_0 + \dots] \mathbf{V}\mathbf{G}_0 = \mathbf{G}_0 + \mathbf{G}_0 \mathbf{T} \mathbf{G}_0. \quad (5.9)$$

donde  $\mathbf{I}$  y  $\mathbf{T} = \mathbf{V}(\mathbf{I} - \mathbf{V}\mathbf{G}_0)^{-1}$  son las matrices identidad y de dispersión respectivamente. De lo anterior notamos que podemos escribir la función de Green del sistema perturbado en términos de la función de Green asociada a la red sin perturbar. Es importante mencionar que la matriz  $\mathbf{T}$  converge cuando se hace una sola perturbación, como es nuestro caso [127]. Otra forma de escribir la Ec. (5.9) es,

$$\mathbf{G} = \frac{\mathbf{G}_0 \text{adj}(\mathbf{I} - \mathbf{V}\mathbf{G}_0)}{\det(\mathbf{I} - \mathbf{V}\mathbf{G}_0)}. \quad (5.10)$$

De la Ec. (5.10), vemos que las posibles resonancias debidas al defecto de enlace se darán cuando  $\det(\mathbf{I} - \mathbf{V}\mathbf{G}_0) \approx 0$ . La densidad total de estados vibracionales DEV ( $\rho(\omega)$ ), del sistema descrito por  $H$  y  $\mathbf{G}$ , se define como [127],

$$\rho(\omega) = 2\omega \rho(\omega^2) = -\frac{2\omega}{\pi} \text{Im} \{ \text{Tr}[\mathbf{G}(\omega^2)] \}. \quad (5.11)$$

Ahora realizaremos un análisis más detallado de lo expuesto anteriormente. Sólo una submatriz  $\mathbb{V}$  de  $2D \times 2D$  de la total  $\mathbf{V}$  es necesaria, ya que todas las demás entradas de  $\mathbf{V}$  son cero.  $\mathbb{V}$  se escribe como [127],

$$\mathbb{V} = \begin{pmatrix} \mathbf{V}(1,1) & \mathbf{V}(1,2) \\ \mathbf{V}(2,1) & \mathbf{V}(2,2) \end{pmatrix}, \quad (5.12)$$

y como antes  $\mathbf{V}(i,j) = (k - k_0) \hat{\mathbf{n}}_{12} \otimes \hat{\mathbf{n}}_{12} m_{ij}$ . Siguiendo esta idea, tomamos una matriz  $\mathbb{G}_0$  (de tamaño  $2D \times 2D$ ) de  $\mathbf{G}_0$ ,

$$\mathbb{G}_0 = \begin{pmatrix} \mathbf{G}_0(1,1) & \mathbf{G}_0(1,2) \\ \mathbf{G}_0(2,1) & \mathbf{G}_0(2,2) \end{pmatrix}. \quad (5.13)$$

En la Ec. (5.13),  $\mathbf{G}_0(1,1)$  se refiere a la función de Green del sitio 1,  $\mathbf{G}_0(2,2)$  a la del sitio 2 y  $\mathbf{G}_0(1,2)$  o  $\mathbf{G}_0(2,1)$  están relacionadas con la interacción entre ellos. De hecho,  $\mathbf{G}_0(1,1) = \mathbf{G}_0(2,2)$  y  $\mathbf{G}_0(1,2) = \mathbf{G}_0(2,1)$  [128]. Como consecuencia de esta reducción dimensional debido a que sólo estamos interesados en un defecto de enlace, entre los sitios 1 y 2, también tendremos que tomar una submatriz  $\mathbb{G}$  (de tamaño  $2D \times 2D$ ) de la total  $\mathbf{G}$ ; del mismo modo para la matriz de dispersión  $\mathbf{T}$  tendremos la submatriz  $\mathbb{T} = \mathbb{V}(\mathbb{I} - \mathbb{V}\mathbb{G}_0)^{-1}$ .

De las Ecs. (5.13) y (5.12) se puede obtener  $\mathbb{T}$  [129], cuyas componentes son:

$$\mathbb{T}(i,j) = \frac{-\alpha k_0 \hat{\mathbf{n}}_{12} \otimes \hat{\mathbf{n}}_{12} m_{ij}}{[1 + 2\alpha k_0 \hat{\mathbf{n}}_{12}^T (\mathbf{G}_0(1,1) - \mathbf{G}_0(1,2)) \hat{\mathbf{n}}_{12}]}. \quad (5.14)$$

El denominador de  $\mathbb{T}(i,j)$ , eventualmente conducirá a estados resonantes. Podemos llevar a la Ec. (5.14) a una forma más simple, pues de la función de Green del sistema puro Ec. (5.5), se obtiene la ecuación de movimiento asociada a  $\mathbf{G}_0(1,1)$  es decir [129],

$$M\omega^2 \mathbf{G}_0(1,1) = \mathbf{1} + \sum_j \mathbf{M}_{1j} \mathbf{G}_0(j,1). \quad (5.15)$$

Ahora de la relación (5.3) y considerando contribuciones de primeros vecinos, tenemos

$$\mathbf{M}_{11} = k_0 Z \hat{\mathbf{n}}_{12} \otimes \hat{\mathbf{n}}_{12} \quad (5.16)$$

y

$$\mathbf{M}_{12} = -k_0 \hat{\mathbf{n}}_{12} \otimes \hat{\mathbf{n}}_{12}, \quad (5.17)$$

donde  $Z$  es la coordinación a primeros vecinos. Insertando las Ecs. (5.16) y (5.17) en la Ec. (5.15), además de considerar un espacio isotrópico, obtenemos

$$M\omega^2 \mathbf{G}_0(1,1) = \mathbf{1} + Zk_0 \hat{\mathbf{n}}_{12} \otimes \hat{\mathbf{n}}_{12} [\mathbf{G}_0(1,1) - \mathbf{G}_0(1,2)]. \quad (5.18)$$

Los elementos en la diagonal de  $\mathbf{G}_0(1,1)$  siguen la misma ecuación de movimiento, de modo que podemos obtener la traza de la Ec. (5.18)

$$M\omega^2 G_0(1) = 1 + \frac{Zk_0}{D} \hat{\mathbf{n}}_{12}^T (\mathbf{G}_0(1,1) - \mathbf{G}_0(1,2)) \hat{\mathbf{n}}_{12}, \quad (5.19)$$

donde  $G_0(1)$  es un elemento en la diagonal de la matriz  $\mathbf{G}_0(1,1)$ . Sustituyendo la Ec. (5.19) en el denominador de Ec. (5.14), obtenemos

$$\mathbb{T}(i,j) = \frac{-\alpha k_0}{\left[1 + \frac{2\alpha D}{Z} (M\omega^2 G_0(1) - 1)\right]} \hat{\mathbf{n}}_{12} \otimes \hat{\mathbf{n}}_{12} m_{ij}. \quad (5.20)$$

De esta última relación se obtienen las condiciones de resonancia, es decir, cuando el denominador de la Ec. (5.20) es cercano a cero; de esta manera las frecuencias de resonancia ( $\omega_R$ ) se encuentran como solución de,

$$1 + \frac{2\alpha D}{Z} (M\omega^2 \text{Re } G_0(1) - 1) \approx 0 \quad (5.21)$$

y

$$\frac{2\alpha D}{Z} M\omega^2 \text{Im } G_0(1) \approx 0. \quad (5.22)$$

La Ec. (5.21), que tiene que ver con la parte real de  $G_0(1)$ , tiende a localizar las resonancias; mientras que la Ec. (5.22), relacionada con la imaginaria de  $G_0(1)$ , está relacionada a su tiempo de vida.

La resultante densidad de estados vibracionales local entre el sitio 1 y 2 ( $\rho_d(\omega)$ ), es calculada mediante [126],

$$\rho_d(\omega; \alpha) = 2\omega \rho_d(\omega^2; \alpha) = -\frac{2\omega}{\pi} \text{Im} \{ \text{Tr} [\mathbb{G}] \}, \quad (5.23)$$

es decir, vamos a observar localmente como se comportan los modos vibracionales, dado que el enlace entre los sitios 1 y 2 se ha perturbado. La matriz de dispersión  $\mathbb{T}(1,1)$  dada por la ecuación (5.20), nos permite obtener la probabilidad de transición de un estado inicial  $\mathbf{q}_i$  hacia uno final  $\mathbf{q}_f$  mediante  $W_{\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_f} = |\langle \mathbf{q}_f | \mathbb{T}(1,1) | \mathbf{q}_i \rangle|^2 \delta(\omega_i^2 - \omega_f^2)$ . Para estados que siguen las condiciones establecidas por las Ecs. (5.21) y (5.22), la cantidad  $|\langle \mathbf{q}_f | \mathbb{T}(1,1) | \mathbf{q}_i \rangle|^2$  se puede escribir como,

$$|\langle \mathbf{q}_f | \mathbb{T}(1,1) | \mathbf{q}_i \rangle|^2 = \frac{A^2}{(\omega^2 - \omega_R^2)^2 + \Gamma^2}, \quad (5.24)$$

donde el ancho de la resonancia  $\Gamma$  y  $A$  están dados por,

$$\Gamma = \frac{\omega^2 \text{Im } G_0(1)}{\frac{d}{d\omega^2} (\omega^2 \text{Re } G_0(1))} \Big|_{\omega^2 = \omega_R^2} \quad (5.25)$$

y

$$A^{-1} = \frac{2DM}{Zk_0} \frac{d}{d\omega^2} (\omega^2 \text{Re } G_0(1)) \Big|_{\omega^2 = \omega_R^2}. \quad (5.26)$$

Ahora podemos discutir las consecuencias de romper enlaces en redes sobrerígidas e isostáticas.

### Sistemas sobrerígidos

Para modos acústicos la relación de dispersión va como  $\omega = c \|\mathbf{q}\|$ , donde  $c$  es la velocidad del sonido. En  $D$  dimensiones,  $\rho(\omega) \sim D^2 \omega^{D-1} / \omega_D^D$  y  $\text{Im } G_0(1) \approx -\pi D^2 \omega^{D-2} / 2M\omega_D^D$ , donde  $\omega_D$  es la frecuencia de Debye. De lo anterior, con  $D = 3$  y de las relaciones de Kramers-Kröning es posible obtener  $\text{Re } G_0(1)$ , es decir

$$\text{Re } G_0(1) = \frac{3^2}{M\omega_D^3} P \int_0^\infty \frac{\omega'^2 d\omega'}{\omega^2 - \omega'^2}, \quad (5.27)$$

donde  $P$  simboliza la parte principal de la integral. Podemos hacer el cambio de variable  $x = \omega'/\omega$  en (5.27) y reescribir ésta como,

$$\text{Re } G_0(1) = \frac{3^2 \omega}{M\omega_D^3} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left[ \int_0^{1-\epsilon} \frac{x^2 dx}{1-x^2} + \int_{1+\epsilon}^{\omega/\omega_D} \frac{x^2 dx}{1-x^2} \right]. \quad (5.28)$$

Realizando las integrales y ejecutando el límite, finalmente obtenemos

$$\text{Re } G_0(1) = \frac{3^2}{M\omega_D^3} \left[ -\omega_D + \frac{\omega}{2} \ln \left( \frac{\omega_D + \omega}{\omega_D - \omega} \right) \right]. \quad (5.29)$$

Al sustituir este último resultado en Ec. (5.21), se obtiene una resonancia localizada en,  $\omega_R$ , dada por

$$\omega_R \approx \frac{\omega_D}{3\sqrt{Z_c}} (Z - Z_c)^{1/2} \quad (5.30)$$

y cuyo ancho es,

$$\Gamma \approx \frac{27Z_c^{3/2}}{\omega_D^2} \frac{\omega_R^4}{[9Z_c - 2(Z - Z_c)] \sqrt{Z - Z_c}} = \frac{\omega_D^2}{3\sqrt{Z_c}} \frac{(Z - Z_c)^{3/2}}{[9Z_c - 2(Z - Z_c)]}, \quad (5.31)$$

donde  $Z_c = 6\alpha$ . Vemos de la Ec. (5.30) la estrecha relación que guarda la frecuencia de resonancia y la coordinación promedio del sistema, además de presentar un escalamiento del tipo  $\omega_R \sim (Z - Z_c)^{1/2}$ . En este orden de ideas, la Ec. (5.30) predice que si  $\omega_R = 0$ , entonces  $Z = Z_c$ , es decir el sistema es isostático de acuerdo a lo esperado.

A manera de ejemplo, podemos notar que cuando rompemos una concentración baja de enlaces,  $Z_c(\alpha = 1) = 6$ , en una estructura de máximo empaquetamiento,

$Z = 12$ , surge una resonancia a la frecuencia  $\omega_R \approx 0.3\omega_D$ , con un ancho  $\Gamma \approx \omega_D^2/21$ . Este último hecho está en concordancia cualitativa con la evidencia experimental de que la frecuencia típica a la cual se localiza el Pico Bosónico,  $\Omega_b$ , está dada por  $\Omega_b \approx 0.1\omega_D$  [130].

También estamos interesados en el comportamiento del tiempo de relajación  $\tau^{-1}$  de la dispersión a bajas frecuencias. Es usual escribir este tiempo como,

$$\tau^{-1} = c\sigma n,$$

donde  $c$  es la velocidad del sonido,  $\sigma$  es la sección eficaz total de dispersión y  $n$  es el número de moléculas dispersoras por unidad de volumen  $V$ . Como se sabe,  $\sigma$  es proporcional a la suma sobre estados iniciales ( $\mathbf{q}_i$ ) y finales ( $\mathbf{q}_f$ ) de la probabilidad de transición por unidad de tiempo  $W_{\mathbf{q}_i\mathbf{q}_f}$ , dividida por el flujo  $j = c/V$  de las partículas incidentes. Debido a que estamos tratando colisiones elásticas, la suma sobre estados iniciales y finales es reemplazada por la densidad de estados inicial y final, de esta manera  $\sigma = V|\langle \mathbf{q}_f | \mathbb{T}(1,1) | \mathbf{q}_i \rangle|^2 \rho_i(\omega) \rho_f(\omega) c^{-1}$ .

A bajas frecuencias y lejos de la resonancia  $|\langle \mathbf{q}_f | \mathbb{T}(1,1) | \mathbf{q}_i \rangle|^2 \approx A^2/\omega_R^2$  y empleando la densidad de estados vibracionales de Debye, así como la concentración de centros dispersores, el tiempo de relajación se puede escribir como:

$$\tau^{-1} \approx nV \frac{D^4 A^2}{\omega_R^2 \omega_D^{2D}} \omega^{2(D-1)}. \quad (5.32)$$

En tres dimensiones, obtenemos que  $\tau^{-1}$  sigue una dispersión tipo Rayleigh,  $\tau^{-1} \sim \omega^4$ , como se observa en los experimentos [131, 132]. Es importante hacer notar que la densidad de centros dispersores  $n$ , está relacionada con el cambio en la coordinación promedio del sistema ( $\delta z$ ). Por otro lado, se relaciona a la fragilidad con ( $z$ ) [23], de esta forma la Ec. (5.32) muestra la estrecha relación entre tiempo de relajación y fragilidad, en la fase sólida.

## Sistemas isostáticos

Ahora analizaremos en forma general a los sistemas isostáticos. Como ejemplos de este tipo de redes, podemos mencionar las llamadas redes hiperestáticas (cadena lineal, red cuadrada y la red cúbica simple). Como ya se ha mencionado, cuando cortamos un enlace en una red isostática, un modo suave aparece [101]. Sin embargo, es interesante estudiar como aparece este modo desde la perspectiva de la teoría de perturbaciones. Podemos hacer un análisis de las redes hiperestáticas e.g., cúbicas, cuadradas y lineales, con sólo estudiar a una cadena lineal, ya que todas éstas tienen la misma relación de dispersión. Esto se debe, a que los desplazamientos son ortogonales entre dichas cadenas. También se sabe que en general las redes isostáticas a bajas frecuencias, muestran una densidad de estados vibracionales constante,  $\rho(\omega) \sim \omega^0$  [101].

Ahora revisaremos con más detalle a una cadena lineal, la cual es un ejemplo representativo de las redes lineal, cuadrada y cúbica. Las partes imaginaria y real de la función de Green de una red lineal son [126],

$$\text{Im } G_0(1,1) \approx \frac{-2}{M\omega_m^2(1-x^2)^{1/2}} \quad (5.33)$$

$$\text{y} \\ \text{Re } G_0(1,1) = 0, \quad (5.34)$$

donde  $x = 2(\omega/\omega_m)^2 - 1$  y  $\omega_m^2 = 4k_0/M$  es la frecuencia máxima en la banda. Por otro lado, la función de Green entre los sitios 1 y 2 se puede escribir como:  $G_0(1,2) = e^{i\phi(\omega)} G_0(1,1)$ . Lo anterior nos conduce a,

$$\text{Im } G_0(1,2) = \cos \phi(\omega) \text{Im } G_0(1,1) \quad (5.35)$$

$$\text{Re } G_0(1,2) = -\sin \phi(\omega) \text{Im } G_0(1,1),$$

donde la fase está definida por,

$$\phi(\omega) = \tan^{-1} \left[ \frac{\sqrt{1-x^2}}{-x} \right]. \quad (5.36)$$

Las condiciones de resonancia, que están dadas por los polos de la Ec. (5.14), se escriben ahora como,

$$\text{Im}(G_0(1,1) - G_0(1,2)) = [1 - \cos \phi(\omega)] \text{Im } G_0(1,1) \approx 0 \quad (5.37)$$

$$\text{y} \\ \text{Im } G_0(1,1) \approx -[\alpha 2k_0 \sin \phi(\omega)]^{-1}. \quad (5.38)$$

Empleando la relación (5.36), se puede escribir a la parte imaginaria de  $G_0$  Ec. (5.33) como  $\text{Im } G_0(1,1) = -[2k_0 \sin \phi(\omega)]^{-1}$ . La segunda condición de resonancia para el caso isostático, Ec. (5.38), se cumple cuando  $\alpha = 1$  y ya que  $\text{Im } G_0(1,1) \neq 0$ , entonces la primer condición, Ec. (5.37), se cumple cuando  $\omega \approx 0$ . De lo anterior notamos que existe una resonancia a frecuencia cero. Sin embargo, la primer condición se sigue cumpliendo para frecuencias cercanas a cero, como consecuencia la resonancia será ancha. A manera de conclusión, decimos que cuando cortamos un enlace ( $\alpha = 1$ ) en un sistema isostático, surge una resonancia ancha a frecuencias cercanas a cero en la densidad de estados vibracionales reducida (DEVr).

También estamos interesados en el comportamiento de  $\tau^{-1}$ . Siguiendo el mismo procedimiento con el que obtuvimos la Ec. (5.32), pero ahora con  $\rho(\omega) \sim \omega^0$ , resulta

$$\tau^{-1} \sim \text{constante}. \quad (5.39)$$

De esta manera los sistemas isostáticos, presentan una dispersión uniforme a bajas frecuencias, la cual es anómala cuando se compara con la dispersión de sistemas sobrerígidos. Esto nos confirma la naturaleza crítica de los sistemas isostáticos [133].

## 5.2 Ejemplos en Redes Rígidas

En esta sección se muestran algunos ejemplos, en los cuales surge una estructura similar al Pico Bosónico cuando se corta un enlace entre sitios vecinos.

### Redes sobrerígidas. La estructura FCC

Empezamos observando las consecuencias de cortar enlaces entre vecinos más cercanos en una estructura con un empacamiento muy alto, la red centrada en caras (FCC). Para lograr dicho objetivo, diagonalizamos numéricamente la matriz dinámica  $\mathbb{D}$ . Las entradas de esta matriz, se escriben como,

$$\begin{aligned}\mathbb{D}_{xx} &= 4k_0 [2 - \cos(q_x a/2) \cos(q_z a/2) - \cos(q_x a/2) \cos(q_y a/2)] \\ \mathbb{D}_{yy} &= 4k_0 [2 - \cos(q_x a/2) \cos(q_y a/2) - \cos(q_y a/2) \cos(q_z a/2)] \\ \mathbb{D}_{zz} &= 4k_0 [2 - \cos(q_x a/2) \cos(q_z a/2) - \cos(q_y a/2) \cos(q_z a/2)] \\ \mathbb{D}_{xy} &= \mathbb{D}_{yx} = 4k_0 \sin(q_x a/2) \sin(q_y a/2) \\ \mathbb{D}_{xz} &= \mathbb{D}_{zx} = 4k_0 \sin(q_x a/2) \sin(q_z a/2) \\ \mathbb{D}_{yz} &= \mathbb{D}_{zy} = 4k_0 \sin(q_y a/2) \sin(q_z a/2),\end{aligned}$$

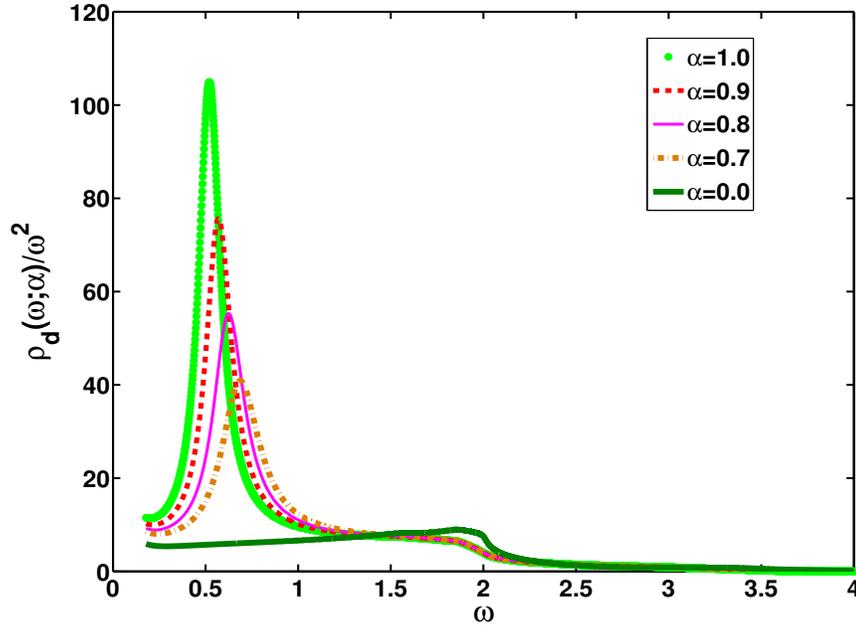
donde  $a$  es el parámetro de red. Para obtener las funciones de Green de este sistema, se toman triadas  $(q_x, q_y, q_z)$  de la primera zona de Brillouin. Con esto se diagonaliza  $\mathbb{D}$ . Con los correspondientes eigenvalores y autovectores, se construyen las funciones de Green  $G_0(1,1)$  y  $G_0(1,2)$  (ver Ec (5.6)), las cuales a su vez son útiles para encontrar la densidad de estados vibracionales reducida local  $\rho_d(\omega; \alpha) / \omega^2$ . Dado que  $D = 3$  y  $Z = 12$ , la condición, Ec. (5.21), que localiza las resonancias se escribe ahora como,

$$\text{Re } G_0(1) \approx \left(1 - \frac{2}{\alpha}\right) \frac{1}{\omega^2}. \quad (5.40)$$

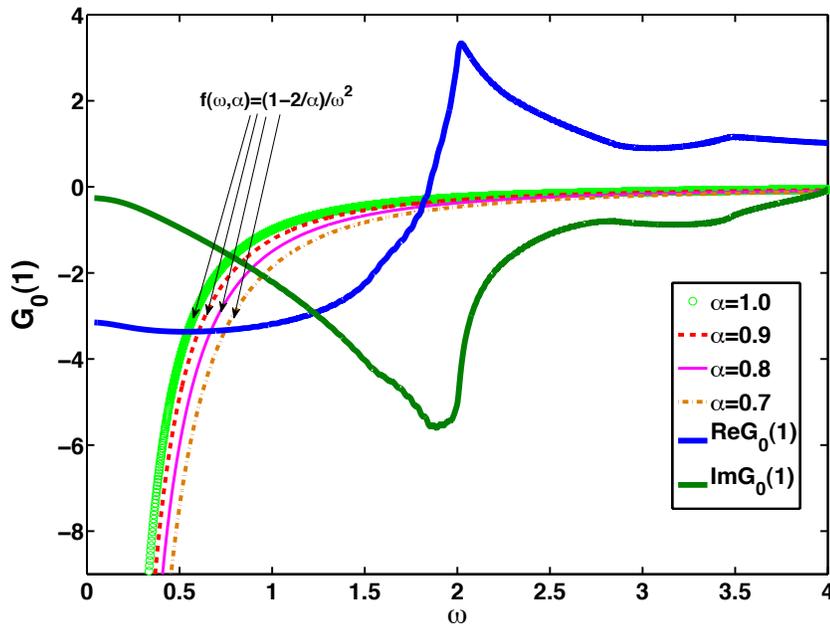
La figura 5.2 muestra la evolución de  $\rho_d(\omega, \alpha) / \omega^2$  como una función de la frecuencia. Surge un pico a la frecuencia más baja, cuando el enlace es totalmente cortado ( $\alpha = 1$ ) en contraste con la red perfecta ( $\alpha = 0$ ). También notamos que  $\omega_R$  decrece a medida que  $\alpha \rightarrow 1$ . En la figura 5.3 se puede observar la parte real e imaginaria de  $G_0(1)$ , así como también la condición de resonancia Ec. (5.40).

### Red sobrerígida: red cuadrada con diagonales

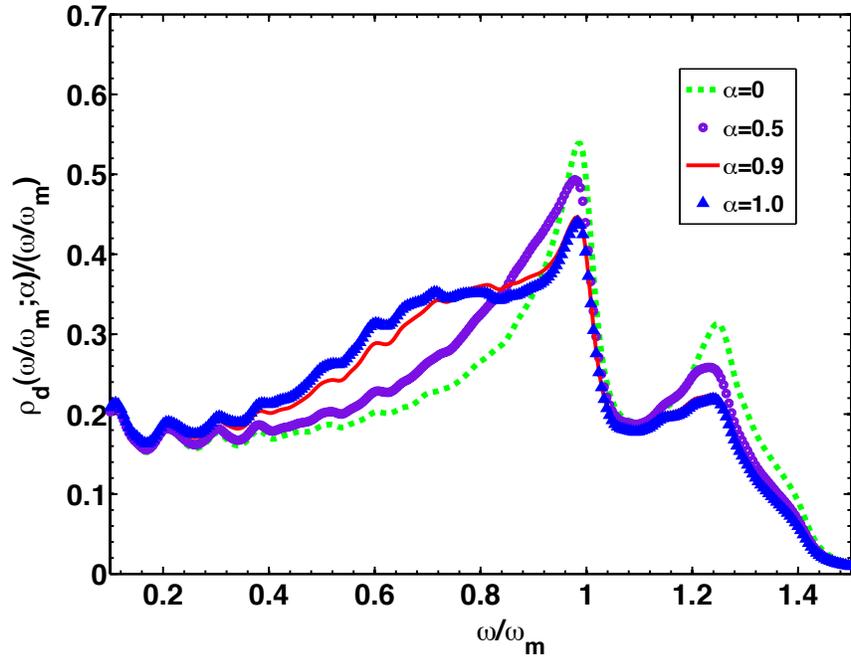
Ahora queremos mostrar las mismas ideas en una red sobrerígida distinta. Esta vez emplearemos una red cuadrada con resortes en las diagonales, como se puede apreciar en la figura 5.1. Una vez más, no tenemos la función de Green explícita, pero se puede diagonalizar la matriz dinámica asociada a una red cuadrada con enlaces en las diagonales. Construimos una red de  $N = 1600$  sitios. Los eigenvalores son empleados para calcular  $\rho_d(\omega / \omega_m; \alpha) / (\omega / \omega_m)$ , donde  $\omega_m$  es la frecuencia máxima. La figura 5.4, muestra la evolución de la densidad local reducida de estados. Aquí, las resonancias surgen dentro de la banda a medida



**Figura 5.2:** Evolución de la densidad de estados vibracionales reducida local  $[\rho_d(\omega; \alpha) / \omega^2]$  en función de la frecuencia. Se observa como surge un pico a frecuencias cada vez menores a medida que  $\alpha \rightarrow 1$ .



**Figura 5.3:** Parte real e imaginaria de  $G_0(1)$  (línea continua azul y verde respectivamente) para la red FCC y la función  $f(\omega; \alpha) = [1 - 2/\alpha] / \omega^2$ . Las frecuencias de resonancia ( $\omega_R$ ) son encontradas en la intersección de las curvas  $\text{Re}G_0(1)$  y  $f(\omega; \alpha)$ , sobre diferentes valores de  $\alpha$ . Se debe notar que  $\text{Im}G_0$  va a cero a medida que  $\omega \rightarrow 0$ .



**Figura 5.4:** Densidad de estados vibratoriales reducida local  $[\rho_d(\omega/\omega_m; \alpha) / (\omega/\omega_m)]$  para una red cuadrada con enlaces en las diagonales. Nuevamente el enlace es gradualmente diluido hasta ser totalmente cortado ( $\alpha = 1$ ).

que el enlace en cuestión es diluido. Entonces cuando  $\alpha$  va de 0 a 1, se puede observar como surge un exceso de modos.

### 5.3 Ejemplos en Redes Isostáticas

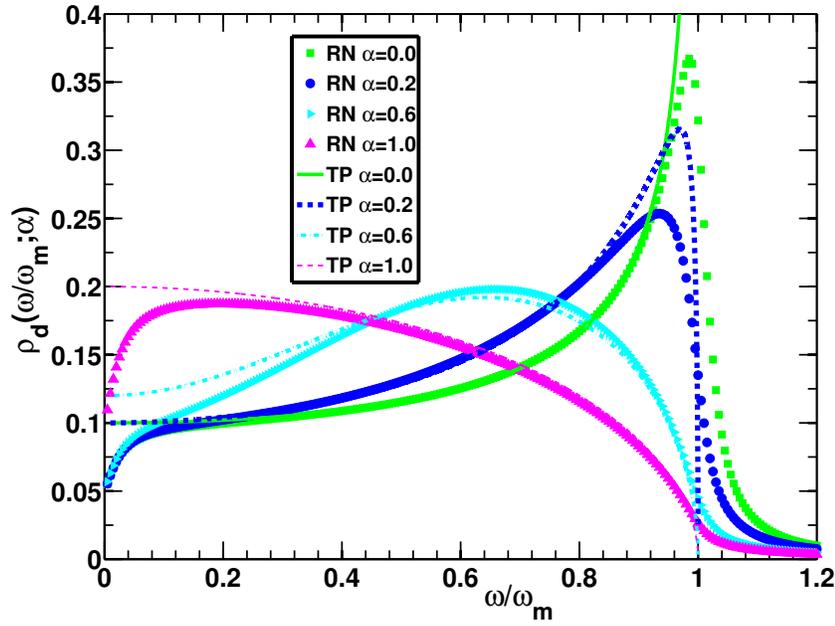
Finalmente averiguamos qué ocurre cuando cortamos un enlace en una red isostática. Para lograr este objetivo, estudiaremos una cadena lineal, lo cual es equivalente a analizar una red cuadrada o cúbica. Esto debido a que los desplazamientos son ortogonales entre dichas cadenas.

#### Redes lineal, cuadrada y cúbica

Esta vez es posible obtener las funciones de Green entre los sitios  $h$  y  $l$  de una red lineal, explícitamente,

$$G_0(h, l; \omega^2) = \frac{1}{2k_0 i \sqrt{1-x^2}} \left[ -x + i \sqrt{1-x^2} \right]^{|h-l|}, \quad (5.41)$$

donde  $x = 2 \left( \frac{\omega}{\omega_m} \right)^2 - 1$  y  $\omega_m^2 = 4k_0/M$  es la frecuencia máxima. Como en los ejemplos previos, estamos interesados en una perturbación de contacto entre los sitios 1 y 2. De la Ec. (5.41) obtenemos,



**Figura 5.5:** Densidad de estados vibracionales reducida local  $[\rho_d(\omega/\omega_m; \alpha)]$  de una cadena lineal en función la frecuencia normalizada para diferentes valores del parámetro  $\alpha$ . Los puntos y líneas representan el resultado numérico y el teórico, denotados por RN y TP respectivamente. Se puede ver un incremento en los modos de baja frecuencia a medida que  $\alpha \rightarrow 1$ . Las diferencias entre TP y RN a bajas frecuencias, es debida a la finitud de la red.

$$G_0(1,1) = \frac{-i}{2k_0\sqrt{1-x^2}} \quad (5.42)$$

y

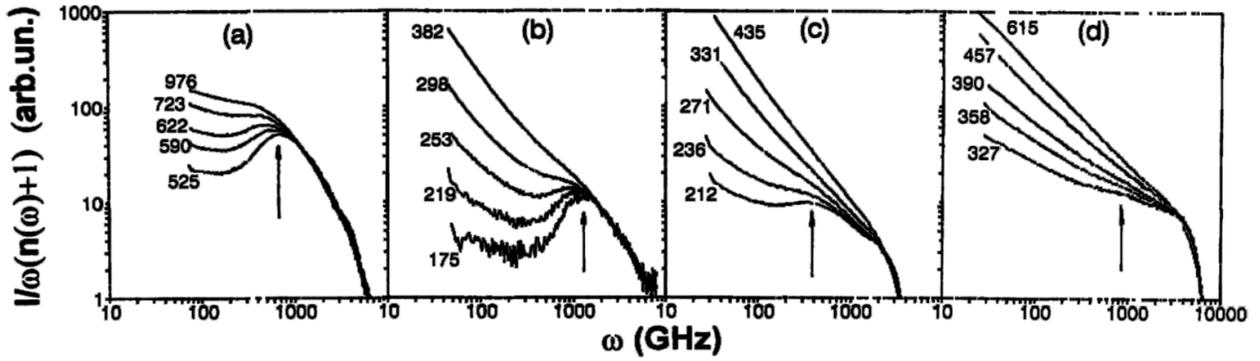
$$G_0(1,2) = -xG_0 + \frac{1}{2k_0}. \quad (5.43)$$

Empleando las relaciones (5.42), (5.43) y (5.23) es posible obtener la densidad local de estados vibracionales  $\rho_d(\omega)$  entre los sitios 1 y 2,

$$\rho_d(\omega/\omega_m; \alpha) = \frac{\frac{-2\omega/\omega_m \text{Im} G_0}{\pi} \left[ \left( 1 - \alpha + 2\alpha \left( \frac{\omega}{\omega_m} \right)^2 \right) (1 - \alpha) + 4\alpha^2 (2k_0 \text{Im} G_0)^2 \left( \frac{\omega}{\omega_m} \right)^4 \left( 1 - \left( \frac{\omega}{\omega_m} \right)^2 \right) \right]}{[1 - \alpha]^2 + \left[ 2\alpha \left( \frac{\omega}{\omega_m} \right)^2 (2k_0 \text{Im} G_0) \right]^2}. \quad (5.44)$$

Cuando  $\alpha = 0$ , se tiene  $\rho_{nd}(\omega)$  para la red perfecta, esto es,

$$\rho(\omega/\omega_m; \alpha = 0) = \frac{-2}{\pi} \frac{\omega}{\omega_m} \text{Im} G_0, \quad (5.45)$$



**Figura 5.6:** Muestra la evolución del espectro Raman vibracional de; (a)  $B_2O_3$ , (b) glicerol, (c) fosfato m-tricresilo (m-TCP) y (d)  $Ca_2K_3(NO_3)_7$  (CKN) [134]. Se va del más duro (a) al más frágil (b). En tabla 1.2 se dan sus respectivas fragilidades. Las flechas indican la ubicación del Pico Bosónico.

y cuando el enlace es totalmente removido,  $\alpha = 1$ , la densidad local de estados vibracionales es escrita como,

$$\rho_d(\omega/\omega_m; \alpha = 1) = 2 \left( 1 - \left( \frac{\omega}{\omega_m} \right)^2 \right) \rho(\omega/\omega_m; \alpha = 0). \quad (5.46)$$

La figura 5.5 muestra el comportamiento de las densidades vibracionales, Ecs. (5.45) y (5.46). Estas relaciones son comparadas con un análisis numérico, el cual, consiste esencialmente en diagonalizar la matriz dinámica correspondiente a una cadena de  $N = 1000$  sitios. Como se puede apreciar, la concordancia entre la solución numérica y formal es excelente, excepto a muy bajas frecuencias, lo cual es debido a la finitud de la red. Es importante notar el comportamiento de  $\rho_d(\omega = 0, \alpha = 1)$ , pues se observa un tipo de resonancia a  $\omega = 0$ , pero muy ancha.

## 5.4 Vidrios Duros - Redes Sobrerígidas, Vidrios Frágiles - Redes Isostáticas

Típicamente se ha reportado que los vidrios duros presentan un Pico Bosónico pronunciado, en tanto los vidrios frágiles muestran uno mucho menos definido. La figura 5.6 muestra el espectro vibracional de cuatro líquidos formadores de vidrio, ordenados en orden creciente de fragilidad: (a)  $B_2O_3$ ,  $F = 0.76$ ; (b) glicerol,  $F = 1.11$ ; (c) fosfato m-tricresilo (m-TCP),  $F = 1.45$  y (d)  $Ca_2K_3(NO_3)_7$  (CKN),  $F = 1.80$ . El sistema,  $B_2O_3$ , el menos frágil de los cuatro, muestra un Pico Bosónico bien definido incluso arriba de  $T_g \approx 526$  K. Algo similar ocurre para el glicerol con  $T_g \approx 186$  K. El vidrio CKN, el más frágil de los cuatro, muestra un Pico Bosónico nulo aún por debajo de  $T_g \approx 333$ , sin embargo para m-TCP, existe un pequeño remanente del PB aún arriba de  $T_g \approx 206$  [134]. En este sentido, podemos hacer una correlación cualitativa, por un lado, vidrios duros con redes sobrerígidas y por otro, vidrios frágiles con redes isostáticas. La primer correlación la podemos hacer al

comparar los espectros vibracionales de las redes FCC (Fig. 5.2) y cuadrada con enlaces en las diagonales (Fig. 5.4), cuando  $\alpha = 1.0$ , con los espectros de  $B_2O_3$  y glicerina. En las figuras 5.2 y 5.4, se ve un pico bien definido a una frecuencia finita a medida que el enlace entre vecinos más cercanos se va diluyendo, similar a lo que ocurre en el espectro de  $B_2O_3$ , Fig. 5.6 (a), y de la glicerina, Fig. 5.6 (b). De manera análoga, podemos realizar la correlación entre vidrios frágiles y redes isostáticas al observar que la DEVR para una red isostática. La Fig. 5.5, presenta un perfil similar al espectro, en la región de los THz, de los vidrios frágiles m-TCP Fig. 5.6 (c) y CKN Fig. 5.6 (d), cuando  $\alpha \rightarrow 1.0$ .

## Desplazamiento Cuadrático Medio en un Conjunto de Metaestructuras Inherentes

---

En los capítulos anteriores hemos realizado el estudio, tanto a nivel analítico como computacional, de la relación entre transición vítrea y modos vibracionales de baja frecuencia. Sin embargo, hemos trabajado bajo la suposición de estar en un estado metaestable (metaestructura inherente). Una posible crítica a esta suposición, es el hecho de que cada estado metaestable es diferente y por lo tanto esto invalida el análisis de modos normales, ya que éstos son diferentes en cada metaestado. En este capítulo abordaremos este problema considerando una muestra representativa de mínimos. Durante el desarrollo de esta tesis, pudimos constatar en la literatura que la mayoría de los artículos asociados al paisaje de energías se orientan a analizar la dinámica del líquido precursor así como de la fase sobreenfriada de éste. Siguiendo esta idea, se acostumbra a separar la dinámica en dos partes, una vibracional y otra asociada a la transición entre estructuras inherentes [135–139]. Como ya hemos mencionado, otros autores han definido el término metaestructura inherente (MEI)[35–38], la cual aglutina a un conjunto de estructuras inherentes (EIs). En este sentido, la dinámica del líquido sobreenfriado se separa en una parte vibracional y otra asociada a la transición entre metaestructuras inherentes. Además, se ha reportado que a temperaturas  $T \lesssim T_g$ , existe una dinámica entre mínimos metaestables a tiempos largos, la cual va disminuyendo a medida que la temperatura desciende [54, 137, 139]. Experimentalmente hablando, el detectar la dinámica entre metaestructuras inherentes para temperaturas por debajo de  $T_g$  no es trivial. Además, cuando se comparan cantidades como  $\langle u^2 \rangle$  a tiempos largos no se observa diferencia con  $\langle u^2 \rangle$  medido a tiempos cortos (régimen vibracional). Se sabe que los vidrios duros muestran mayor estabilidad mecánica en una escala de tiempo experimental respecto de los frágiles [134], es decir, estos últimos son más susceptibles de muestrear su pai-

saje de energías por debajo de  $T_g$ . En este sentido, podemos decir que el tiempo de permanencia en una metaestructura inherente de un vidrio duro es mayor que el de uno frágil. De forma natural surgen algunas preguntas; ¿es posible generalizar los resultados obtenidos en el capítulo 2 a un conjunto de metaestructuras inherentes?, ¿qué tan relevante es la escala de tiempo en el análisis de vidrios?, ¿la escala vibracional es suficiente para predecir  $T_g$ ? y ¿seguirá el desplazamiento cuadrático medio un comportamiento regular en las metaestructuras inherentes, a pesar de que éstas son diferentes topológicamente?

Para tratar de responder estas preguntas necesitamos investigar con más detalle las propiedades del desplazamiento cuadrático medio en diferentes estructuras inherentes y metaestructuras inherentes. Para ello, emplearemos como modelo de vidrio, un sistema binario 80:20, con interacciones puramente radiales y en la sección 6.1, obtendremos  $\langle u^2 \rangle$  a tiempos cortos, es decir durante el efecto de jaula y en la sección 6.2 promediado en un conjunto de metaestructuras inherentes. Como veremos en 6.3,  $\langle u^2 \rangle$  en ambos protocolos da resultados aproximadamente equivalentes y bajo este esquema, el criterio de Lindemann se rescata. Además en la sección 6.4, mostraremos que el desplazamiento cuadrático por partícula  $\overline{u^2}$ , en el régimen vibracional, sigue una distribución de probabilidad cuando se considera un conjunto de metaestructuras inherentes. A partir del primer momento de dicha distribución podremos obtener el desplazamiento cuadrático medio.

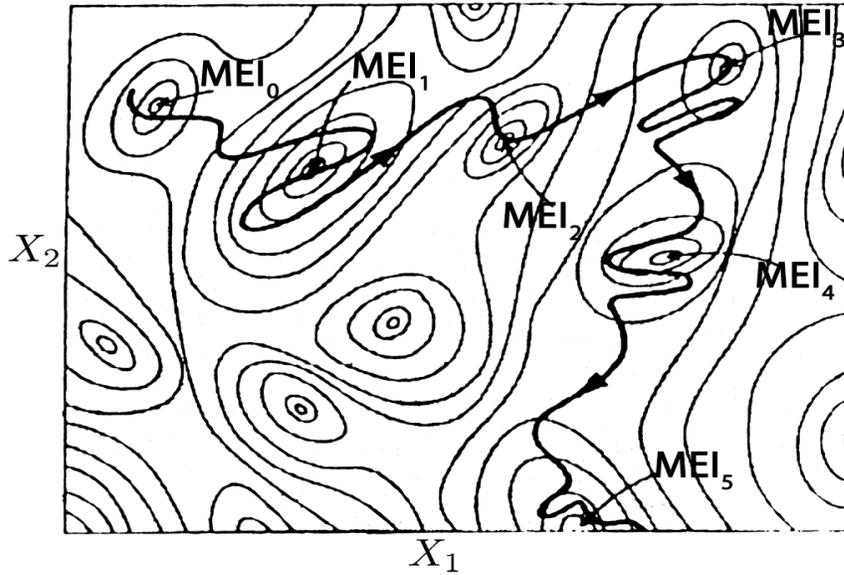
## 6.1 Relajación de un Vidrio Binario

---

La escala de tiempo a la cual se mide el desplazamiento cuadrático medio, Ec. (A.28), juega un rol muy importante. Como ya mencionamos al inicio de este capítulo, un sistema vítreo se encuentra en un estado metaestable a bajas temperaturas, pero al proporcionarle energía, dicho sistema comienza a visitar otros mínimos [54, 136, 137, 140–142].

### Tiempos largos

Para ejemplificar la dinámica en la hipersuperficie de energía potencial por debajo de  $T_g$ , se presenta la figura 6.1, donde se aprecia como el sistema visita distintos estados metaestables  $MEI_0, MEI_1, \dots, MEI_n$ . A tiempos largos tal dinámica entre mínimos, causa que variables como  $\langle u^2 \rangle$  tengan un comportamiento anómalo respecto a un cristal, ya que en éstos, se observa un comportamiento constante de  $\langle u^2 \rangle$  en el tiempo. Es importante decir, que a nivel experimental no se halla una diferencia sustancial de  $\langle u^2 \rangle$  medido a tiempos cortos y largos por debajo de  $T_g$ . Empero, para averiguar el comportamiento de  $\langle u^2 \rangle$  entre distintas metaestructuras inherentes, se procedió a realizar corridas de dinámica molecular en un vidrio binario 80:20, con las variables  $N$ ,  $V$  y  $T$  constantes (ver Cap. 4). La figura 6.2 muestra la evolución del  $\langle u^2 \rangle$  y la energía potencial promedio  $\langle U \rangle$  a  $T = 0.610 < T_g$  durante una corrida de duración,  $\Delta t = 4 \times 10^4$ . Como vemos el comportamiento de  $\langle u^2 \rangle$  va de la mano con los cambios en la energía potencial, provocados por transformaciones estructurales en el vidrio. El valor de  $\langle u^2 \rangle$  (Ec.



**Figura 6.1:** Trayectoria que sigue un sistema en su superficie de energía potencial. Las  $MEI_0, MEI_1, \dots, MEI_n$  indican metaestructuras inherentes a lo largo de la ruta.

(A.28)) a  $t > t^* = 2 \times 10^4$  lo definiremos como el desplazamiento cuadrático medio por partícula a tiempos largos, esto es,

$$\langle u^2 \rangle_{tl} \equiv \langle u^2(t > t^*) \rangle. \quad (6.1)$$

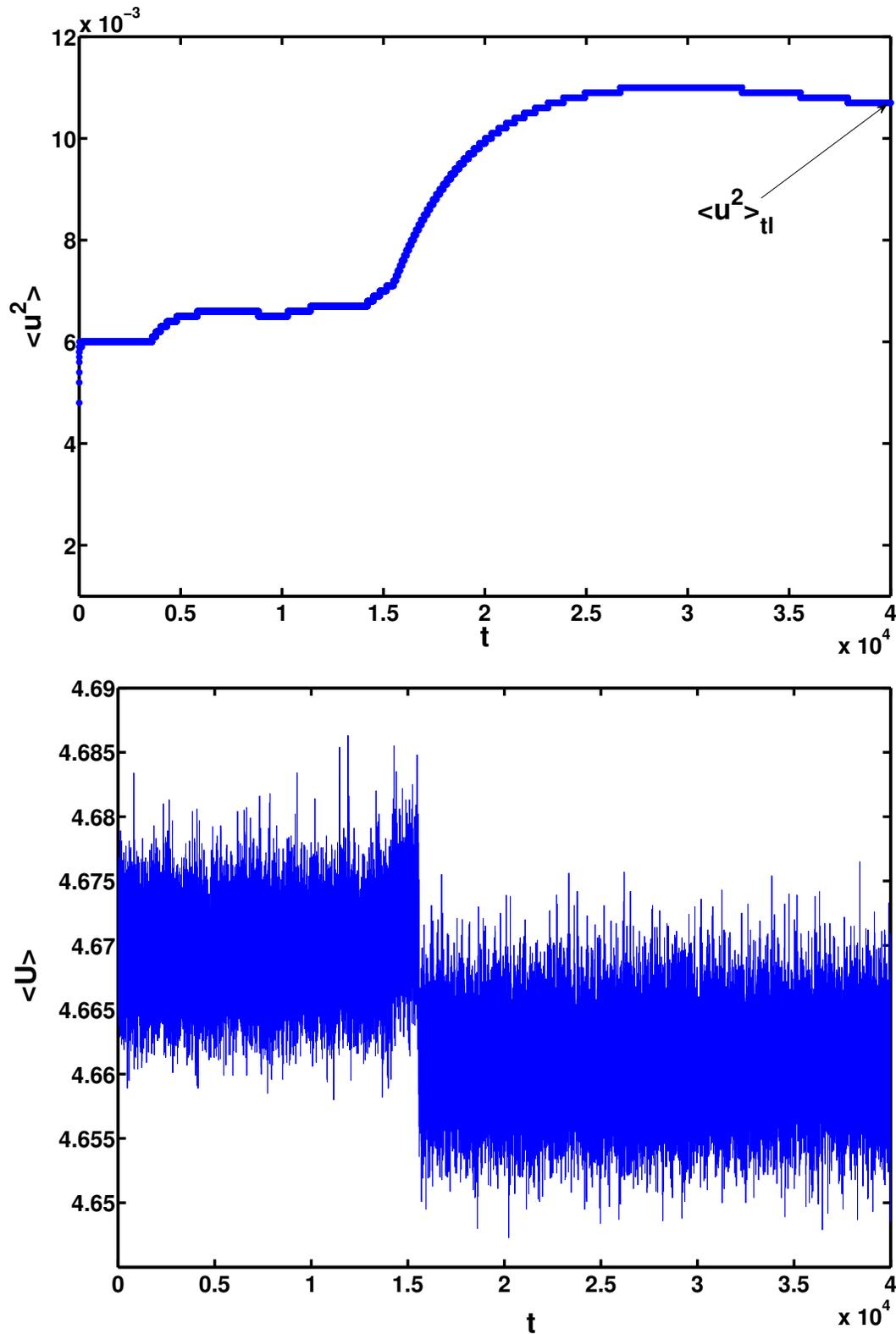
Regresando a la gráfica 6.2 y a manera de ejemplo, podemos ver el valor de  $\langle u^2 \rangle_{tl} = \langle u^2(t = 4 \times 10^4) \rangle$ . En este sentido  $\langle u^2 \rangle_{tl}$  contiene los efectos de la dinámica en las metaestructuras inherentes (esencialmente el efecto de jaula) y la dinámica entre ellas.

## Tiempos cortos

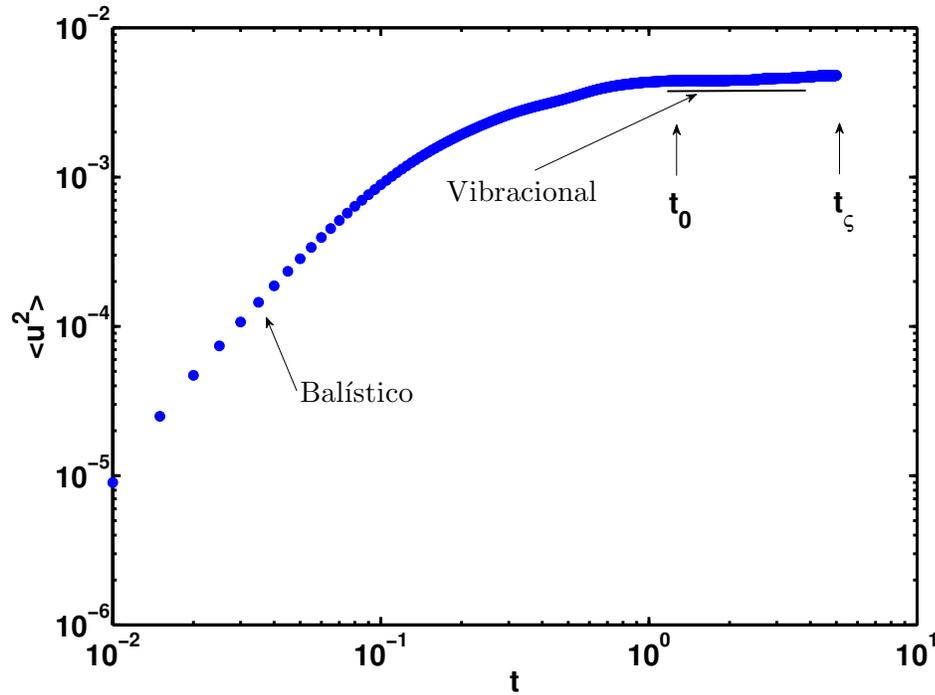
Ahora exploramos la región de tiempos cortos en donde el efecto de jaula se manifiesta. La región de tiempos cortos de la figura 6.2 es presentada en la gráfica 6.3 hasta  $t = 5$ . En esta última, no se observa un efecto substancial de la dinámica entre estados metaestables. El hecho de que el desplazamiento cuadrático medio, en este régimen no tenga un comportamiento como el de la figura 6.2, no significa que éste sea medido en una metaestructura inherente, aunque, podríamos pensar que en promedio,  $\langle u^2 \rangle$  en un periodo de tiempo corto, corresponde a ser medido en una metaestructura inherente, ya que en esta escala de tiempo, esencialmente estamos viendo el efecto de jaula. Más adelante corroboraremos este hecho. Definiremos el desplazamiento cuadrático medio a tiempos cortos como,

$$\langle u^2 \rangle_{tc} \equiv \frac{1}{\zeta} \sum_{i=0}^{\zeta} \langle u^2(t_i) \rangle \text{ si } t_i \in [t_0 = 2.5, t_\zeta = 5], \quad (6.2)$$

donde  $\langle u^2(t_i) \rangle$  corresponde a la definición de la Ec. (A.28) y  $t_i$  a valores en el periodo  $t_\zeta - t_0$ , donde el régimen vibracional se hace patente. En la Fig. 6.3 mostramos la evolución de  $\langle u^2(t_i) \rangle$  y con flechas los tiempos  $t_0$  y  $t_\zeta$ . La motivación para definir



**Figura 6.2:** En la parte superior se muestra  $\langle u^2 \rangle$ , Ec. (A.28), y debajo la energía potencial  $\langle U \rangle$  obtenida directamente de las interacciones entre partículas, ambas en función del tiempo. Nuevamente el comportamiento de  $\langle u^2 \rangle$  refleja la dinámica entre metaestructuras inherentes. Simulación realizada en un vidrio binario 80:20 a  $T = 0.610 < T_g$ .



**Figura 6.3:**  $\langle u^2 \rangle$ , Ec. (A.28), en un intervalo de tiempo corto,  $t = 5$ . Se puede apreciar, de izquierda a derecha, el régimen balístico  $\langle u^2 \rangle \sim t^2$ , el vibracional  $\langle u^2 \rangle \sim cte$ . y por arriba de éste, un poco de difusión. Las flechas indican el periodo donde se promedian los valores de  $\langle u^2 \rangle$  para definir  $\langle u^2 \rangle_{tc}$ , ver Ec. (6.2). Simulación realizada en un vidrio binario 80:20 a  $T = 0.610 < T_g$ .

$\langle u^2 \rangle_{tc}$ , corresponde a tener una mejor aproximación numérica, aunque también pudimos haber definido  $\langle u^2 \rangle_{tc}$  a un tiempo dado  $t$  en el intervalo  $t_c - t_0$ .

Hasta ahora tenemos evidencia de que nuestro vidrio binario presenta *saltos* entre metaestructuras inherentes, sin embargo esto dependerá de la temperatura  $T$  a la cual esté el sistema. En general observamos que en el intervalo de temperaturas  $0.8 \lesssim T \lesssim T_g$ , esta dinámica es más probable. Ahora nos preguntamos, ¿será posible obtener el desplazamiento cuadrático medio en cada metaestructura inherente? A continuación presentamos un criterio para medir en forma aproximada el desplazamiento cuadrático medio en una metaestructura inherente y veremos que esta cantidad tiende a un valor similar en distintas metaestructuras inherentes.

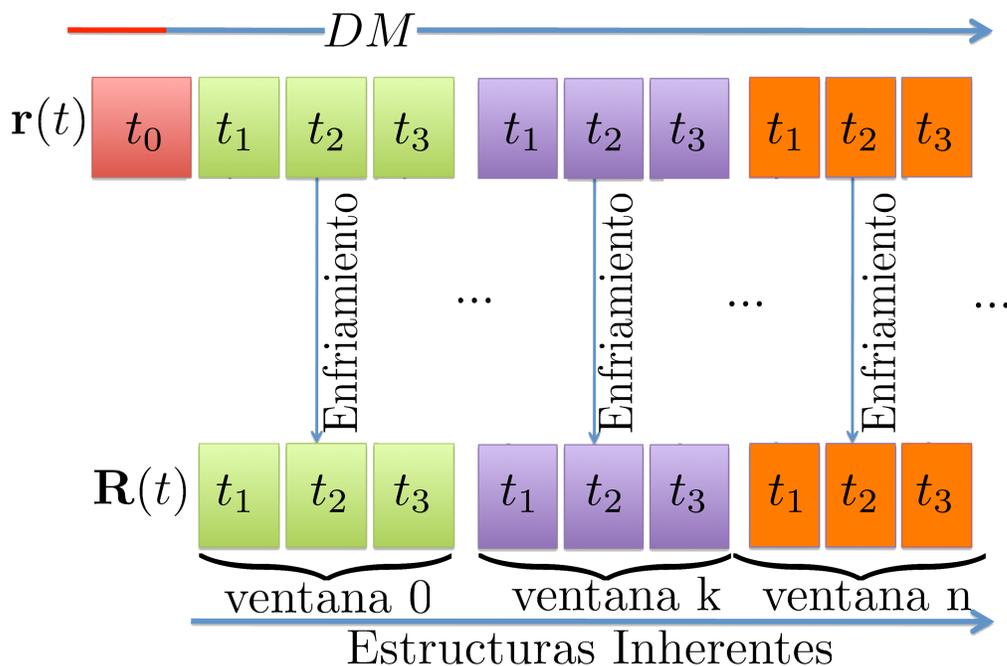
## 6.2 Desplazamiento Cuadrático Medio en Metaestructuras Inherentes

En esta sección se describirá cómo medir el desplazamiento cuadrático medio en las metaestructuras inherentes, vía la dinámica molecular de un vidrio binario 80:20, a fin de evitar el efecto de los cambios estructurales. Dos razones nos conducen a evitar los *saltos* entre metaestructuras inherentes. La primera, estos saltos conducen a un comportamiento anómalo de  $\langle u^2 \rangle$  a tiempos largos,

de modo que no podemos obtener el criterio de Lindemann en las simulaciones. La segunda es la necesidad de tener estados metaestables en los que  $\rho(\omega)$  tenga sentido. Para alcanzar tal objetivo, primero definiremos a el desplazamiento cuadrático en una metaestructura inherente como,

$$u^2(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\mathbf{r}_i(t) - \bar{\mathbf{r}}_i|^2 \quad (6.3)$$

donde  $\mathbf{r}_i(t)$  es la posición al tiempo  $t$  y  $\bar{\mathbf{r}}_i = \frac{1}{\vartheta} \sum_{j=1}^{\vartheta} \mathbf{r}_i(t_j)$  la posición promedio en un periodo  $\vartheta$ , que quedará determinado por el tiempo de vida del sistema en la meta estructura inherente. Para obtener  $u^2(t)$  emplearemos la metodología que se esboza en el diagrama 6.4. Vemos que las posiciones de las partículas en la dinámica real se etiquetan como  $\mathbf{r}(t)$ , mientras que la variable  $\mathbf{R}(t)$ , denota las coordenadas del sistema en el mínimo local más cercano a la configuración  $\mathbf{r}(t)$ . Se definen ventanas de tiempo, por lo general de duración  $\Delta t = 5$  a  $\Delta t = 10$  en unidades de dinámica molecular. En cada ventana de tiempo se guardan las posiciones  $\mathbf{r}(t)$  de las partículas (para posteriormente calcular  $u^2(t)$ ), al mismo tiempo se ejecutan enfriamientos rápidos para buscar mínimos locales y con el criterio que a continuación explicamos, se comparan metaestructuras inherentes contiguas. Si las metaestructuras inherentes son diferentes, entonces etiquetamos y guardamos las nuevas posiciones  $\mathbf{r}(t)$  para posteriormente calcular  $u^2(t)$  en la nueva metaestructura inherente.



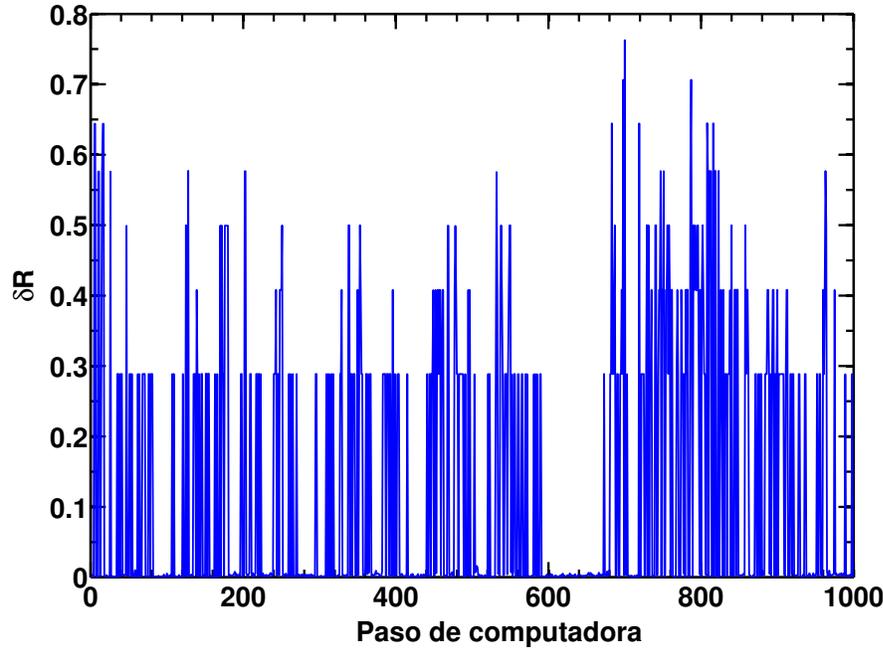
**Figura 6.4:** Diagrama que muestra en la parte superior la dinámica real y en la parte inferior las estructuras inherentes. El enfriamiento se obtuvo mediante la técnica de gradiente conjugado que minimiza una función de  $3N$  variables [143, 144]. Las ventanas temporales se etiquetan como ventana 0, ventana k, ..., ventana n.

## Criterio para saber si dos Metaestructuras Inherentes son distintas

Una forma de cuantificar los cambios estructurales en el vidrio, es mediante una comparación de las posiciones de las partículas en la estructura inherente al tiempo  $t$ ,  $\mathbf{R}(t)$ , y las de la anterior,  $\mathbf{R}(t - \delta t)$  [137],

$$\delta R(t) = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [\mathbf{R}_i(t) - \mathbf{R}_i(t - \delta t)]^2}. \quad (6.4)$$

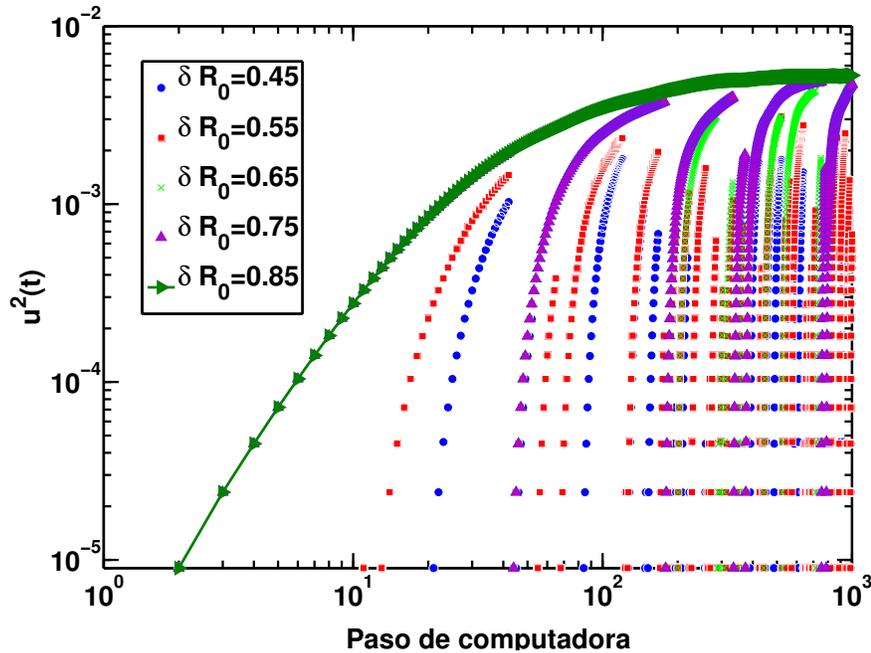
$\delta R(t)$  es una distancia entre estructuras inherentes. Si existen cambios estruc-



**Figura 6.5:** Aquí se ve el comportamiento de  $\delta R(t)$  en una ventana temporal de 1000 pasos. Los picos de mayor amplitud corresponden a cambios estructurales considerables. Simulación a  $T = 0.210 < T_g$  en un vidrio binario 80:20.

turales grandes, entonces  $\delta R(t)$  es de amplitud considerable, pero si los reacomodos son pequeños,  $\delta R(t)$  también lo será. La figura 6.5 ejemplifica dicho comportamiento. En esta tesis, hemos dado como criterio para decidir que cambios estructurales son grandes o pequeños, el comparar  $\delta R(t)$  con un valor  $\delta R_0$  de referencia tal que  $u^2(t)$  llegue al régimen vibracional. Diremos que dos estructuras inherentes son similares (cambios pequeños), si  $\delta R(t) < \delta R_0$ , en este sentido se calcula  $u^2(t)$  pues para fines prácticos el sistema se encuentra en una metaestructura inherente, pero si  $\delta R(t) > \delta R_0$  diremos que las estructuras inherentes contiguas son distintas (cambios grandes, el sistema ha emigrado a otra metaestructura inherente) y por lo tanto se evalúa  $u^2(t)$  en la nueva metaestructura inherente.  $\delta R_0$  debe ser tal que nos permita obtener  $u^2(t)$  aproximadamente constante en un periodo de tiempo adecuado, ya que si  $\delta R_0$  es demasiado pequeño,  $u^2(t)$  no tiende a una constante o en otras palabras, no medimos las suficientes oscilaciones a fin de que saturate a un valor constante, pero si  $\delta R_0$  es demasiado

grande, entonces habrá un efecto del salto entre metaestructuras inherentes. La figura 6.6 ilustra el método para seleccionar  $\delta R_0$ , esto es; se ejecuta una corrida a  $T$ , se propone un conjunto de valores  $\delta R_0$  y se elige el valor mínimo para el cual  $u^2(t)$  satura aproximadamente a un valor constante.



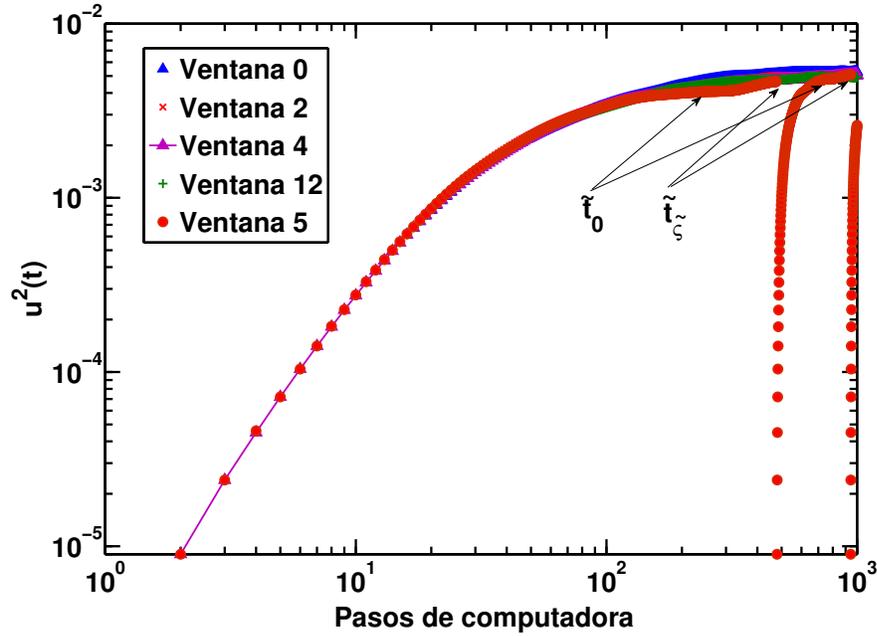
**Figura 6.6:** Se esquematiza como seleccionar una  $\delta R_0$ . En este caso  $\delta R_0 = 0.85$  es el valor de referencia adecuado para ser usado, pues  $u^2(t)$  alcanza un valor aproximadamente constante. Simulación realizada a  $T = 0.5 < T_g$  en un vidrio binario 80:20.

Una vez que sabemos, a una cierta temperatura  $T$ , qué  $\delta R_0$  es la adecuada, se procede a correr el mismo sistema, pero ahora promediando sólo desplazamientos bajo la condición

$$\delta R(t) < \delta R_0, \quad (6.5)$$

de esta manera se pueden obtener resultados como lo muestra el gráfico 6.7. En éste, se observan distintas ventanas de tiempo donde  $u^2(t)$  es aproximadamente constante, es decir,  $u^2(t)$  es medido en un conjunto de estructuras inherentes que cumplen con la condición (6.5), de modo que estas estructuras inherentes, definen a la metaestructura inherente. El par de discontinuidades de la curva en la ventana 5, figura 6.7, muestra cambios estructurales o en otras palabras, el sistema ha emigrado de una metaestructura inherente a otra, pero lo más relevante después de la primera discontinuidad, es como  $u^2(t)$  vuelve a saturar a un valor aproximadamente constante, similar al valor justo antes de la discontinuidad. Tal comportamiento se observó en otras ventanas de tiempo. Lo anterior nos da pie a remarcar las siguientes observaciones:

1. Existe en este modelo de vidrio un conjunto de estructuras inherentes, que no son capaces de confinar al sistema para que éste pueda realizar suficientes oscilaciones. Sin embargo, estas estructuras inherentes (EIs) forman



**Figura 6.7:**  $u^2(t)$  en distintas ventanas de tiempo colapsadas en una sola gráfica. Cada ventana tiene un tamaño de  $10^3$  pasos de computo. La ventana 5, muestra un par de discontinuidades debidas a que las metaestructuras inherentes contiguas son distintas de acuerdo al criterio (6.5). Dinámica realizada a  $T = 0.5 < T_g$  en un vidrio binario 80:20.

parte de una metaestructura inherente, la cual es capaz de confinar al sistema el tiempo suficiente para que el fenómeno de jaula ocurra y  $u^2(t)$  tienda aproximadamente a una constante. Este punto es equivalente al término de metaestructura inherente, introducido por Heuer et al. [35–37].

2. A pesar de que cada metaestructura inherente es diferente topológicamente,  $u^2(t)$  en éstos tiende a un valor similar. Esto es importante, pues forma parte del fundamento por el cual podemos aplicar el criterio de Lindemann a vidrios.

Es importante definir el desplazamiento cuadrático medio en una metaestructura inherente (MEI),  $\langle u^2 \rangle_{MEI}$ , pues más adelante lo emplearemos,

$$\langle u^2 \rangle_{MEI} \equiv \frac{1}{\xi} \sum_{i=0}^{\xi} u^2(\tilde{t}_i; j) \text{ si } \tilde{t}_i \in [\tilde{t}_0, \tilde{t}_{\xi}] \text{ y } j \text{ cumple con } \delta R(t) < \delta R_0, \quad (6.6)$$

donde  $u^2(\tilde{t}_i; j)$  corresponde a la ecuación (6.3),  $j$  etiqueta a las EIs que forman parte de la metaestructura inherente y  $\tilde{t}_i$  toma valores en el rango  $\tilde{t}_{\xi} - \tilde{t}_0$ , en donde el régimen vibracional se manifiesta. La figura 6.7 muestra esquemáticamente los parámetros que definen a  $\langle u^2 \rangle_{MEI}$ , Ec. (6.6).

### 6.3 Vidrio Binario y Criterio de Lindemann

Dado que ya tenemos las herramientas necesarias para abordar el problema de medir  $\langle u^2 \rangle$  en un conjunto de metaestructuras inherentes, sometemos el

sistema binario 80:20 a una dinámica molecular bajo tres velocidades de calentamiento:  $\gamma_0$ ,  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  (éstas velocidades de calentamiento son las mismas que empleamos en el vidrio binario descrito en el capítulo 4). La duración de cada corrida a  $T$  es de  $t = 4 \times 10^4$  en unidades de dinámica molecular. A cada temperatura se mide el desplazamiento cuadrático medio en tres modalidades; tiempos largos, Ec. (6.1); cortos, Ec. (6.2), y en metaestructuras inherentes, Ec. (6.6). Para tiempos largos, emplearemos un intervalo  $\Delta t = 2.5 \times 10^3$  en unidades de dinámica molecular, en tanto para obtener el desplazamiento cuadrático medio en una metaestructura inherente y a tiempos cortos, emplearemos el concepto esquematizado en el diagrama 6.4, es decir, usaremos ventanas de  $2 \times 10^3$  cada  $10^5$  pasos de computo, de manera que por cada temperatura se tienen 80 ventanas. Al final de cada corrida a  $T$ , se promedian los valores de  $\langle u^2 \rangle_{tc}$  y  $\langle u^2 \rangle_{MEI}$  sobre todas las ventanas, esto es;

1. En metaestructuras inherentes,

$$\langle\langle u^2 \rangle\rangle_{MEI} \equiv \frac{1}{80} \sum_{w=1}^{80} \langle u^2(w) \rangle_{MEI}, \quad (6.7)$$

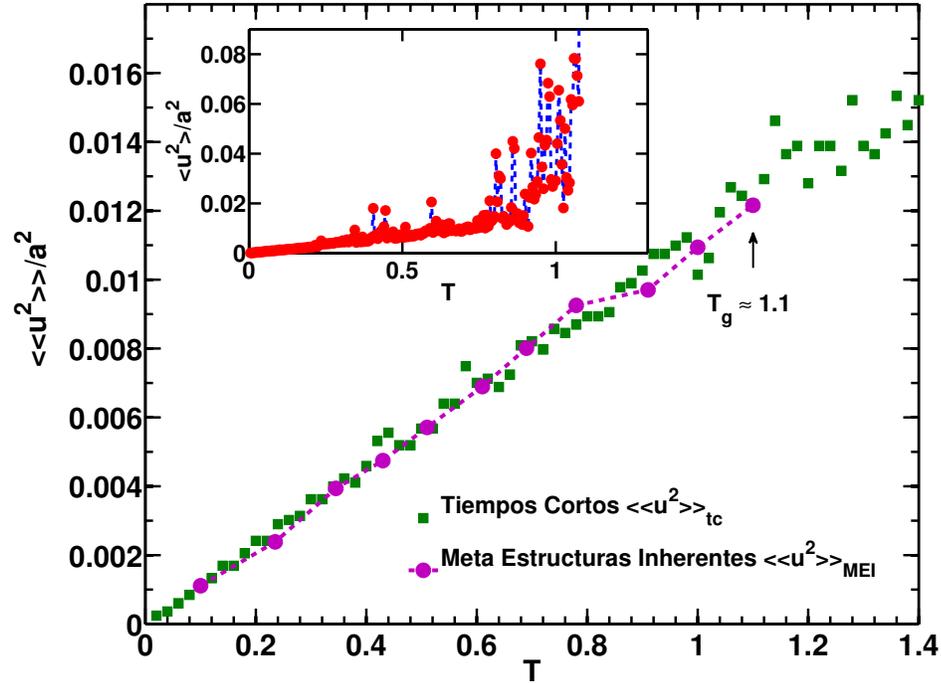
donde  $w$  etiqueta a la ventana de tiempo.

2. A tiempos cortos  $tc$ ,

$$\langle\langle u^2 \rangle\rangle_{tc} \equiv \frac{1}{80} \sum_{w=1}^{80} \langle u^2(w) \rangle_{tc}. \quad (6.8)$$

La figura 6.8 muestra el comportamiento de  $\langle\langle u^2 \rangle\rangle_{MEI}$ , normalizado por el cuadrado de la distancia a primeros vecinos  $a$ . En este gráfico también hemos puesto el comportamiento de  $\langle\langle u^2 \rangle\rangle_{tc}$  así como, en la parte superior, a tiempos largos,  $\langle u^2 \rangle_{tl}$ . En este último caso es notable el efecto de la dinámica entre metaestructuras inherentes. Esta dinámica se intensifica a temperaturas en el intervalo  $0.8 \lesssim T \lesssim T_g$ . De la figura 6.8 se nota que existe una coincidencia entre  $\langle\langle u^2 \rangle\rangle_{tc}$  medido a tiempos cortos, es decir, mayoritariamente durante el efecto de jaula y  $\langle\langle u^2 \rangle\rangle_{MEI}$  obtenido en las metaestructuras inherentes. Este resultado es importante ya que nos permite suponer que podemos estudiar la estabilidad mecánica de un vidrio mediante el desplazamiento cuadrático medio a tiempos cortos, de modo que, no es necesario saber lo que pasa durante toda la vida de un vidrio para averiguar su estabilidad. Otro hecho es la concordancia de  $\langle\langle u^2 \rangle\rangle_{tc}/a^2$  y  $\langle\langle u^2 \rangle\rangle_{MEI}/a^2$  obtenido de las simulaciones, con el criterio de Lindemann alrededor de  $T_g$ , esto es  $\sqrt{\langle\langle u^2(T \approx T_g) \rangle\rangle_{tc;MEI}/a^2} \approx 0.12$ . Esta concordancia se debe a que estamos midiendo el desplazamiento cuadrático medio en un régimen esencialmente vibracional. En este sentido, podemos enunciar que el criterio de Lindemann es estrictamente vibracional.

Hasta aquí hemos abordado el comportamiento del desplazamiento cuadrático medio a tiempos largos, cortos y en metaestructuras inherentes, todos por debajo de  $T_g$ . Hemos rescatado el criterio de Lindemann al medir el desplazamiento cuadrático medio a tiempos cortos (efecto de jaula) y en metaestructuras inherentes.



**Figura 6.8:**  $\langle\langle u^2(T) \rangle\rangle_{MEI}/a^2$  (círculos) medido en metaestructuras inherentes aplicando el criterio  $\delta R(t) < \delta R_0$ .  $\langle\langle u^2(T) \rangle\rangle_{tc}/a^2$  (cuadrados) a tiempos cortos. En el gráfico insertado en la parte superior se muestra la cantidad  $\langle u^2(T) \rangle_{tl}/a^2$  a tiempos largos. Vidrio binario 80:20 a  $\gamma_0 = 0.005$ .

## 6.4 Distribución de Probabilidad del Desplazamiento Cuadrático en un vidrio

Al inicio de este capítulo mencionamos que una posible crítica a nuestros esfuerzos por relacionar la transición vítrea con los modos vibracionales de baja frecuencia, era el suponer que el vidrio se encuentra en un estado metaestable, sin embargo, cada estado metaestable es diferente topológicamente y como consecuencia los modos vibracionales también. En esta sección proponemos una manera de abordar este problema. Para ello averiguaremos la distribución que siguen los valores de  $u^2(t)$  (Ec. 6.3) durante el régimen vibracional en una metaestructura inherente, así como en un conjunto representativo de metaestructuras inherentes. Para generar un modelo matemático de dicha distribución, enunciaremos lo siguiente. Si  $u^2(t)$  alcanza el régimen vibracional después de un tiempo  $t_1$ , definimos la variable aleatoria  $\overline{u^2}$ , cuyos valores están dados por la secuencia

$$\overline{u^2} = u^2(t), \quad (6.9)$$

donde  $t$  pertenece al intervalo  $t_1 < t < t_2$  tal que  $u^2(t_2)$  está en el mismo régimen vibracional. Es decir  $\overline{u^2}$  representa la suma de los desplazamientos cuadráticos de las partículas a un instante dado  $t$ . A una metaestructura inherente la etiquetaremos con el símbolo  $l$  y a la distribución de probabilidad de  $\overline{u^2}$  como  $P(\overline{u^2}; l)$ .

Una vez que hayamos obtenido esta distribución, procederemos a analizar su comportamiento cuando tomemos un conjunto representativo de metaestructuras inherentes,  $ls$ , y como veremos, esto nos llevará a una distribución  $P(\overline{u^2})$ .

### Modelo matemático de $P(\overline{u^2}; l)$

Consideremos una red de  $N$  partículas de masa  $M = 1$  en un régimen armónico interactuando mediante resortes en un espacio de dimensión  $D$ . La parte de energía potencial del Hamiltoniano de esta red se escribe como,

$$E_l = \frac{1}{2} \sum_{ij} k_{ij} [(\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j) \cdot \hat{\mathbf{n}}_{ij}]^2, \quad (6.10)$$

donde  $\mathbf{u}_i$  y  $\mathbf{u}_j$  son los desplazamientos de las partículas,  $\hat{\mathbf{n}}_{ij}$  es el vector unitario entre tales elementos y  $k_{ij}$  es el valor de la segunda derivada del potencial armónico en la posición de equilibrio. Es conveniente expresar la Ec. (6.10) en una forma matricial, definiendo el conjunto desplazamientos  $\mathbf{u}_1, \dots, \mathbf{u}_j$  como un vector  $DN$  dimensional,  $\mathbf{U}$ . Entonces la Ec. (6.10) puede ser escrita en la siguiente forma,

$$E_l = \frac{1}{2} \mathbf{U}^T \mathbf{M} \mathbf{U}, \quad (6.11)$$

donde  $\mathbf{M}$  es la correspondiente  $DN \times DN$  matriz dinámica [145] cuyos elementos son  $\mathbf{M}_{ij} = \delta_{ij} \sum_m k_{im} \hat{\mathbf{n}}_{im} \otimes \hat{\mathbf{n}}_{im} - k_{ij} \hat{\mathbf{n}}_{ij} \otimes \hat{\mathbf{n}}_{ij}$  (ver Ec. (2.16)). Como es bien conocido, podemos aplicar una transformación lineal,  $\mathbf{U} = \mathbf{A} \mathbf{Q}$ , para diagonalizar [146] a la Ec. (6.11),

$$E_l = \frac{1}{2} \mathbf{Q}^T \mathbf{O} \mathbf{Q} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{DN} \omega_j^2 Q_j^2. \quad (6.12)$$

En esta expresión  $\mathbf{O} = \mathbf{A}^T \mathbf{M} \mathbf{A}$ , una matriz de  $DN \times DN$ , contiene las frecuencias cuadradas normales  $\omega_1^2, \dots, \omega_{DN}^2$  y el vector  $\mathbf{Q}$  el conjunto de coordenadas de modos normales  $Q_1, \dots, Q_{DN}$ . Adicionalmente, podemos obtener el desplazamiento cuadrático por partícula en  $l$  como,

$$\overline{u^2} = \frac{1}{N} \mathbf{U}^T \mathbf{U} = \frac{1}{N} \mathbf{Q}^T \mathbf{A}^T \mathbf{A} \mathbf{Q} = \frac{1}{N} \mathbf{Q}^T \mathbf{Q} = \overline{Q^2}. \quad (6.13)$$

Debemos notar que detrás de este resultado está un hecho matemático simple,  $\overline{u^2}$  es la norma de un vector  $DN$  en un espacio configuracional y por lo tanto un invariante bajo rotaciones como la que induce la transformación lineal  $\mathbf{A}$ . Supondremos que la posición  $\mathbf{r}_i(t)$  respecto de la posición de equilibrio es aleatoria, de esta manera  $P(\overline{u^2}; l)$  puede ser visto como el problema de encontrar la función de distribución de la suma de los cuadrados de  $DN$  variables aleatorias. Durante el desarrollo de esta tesis, encontramos que este problema tiene una larga historia y todavía es tema de investigación para los matemáticos [147–151]. Sin embargo, las expresiones obtenidas por ellos son bastante complicadas y sin un antecedente físico. En este sentido, pretendemos encontrar una expresión para  $P(\overline{u^2}; l)$  con un significado físico.

A manera de ejemplo, pensemos en un cristal de Einstein donde la frecuencia de oscilación para todas las partículas es  $\omega_0$ . El resultado lo encontramos al aplicar el teorema de límite central sobre la suma de los cuadrados de  $DN$  variables aleatorias con la misma varianza, lo cual inmediatamente lleva a una distribución Gamma, de la forma;

$$P_{CE}(\overline{u^2}) = \frac{[DN]^{DN/2}}{\Gamma(DN/2)\sigma_1^{DN/2}} \left[\overline{u^2}\right]^{DN/2-1} e^{-N\frac{\overline{u^2}}{2\sigma_1^2}} \quad (6.14)$$

con  $\sigma_1^2 = k_B T/\omega_0^2$ , media y varianza dados por,

$$\langle \overline{u^2} \rangle_{CE} = \frac{Dk_B T}{\omega_0^2} \quad (6.15)$$

$$y$$

$$\Sigma_{CE}^2 = \frac{2D(k_B T)^2}{N\omega_0^4} \quad (6.16)$$

respectivamente.

Regresando a nuestro problema original, calcularemos  $P(\overline{u^2}; l)$  de la distribución de desplazamientos de los modos normales  $P(\overline{Q^2}; l)$ , pues de la Ec. (6.13),  $\overline{u^2} = \overline{Q^2}$ , y entonces,

$$P(\overline{u^2}; l) = P(\overline{Q^2}; l). \quad (6.17)$$

Ahora bajo el esquema de estar en un estado metaestable o estable, la distribución de Gibbs y la Ec. (6.12), la distribución para  $P(Q_j)$  es

$$P(Q_j) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_j} e^{-Q_j^2/2\sigma_j^2}, \quad (6.18)$$

donde  $\sigma_j^2 = k_B T/\omega_j^2$ . La Ec. (6.18) es muy importante porque da la función de distribución  $P(Q_j^2)$ , ya que  $P(Q_j^2)dQ_j^2 = P(Q_j)dQ_j$ . Empero, es mucho mejor definir una variable auxiliar  $Y_j \equiv Q_j^2/N$  pues trabajar con  $P(Y_j)$  es mucho más fácil. Siguiendo esta idea,  $\overline{u^2}$  es escrita como  $\overline{u^2} = \sum_{j=1}^{DN} Y_j$  y  $P(Y_j)$  como,

$$P(Y_j) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\tilde{\sigma}_j\sqrt{Y_j}} e^{-Y_j/2\tilde{\sigma}_j^2}, \quad Y_j \in [0, \infty), \quad (6.19)$$

donde  $\tilde{\sigma}_j^2 = \sigma_j^2/N$ . Con todos los elementos previos, somos capaces de obtener  $P(\overline{u^2}; l)$ . En esencia esta cantidad es la distribución que sigue la suma de  $DN$  variables aleatorias  $Y_j$ , con media  $\tilde{\sigma}_j^2$  y varianza  $2\tilde{\sigma}_j^4$  [149], por lo que

$$P(\overline{u^2}; l) = \int_0^\infty \cdots \int_0^\infty \delta\left(\overline{u^2} - \sum_{j=1}^{DN} Y_j\right) P(Y_1) \cdots P(Y_{DN}) dY_1 \cdots dY_{DN}. \quad (6.20)$$

En esta última ecuación,  $\delta\left(\bar{u}^2 - \sum_{j=1}^{DN} Y_j\right)$  es una constricción y  $P(Y_j)$  refiere a la expresión (6.19). Podemos emplear la representación integral de la función delta de Dirac para reescribir la constricción,

$$\delta\left(\bar{u}^2 - \sum_{j=1}^{DN} Y_j\right) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-iK(\bar{u}^2 - \sum_{j=1}^{DN} Y_j)} dK.$$

Insertando esta expresión y la Ec. (6.19) en Ec. (6.20), tenemos

$$P\left(\bar{u}^2; l\right) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-iK\bar{u}^2} \prod_{j=1}^{DN} \Phi_j(K) dK, \quad (6.21)$$

donde  $\Phi_j(K)$  es la  $j$ -ésima función generadora, correspondiente a la  $Y_j$  variable aleatoria. De hecho la Ec. (6.21), es una convolución de  $DN$  funciones  $\Phi_j$ , o más explícitamente,  $P\left(\bar{u}^2; l\right) = (\Phi_1 * \dots * \Phi_{DN})\left(\bar{u}^2\right)$ . La expresión para  $\Phi_j(K)$  es,

$$\Phi_j(K) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\tilde{\sigma}_j} \int_0^{\infty} \frac{e^{-Y_j[(2\tilde{\sigma}_j)^{-1} - iK]}}{\sqrt{Y_j}} dY_j = \frac{1}{[1 - iK2\tilde{\sigma}_j]^{1/2}}. \quad (6.22)$$

Expandimos a segundo orden en  $K$  la  $j$ -ésima función generadora  $[1 - iK2\tilde{\sigma}_j]^{-1/2} \approx 1 + iK\tilde{\sigma}_j^2 - \frac{3}{2}K^2\tilde{\sigma}_j^4$ . En esta forma realizamos el producto  $\prod_{j=1}^{DN} [1 - iK2\tilde{\sigma}_j]^{-1/2}$  hasta  $K^2$ . Dicha aproximación funciona mejor cuando hay un número grande de  $DN$  grados de libertad, por lo tanto

$$\prod_{j=1}^{DN} [1 - iK2\tilde{\sigma}_j]^{-1/2} \approx \frac{1}{[1 - iK\sigma_l^2/N]^N}, \quad (6.23)$$

donde  $\sigma_l^2 = \sum_{j=1}^{DN} \tilde{\sigma}_j^2 \approx Dk_B T \int_0^{\omega_{cut}} \rho_l(\omega)/\omega^2 d\omega \equiv Dk_B T \langle \omega^{-2} \rangle_l$  y  $\rho_l(\omega)$  es la densidad de estados vibracionales en la correspondiente metaestructura inherente,  $l$ . Empleando a Ec. (6.23), hacemos la integral (6.21) y la resultante densidad de probabilidad para  $\bar{u}^2$  es,

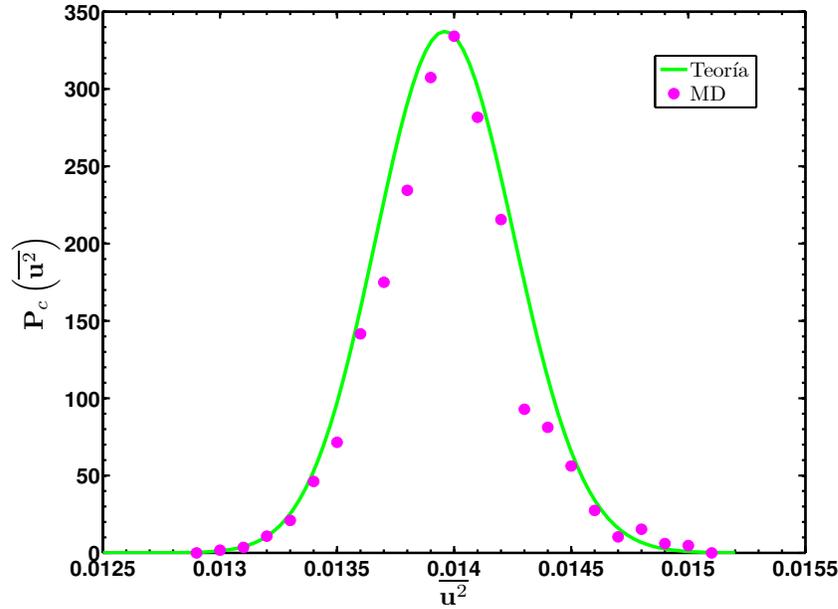
$$P\left(\bar{u}^2; l\right) \approx \frac{[N]^N}{\Gamma(N)\sigma_l^N} \left[\bar{u}^2\right]^{N-1} e^{-N\frac{\bar{u}^2}{\sigma_l^2}}. \quad (6.24)$$

La distribución dada por (6.24) es una función Gamma con media  $\langle \bar{u}^2 \rangle_l$  [27, 100, 152] y varianza  $\Sigma_l^2$  dados por las expresiones,

$$\langle \bar{u}^2 \rangle_l \approx Dk_B T \int_0^{\omega_{cut}} \frac{\rho_l(\omega)}{\omega^2} d\omega \equiv Dk_B T \langle \omega^{-2} \rangle_l \quad (6.25)$$

y

$$\Sigma_l^2 \approx \frac{(Dk_B T)^2}{N} \left[ \int_0^{\omega_{cut}} \frac{\rho_l(\omega)}{\omega^2} d\omega \right]^2 = \frac{\langle \bar{u}^2 \rangle_l^2}{N}. \quad (6.26)$$



**Figura 6.9:** Distribución de  $\overline{u^2}$  en una estructura inherente,  $P_c(\overline{u^2})$ , de un cristal tipo FCC con  $N = 1372$  a  $T = 0.510$ . La línea continua (color verde) refiere al ajuste empleando, Ec. (6.24), y los puntos (color magenta) a la dinámica molecular (DM) con  $\langle \overline{u^2} \rangle_c \approx 1.40 \times 10^{-2}$  y  $\sigma_c^2 \approx 8.69 \times 10^{-8}$  a  $T = 0.510$ .

Es importante señalar que  $P(\overline{u^2}; l)$  en (6.24) podría ser aproximada por una distribución normal  $\mathcal{N}(\langle \overline{u^2} \rangle_l, \Sigma_l^2)$  cuando  $N \rightarrow \infty$ . También es relevante señalar que las relaciones (6.25) y (6.26) se derivaron suponiendo un período largo de vida para el estado metaestable, lo cual permite definir el límite inferior de la integral como  $\omega \rightarrow 0$ . Sin embargo, es claro que no se puede acceder a frecuencias menores que una frecuencia de corte  $\omega_l^* = 2\pi/\tau(l)$ , donde  $\tau(l)$  es el tiempo de vida de la metaestructura inherente  $l$ . De modo que,

$$\langle \overline{u^2} \rangle_l \approx Dk_B T \int_{2\pi/\tau(l)}^{\omega_{cut}} \frac{\rho_l(\omega)}{\omega^2} d\omega . \quad (6.27)$$

Ahora analicemos el significado físico de la Ec. (6.25) y la Ec. (6.26).

1. El escalamiento lineal de  $\langle \overline{u^2} \rangle_l$  con  $T$  predicho por (6.25) es consistente con las simulaciones por computadora (ver Fig. 6.8), y como también ha sido reportado en otras simulaciones de vidrios y cristales [27, 100, 152], y en experimentos para vidrios duros [153–155] debajo de  $T_g$ . Por otro lado, predecimos  $\Sigma_l^2 \sim T^2$ , lo cual tendremos que confirmar, por ejemplo, mediante simulaciones computacionales.
2. La media de  $P(\overline{u^2}; l)$ , Ec (6.25), está dada en términos del segundo momento inverso,  $\langle \omega^{-2} \rangle_l$ , de la densidad de estados vibracionales. Esto significa que los modos de baja frecuencia son esenciales para la estabilidad mecánica del sistema.

3. La varianza de  $P(\overline{u^2}; l)$ , Ec (6.26), es proporcional a  $\langle \overline{u^2} \rangle_l^2$ , de modo que el impacto de los modos vibracionales de baja frecuencia (MVBF) sigue siendo notable en la estabilidad de un sólido.

### Contraste de $P(\overline{u^2}; l)$ , entre un cristal y un vidrio en una metaestructura inherente $l$

En cristales es sabido que por debajo de  $T_m$ , el estado metaestable  $l$  es esencialmente un mínimo absoluto, entonces  $P_c(\overline{u^2}; l) = P_c(\overline{u^2})$ ,  $\rho_l(\omega) = \rho_c(\omega) \sim \omega^{D-1}$ ,  $\langle \overline{u^2} \rangle_l = \langle \overline{u^2} \rangle_c$  y  $\Sigma_l^2 = \sigma_c^2$ . De la cantidad  $\langle \omega^{-2} \rangle_c$  se obtiene un importante criterio para la estabilidad mecánica en función de la dimensionalidad, como lo predijo Peierls [28] y que desarrollamos en el Cap. 2. En otras palabras, para  $D = 1$  y  $D = 2$ ,  $\langle \omega^{-2} \rangle_c \rightarrow \infty$  cuando  $\omega \rightarrow 0$  y como consecuencia  $\langle u^2 \rangle_c \rightarrow \infty$  al igual que  $\sigma_c^2 \rightarrow \infty$ . Este hecho se refiere a la bien conocida inestabilidad mecánica en cristales en tales dimensiones [28]. Empero, cuando  $D = 3$ ,  $\rho_c(\omega) \sim \omega^2$  y  $\langle \omega^{-2} \rangle_c = \text{constante}$  y esto implica,  $\langle u^2 \rangle_c \sim T$  y  $\sigma_c^2 \sim T^2$ . Entonces para temperaturas por debajo del punto de fusión, los cristales tridimensionales son estables ante fluctuaciones térmicas. La figura 6.9 muestra una comparación entre  $P_c(\overline{u^2})$ , Ec. (6.24), y el resultado obtenido vía las simulaciones de dinámica molecular en un red FCC a  $T = 0.510 < T_m$ . La concordancia entre ambas es buena.

Las ecuaciones (6.24), (6.25) y (6.26) pueden ser aplicadas a vidrios. Como nosotros dijimos líneas arriba, cuando un vidrio está formado, este debe ser mecánicamente estable, al menos en la escala de tiempo de laboratorio [30]. Entonces suponemos en el rango de temperaturas  $T_a < T < T_\tau$  ( $T_\tau \lesssim T_g$ ) la aproximación armónica puede funcionar porque en términos del paisaje de energías, el sistema está atrapado en un mínimo metaestable y puede solamente muestrear estructuras inherentes a su alrededor [27, 30]. Sin embargo para temperaturas  $T_\tau \lesssim T_g$  debemos ser más cuidadosos, eventualmente un estudio más detallado en esta región de temperaturas tendrá que realizarse en el futuro. No obstante podemos predecir que los modos vibracionales de baja frecuencia, MVBF, conducen a que las propiedades de  $P_g(\overline{u^2}; l)$  difieran respecto a las de un cristal en:

1. La media, Ec. (6.25), es mayor debido a que  $\rho_l(\omega)/\omega^2$ , presenta un Pico Bosónico.
2. El ancho, Ec. (6.26), es incrementado por el mismo fenómeno.
3. La parte exponencial de  $P_g(\overline{u^2}; l)$  decae más lento que la del cristal, esencialmente por la contribución del Pico Bosónico.

### Extensión de $P(\overline{u^2}; l)$ a un conjunto de metaestructuras inherentes

Finalmente, las Ecs. (6.25) y (6.26) dependen de una metaestructura inherente  $l$ , entonces para tener un modelo más robusto, promediamos sobre distintas metaestructuras inherentes, es decir, definimos a  $P_g(\overline{u^2})$ , donde  $\overline{u^2}$  es tomado de

una muestra representativa de metaestructuras inherentes. Por representativo se quiere decir que la media y la varianza de la distribución convergen cada vez más a medida que más metaestructuras inherentes son tomadas en cuenta, ya que en principio, no podemos tomar en cuenta todas las metaestructuras inherentes, de modo que se necesitan desarrollar procedimientos de inferencia estadística. Siguiendo esta idea y suponiendo variables aleatorias estocásticas con diferentes distribuciones  $P_g(\bar{u}^2; l)$  en cada metaestructura inherente, y usando el teorema de límite central, obtenemos una distribución Gaussiana para  $\bar{u}^2$  en un conjunto de metaestructuras inherentes,

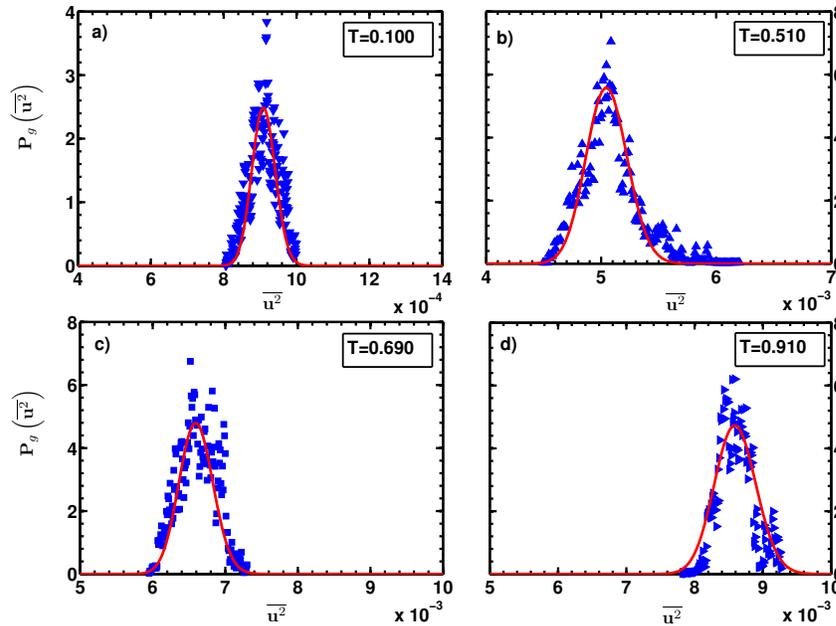
$$P_g(\bar{u}^2) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_g^2}} e^{-\frac{(\bar{u}^2 - \langle \bar{u}^2 \rangle_g)^2}{2\sigma_g^2}} \quad (6.28)$$

con media y varianza dados por,

$$\langle \bar{u}^2 \rangle_g = \frac{1}{N_l} \sum_l \langle u^2 \rangle_l = Dk_B T \langle \langle \omega^{-2} \rangle \rangle \quad (6.29)$$

y

$$\sigma_g^2 = \frac{1}{N_l} \sum_l \Sigma_l^2 = \frac{\langle \bar{u}^2 \rangle_g^2}{N} \quad (6.30)$$



**Figura 6.10:** Función de distribución de  $\bar{u}^2$  en un conjunto de metaestructuras inherentes,  $P_g(\bar{u}^2)$ , para un vidrio binario 80 : 20 a distintas temperaturas. La línea continua (color rojo) refiere al ajuste empleando la aproximación teórica, Ec. (6.28), y los símbolos (color azul) a los datos extraídos de la dinámica molecular del vidrio binario. Velocidad de calentamiento  $\gamma = 0.005$ .

respectivamente, donde,

$$\langle\langle\omega^{-2}\rangle\rangle = \frac{1}{N_l} \sum_l \int_{2\pi/\tau(l)}^{\omega_{cut}} \frac{\rho_l(\omega)}{\omega^2} d\omega \approx \int_0^{\omega_{cut}} \frac{\overline{\rho(\omega)}}{\omega^2} d\omega. \quad (6.31)$$

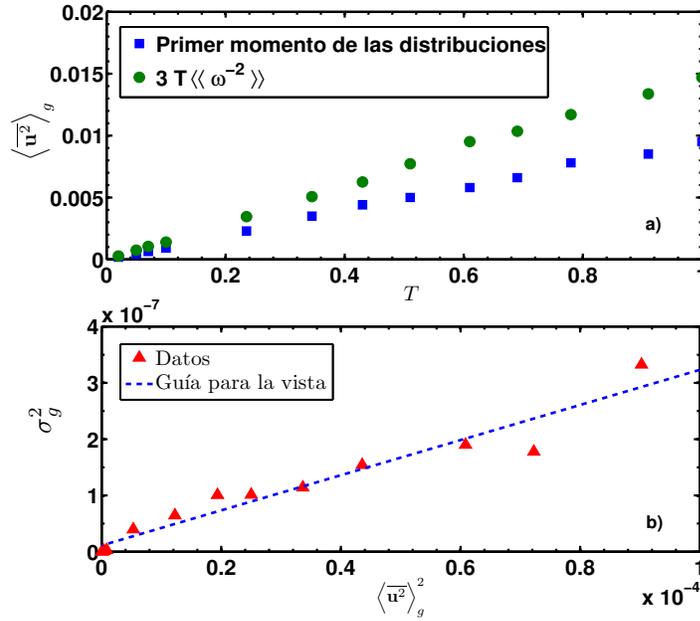
De acuerdo a como definimos  $\langle\langle u^2 \rangle\rangle_{tc}$ , Ec. (6.8), y  $\langle\langle u^2 \rangle\rangle_{MEI}$ , Ec. (6.7), además de como se obtiene  $\langle\overline{u^2}\rangle_g$ , Ec. (6.29), tendríamos que  $\langle\langle u^2 \rangle\rangle_{tc} \approx \langle\langle u^2 \rangle\rangle_{MEI} \approx \langle\overline{u^2}\rangle_g$ .

Para tratar de generar la distribución  $P_g(\overline{u^2})$  numéricamente, obtuvimos valores de  $\overline{u^2}$  (Ec. (6.3)) vía las simulaciones para el vidrio binario 80:20 en el régimen vibracional. A partir de los datos numéricos, generamos histogramas de  $\overline{u^2}$  para distintas ventanas de tiempo  $w$  (ver diagrama 6.4) a una temperatura dada  $T$ , de modo que para obtener  $P_g(\overline{u^2})$ , sumamos los histogramas obtenidos en cada ventana de tiempo  $w$  a la correspondiente temperatura  $T$ . La figura 6.10 muestra mediante símbolos el comportamiento de  $P_g(\overline{u^2})$  extraído de las simulaciones, para distintas temperaturas, y mediante una línea continua mostramos el ajuste a la Ec. (6.28). El acuerdo entre el modelo propuesto y la simulación es razonable, aunque tal concordancia falla a medida que nos acercamos a  $T_g \approx 1.1$ .

Para averiguar el funcionamiento de la relación (6.29) en  $D = 3$ , presentamos la gráfica 6.11 a); en ésta, mostramos a  $\langle\overline{u^2}\rangle_g$ , extraído directamente del primer momento de las distribuciones numéricas y de  $3T\langle\langle\omega^{-2}\rangle\rangle$ , donde  $\langle\langle\omega^{-2}\rangle\rangle$  es obtenida de la transformada de Fourier de la auto correlación de velocidades (ver apéndice A). Por otro lado en la Fig. 6.11 b) presentamos el comportamiento de la Ec. (6.30), es decir mostramos el comportamiento de  $\sigma_g^2$  contra  $\langle\overline{u^2}\rangle_g^2$ , ambos calculados a partir de los datos numéricos a las temperaturas respectivas. Observamos un comportamiento proporcional entre  $\sigma_g^2$  y  $\langle\overline{u^2}\rangle_g^2$  como lo deja ver la línea punteada.

Aunque la concordancia es cualitativamente correcta entre simulaciones y teoría, se observa un comportamiento asimétrico del resultado número respecto de la Ec. (6.28), como lo muestra la distribución a  $T = 0.510$  en la Fig. 6.10. Para visualizar este comportamiento asimétrico, mostramos en escala semi logarítmica la Fig. 6.12. En ésta, hemos puesto los resultados para los sistemas; vítreo ( $T = 0.510$ ) y cristalino, ambos comparados con la distribución normal  $\mathcal{N}(0, 1)$ . La asimetría en  $P_g(\overline{u^2})$  obtenida de las simulaciones, suponemos se debe básicamente a los desplazamientos de las partículas  $B$  del vidrio binario, ya que éstas al ser de menor diámetro tienden a ser más móviles. En este sentido, decidimos quitar los puntos en la cola de la distribución del vidrio, como lo muestran los triángulos abiertos, con esto notamos una mejor concordancia respecto a  $\mathcal{N}(0, 1)$ , en contraste, vemos una mejor concordancia de  $P_c(\overline{u^2})$  con la distribución normal.

Notamos de la Ec. (6.28), que el término  $\sigma_g^2 \approx \langle\langle\omega^{-2}\rangle\rangle$  aparece en la parte exponencial, además suponemos que debido al Pico Bosónico,  $\langle\langle\omega^{-2}\rangle\rangle > \langle\omega^{-2}\rangle_c$  [27] o en otros términos  $\sigma_g^2 > \sigma_c^2$ . Entonces bajo esta suposición, una consecuencia natural del Pico Bosónico sería que  $P_c(\overline{u^2})$  decae más rápido que  $P_g(\overline{u^2})$  y por lo

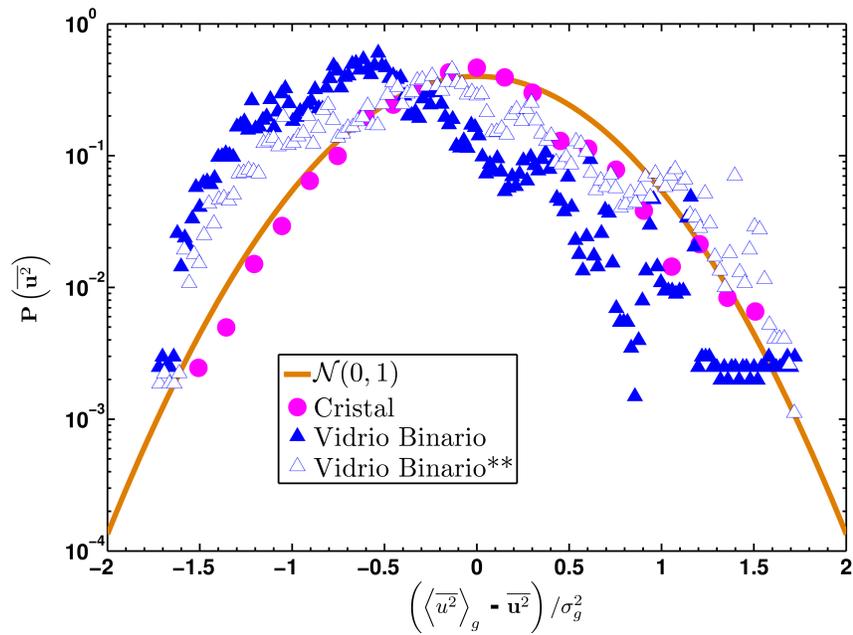


**Figura 6.11:** a) muestra el comportamiento del primer momento de  $P_g(\overline{u^2})$ , obtenido directamente de las simulaciones, como función de la temperatura, comparado con  $3T \langle \langle \omega^{-2} \rangle \rangle$ , obtenido de la densidad de estados vibracionales reducida. b) comparación entre la varianza y el cuadrado de la media de  $P_g(\overline{u^2})$ , obtenidos directamente de las simulaciones. La línea punteada deja ver la relación aproximadamente lineal entre  $\sigma_g^2$  y  $\langle \overline{u^2} \rangle_g^2$ .

tanto la distribución de  $\overline{u^2}$  en vidrios, tiende a mostrar una cola más pronunciada a grandes  $\overline{u^2}$ . Otro efecto del Pico Bosónico es extraído de las propiedades estadísticas de  $P_g(\overline{u^2})$  y  $P_c(\overline{u^2})$ . Por ejemplo, si tuviésemos un vidrio y un cristal equivalentes, la media y varianza del vidrio serían mayores que las del cristal,

$$\langle \overline{u^2} \rangle_g > \langle \overline{u^2} \rangle_c \quad (6.32)$$

$$\text{y} \\ \sigma_g^2 > \sigma_c^2. \quad (6.33)$$



**Figura 6.12:** Distribuciones normalizadas de  $\overline{u^2}$  en una escala semi logarítmica. La línea continua (color naranja) refiere a la distribución normal  $\mathcal{N}(0,1)$ . Los puntos (color magenta) representan la dinámica molecular del cristal a  $T = 0.510$ , mientras los triángulos (color azul) pertenecen a la dinámica molecular del vidrio binario a la misma temperatura. Los triángulos abiertos también corresponden al vidrio, pero sin considerar grandes  $\overline{u^2}$ .

## Conclusiones

---

El eje temático de la presente tesis, es estudiar el impacto del exceso de modos de baja frecuencia en la transición vítrea, en particular, sus consecuencias sobre la temperatura de transición vítrea así como averiguar el origen de estos modos. En este sentido, podemos concluir lo siguiente.

1. En el desarrollo del capítulo 1 mostramos que una forma de cuantificar la estabilidad mecánica de un sólido, es mediante el desplazamiento cuadrático medio. Siguiendo esta idea podemos concluir:
  - a) Empleando una aproximación armónica en un estado metaestable, es posible obtener la Ec. (2.27),  $\langle u^2 \rangle \approx \frac{3k_B T}{\langle M \rangle} \langle \omega^{-2} \rangle$ , de ésta se puede apuntar;
    - ◊ Presenta una variación lineal en la temperatura  $T$ , como lo predicen los experimentos.
    - ◊ Tiene una dependencia inversamente proporcional en la masa promedio del sistema, es decir se puede modificar la estabilidad mecánica vía la adición de isótopos.
    - ◊ El impacto de los modos vibracionales sobre  $\langle u^2 \rangle$  será a través de aquellos con baja frecuencia, debido a su alta población y dependencia funcional tipo  $1/\omega^2$ .
    - ◊ Si aplicamos el criterio de Lindemann a vidrios, es posible encontrar a través de la Ec. (2.27), una expresión aproximada que relaciona a la temperatura de transición vítrea con los modos vibracionales de baja frecuencia Ec. (2.29),  $T_g \approx \frac{0.01 \langle M \rangle}{k_B \langle \omega^{-2} \rangle}$ . De modo que, un acumulamiento grande de modos de baja frecuencia, da una  $T_g$  baja y viceversa. En este sentido, es evidente el papel fundamental de los MVBF en vidrios.
  - b) Por otro lado, proponemos que el origen la regla empírica  $T_g \approx 2/3 T_c$ , viene de un balance entre los modos vibraciones de baja frecuencia, MVBF, del vidrio y los del cristal,  $\langle \omega^{-2} \rangle_c \approx 2/3 \langle \omega^{-2} \rangle_g$ .

- 
2. Mediante simulaciones de dinámica molecular en vidrios mono y bi componentes que desarrollamos en los capítulos 3 y 4, concluimos;
    - a) El desplazamiento cuadrático medio de un vidrio, es mayor que en su respectiva contraparte cristalina. Esto debido a que los vidrios presentan un exceso de modos vibracionales de baja frecuencia, MVBF, hecho que verificamos computacionalmente.
    - b) De las simulaciones probamos que la relación  $\langle u^2 \rangle \approx 3k_B T \langle \omega^{-2} \rangle$  funciona bien, pues al calcular el desplazamiento cuadrático medio directamente de las posiciones y de  $\langle \omega^{-2} \rangle$ , obtuvimos una concordancia razonable.
    - c) También constatamos numéricamente que el criterio de Lindemann lo podemos aplicar a vidrios.
    - d) De las simulaciones del sistema monocomponente se observa un comportamiento lineal de la fuerza promedio por partícula en función de  $\sqrt{\langle u^2 \rangle / a^2}$  a bajos desplazamientos. Este hecho nos inspira, para formular una relación general entre constantes elásticas,  $K_g / K_c \approx \sqrt{2/3}$ .
  3. Averiguamos en los capítulos 4 y 5 el origen de los modos de baja frecuencia, lo que nos conduce a concluir dos puntos.
    - a) Hemos mostrado una analogía entre el Pico Bosónico y la resonancia que surge cuando una concentración baja de enlaces es cortado en una red sobrerígida. Bajo esta idea, hemos dado evidencia de que el Pico Bosónico, es una extensión del concepto de modo suave pero en redes sobrerígidas, es decir, a medida que eliminamos contactos en este tipo de redes, surge un pico a frecuencia finita, mientras que en un sistema isostático esta reducción conduce a un pico a frecuencia cero.
    - b) Para sistemas sobreconstruidos y como caso de muestra una red FCC, hemos sido capaces de estimar la frecuencia de resonancia  $\omega_R$  que surge al perturbar una concentración baja de enlaces, es decir,  $\omega_R / \omega_D \approx (Z - Z_c)^{1/2} / 3$ , donde  $\omega_D$  es la frecuencia de Debye,  $Z$  la coordinación a primeros vecinos y  $Z_c$  la coordinación crítica. En el caso de que los enlaces perturbados sean totalmente cortados,  $Z_c = 6$ , y con  $Z = 12$  obtenemos  $\omega_R \approx 0.3\omega_D$ , lo cual está en concordancia cualitativa con la evidencia experimental,  $\Omega_b \approx 0.1\omega_D$ , donde  $\Omega_b$  es la frecuencia del Píco Bosónico.
  4. También analizamos en el capítulo 6 el desplazamiento cuadrático,  $\overline{u^2}$ , en el régimen vibracional, en particular bajo una aproximación armónica, concluyendo lo siguiente.
    - a)  $\overline{u^2}$  sigue una distribución de probabilidad,  $P(\overline{u^2}; l)$ , en una metaestructura inherente,  $l$ , desde el punto de vista teórico.
    - b)  $P(\overline{u^2}; l)$  es una función Gamma con una media y varianza que dependen de la temperatura en forma lineal y cuadrática respectivamente, además de que son proporcionales al segundo momento inverso de la densidad de estados vibracionales.

- c) Proponemos que el Pico Bosónico conduce a que  $P(\overline{u^2}; l)$  en un vidrio, muestre un comportamiento distinto respecto de  $P(\overline{u^2}; l)$  en un cristal, pues la distribución de  $\overline{u^2}$  en el vidrio, decrece más lentamente que en un cristal, esto indica la diferencia topológica en el paisaje de energías entre ambos sistemas.
- d) Cuando una estadística es realizada sobre distintas metaestructuras inherentes, obtenemos una distribución Gaussiana,  $P(\overline{u^2})$ , cuya media y ancho, son regulados por dos parámetros: la temperatura a la cual se encuentra el sistema y por la suma de los segundos momentos inversos de la densidad de estados vibracionales sobre cada metaestructura inherente.
- e) La distribución de probabilidad  $P(\overline{u^2})$  obtenida computacionalmente, está en concordancia cualitativa con la teoría.
5. Podemos cerrar un círculo, es decir, una baja coordinación (falta de contactos) conduce a un exceso de modos de baja frecuencia y éstos a su vez a una inestabilidad mecánica. Tal inestabilidad se ve reflejada a través del desplazamiento cuadrático medio. Esta cantidad junto con el criterio de Lindemann son claves para encontrar el enlace entre el exceso de modos vibracionales de baja frecuencia y la temperatura de transición vítrea.





## Cantidades Físicas de interés extraídas de las Simulaciones de DM

---

Una buena parte de nuestro estudio de modos vibracionales de baja frecuencia en vidrios, es mediante simulaciones de **dinámica molecular** (DM). La idea básica de este tipo de simulaciones, es resolver las ecuaciones de movimiento de un sistema de  $N$  partículas sujetas a un potencial de interacción [156, 157]. Se pueden construir distintos ensembles, e.g. **NVE**, **NVT**, **NPT**, etc., dependiendo de las condiciones bajo las cuales se pretenda modelar algún fenómeno físico. Existen diversos métodos para integrar las ecuaciones de movimiento, como por ejemplo; el algoritmo de Verlet, el método Predictor-Corrector, salto de rana, entre otros más. Una vez que se han resuelto las ecuaciones de movimiento, se procede a extraer información de las posiciones, velocidades y fuerzas. A continuación mostramos en forma general algunas de las propiedades físicas que se calcularon durante las simulaciones.

### A.1 Función de Distribución de Pares

---

Para conocer la estructura promedio del sistema, o mejor dicho como se configuran las partículas en promedio espacialmente, resulta de interés calcular la función de distribución de pares  $g(r)$ . Esto se puede apreciar mejor en la figura A.1. Consideremos un fluido clásico en un volumen  $V$ . Si el fluido está en equilibrio y puede intercambiar partículas con un reservorio externo, la densidad de probabilidad de que el sistema tenga  $N$  partículas en una configuración particular de posiciones  $\mathbf{r}^N$  y momentos  $\mathbf{p}^N$ , está dada por el ensemble gran canónico.

Se define la densidad microscópica local como,

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

donde  $\mathbf{r}$  es algún punto en el fluido y  $\mathbf{r}_i$  es la coordenada espacial de la partícula  $i$ . La densidad microscópica promedio, se obtiene promediando en el ensemble a la Ec. (A.1),

$$\rho \equiv \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \rangle. \quad (\text{A.2})$$

Una cantidad de interés es la correlación de fluctuaciones de la densidad, definida como:

$$C(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv \langle (\rho(\mathbf{r}) - \rho)(\rho(\mathbf{r}') - \rho) \rangle. \quad (\text{A.3})$$

Si nuestro sistema es espacialmente isotrópico entonces  $C(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rightarrow C(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ . Al sustituir a la Ec. (A.1) en la Ec. (A.3) se obtiene

$$C(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \rangle - \rho^2, \quad (\text{A.4})$$

a su vez Ec. (A.4) la podemos escribir como

$$C(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \sum_{i=1}^N \langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_i) \rangle + \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^{N-1} \langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \rangle - \rho^2. \quad (\text{A.5})$$

Se acostumbra definir al segundo término del lado derecho de la Ec. (A.5) como

$$\rho^2 g(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \equiv \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^{N-1} \langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \rangle, \quad (\text{A.6})$$

donde  $g(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  es la distribución radial de pares, la cual es proporcional a la probabilidad de encontrar a una partícula en  $\mathbf{r}$  dado que cualquier otra está en  $\mathbf{r}'$ . Al integrar a la Ec. (A.6) sobre las variables  $\mathbf{r}$  y  $\mathbf{r}'$  y haciendo el cambio de variable  $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$ , se tiene

$$\rho^2 \int_V g(\mathbf{R}) d\mathbf{R} d\mathbf{r}' = \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^{N-1} \int_V d\mathbf{R} d\mathbf{r}' \langle \delta(\mathbf{R} + \mathbf{r}' - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \rangle, \quad (\text{A.7})$$

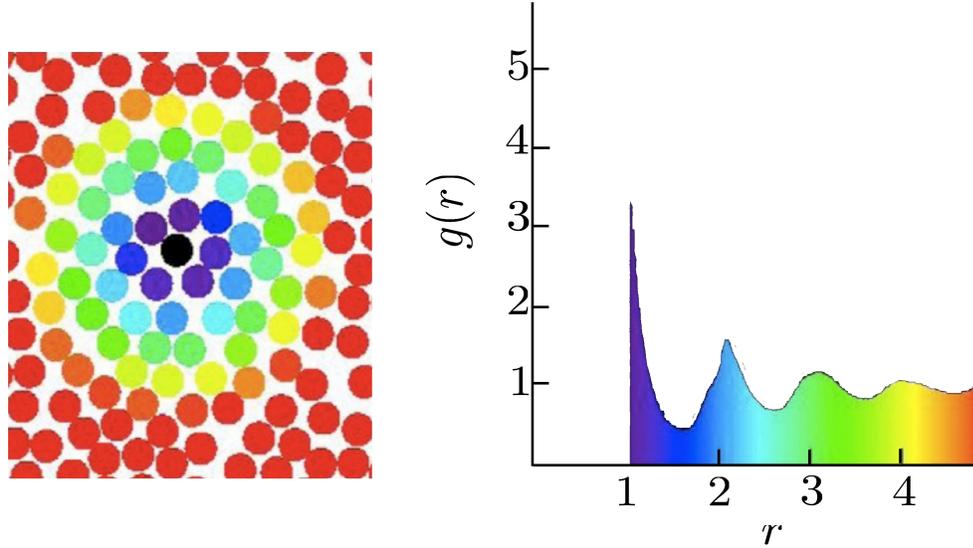
esto nos lleva a

$$V \rho^2 \int_V g(\mathbf{R}) d\mathbf{R} = \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^{N-1} \int_V d\mathbf{R} \langle \delta(\mathbf{R} - (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)) \rangle = \langle N(N-1) \rangle, \quad (\text{A.8})$$

y con  $N \rightarrow \infty$  tenemos que

$$\rho \int_V g(\mathbf{R}) d\mathbf{R} = N - 1. \quad (\text{A.9})$$

La función  $g(\mathbf{R}) \rightarrow 1$  cuando  $R \rightarrow \infty$ . Por notación definimos lo siguiente  $r \equiv |\mathbf{R}|$ , cantidad que en adelante emplearemos. Para tener una idea más intuitiva del significado de  $g(r)$ , veamos la figura A.1, en donde el color de las partículas está correlacionado con el color debajo de la curva  $g(r)$ .



**Figura A.1:**  $g(r)$  da información de la estructura del sistema.

Para fines prácticos en nuestras simulaciones de dinámica molecular, obtendremos la función de distribución radial en sistemas monocomponentes como [158],

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \delta(r - r_{ij}) \right\rangle. \quad (\text{A.10})$$

Sin embargo, cuando tratemos con mezclas binarias A-B tendremos [158],

$$g_{\alpha\alpha}(r) = \frac{V}{N_{\alpha}(N_{\alpha} - 1)} \left\langle \sum_{i=1}^{N_{\alpha}} \sum_{j \neq i}^{N_{\alpha}} \delta(r - r_{ij}) \right\rangle \quad (\text{A.11})$$

con  $\alpha = A$  o  $\alpha = B$ , y por otro lado la distribución

$$g_{AB}(r) = \frac{V}{N_A N_B} \left\langle \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} \delta(r - r_{ij}) \right\rangle. \quad (\text{A.12})$$

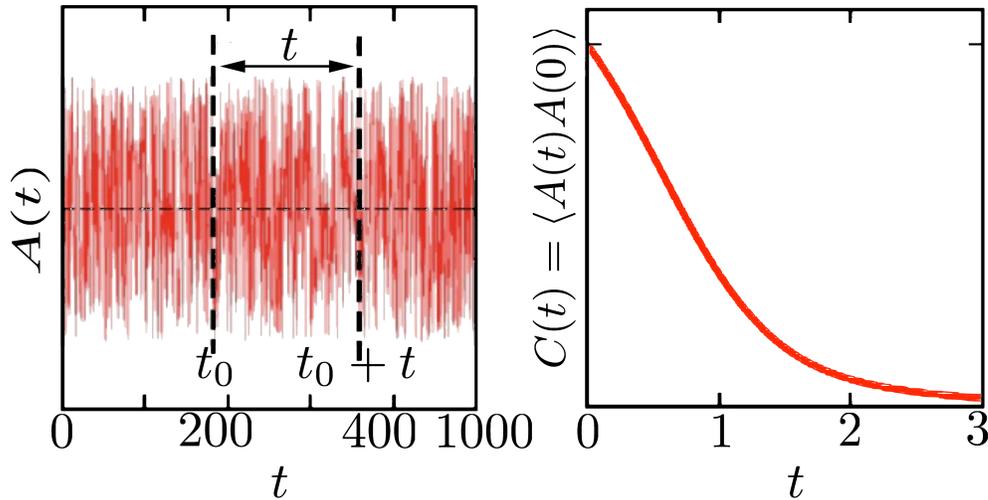
Tanto en (A.10), (A.11) y (A.12) el símbolo  $\langle \rangle$  representa promedio temporal.

## A.2 Correlaciones Temporales

Las funciones de correlación temporal esencialmente miden como el valor de alguna variable dinámica  $A(t)$  esta relacionado con el valor de alguna otra variable  $B(t)$ . La función de correlación temporal  $C(t)$  se define como:

$$C(t) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} A(t_0) B(t_0 + t) dt_0, \quad (\text{A.13})$$

esta integral representa un promedio acumulado sobre orígenes de tiempo  $t_0$ , los cuales se toman cuando el sistema está en equilibrio es decir, la función de



**Figura A.2:** Correlación temporal  $C(t)$  de la variable  $A$  al tiempo  $t_0$  con el valor de  $A$  al tiempo  $t_0 + t$ , promediada sobre muchos orígenes de tiempo  $t_0$ .

correlación  $C(t)$  no depende de los orígenes  $t_0$ ; con esto en cuenta se emplea la siguiente notación

$$C(t) = \langle A(t_0) B(t_0 + t) \rangle. \quad (\text{A.14})$$

Entonces (A.14) correlaciona a la variable  $A$  al tiempo  $t_0$  con el valor de la variable  $B$  al tiempo  $t + t_0$ . Cuando  $A$  y  $B$  son cantidades físicas distintas,  $C$  se llama correlación cruzada; por el contrario, si  $A$  y  $B$  son la misma cantidad física,  $C$  se denomina autocorrelación.

La figura (A.2) visualiza el promedio indicado en (A.13), donde se ha tomado un intervalo  $t$  con un origen de tiempo  $t_0$ , esto a su vez se realiza sobre muchos orígenes de tiempo correlacionando la señal  $A(t_0)$  con  $A(t + t_0)$ .

## Autocorrelación de velocidades

Estamos particularmente interesados en autocorrelaciones de la velocidad por partícula, esto es:

$$\text{ACV}(t) = \frac{\sum_{i=1}^N \langle \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_i(0) \rangle}{\sum_{i=1}^N \langle \mathbf{v}_i(0) \cdot \mathbf{v}_i(0) \rangle}. \quad (\text{A.15})$$

En el equilibrio termodinámico el término  $\sum_{i=1}^N \langle \mathbf{v}_i(0) \cdot \mathbf{v}_i(0) \rangle = 3NTk_B$ , por lo que a (A.15) la podemos escribir como:

$$\text{ACV}(t) = \frac{1}{3NTk_B} \sum_{i=1}^N \langle \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_i(0) \rangle. \quad (\text{A.16})$$

A partir de (A.16), podemos obtener el coeficiente de autodifusión como,

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \text{ACV}(t) dt. \quad (\text{A.17})$$

## Densidad de estados vibracionales $\rho(\omega)$

A continuación hacemos un bosquejo para evidenciar que a partir de la transformada de Fourier de la correlación de velocidades, podemos obtener la densidad de estados vibracionales. Primero pasemos al espacio de frecuencias a las velocidades,  $\mathbf{v}_i(t)$ , esto es

$$\mathbf{v}_i(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{v}_i(t) e^{i\omega t} dt. \quad (\text{A.18})$$

Ahora obtengamos el espectro de potencia de esta última relación (A.18),

$$|\mathbf{v}_i(\omega)|^2 = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_i(t') e^{i\omega(t-t')} dt dt'. \quad (\text{A.19})$$

Si consideramos que nuestro sistema físico está en equilibrio estacionario, entonces (A.19) sólo depende de la diferencia de tiempos  $t'' = t - t'$ , esto nos lleva a escribir al espectro de potencia como:

$$|\mathbf{v}_i(\omega)|^2 = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{v}_i(t'' + t') \cdot \mathbf{v}_i(t') e^{i\omega t''} dt'' dt'. \quad (\text{A.20})$$

Por otro lado en el régimen vibracional la coordenada  $r_j(t)$  la podemos escribir en términos de modos normales  $s$  de oscilación, o mejor dicho

$$r_j(t) = \sum_s Q_{sj} e^{-i\omega_s t}, \quad (\text{A.21})$$

donde  $\omega_s$  es la frecuencia normal de oscilación del modo  $s$  y los términos  $Q_{js}$  corresponde a las coordenadas normales. En este mismo sentido se puede escribir la derivada de (A.21) respecto de  $t$  como

$$\dot{r}_j(t) = v_j = \sum_s Q_{sj} (-i\omega_s) e^{-i\omega_s t}. \quad (\text{A.22})$$

Al sustituir la relación (A.22) en (A.20), y sumar sobre las  $N$  partículas obtenemos lo siguiente

$$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\mathbf{v}_i(\omega)|^2 = \frac{1}{N} \sum_{s,s'} \sum_{j=1}^{3N} \int_{-\infty}^{\infty} Q_{sj} Q_{s'j}^* (i\omega_s) (i\omega_{s'}) e^{i(\omega+\omega_{s'})t''} dt'' \times \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i(\omega_s-\omega_{s'})t'} dt', \quad (\text{A.23})$$

donde  $\int_{-\infty}^{\infty} e^{i(\omega_s-\omega_{s'})t'} dt' = \delta_{s,s'}$ , por lo que (A.23) se escribe en una forma más compacta, esto es

$$\sum_{i=1}^N |\mathbf{v}_i(\omega)|^2 = \sum_s \sum_{j=1}^{3N} \int_{-\infty}^{\infty} |Q_{sj}|^2 \omega_s^2 e^{i(\omega+\omega_s)t''} dt''. \quad (\text{A.24})$$

Debido a que supone equilibrio térmico y por teorema de equipartición de la energía, el término  $|Q_{sj}|^2 \omega_s^2 = T k_B$ , y como consecuencia

$$\sum_{i=1}^N |\mathbf{v}_i(\omega)|^2 = \sum_s \int_{-\infty}^{\infty} 3N k_B T e^{i(\omega+\omega_s)t''} dt'' = 3N k_B T \sum_s \delta(\omega + \omega_s). \quad (\text{A.25})$$

La densidad de estados vibracionales la podemos escribir como  $\rho(\omega) = \sum_s \delta(\omega + \omega_s)$ , entonces de (A.25) tendremos que:

$$\rho(\omega) = \sum_s \delta(\omega + \omega_s) = \frac{1}{3NTk_B} \sum_{i=1}^N |\mathbf{v}_i(\omega)|^2.$$

Con esto en mente y haciendo uso de las relaciones (A.20) y (A.25) tenemos que:

$$\rho(\omega) = \frac{1}{3NTk_B} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i(t'' + t') \cdot \mathbf{v}_i(t') e^{i\omega(t'')} dt'' dt'. \quad (\text{A.26})$$

Definimos a la integral sobre  $t'$  como un promedio sobre orígenes, y por comodidad hacemos  $t' = 0$  y  $t'' = t$ , de esta manera

$$\rho(\omega) = \frac{1}{3NTk_B} \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{i=1}^N \langle \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_i(0) \rangle e^{i\omega t} dt. \quad (\text{A.27})$$

Entonces la densidad de estados vibracionales se calcula a partir de la transformada de Fourier de la autocorrelación de velocidades [21, 102]. En este sentido la densidad de estados vibracionales reducida (DEVr) se calcula como  $\rho(\omega)/\omega^2$  y la integral sobre las frecuencias de la DEVr nos da  $\langle \omega^{-2} \rangle$ , es decir  $\int \rho(\omega)/\omega^2 d\omega = \langle \omega^{-2} \rangle$ . Con lo desarrollado en este apartado se nota la importancia de ACV(t), pues podemos conocer la densidad de modos vibracionales. La validación de esta técnica se basó en calcular  $\rho(\omega)/\omega^2$  para una red FCC, cuya gráfica aparece en la figura 4.8 del capítulo 4.

## Desplazamiento cuadrático medio

Otras cantidad de gran importancia a extraer de nuestras simulaciones es el desplazamiento cuadrático medio (DCM). Para fines de cálculo en nuestras dinámicas moleculares, definiremos al DCM como,

$$\langle u^2 \rangle = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \right\rangle, \quad (\text{A.28})$$

donde el símbolo  $\langle \rangle$  representa un promedio temporal sobre orígenes. Como mencionamos en el capítulo 2, en un sólido cristalino tendremos  $\langle u^2 \rangle \sim t^2$  en el régimen balístico (tiempos ultracortos), en tanto  $\langle u^2 \rangle \sim \text{cte}$  durante el fenómeno de jaula. En un líquido además de estos dos regímenes, se tiene a tiempos mayores el correspondiente escenario difusivo  $\langle u^2 \rangle \sim t$ .

# Descripción General de las Simulaciones de Dinámica Molecular

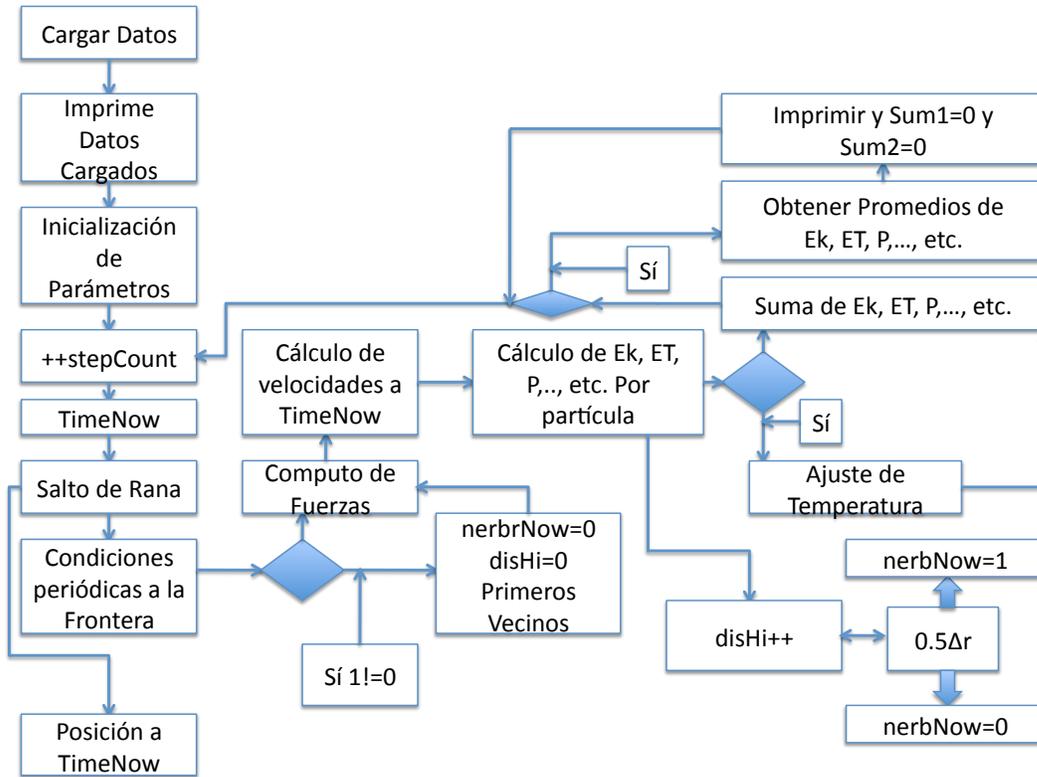
---

El estudio del impacto de los modos vibracionales de baja frecuencia en la formación de vidrios se comenzó a analizar vía simulaciones de Dinámica Molecular. Como ya hemos mencionado, se simuló una estructura cristalina tipo FCC, un vidrio monocomponente cuya estructura inicial es un estado atascado y un vidrio binario 80:20. En general, el perfil de interacción entre las partículas es la parte repulsiva de un potencial tipo Lenard-Jonnes. Las cantidades típicas que obtenemos en las simulaciones son:  $\langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle$ ,  $g(r)$ ,  $\rho(\omega)$ ,  $\rho(\omega)/\omega^2$  y  $\langle u^2 \rangle$ . A continuación se menciona, a grandes rasgos, el funcionamiento de los ensamblados **NVE**, **NVT** y **NPT** [157]. Los programas de dinámica molecular se obtuvieron de Rapaport [157] y se les integraron rutinas elaboradas en los lenguajes de programación C y C++.

## B.1 Ensemble NVE

---

El primer ensemble que se construyó fue el **NVE**. Las ecuaciones de movimiento se resuelven con el método llamado salto de rana (leapfrog). Las fuerzas se calculan por pares a primeros vecinos empleando listas, esto con el fin de no tener que calcular fuerzas a cada paso. De las posiciones y velocidades a cada paso de tiempo, se genera la información necesaria para poder obtener funciones de interés. La figura B.1, es un diagrama que esquematiza el corazón de la simulación.



**Figura B.1:** Diagrama de flujo para el ensemble NVE.

## B.2 Ensemble NVT

El algoritmo empleado para mantener a  $T$  constante es bastante similar al ensemble **NVE**. Existen diversos métodos para controlar la temperatura. En particular empleamos el método llamado de constricción. Este método consiste en incorporar una constricción  $\alpha$  en las ecuaciones de movimiento a fin de mantener a la energía cinética fija. La ecuación de movimiento constreñida se escribe,

$$\ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{F}_i/M + \alpha \dot{\mathbf{r}}_i, \quad (\text{B.1})$$

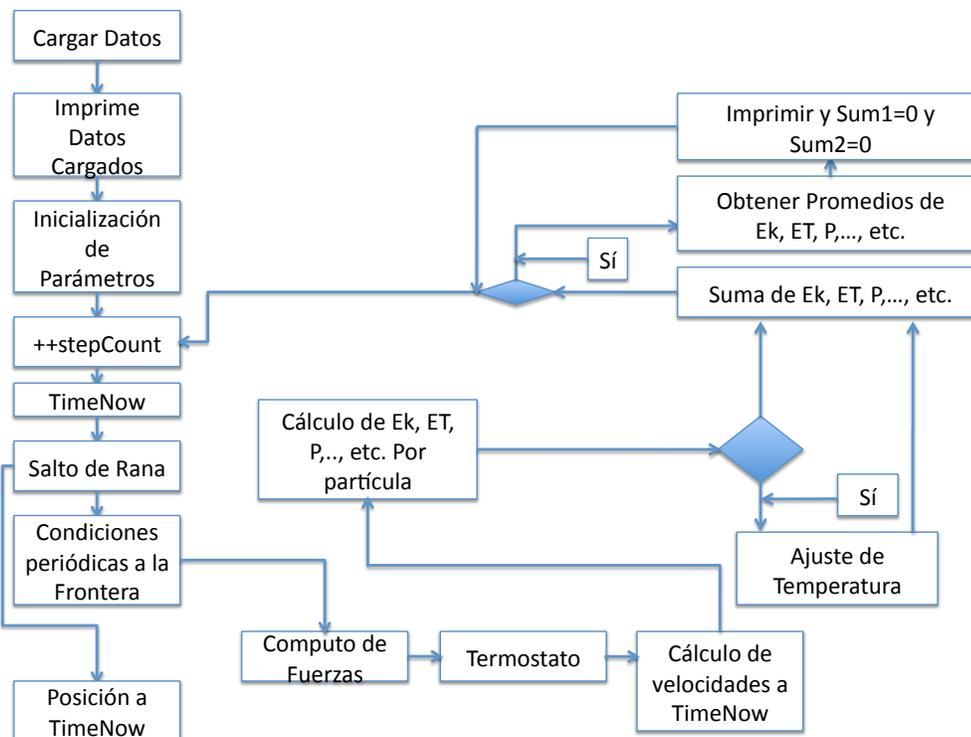
pero la rapidez de cambio en el tiempo de

$$\frac{1}{2}M \sum_{i=1}^{ND} \dot{\mathbf{r}}_i^2 = DNE_k \quad (\text{B.2})$$

debe valer cero, es decir,  $\dot{E}_k = 0$  o alternativamente  $\sum_i \dot{\mathbf{r}}_i \cdot \ddot{\mathbf{r}}_i$ . Entonces, de la ecuación de movimiento no es difícil ver que

$$\alpha = -\frac{\sum_i \dot{\mathbf{r}}_i \cdot \mathbf{F}_i}{M \sum_i \dot{\mathbf{r}}_i^2} \quad (\text{B.3})$$

debe ser la condición para mantener a  $T$  constante. Las ecuaciones de movimiento (B.1), se integran con el método salto de rana y las fuerzas se calculan a



**Figura B.2:** Esquema representativo de la programación del ensemble NVT.

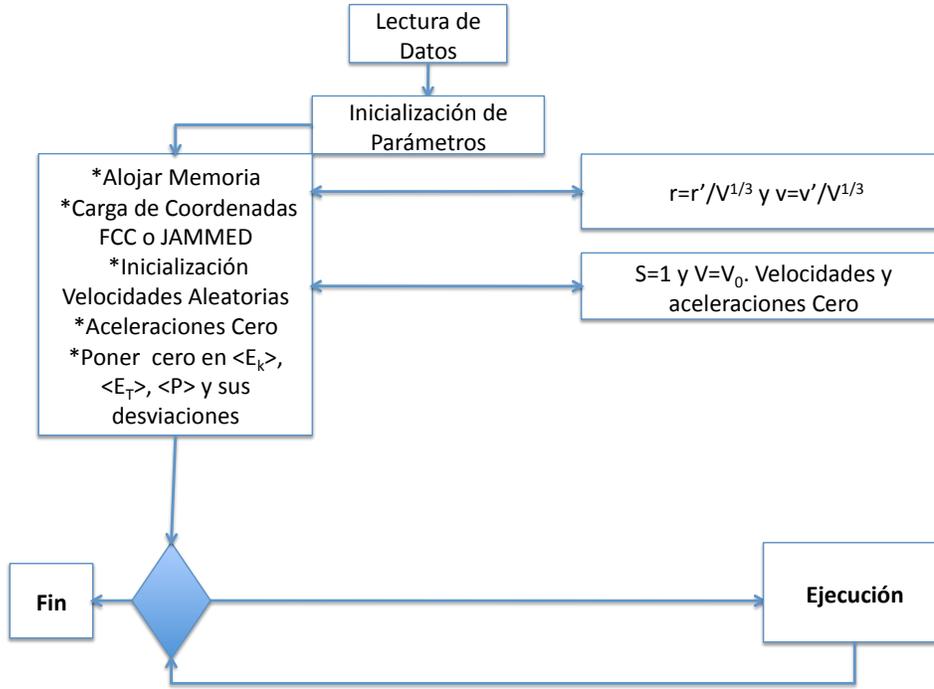
primeros vecinos por pares. El diagrama B.2 muestra los pasos de la dinámica computacional.

### B.3 Ensemble NPT

Sin embargo, en la práctica las variables más usuales son temperatura  $T$  y presión  $P$ . Entonces se procedió a programar el ensemble **NPT**. El algoritmo a implementar en este ensemble es más robusto. A continuación se presenta una breve reseña teórica de lo hecho. Partimos de la idea de que la presión y la temperatura pueden ser ajustadas definiendo dos posiciones  $\mathbf{r}'$  y  $\mathbf{r}$  y dos tiempos  $t'$  y  $t$ , donde las variables primadas son las variables físicas y las no primadas son coordenadas virtuales. La relación entre ellas es a través de  $dt = s(t') dt'$  y  $\mathbf{r} = \mathbf{r}'/V^{1/3}$ , de esta manera estamos involucrando dos grados de libertad más, para lo cual se definen un par de masas virtuales  $M_V$  y  $M_S$ . De esta manera podemos construir la Lagrangiana del sistema,

$$L = 1/2 M V^{2/3} \dot{s}^2 \sum_i \dot{r}_i^2 - \sum_{i < j} u(V^{1/3} r_{ij}) + 1/2 M_S \dot{s}^2 + 1/2 M_V \dot{V}^2 - n_f T \ln s - PV, \quad (\text{B.4})$$

donde puede pensarse que los términos extra que involucran a  $V$ , simulan a un pistón con una masa grande, cuya función es controlar la presión.  $n_f$  representan los grados de libertad del sistema. De la Lagrangiana podemos obtener las



**Figura B.3:** Primera parte del diagrama de flujo para el ensemble NPT.

siguientes ecuaciones de movimiento,

$$\ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{F}_i / mV^{1/3} s^2 - (2\dot{s}/s + 2/3\dot{V}/V) \dot{\mathbf{r}}_i \quad (\text{B.5})$$

$$M_s \ddot{s} = mV^{2/3} s \sum_i \dot{r}_i^2 - n_f T / s \quad (\text{B.6})$$

$$M_v \ddot{V} = ms^2 V^{1/3} \sum_i \dot{r}_i^2 + 1/3 V^{2/3} \sum_{i<j} \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{f}_{ij} - P \quad (\text{B.7})$$

y al regresar al tiempo físico,

$$\ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{F}_i / mV^{1/3} - (\dot{s}/s + 2/3\dot{V}/V) \dot{\mathbf{r}}_i \quad (\text{B.8})$$

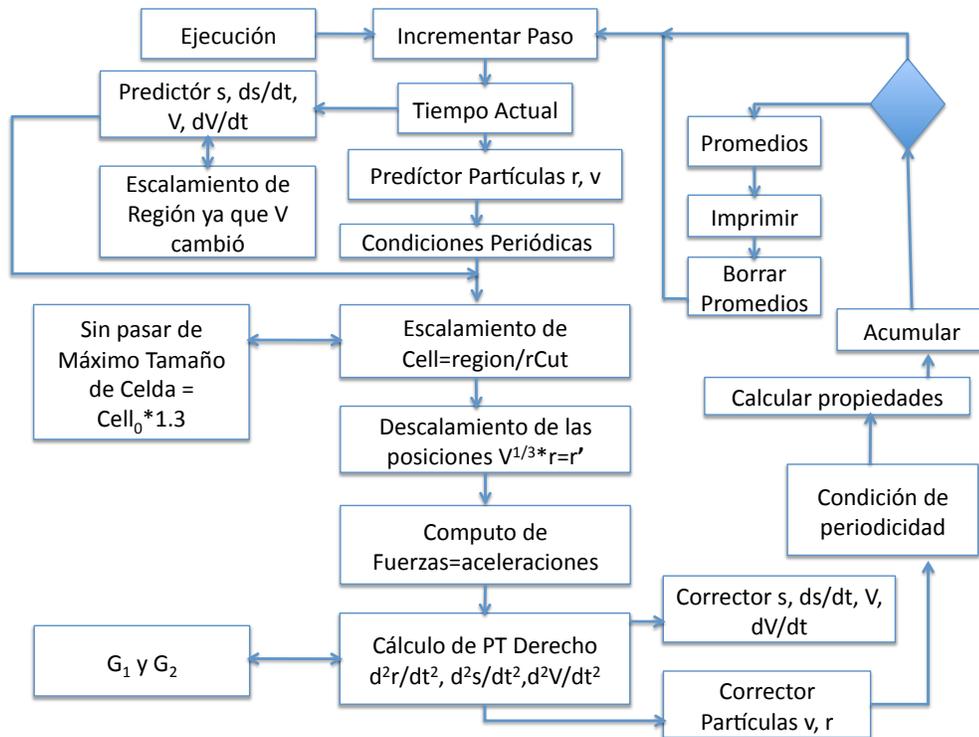
$$\ddot{s} = \dot{s}^2 / s + G_1 s / M_s \quad (\text{B.9})$$

$$\ddot{V} = \dot{s} \dot{V} / s + G_2 s^2 / 3VM_v \quad (\text{B.10})$$

donde

$$G_1 = mV^{2/3} \sum_i \dot{r}_i^2 - n_f T \quad (\text{B.11})$$

$$G_2 = mV^{2/3} \sum_i \dot{r}_i^2 + V^{1/3} \sum_{i<j} \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{f}_{ij} - PV. \quad (\text{B.12})$$



**Figura B.4:** Segunda parte del diagrama de flujo para el ensemble NPT.

Si promediamos en el tiempo a (B.6) entonces  $\langle \dot{\xi} \rangle \rightarrow 0$ , con esto se hace notar la necesidad de introducir el término  $n_f T lns$ .

Estas ecuaciones de movimiento se resolvieron vía el método Predictor-Corrector y las fuerzas se calculan por pares a primeros vecinos. En las figuras B.3 y B.4 se muestran los algoritmos a seguir.





## Artículos Publicados

---

1. Gerardo G. Naumis and Hugo M. Flores-Ruiz. **Low-frequency vibrational mode anomalies and glass transition: Thermal stability, phonon scattering, and pressure effects**. Physical Review B **78**, 094203 (2008).
2. Hugo M. Flores-Ruiz and Gerardo G. Naumis. **Excess of low frequency vibrational modes and glass transition: A molecular dynamics study for soft spheres at constant pressure**. Journal of Chemical Physics **131**, 154501 (2009).
3. Hugo M. Flores-Ruiz, Gerardo G. Naumis and J. C. Phillips. **Heating through the glass transition: A rigidity approach to the boson peak**. Physical Review B **82**, 214201 (2010).
4. Hugo M. Flores-Ruiz and Gerardo G. Naumis. **Boson peak as a consequence of rigidity: A perturbation theory approach**. Physical Review B **83**, 184204 (2011).
5. Hugo M. Flores-Ruiz and Gerardo G. Naumis. Mean square displacement distribution in crystals and glasses: an analysis of the intrabasin dynamics. Aceptado en Physical Review E (2012).

Sólo se presenta la primer página de cada artículo.

## Low-frequency vibrational mode anomalies and glass transition: Thermal stability, phonon scattering, and pressure effects

Gerardo G. Naumis<sup>1,\*</sup> and Hugo M. Flores-Ruiz<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Avenida Universidad, Cuernavaca, Morelos, Mexico and Departamento de Física-Matemática, Universidad Iberoamericana, Prolongación Paseo de la Reforma 880, Colonia Lomas de Santa Fe, 01210, México, Distrito Federal, Mexico*

<sup>2</sup>*Departamento de Física-Química, Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Apartado Postal 20-364, 01000, México, Distrito Federal, Mexico*

(Received 17 June 2008; published 23 September 2008)

The relationship between the excess of low-frequency vibrational modes observed in glasses and the stability against thermal fluctuations is explored. Such study is performed by calculating the correlation of atomic displacements inside the glass. As a result, it is proved that thermal stability requires that modes present in the boson or floppy peak (due to the flexibility or rigidity of the glass atomic network) should be localized or strongly scattered. The glass transition is thus determined by the size of the quadratic mean displacement. Also, the 2/3 relationship between melting and glass transition temperature is shown to have its origins in the differences between the mean-free path of phonons due to scattering. The size of this scattering is estimated using the Boson peak frequency and sound velocity. Finally, the change in the glass transition temperature with pressure is obtained from the displacement of low-frequency modes.

DOI: 10.1103/PhysRevB.78.094203

PACS number(s): 64.70.kj, 61.43.Fs, 64.70.ph

### I. INTRODUCTION

The formation of glasses, which are solids that do not have long-range order, remains a puzzling problem due to its nonequilibrium character.<sup>1–4</sup> For example, even if our civilization has been making window glass for more than two thousands years, until a few years ago its chemical composition was basically an empirical recipe. A theoretical explanation came from studying with care a fundamental fact discovered by the Phoenicians:<sup>5,6</sup> The glass transition temperature ( $T_g$ ), defined as the temperature at which relaxation time exceeds experimental time scale, can be dramatically lowered or raised by adding impurities.<sup>7,8</sup> In almost all glasses there are anomalies in the density of low-frequency vibrational modes (LFVMs).<sup>9,10</sup> The most famous one is the Boson peak,<sup>10</sup> but there are others, such as the floppy mode peak,<sup>11</sup> due to the flexible/rigid character of the atomic network.<sup>12–17</sup> It is surprising that although vibrational anomalies are present in all glasses, most of the theories concerning glass transition do not give a special importance to such observation.<sup>18</sup> This lack of attention is even more surprising when one realizes that LFVMs are fundamental to the thermodynamical stability of solids. In 1935 Peierls<sup>19</sup> proved that crystals in one and two dimensions are unstable against thermal fluctuations, while three-dimensional crystals are stable. The derivation made by Peierls showed that the interplay between the density of LFVM, dimensionality, and the localization nature of the normal modes is fundamental in the stability due to the high population of LFVM at low temperatures. Although glasses are in a metastable state,<sup>20</sup> it is clear that they are stable from a laboratory time scale point of view. This leads to the natural question of what we can learn from the excess of LFVM in glasses and thermal stability. Following this line, in a previous paper we showed that  $T_g$  depends upon the rigidity of the lattice through the quadratic mean displacement,<sup>21</sup> which is determined by

LFVM. Thus, there is a relationship between such modes and glass transition, as pointed out by others using experiments<sup>22</sup> and simulations.<sup>23</sup> In this paper we propose to continue with such exploration. As we shall prove, the states in the anomalies need to avoid propagation of thermal fluctuations and as a result there must be phonon localization or scattering. The structure of this paper is as follows: In Sec. II we calculate the displacement correlation of a glass at thermal equilibrium. In Sec. III we show that there is a relationship between mode localization and thermal anomalies, while Sec. IV is devoted to the study of the glass transition temperature and phonon scattering. Such results are used in Sec. V to calculate the effects of pressure; and, finally, in Sec. VI the conclusions are given.

### II. DISPLACEMENT CORRELATIONS IN A GLASS

#### A. Correlation function of atomic displacements

We start by observing that once a glass is formed, it must be mechanically stable, at least in a laboratory time scale,<sup>20</sup> and thus resistant to thermal phonon field fluctuations for temperatures  $T$  below  $T_g$ . The condition required for such stability means that the correlation of the displacement field of two atoms separated by a distance  $R$  must not tend to infinity as  $R \rightarrow \infty$ . Let atom  $i$  at an equilibrium position  $\mathbf{r}_i$  have a displacement  $\mathbf{u}(\mathbf{r}_i)$ . The correlation between two atoms can be measured as

$$\langle \|\mathbf{u}(\mathbf{r}_i) - \mathbf{u}(\mathbf{r}_j)\|^2 \rangle = \langle \|\mathbf{u}(\mathbf{r}_i)\|^2 \rangle + \langle \|\mathbf{u}(\mathbf{r}_i + \mathbf{R}_{ij})\|^2 \rangle - 2\langle \mathbf{u}(\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r}_i + \mathbf{R}_{ij}) \rangle, \quad (1)$$

where  $\mathbf{R}_{ij} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$  is the vector that joins atom  $i$  with  $j$ , and the bracket  $\langle \rangle$  denotes thermal average at temperature  $T$ . In order to calculate the previous quantity, we will argue that nonlinear effects are negligible for a range of temperatures such that  $T < T_g$  and  $T \gg T_a$ , where  $T_a$  is a temperature in

## Excess of low frequency vibrational modes and glass transition: A molecular dynamics study for soft spheres at constant pressure

Hugo M. Flores-Ruiz<sup>1</sup> and Gerardo G. Naumis<sup>2,a)</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Física-Química, Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Apartado Postal 20-364, Distrito Federal, 01000 Mexico, Mexico

<sup>2</sup>Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Av. Universidad 1001, Colonia Chamilpa, Cuernavaca, 62210 Morelos, Mexico

(Received 22 April 2009; accepted 18 September 2009; published online 15 October 2009)

Using molecular dynamics at constant pressure, the relationship between the excess of low frequency vibrational modes (known as the boson peak) and the glass transition is investigated for a truncated Lennard-Jones potential. It is observed that the quadratic mean displacement is enhanced by such modes, as predicted using a harmonic Hamiltonian for metastable states. As a result, glasses loose mechanical stability at lower temperatures than the corresponding crystal, since the Lindemann criteria are observed, as is also deduced from density functional theory. Finally, we found that the average force and elastic constant are reduced in the glass due to such excess of modes. The ratio between average elastic constants can be approximated using the 2/3 rule between melting and glass transition temperatures. © 2009 American Institute of Physics.

[doi:10.1063/1.3246805]

### I. INTRODUCTION

Glass formation is not yet fully well understood.<sup>1-4</sup> In spite of this, our civilization has been making glasses since thousands years ago. For example, window glasses are made following empirical recipes, and only very recently rigidity theory (RT) provided the first theoretical explanation of such recipe.<sup>5</sup> Almost all glasses present an excess in the density of low frequency vibrational modes<sup>6</sup> (LFVMs) when compared with crystals. One example is the boson peak<sup>6</sup> and the other is the floppy mode contribution.<sup>7,8</sup> While there is no consensus about the nature of the boson peak,<sup>9</sup> the appearance of floppy modes can be successfully explained by the Phillips-Thorpe constraint theory.<sup>10,11</sup> Historically, both anomalies were considered as different phenomena. More recently, there are clear indications that point to the fact that there is a certain commonality between the approach due to Phillips<sup>10</sup> and Thorpe,<sup>11</sup> in which chemical composition is the key variable, and the conventional mode softening approaches to the glass transition at constant composition.<sup>12</sup>

In fact, floppy modes are due to the low coordination of the system, in which the number of constraints ( $N_c$ ) due to bonding is less than the number of degrees of freedom ( $3N$  where  $N$  is the number of atoms). Systems where  $N_c = N - 5$  are known as isostatic, where 5 is due to the counting of the trivial degrees of rotation and translation of the system.<sup>13</sup> It has been even possible to observe a glassy phase in which atoms are able to self-organize in isostatic networks to reduce stress.<sup>14-16</sup> Recently, there has been a wide support to the idea that rigidity plays a role in the field of jamming transitions.<sup>17</sup> Jamming is the process by which some materi-

als, such as foams, collections of grains, and other complex fluids, become rigid with increasing density due to the crowding of the constituent particles that block particle movements. Such behavior can be explained in terms of the number of contacts between particles, as it happens in rigidity. It is believed that the glass and jamming transitions are just different manifestations of a generalized phase diagram.<sup>18</sup> Furthermore, the nature of the boson peak has been traced back to the low coordination of a network<sup>17</sup> and identifies the frequency of the boson peak as the frequency above which the onset of the soft modes (obtained from constraint counting) is observed.

Although LFVM anomalies are present in all glasses, most of the theories do not give a special importance to this observation.<sup>19</sup> Mode coupling certainly cares about LFVM,<sup>6</sup> however, it seems that the connection with the excess of modes has not been studied thoroughly. Such lack of attention is surprising since LFVM are fundamental to the stability of a solid, as suggested by Peierls many years ago.<sup>6</sup> In a series of previous papers,<sup>20-22</sup> we have shown that the anomalies in the LFVM can determine the glass transition temperature ( $T_g$ ) as a function of the chemical composition for chalcogenide glasses, as well as the thermal relaxation properties.<sup>23</sup> The key idea was to combine RT with the Lindemann criteria for the mean quadratic displacement.<sup>20</sup> As a result, one can obtain the well known empirically modified Gibbs-DiMarzio law, where the constants that are usually fitted from the experiment have a precise meaning from a physical point of view.

Also, there are other works that relate hard spheres,<sup>24-26</sup> colloids,<sup>27,28</sup> and soft spheres<sup>29-31</sup> with rigidity and anomalies in LFVM. Thus, it is tempting to explore if the observations made for chalcogenide glasses in Ref. 20 are observable in computer simulations of simple systems. In this article we explore the relationship between the mean qua-

<sup>a)</sup>Electronic mail: [naumis@fisica.unam.mx](mailto:naumis@fisica.unam.mx). On leave from: Departamento de Física -Química, Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Apartado Postal 20-364, 01000, México, Distrito Federal, Mexico.

## Heating through the glass transition: A rigidity approach to the boson peak

Hugo M. Flores-Ruiz and Gerardo G. Naumis  
*Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM),  
 Apartado Postal 20-364, 01000 México Distrito Federal, Mexico*

J. C. Phillips

*Department of Physics and Astronomy, Rutgers University, Piscataway, New Jersey 08854-8019, USA*  
 (Received 22 October 2010; published 2 December 2010)

Using molecular dynamics, we study the relationship between the excess of low-frequency vibrational modes (Boson peak, BP) and the glass transition for a bidispersive glass interacting through a truncated Lennard-Jones potential. The evolution of the BP with increasing temperature is correlated with the average coordination, as predicted by rigidity theory. This is due to a lack of atomic “contacts,” as is confirmed by taking a crystal with broken bonds. We show how the quadratic mean displacement ( $\langle u^2 \rangle$ ) is enhanced by the BP. When  $\langle u^2 \rangle$  is obtained on short time scales or measured on inherent structures, the glass transition temperature  $T_g$  is determined by the position and height of the BP. Between the melting temperature  $T_m$  and  $T_g$ , the nature of the relaxation processes exhibit phase separation, where the backbone increases its rigidity while the smaller atoms diffuse away to form separate crystals.

DOI: 10.1103/PhysRevB.82.214201

PACS number(s): 64.70.kj, 64.70.Q–, 61.43.Fs

### I. INTRODUCTION

The process of glass formation (or avoidance of phase separation and crystallization) is still controversial,<sup>1,2</sup> for example, the nature of the relaxation processes between  $T_m$  and  $T_g$ .<sup>3–5</sup> Even when a glass is already formed, some questions remain open in the sense that there is no consensus on what is the “right answer.” For example, almost all glasses present a large “soft” excess of low-frequency vibrational modes (LFVM) when compared with crystals.<sup>6</sup> One type of excess is a broad maximum called the Boson peak (BP), which appears at frequencies ( $\omega$ ) on the order of a terahertz. The other is the presence of floppy modes in network glasses. While there is no consensus about the nature of the BP,<sup>7</sup> the appearance of floppy modes can be very successfully explained by the Phillips-Thorpe rigidity theory (RT).<sup>8,9</sup> Usually both anomalies are considered as different phenomena, but as we will show here, there is a certain commonality between both phenomena.

In RT, atomic bonds are considered as mechanical constraints,<sup>8</sup> i.e., as structural hinges and rods. Floppy modes are due to the low coordination of the system because the number of constraints ( $N_c$ ) is less than the number of configurational degrees of freedom<sup>8,9</sup> ( $3N$ , where  $N$  is the number of atoms). As a result, there are not enough constraints to avoid particle displacements and make the system rigid.<sup>8,9</sup> Rigid systems where  $N_c=3N-6$  are known as isostatic. Some glasses can even self-organize in isostatic networks to reduce stress.<sup>10–12</sup> Indeed, the lack of constraints has been recognized as a relevant aspect in many other fields, such as colloids, granular matter, foams, jamming transition,<sup>13–19</sup> and there are some hints that the BP has its origins in such lack of constraints.<sup>13</sup>

LFVM anomalies are present in the specific heats almost all glasses,<sup>6</sup> but only recently this observation has been taken into account in the understanding of glass formation. In a series of previous papers,<sup>20–22</sup> we have shown that floppy modes can determine  $T_g$  and relaxation properties. Here we

employ RT to establish the relationship between BP and  $T_g$ . Within RT, the average connectivity of the network,<sup>8</sup> usually described by the average coordination number ( $\langle Z \rangle$ ), plays a key role. Here we show how the BP is correlated with  $\langle Z \rangle$  in a binary Lennard-Jones glass. Then  $T_g$  can be obtained from the excess of LFVM by looking at the mean quadratic displacement ( $\langle u^2(T) \rangle$ ) and the Lindemann criteria<sup>20</sup> for  $T_m$  and  $T_g \sim 2T_m/3$ . The evolution of  $\langle Z \rangle$  also sheds light on the nature of the relaxation processes between  $T_g$  and  $T_m$ . There are two key aspects to obtain the present results: the use of a *finite-range potential* in order to be able to define unambiguously what is a bond (constraint) between atoms,<sup>23</sup> and *progressive heating of the glass*, instead of supercooling, as almost all other works do.

### II. GLASS MODEL AND MOLECULAR DYNAMICS DETAILS

As our glass model we used the standard binary mixture of particles  $A$  and  $B$ , all having the same mass  $m$ . The interactions between particles are given by a purely repulsive potential.<sup>23</sup>

$$\Phi_{\alpha\beta}(r_{ij}) = \begin{cases} 4\epsilon_{\alpha\beta} \left[ \left( \frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \epsilon_{\alpha\beta} & \text{if } r_{ij} \leq r_{\alpha\beta}^c, \\ 0 & \text{in any other case} \end{cases}, \quad (1)$$

where  $r_{ij}$  is the interparticle distance,  $\epsilon_{\alpha\beta}$  is a constant energy, and  $r_{\alpha\beta}^c = 2^{1/6} \sigma_{\alpha\beta}$  is the cut-off radius. The parameters  $\epsilon_{\alpha\beta}$  and  $\sigma_{\alpha\beta}$  were chosen as follows:<sup>23</sup>  $\sigma_{AA}=1.0$ ,  $\epsilon_{AA}=1.0$ ,  $\sigma_{AB}=0.88$ ,  $\epsilon_{AB}=1.5$ ,  $\sigma_{BB}=0.8$ , and  $\epsilon_{BB}=0.5$ , which inhibits crystallization. The simulations were made using molecular dynamics at constant volume and temperature. The units of mass, length, time, pressure, and temperature are  $m$ ,  $\sigma_{AA}$ ,  $\tau = \sigma_{AA} \sqrt{m / \epsilon_{AA}}$ ,  $\epsilon_{AA} / \sigma_{AA}^3$ , and  $\epsilon_{AA} / k_B$ , respectively, with  $k_B$  being Boltzmann’s constant. The simulations were performed

**Boson peak as a consequence of rigidity: A perturbation theory approach**

Hugo M. Flores-Ruiz and Gerardo G. Naumis

*Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Apartado Postal 20-364, 01000, México, Distrito Federal, Mexico.*

(Received 17 December 2010; revised manuscript received 2 March 2011; published 23 May 2011)

Some evidence is provided that the boson peak and floppy modes share a common origin. In the particular case of periodic systems, we show how a boson peak occurs as a consequence of a *reduction of constraints in an overconstrained lattice*, in contrast to floppy modes, which occur for a *reduction of constraints in a flexible or isostatic lattice*. In fact, the present approach allows us to follow the transformation of the boson peak into a floppy mode when a system goes from rigid to flexible. We use perturbation theory and Green's functions to see how resonances appear in the low-frequency region of the local vibrational density of states. For overconstrained lattices, we found that the boson peak frequency depends on the square root of the coordination of the lattice, and is at most 0.3 of the Debye frequency, a value close to the observed experimental ratio of 0.1. We also obtain the expected Rayleigh scattering for overconstrained networks, while we predict a different scattering for isostatic networks due to their critical nature. As an example, the effects of removing constraints are analyzed in a face-center-cubic lattice, and the same consequences are observed in a square network with and without diagonal links.

DOI: [10.1103/PhysRevB.83.184204](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.184204)

PACS number(s): 64.70.kj, 64.70.Q-, 61.43.Fs

**I. INTRODUCTION**

Our conceptual understanding of the microscopic nature of low-frequency vibrational modes (LFVMs) in glasses is not complete when compared with those in crystalline materials.<sup>1,2</sup> For example, the vibrational density of states (VDOS) in glasses displays an anomalous excess of LFVM.<sup>3</sup> Such modes are important not only for the related physical properties, like specific heat, heat conduction, etc., but also for the poorly understood process of glass transition.<sup>4-6</sup>

In fact, it is possible to estimate the glass transition temperature, fragility, entropy, etc., by using such modes.<sup>7-9</sup> Thus, the understanding of LFVMs is a subject of paramount importance. However, in the literature usually two kinds of anomalies are recognized in glasses. One is the excess of states due to floppy modes.<sup>10,11</sup> This type arises from a low coordination of the atomic network,<sup>12-15</sup> and has been successfully explained by the rigidity theory (RT) proposed by Phillips and Thorpe.<sup>10,11</sup> In essence, it says that each covalent bond can be treated as a mechanical constraint.<sup>10</sup> As a result, one can classify the rigidity properties into three classes: overconstrained, isostatic, and floppy, depending on the number of constraints and available degrees of freedom.<sup>11</sup> If the number of constraints is less than the dimensionality of the configurational space, then there is a fraction of modes that have nearly zero frequency and the system is flexible. Let us be more precise, if a system has  $N$  atoms, then there are  $DN$  degrees of freedom, where  $D$  is the space dimensionality. Suppose that there are  $N_c$  constrictions due to bonding, and  $D(D+1)/2$  trivial modes (translations and rotations). The difference between them,  $N_f = DN - N_c - D(D+1)/2$ , is the number of floppy modes. When  $N_f = 0$  such a system is *isostatic* and has the minimal number of constraints required to make the system rigid. When  $N_c > DN$ , the system is overconstrained and thus rigid. Many physical properties of glasses are dependent on such rigidity classification, including a self-organized stress-free intermediate phase.<sup>16-19</sup> The other important kind of low-frequency anomaly is a feature dubbed the "boson peak".<sup>3</sup> At low frequencies in crystals, the VDOS

goes like  $g(\omega) \propto \omega^{D-1}$ , where  $\omega$  is the frequency. The VDOS normalized by  $\omega^{D-1}$  is a quantity  $g(\omega)/\omega^{D-1}$  called the reduced vibrational density of states (RVDOS). The boson peak is a broad maximum in the RVDOS observed in glasses. The origin of the boson peak is not totally clear. For instance, some people claim that it is due to vibrations of clusters of atoms at typical sizes,<sup>20,21</sup> Elliot<sup>22</sup> suggests that it may arise from phonon scattering caused by density fluctuations at the medium length scale. Others say that such a peak is a consequence of the interaction between quasi-localized harmonic modes in glasses,<sup>23</sup> controlled by anharmonicity. Furthermore, it has been said through an assumption of randomly fluctuating transverse elastic constant, that the boson peak can emerge as a result of frozen disorder.<sup>24</sup> More recently, there have been arguments that, in fact, the boson peak is essentially due to the same mechanism that works for floppy modes, i.e., a weak connectivity of the solid.<sup>26</sup> A strong support for this point of view is that some crystals, like SiO<sub>2</sub>, present a boson peak.<sup>25,26</sup> This means that disorder is not an essential feature to sustain a boson peak.<sup>25</sup> Concerning this point, in a previous recent work we showed,<sup>27</sup> using molecular dynamics, that, for Lennard-Jones binary glass, the boson peak is related to the rigidity properties. During the simulations it was observed that, in fact, it was possible to produce a similar peak in a face-center-cubic (FCC) lattice.<sup>27</sup> This led us to the possibility of finding the analytic relationship between rigidity and low-frequency anomalies by modifying periodic systems, as has been done for the elastic constants.<sup>28,29</sup>

The aim of this paper is to study, by using perturbation theory and Green's functions, the consequences on the LFVM of a progressive weakening connectivity in a lattice, done by cutting bonds on an overconstrained or isostatic network. As a starting point, we will consider two- and three- dimensional lattices. Notice that such a study was made by Thorpe and co-workers<sup>28</sup> many years ago. However, in such works the main focus was the scaling of the elastic modulus in the transition for the rigid to flexible lattice. Here we will concentrate our efforts in the effect on the VDOS of reducing *the connectivity*

PHYSICAL REVIEW E 00, 001500 (2012)

## Mean-square-displacement distribution in crystals and glasses: An analysis of the interbasin dynamics

Hugo M. Flores-Ruiz and Gerardo G. Naumis

*Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Apartado Postal 20-364, 01000, México, Distrito Federal, Mexico*

(Received 20 October 2011; revised manuscript received 29 March 2012; published xxxxx)

In the energy landscape picture, the dynamics of glasses and crystals is usually decomposed into two separate contributions: interbasin and intrabasin dynamics. The interbasin dynamics depends partially on the quadratic displacement distribution on a given metabasin. Here we show that such a distribution can be approximated by a Gamma function, with a mean that depends linearly on the temperature and on the inverse second moment of the density of vibrational states. The width of the distribution also depends on this last quantity, and thus the contribution of the boson peak in glasses is evident on the tail of the distribution function. It causes the distribution of the mean-square displacement to decay slower in glasses than in crystals. When a statistical analysis is performed under many energy basins, we obtain a Gaussian in which the width is regulated by the mean inverse second moment of the density of states. Simulations performed in binary glasses are in agreement with such a result.

DOI: [10.1103/PhysRevE.00.001500](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.00.001500)

PACS number(s): 64.70.Q-, 64.70.kj, 61.43.Fs

### I. INTRODUCTION

Humanity began making amorphous solids hundreds of years ago [1,2]. Window glass is the best known example of an amorphous solid, but there are many others used in devices such as silicon photovoltaic cells, optical fibers, and so on [2]. In spite of such widespread use of glasses, their formation process is still controversial [2–4]. To understand the formation of glasses and crystals, as well as the dynamics of supercooled liquids [5], it is common to use the energy landscape picture [6]. This landscape is a multidimensional surface generated by the system potential energy as a function of the molecular coordinates [1,2,7,8]. In an  $N$ -body system, it is determined by the potential energy function, given by  $\phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ , where  $\mathbf{r}_i$  comprise all configuration coordinates. Once a glass is formed, it shares a basic attribute with a crystal at low temperature: both represent a minimum [1,8] in  $\phi$ . Perfect crystals correspond to an absolute minimum in  $\phi$ , while amorphous crystals are in relatively higher metastable states. These minima are called inherent structures (ISs) [1]. Most of the works concerning glass formation analyze the dynamics of the glass-forming liquid in the supercooled region [1,8–11]. Commonly, such dynamics is separated into two contributions: transitions between ISs and vibrational motion into each energy basin of a given IS [1,7,8]. In other words, the dynamics is separated into short times (vibrations and transitions to minima separated by very low energy barriers) and long times [2,12–14] (relaxation due to transitions into ISs), as was tested by Schroder *et al.* [10] and Broderix *et al.* [15]. Furthermore, the long-time dynamics in low-temperature model supercooled liquids has been found to be related with a hierarchy in the ISs, since it is possible to cluster them in metabasins (MB) [16–20], a feature that is reminiscent of the funnel structure of the energy landscape in proteins. In fact, the glassy landscape can be decomposed into an exponential number of local funnels, resulting in a highly frustrated structure. Thus the dynamics can be represented by a random walk between traps with a certain waiting time distribution [17,19,20]. In such an approach, called the trap model [20], one needs to separate the

vibrational dynamics from the long-time behavior. Usually, the vibrational component of the trajectory is separated through quenching to ISs, assuming that the vibrational component can be removed. Then the trajectory between ISs is kept. A different approach is obtained by identifying a network composed of transition states and the minima they connect [21,22]. When basins refer to individual local minima, this method allows us to separate local vibrational modes and transitions between minima. Recently, a clear criterion to define MBs has been identified, where changes between MB are due to *productive* cage-breaking events [23,24]. These events are defined by nonreversible changes of at least two neighbors for any atom. The criterion to decide which are the neighbors depends upon a critical distance ( $R_c$ ), chosen from the radial distribution function [23]. It turns out that these events are in clear correspondence with the MBs found using a metrics defined as the “distance” between ISs [23]. Clearly, the mean square displacement fluctuations are useful for looking at the possibility of cage breaking [25], since at least two displacements must have a magnitude bigger than a certain threshold. Thus, it is worthwhile to study such fluctuations. In this article, we will examine this point by analyzing the vibrational component statistics. In particular, we will consider the mean square displacement at its plateau level ( $\overline{u^2}$ ) fluctuations.

Thus, here we will need to calculate the distribution function  $P(\overline{u^2}; l)$  of  $\overline{u^2}$ , where  $l$  is a label for the energy basin. Since one of the most intriguing questions on glasses is why the short-time scale behavior, given by the properties of  $\overline{u^2}$ , can be used to predict the long-time behavior [26,27], the knowledge of  $P(\overline{u^2}; l)$  can also be used to shed some light on the problem. Also, we will discuss its relationship with the total probability density over different inherent structures  $P(\overline{u^2})$ , and the mean square displacement  $\langle \overline{u^2} \rangle_l$  and  $\langle u^2 \rangle$  obtained from the first moment of  $P(\overline{u^2}; l)$  and  $P(\overline{u^2})$ , respectively.

It is worthwhile mentioning that the vibrational time scale corresponds to cage effects [23,28], and thus to a plateau for  $\overline{u^2}$ . Following this idea, we can study the mechanical

# Bibliografía

---

- [1] G. Kumar, H. X. Tang, y J. Schroers, *Nature*, **8**, 868 (2009).
- [2] B. Zberg, P. J. Uggowitzer, y J. F. Löffler, *Nature Mater.*, **8**, 887 (2009).
- [3] J. H. Crowe, J. F. Carpenter, y L. M. Crowe, *Ann. Rev. Physiol.*, **60**, 73 (1998).
- [4] P. Jenniskens y D. Blake, *Science*, **265**, 753 (1994).
- [5] P. W. Anderson, *Science*, **267**, 1615 (1995).
- [6] G. Naumis y J. Romero-Arias, *Rev. Mex. Fís.*, **56**, 97 (2010).
- [7] J. Jackle, *Rep. Prog. Phys.*, **49**, 171 (1986).
- [8] S. R. Elliott, "Physics of amorphous materials," (Logman Scientific and Technical, London, 1990) Cap. 2.
- [9] N. Giovambattista, C. A. Angell, F. Sciortino, y H. E. Stanley, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 047801 (2004).
- [10] R. Brüning y K. Samwer, *Phys. Rev. B*, **46**, 11318 (1992).
- [11] S. Streit-Nierobisch, C. Gutt, M. Paulus, y M. Tolan, *Phys. Rev. B*, **77**, 041410 (2008).
- [12] J. Buchholz, W. Paul, F. Varnik, y K. Binder, *J. Chem. Phys.*, **117**, 7364 (2002).
- [13] G. G. Naumis, *Phys. Rev. B*, **73**, 172202 (2006).
- [14] G. G. Naumis, *J. Non-Cryst. Solids*, **352**, 4865 (2006).
- [15] G. G. Naumis, *Phys. Rev. B*, **61**, R9205 (2000).
- [16] G. G. Naumis, *Phys. Rev. E*, **71**, 026114 (2005).
- [17] K. Trachenko, M. T. Dove, V. Brazhkin, y F. S. El'kin, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 135502 (2004).
- [18] L. Hong, B. Begen, A. Kisliuk, C. Alba-Simionesco, V. N. Novikov, y A. P. Sokolov, *Phys. Rev. B*, **78**, 134201 (2008).

- 
- [19] A. Monaco, A. I. Chumakov, G. Monaco, W. A. Crichton, A. Meyer, L. Comez, D. Fioretto, J. Korecki, y R. Rüffer, *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 135501 (2006).
- [20] A. I. Chumakov, I. Sergueev, U. van Bürck, W. Schirmacher, T. Asthalter, R. Rüffer, O. Leupold, y W. Petry, *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 245508 (2004).
- [21] S. V. Meshkov, *Phys. Rev. B*, **55**, 12113 (1997).
- [22] D. A. Parshin, H. R. Schober, y V. L. Gurevich, *Phys. Rev. B*, **76**, 064206 (2007).
- [23] W. A. Kamitakahara, R. L. Cappelletti, P. Boolchand, B. Halfpap, F. Gompf, D. A. Neumann, y H. Mutka, *Phys. Rev. B*, **44**, 94 (1991).
- [24] A. D. Santis, A. Ercoli, y D. Rocca, *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**, L393 (2002).
- [25] M. F. Thorpe, *J. Non-Cryst. Solids*, **57**, 355 (1983).
- [26] J. Phillips y M. Thorpe, *Solid State Commun.*, **53**, 699 (1985).
- [27] G. G. Naumis y H. M. Flores-Ruiz, *Phys. Rev. B*, **78**, 094203 (2008).
- [28] R. Peierls, *Ann. Inst. Henri Poincaré*, **5**, 177 (1935).
- [29] J. Phillips, *J. Non-Cryst. Solids*, **34**, 153 (1979).
- [30] P. G. Debenedetti y F. H. Stillinger, *Nature*, **410**, 259 (2001).
- [31] W. H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3841 (1932).
- [32] T. Hecksher, A. I. Nielsen, N. B. Olsen, y J. C. Dyre, *Nature Phys.*, **4**, 737 (2008).
- [33] A. P. Sokolov, E. Rossler, A. Kisliuk, y D. Quitmann, *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 2062 (1993).
- [34] M. Tatsumisago, B. L. Halfpap, J. L. Green, S. M. Lindsay, y C. A. Angell, *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 1549 (1990).
- [35] S. Büchner y A. Heuer, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 2168 (2000).
- [36] A. Saksengwijit, B. Doliwa, y A. Heuer, *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, S1237 (2003).
- [37] B. Doliwa y A. Heuer, *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 235501 (2003).
- [38] R. A. Denny, D. R. Reichman, y J.-P. Bouchaud, *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 025503 (2003).
- [39] D. Caprion y H. R. Schober, *Phys. Rev. B*, **62**, 3709 (2000).
- [40] C. Donati, S. C. Glotzer, P. H. Poole, W. Kob, y S. J. Plimpton, *Phys. Rev. E*, **60**, 3107 (1999).
-

- 
- [41] M. A. Frechero, L. M. Alarcón, E. P. Schulz, y G. A. Appignanesi, *Phys. Rev. E*, **75**, 011502 (2007).
- [42] G. Adam y J. H. Gibbs, *J. Chem. Phys.*, **43**, 139 (1965).
- [43] M. Wyart, *Ann. Phys.*, **3** (2005).
- [44] S. Yannopoulos, K. Andrikopoulos, y G. Ruocco, *J. Non-Cryst. Solids*, **352**, 4541 (2006).
- [45] S. N. Yannopoulos, K. S. Andrikopoulos, y G. Ruocco, *Phylos. Magazine*, **87**, 593 (2007).
- [46] K. Andrikopoulos, D. Christofilos, G. Kourouklis, y S. Yannopoulos, *J. Non-Cryst. Solids*, **352**, 4594 (2006).
- [47] A. Kalampounias, S. Yannopoulos, y G. Papatheodorou, *J. Non-Cryst. Solids*, **352**, 4619 (2006).
- [48] W. Schirmacher, *Europhys. Lett.*, **73**, 892 (2006).
- [49] J. E. Graebner, B. Golding, y L. C. Allen, *Phys. Rev. B*, **34**, 5696 (1986).
- [50] W. Schirmacher, G. Ruocco, y T. Scopigno, *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 025501 (2007).
- [51] J. E. Graebner, B. Golding, y L. C. Allen, *Phys. Rev. B*, **34**, 5696 (1986).
- [52] A. P. Sokolov, R. Calemczuk, B. Salce, A. Kisliuk, D. Quitmann, y E. Duval, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 2405 (1997).
- [53] H. G. E. Hentschel, V. Ilyin, y I. Procaccia, *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 265701 (2008).
- [54] F. H. Stillinger y T. A. Weber, *Science*, **225**, 983 (1984).
- [55] U. Buchenau y R. Zorn, *Europhys. Lett.*, **18**, 523 (1992).
- [56] B. Frick y D. Richter, *Phys. Rev. B*, **47**, 14795 (1993).
- [57] J. Wuttke, W. Petry, G. Coddens, y F. Fujara, *Phys. Rev. E*, **52**, 4026 (1995).
- [58] D. Engberg, A. Wischnewski, U. Buchenau, L. Börjesson, A. J. Dianoux, A. P. Sokolov, y L. M. Torell, *Phys. Rev. B*, **58**, 9087 (1998).
- [59] K. Niss, C. Dalle-Ferrier, B. Frick, D. Russo, J. Dyre, y C. Alba-Simionesco, *Phys. Rev. E*, **82**, 021508 (2010).
- [60] W. A. Phillips, U. Buchenau, N. Nücker, A.-J. Dianoux, y W. Petry, *Phys. Rev. Lett.*, **63**, 2381 (1989).
- [61] S. N. Luo, A. Strachan, y D. C. Swift, *J. Chem. Phys.*, **122**, 194709 (2005).
-

- [62] C. Chakravarty, P. G. Debenedetti, y F. H. Stillinger, *J. Chem. Phys.*, **126**, 204508 (2007).
- [63] L. Larini, A. Ottochian, C. De Michele, y D. Leporini, *Nature Phys.*, **4**, 42 (2008).
- [64] A. E. García, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 2696 (1992).
- [65] F. Pontiggia, G. Colombo, C. Micheletti, y H. Orland, *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 048102 (2007).
- [66] A. Amadei, A. B. M. Linssen, y H. J. C. Berendsen, *Proteins: Struct., Funct., Bioinf.*, **17**, 412 (1993).
- [67] A. R. Atilgan, S. R. Durell, R. L. Jernigan, M. C. Demirel, O. Keskin, y I. Bahar, *Biophys. J.*, **80**, 505 (2001).
- [68] Y. Wang, A. J. Rader, I. Bahar, y R. L. Jernigan, *J. Struct. Biol.*, **147**, 302 (2004).
- [69] O. Keskin, R. Jernigan, y I. Bahar, *Biophys. J.*, **78**, 2093 (2000).
- [70] I. Bahar, A. R. Atilgan, M. C. Demirel, y B. Erman, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 2733 (1998).
- [71] W. Zheng y B. R. Brooks, *Biophys. J.*, **90**, 4327 (2006).
- [72] K. Hinsén, A. J. Petrescu, S. Dellerue, M. C. Bellissent-Funel, y G. R. Kneller, *Chem. Phys.*, **261**, 25 (2000).
- [73] M. Delarue y Y. H. Sanejouand, *J. Mol. Biol.*, **320**, 1011 (2002).
- [74] H. Zhang, E. Zukowski, R. Balu, y S. K. Gregurick, *J. Mol. Graphics Modell.*, **27**, 655 (2009).
- [75] S. Hayward, A. Kitao, y H. J. Berendsen, *Proteins: Struct., Funct., Bioinf.*, **27**, 425 (1997).
- [76] A. Kloczkowski, J. E. Mark, y B. Erman, *Macromolecules*, **22**, 1423 (1989).
- [77] K. Vollmayr, W. Kob, y K. Binder, *J. Chem. Phys.*, **105**, 4714 (1996).
- [78] D. Caprion y H. R. Schober, *J. Chem. Phys.*, **117**, 2814 (2002).
- [79] R. Brüning y K. Samwer, *Phys. Rev. B*, **46**, 11318 (1992).
- [80] V. K. Malinovsky, V. N. Novikov, P. P. Parshin, A. P. Sokolov, y M. G. Zemlyanov, *Europhys. Lett.*, **11**, 43 (1990).
- [81] S. Torquato, T. M. Truskett, y P. G. Debenedetti, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 2064 (2000).
- [82] C. S. O'Hern, S. A. Langer, A. J. Liu, y S. R. Nagel, *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 075507 (2002).

- 
- [83] L. E. Silbert, A. J. Liu, y S. R. Nagel, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 098301 (2005).
- [84] A. Donev, F. H. Stillinger, y S. Torquato, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 090604 (2005).
- [85] W. G. Ellenbroek, E. Somfai, M. van Hecke, y W. van Saarloos, *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 258001 (2006).
- [86] T. S. Majmudar, M. Sperl, S. Luding, y R. P. Behringer, *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 058001 (2007).
- [87] M. Wyart, H. Liang, A. Kabla, y L. Mahadevan, *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 215501 (2008).
- [88] N. Xu, V. Vitelli, M. Wyart, A. J. Liu, y S. R. Nagel, *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 038001 (2009).
- [89] L. E. Silbert, A. J. Liu, y S. R. Nagel, *Phys. Rev. E*, **79**, 021308 (2009).
- [90] M. Wyart, S. R. Nagel, y T. A. Witten, *Europhys. Lett.*, **72**, 486 (2005).
- [91] A. J. Liu y S. R. Nagel, *Nature*, **396** (1998).
- [92] N. Xu, M. Wyart, A. J. Liu, y S. R. Nagel, *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 175502 (2007).
- [93] P. Richard, A. Valance, J.-F. Métayer, P. Sanchez, J. Crassous, M. Louge, y R. Delannay, *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 248002 (2008).
- [94] R. Mari, F. Krzakala, y J. Kurchan, *Phys. Rev. Lett.*, **103**, 025701 (2009).
- [95] N. Xu, T. K. Haxton, A. J. Liu, y S. R. Nagel, *Phys. Rev. Lett.*, **103**, 245701 (2009).
- [96] A. Donev, S. Torquato, F. Stillinger, y R. Connelly, *J. Appl. Phys.*, **95**, 989 (2004).
- [97] C. S. O'Hern, L. E. Silbert, A. J. Liu, y S. R. Nagel, *Phys. Rev. E*, **68**, 011306 (2003).
- [98] S. Torquato y F. H. Stillinger, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 11849 (2001).
- [99] A. Donev, S. Torquato, F. H. Stillinger, y R. Connelly, *Phys. Rev. E*, **70**, 043301 (2004).
- [100] H. M. Flores-Ruiz y G. G. Naumis, *J. Chem. Phys.*, **131**, 154501 (2009).
- [101] M. Wyart, L. E. Silbert, S. R. Nagel, y T. A. Witten, *Phys. Rev. E*, **72**, 051306 (2005).
- [102] C. Lee, D. Vanderbilt, K. Laasonen, R. Car, y M. Parrinello, *Phys. Rev. B*, **47**, 4863 (1993).
- [103] R. W. Hall y P. G. Wolynes, *J. Chem. Phys.*, **86**, 2943 (1987).
-

- [104] A. J. Rader, B. M. Hespeneide, L. A. Kuhn, y M. F. Thorpe, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **99**, 3540 (2002).
- [105] M. F. Thorpe y P. M. Duxbury, *Rigidity Theory and Applications*, 1st ed. (Kluwer Academic Publishers, USA, 2002).
- [106] H. He y M. F. Thorpe, *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 2107 (1985).
- [107] Y. Cai y M. F. Thorpe, *Phys. Rev. B*, **40**, 10535 (1989).
- [108] D. J. Jacobs y M. F. Thorpe, *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 4051 (1995).
- [109] S. Feng, M. F. Thorpe, y E. Garboczi, *Phys. Rev. B*, **31**, 276 (1985).
- [110] X. Feng, W. J. Bresser, y P. Boolchand, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 4422 (1997).
- [111] Y. Vaills, T. Qu, M. Micoulaut, F. Chaimbault, y P. Boolchand, *J. Phys.: Condens. Matter*, **17**, 4889 (2005).
- [112] G. G. Naumis y R. Kerner, *J. Non-Crystal. Solids*, **231**, 111 (1998).
- [113] G. G. Naumis, *J. Non-Crystal. Solids*, **232-234**, 600 (1998).
- [114] R. Kerner y M. Micoulaut, *J. Non-Crystal. Solids*, **210**, 298 (1997).
- [115] L. Tichý y H. Tichá, *J. Non-Crystal. Solids*, **189**, 141 (1995).
- [116] G. Saffarini, *Appl. Phys. A: Materials Science & Processing*, **59**, 385 (1994).
- [117] G. Saffarini y A. Schlieper, *Appl. Phys. A: Materials Science & Processing*, **61**, 29 (1995).
- [118] K. Vollmayr, W. Kob, y K. Binder, *J. Chem. Phys.*, **105**, 4714 (1996).
- [119] Z. Lu, Y. Li, y S. Ng, *J. Non-Crystal. Solids*, **270**, 103 (2000).
- [120] Y. Zeng, A. Inoue, N. Nishiyama, y M. Chen, *Intermetallics*, **18**, 1790 (2010).
- [121] H. M. Flores-Ruiz y G. G. Naumis, *Phys. Rev. B*, **83**, 184204 (2011).
- [122] V. K. Malinovsky, V. N. Novikov, y A. P. Sokolov, *Phys. Lett. A*, **153**, 63 (1991).
- [123] T. Pang, *Phys. Rev. B*, **45**, 2490 (1992).
- [124] V. L. Gurevich, D. A. Parshin, y H. R. Schober, *Phys. Rev. B*, **67**, 094203 (2003).
- [125] M. T. Dove, M. J. Harris, A. C. Hannon, J. M. Parker, I. P. Swainson, y M. Gambhir, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 1070 (1997).
- [126] E. N. Economou, *Green's Functions in Quantum Physics*, 3rd ed. (Springer, Germany, 2008).

- 
- [127] R. J. Elliott, J. A. Krumhansl, y P. L. Leath, *Rev. Mod. Phys.*, **46**, 465 (1974).
- [128] T. Morita y T. Horiguchi, *J. Phys. Soc. Japan*, **30**, 957 (1971).
- [129] S. Feng, M. F. Thorpe, y E. Garboczi, *Phys. Rev. B*, **31**, 276 (1985).
- [130] B. Rufflé, D. A. Parshin, E. Courtens, y R. Vacher, *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 015501 (2008).
- [131] C. T. Walker y R. O. Pohl, *Phys. Rev.*, **131**, 1433 (1963).
- [132] P. G. Klemens, *Proc. R. Soc. London.*, **A208**, 108 (1951).
- [133] C. F. Moukarzel, *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**, 2379 (2002).
- [134] A. P. Sokolov, E. Rössler, A. Kisliuk, y D. Quitmann, *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 2062 (1993).
- [135] F. H. Stillinger, *Science*, **267**, 1935 (1995).
- [136] S. Sastry, P. G. Debenedetti, y F. H. Stillinger, *Nature*, **393**, 554 (1998).
- [137] T. B. Schroder, S. Sastry, J. C. Dyre, y S. C. Glotzer, *J. Chem. Phys.*, **112**, 9834 (2000).
- [138] F. Sciortino, *J. Stat. Mech.: Theory and Experiment*, **2005**, P05015 (2005).
- [139] M. Goldstein, *J. Chem. Phys.*, **51**, 3728 (1969).
- [140] F. H. Stillinger, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 2807 (1998).
- [141] I. Ohmine, *J. Phys. Chem.*, **99**, 6767 (1995).
- [142] T. A. Weber y F. H. Stillinger, *Phys. Rev. B*, **32**, 5402 (1985).
- [143] W. H. Press y et al., *Numerical Recipes, The Art of Scientific Computing*, 3rd ed. (Cambridge University Press, New York, 2007).
- [144] C. Chakravarty, P. G. Debenedetti, y F. H. Stillinger, *J. Chem. Phys.*, **123** (2005).
- [145] N. W. Ashcroft y N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Harcourt College, Philadelphia, 1976).
- [146] J. V. José y E. J. Saletan, *Classical Dynamics: A contemporary Approach*, 6th printing (Cambridge University Press, New York, 2006).
- [147] M. Akkouchi, *Soochow J. Mathemstics*, **31** (2005).
- [148] H. Jasiulewicz y W. Kordecki, *Demonstratio Mathematica*, **36** (2003).
- [149] N. L. Johnson, S. Kotz, y N. Balakrishnan, *Continuous Univariate Distributions*, 2nd ed., Vol. 1 (Wiley, New York, 1994).
-

- [150] A. M. Mathai, *Ann. Inst. Statist. Math.*, **34**, 591 (1992).
- [151] M. V. Lomonosov, *Problem Inform. Transmission*, **10**, 73 (1974).
- [152] H. M. Flores-Ruiz y G. G. Naumis, *Phys. Rev. B*, **82**, 214101 (2010).
- [153] J. Wuttke, W. Petry, G. Coddens, y F. Fujara, *Phys. Rev. E*, **52**, 4026 (1995).
- [154] D. Engberg, A. Wischnewski, U. Buchenau, L. Börjesson, A. J. Dianoux, A. P. Sokolov, y L. M. Torell, *Phys. Rev. B*, **58**, 9087 (1998).
- [155] B. Frick y D. Richter, *Phys. Rev. B*, **47**, 14795 (1993).
- [156] J. M. Haile, *Molecular Dynamics Simulations. Elementary Methods* (John Wiley and Sons, Inc., New York, 1992).
- [157] D. C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulations*, 1st ed. (Cambridge University Press, Cambridge, 1995).
- [158] W. Kob y H. C. Andersen, *Phys. Rev. E*, **51**, 4626 (1995).