



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

Modelos tipo Ising para estudio de fase
intermedia en vidrios calcogenoides

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Físico

PRESENTA:

Aldo Sayeg Pasos Trejo

TUTOR

Dr. Ricardo Atahualpa Solórzano Kraemer





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Índice general

Índice de figuras	VII
1. Introducción	1
1.1. Estado sólido	1
1.2. Rigidez y fase intermedia	5
1.3. Modelo de Ising	8
1.4. Plan de trabajo	11
2. Estado sólido amorfo y fase intermedia	13
2.1. Estado sólido amorfo	13
2.1.1. Definición y clasificación	13
2.1.2. Transición vítrea	16
2.1.3. Descripción termodinámica: paradoja de Kauzmann	20
2.2. Vidrios calcogenoides	23
2.2.1. Calorimetría diferencial de barrido modulada	25
2.2.2. Rigidez y Fase intermedia	31
3. Rigidez	37
3.1. Teoría de la rigidez	37
3.1.1. Definición de rigidez	37
3.1.2. Criterio de rigidez	45
3.2. Teoría de las restricciones topológicas	52
3.2.1. Conteo de restricciones	53
3.2.2. Pebble Game	58
3.2.3. Mayores dimensiones: estructuras de cuerpos rígidos	64
4. Modelo de Ising	65
4.1. Descripción física	67

4.2. Soluciones analíticas	70
4.2.1. Una dimensión	70
4.2.2. Dimensión arbitraria: aproximación de campo medio	72
4.3. Soluciones numéricas	79
4.3.1. Métodos de Monte Carlo con Cadenas de Markov	80
4.3.2. Algoritmo de Metrópolis-Hastings	83
5. Modelo propuesto	87
5.1. Descripción del modelo	88
5.1.1. Estimación de componentes rígidas	89
5.2. Análisis teórico	94
6. Resultados numéricos	97
6.1. Termalización	97
6.2. Variables macroscópicas	101
7. Conclusiones	111
Bibliografía	113

Índice de figuras

1.1.	Estructura atómica de distintos sólidos. (a) una red cristalina triangular y (b) un sólido amorfo en dos dimensiones. En la segunda fila, (c) cristal de cloruro de sodio NaCl y (d) un vidrio de disilicato de sodio, tomado de [3].	2
1.2.	Esquema del diagrama $V - T$ de un material con la posible transición vítrea. T_m y T_b son las temperaturas de fusión y ebullición, respectivamente. Reproducción de [5].	4
1.3.	Flujo de calor como función de la temperatura para un proceso de MSDC, mostrando también la temperatura de transición vítrea. Tomado de [20].	7
1.4.	Entalpía no reversible como función de la estequiometría de un vidrio de $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$. Tomado de [22].	8
1.5.	Primeros vecinos para (a) un punto en una red cuadrada bidimensional y (b) una red cuadrada tridimensional.	10
2.1.	Ilustración de las estructuras atómicas amorfas con desorden (a) topológico, (b) de espín, (c) sustitucional y (d) vibracional. Reproducción de [6].	14
2.2.	Diferencia del orden local entre un (a) sólido amorfo y (a) gas. Reproducción de [5].	15
2.3.	Esquemas de varios métodos de templado de fundido: (a) templado moderado, (b) enfriado lento y (c) rotado de fundido. Reproducción de [5].	17
2.4.	Velocidad de nucleación como función de T_r con $E' = 15$ y 5 para distintos valores de $\alpha^3\Gamma$. Reproducción de [26].	20
2.5.	Paradoja de Kauzmann. (a) Calor específico a presión constante C_p y (b) ΔS como función de T para un vidrio de acetato de litio. Tomado de [30].	21

2.6.	Soluciones a la paradoja de Kauzmann. (a) Entropía de configuración (proporcional a ΔS) como función de T para el compuesto 2- <i>MTFH</i> (tomado de [33]), (b) digrama esquemático del comportamiento real de ΔS para distintos valores de \dot{T}	22
2.7.	Diagrama de un aparato para realizar DSC con sistema de conducción de disco. Reproducción de [19].	26
2.8.	ϕ como función de T para una muestra de PET. Tomado de [45].	27
2.9.	Flujo de calor para un vidrio de $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$ con distintas estequiometrías. Tomado de [20].	30
2.10.	Esquema del comportamiento esperado de ΔH_{nr} como función del número de coordinación promedio $\langle r \rangle$	32
2.11.	ΔH_{nr} para un vidrio de $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ como función de la estequiometría. Curvas de distinto color denotan distintos experimentos por grupos no relacionados. Tomado de [20].	33
2.12.	Longitud de la fase intermedia para distintos compuestos como función de la concentración de un elemento x . Tomado de [23].	34
2.13.	Evidencia para la fase intermedia. (a) Presión Raman como función de la concentración x para un vidrio de $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$. (b) Permitividad y conductividad eléctrica como función de la concentración x para un vidrio de $(1-x)\text{AgPO}_3 - (x)\text{AgI}$. (c) Frecuencia vibracional como función de la concentración para un vidrio de $(1-x)\text{GeO}_2 - (x)\text{Na}_2\text{O}$. Tomado de [23].	35
3.1.	Estructura del ejemplo 3.4 en distintos tiempos.	39
3.2.	Estructura del ejemplo 3.11.	45
3.3.	Estructuras que (a) cumplen y (b) no la proposición conversada del corolario 3.1.8.	49
3.4.	Estructura contraejemplo de la generalización del teorema 3.1.10.	51
3.5.	Estructura no rígida con número de coordinación arriba del valor crítico.	55
3.6.	Percolación de rigidez desde (a) un anillo con $p = 6$ hacia un puente con $s = 5$ que (b) se ancla en él formando un anillo rígido con $p = 7$	56
3.7.	Ilustración de la sobreestimación de grados de libertad en anillos. Los ángulos y lados punteados quedan totalmente determinados con anterioridad.	57

3.8. Cuarta extensión de cubierta para una arista de prueba. Reproducción de [16].	61
3.9. Intento de extensión de cubierta sobre un vértice redundante. Sobre una cubierta (a) se busca un pebble para la cuarta versión del vértice (b). Reproducción de [62].	62
3.10. Identificación de componentes rígidas antes (a) y después (b) de poner el arista (4, 8) en las gráficas de la figura 3.2.3. Tomado de [16].	63
3.11. Ilustración de una estructura de cuerpos rígidos globalmente rígida. Tomado de [65].	64
4.1. Potencial de Lennard-Jones generalizado para distintos exponentes n	66
4.2. Anillo de espines con $N = 14$	70
4.3. Solución gráfica de la ecuación implícita 4.38.	74
4.4. Magnetización para el modelo de Ising en aproximación de campo medio.	75
4.5. Suceptibilidad magnética para el modelo de Ising en aproximación de campo medio.	76
4.6. Capacidad calorífica para el modelo de Ising en aproximación de campo medio.	77
4.7. Magnetización como función del campo magnético externo en la aproximación de campo medio.	78
4.8. Energía libre de Helmholtz como función de la magnetización en la aproximación de campo medio.	79
4.9. Resultados obtenidos por el algoritmo de Metrópolis para una red cuadrada de $N = 10 \times 10$. La línea punteada corresponde a la temperatura crítica $T_c = 2.269$	86
5.1. Diferencias entre definiciones de rigidez. Un cuadrado puede ser rígido si se considera mantener sus ángulos, como en la teoría de restricciones topológicas (a), o no, como en la teoría de rigidez (b).	89
5.2. Búsqueda de componentes rígidas sobre una gráfica.(a) La gráfica inicial. (b) Iniciando en el vértice 4 realizamos una caminata que resulta en un ciclo . (c) Identificamos en el camino entre los últimos vértices de grado impar y (d) lo quitamos.	93

5.3.	Resultado del algoritmo para una red cuadrada con $N = 16 \times 16$ en dos dimensiones.	93
5.4.	Configuración que minimiza la energía para $C \gg \mu, J$	95
5.5.	Esquema de las nuevas componentes rígidas que se añaden al sistema al añadir. Se añaden tres nuevos enlaces y cinco componentes.	95
6.1.	Termalización de (a) ρ y (b) U s para $\mu = -3.325, C = 0.7$	98
6.2.	Distribución de ρ y U para $\mu = -0.525, C = 1.5$ para todos los tiempos (a,b) y en el intervalo $[\frac{1}{2}\tau, \tau]$	99
6.3.	Distribución de ρ y E para $\mu = -3.325, C = 0.7$ para todos los tiempos (a,b) y en el intervalo $[\frac{1}{2}\tau, \tau]$	100
6.4.	VARIABLES MACROSCÓPICAS OBTENIDAS EN LA SIMULACIÓN. ρ Y χ como función de μ para distintas C	102
6.5.	VARIABLES MACROSCÓPICAS OBTENIDAS EN LA SIMULACIÓN. ρ Y χ como función de μ para distintas C	103
6.6.	VARIABLES MACROSCÓPICAS PARA $C = 0.8$	105
6.7.	(a) μ_c para C_v y (b) μ_c para χ como función de C . La línea negra es el valor crítico $C = 1$ mientras que la roja es el valor promedio de μ_c para $C > 1$	106
6.8.	(a) μ_c para C_v y (b) μ_c para χ como función de C en el intervalo $[0.5, 0.9]$	107
6.9.	(a) $\text{argmax}\{C_v(\mu)\}$ y (b) $\text{argmax}\{\chi(\mu)\}$ como función de C . La línea negra es el valor crítico $C = 1$ mientras que la roja es el valor promedio de μ_c para $C > 1$	108
6.10.	(a) $\text{argmax}\{C_v(\mu)\}$ y (b) $\text{argmax}\{\chi(\mu)\}$ como función de C en el intervalo $[0.5, 0.9]$	109

Agradecimientos

Quiero dividir los agradecimientos en los personales, referidos a la gente que me ha apoyado a lo largo de la vida y la carrera de manera personal, y a los técnicos, refiriéndome a las personas que aportaron al desarrollo de este trabajo.

En el lado personal, agradezco primero a mi madre, Iris Isabel Trejo Villa, por su infinito apoyo emocional y económico a lo largo de mi vida, que ha sido lo más importante para mi desarrollo sano. También a mi hermano Alan Mauricio Pasos Trejo, cuyos consejos fueron los que me llevaron a la Facultad de Ciencias.

A toda mi familia materna, especialmente a mi tía Esperanza Villa, por su también incondicional apoyo y consejos a lo largo de toda mi vida. Del lado paterno, a mis tíos Armando y Alfoso Pasos por guiarme y compartirme de su sabiduría, y a mis primos Alfonso y Karla Paola por compartir conmigo sus valiosas experiencias y opiniones.

A Sofía Giordano, que me acompañó en este camino desde el inicio hasta el final.

A mis amigos más íntimos, la mayoría de los cuáles conocí en la preparatoria: Jesús Fernando Ramírez Barrios (que ayudó a corregir la ortografía y redacción de parte de este trabajo), Mateo Torres Ruiz, Rodrigo Sánchez Balderas, Carolina Arango Díaz y Sebastián Ramirez Crespo.

A todos mis amigos de la Facultad, mejor agrupados bajo el nombre “La mesa del Prometeo”, cuyas divertidas conversaciones e infinitas partidas de domino y otros juegos me hicieron más alegre el paso por la facultad. En

especial, a Andrés Mejía Zacarías, que me salvó del desempleo este semestre, y a Bernardo Fregoso, cuyos conocimientos en teoría de gráficas me ayudaron mucho.

En los agradecimientos técnicos, agradezco a mi asesor el Dr. Ricardo Atahualpa Solórzano Kraemer, por todo el apoyo recibido, desde que fui su estudiante en aquel curso de Física Estadística hasta en las largas sesiones de corrección del presente trabajo.

A mis sinodales, por sus comentarios y correcciones. En particular, agradezco al Dr. David Philip Sanders sus correcciones de estilo y de contenido.

A todos los desarrolladores de las herramientas de código libre que utilicé para este trabajo: Julia Language, Python (en particular, el paquete Matplotlib) y muchos más. También a todos los que mantienen, agrandan y actualizan Library Genesis y Sci Hub, que apoyan el acceso libre a los textos científicos.

A todos los otros profesores y personas que, desde el jardín de niños hasta la universidad, se han encargado de formarme.

Mi asesor y yo agradecemos a la UNAM el apoyo brindado mediante el proyecto PAPIIT IA106618.

Declaratoria

Por la presente declaro que, salvo cuando se haga referencia específica al trabajo de otras personas, el contenido de esta tesis es original y no se ha presentado total o parcialmente para su consideración para cualquier otro título o grado en esta o cualquier otra Universidad. Esta tesis es resultado de mi propio trabajo y no incluye nada que sea el resultado de algún trabajo realizado en colaboración, salvo que se indique específicamente en el texto.

Aldo Sayeg Pasos Trejo. México, CDMX a 21 de Febrero de 2019.

Resumen

Presentamos un modelo tipo Ising para modelar un vidrio calcogenoide durante su fase intermedia. Los vidrios calcogenoides son materiales que exhiben una transición vítrea, ampliamente estudiada. Debido al inherente desorden topológico de la estructura atómica de un vidrio, la rigidez de esta tiene un papel fundamental sobre sus propiedades. Diversos estudios sobre vidrios calcogenoides han comprobado la existencia de una fase intermedia, en la cual la estructura atómica no parece coincidir con una estructura rígida ni una flexible.

Modelamos un vidrio con un nuevo modelo que tiene un hamiltoniano similar a un gas de red (basado en el modelo de Ising), con un término nuevo que toma en cuenta la rigidez de la estructura. Realizamos cálculos analíticos y numéricos sobre el sistema y encontramos que este pasa por una doble transición de fase, que es evidente al observar las derivadas de las variables termodinámicas macroscópicas. Argumentamos que esta doble transición de fase es equivalente a la fase intermedia mencionada.

Capítulo 1

Introducción

1.1. Estado sólido en estructuras amorfas

A partir del éxito experimental y la subsecuente formalización de la mecánica cuántica en la primera mitad del siglo veinte, la física fue capaz de describir la fenomenología de la naturaleza microscópica. A su vez, el análisis de elementos macroscópicos de la naturaleza a través de métodos estadísticos sobre sus constituyentes microscópicos se consolidó en la mecánica estadística. Con base en estas dos ramas de la física, se ha desarrollado una descripción bastante general y precisa del estado sólido de la materia.

Aunque fenomenológicamente es claro a que nos referimos con “estado sólido”, se puede definir rudimentariamente como un sistema termodinámico constituido por átomos (y respectivos protones, electrones y neutrones), que posee volumen y forma definidos, en el cual la distancia entre las partículas es del orden de 10^{-10} m, que corresponde aproximadamente a una densidad del orden de $10^{22} \frac{\text{átomos}}{\text{cm}^3}$. Más formalmente, la caracterización microscópica tiene lugar dado que la energía potencial de cada átomo es mucho mayor que su energía cinética, lo que significa que el movimiento de estos átomos no se asemeja al movimiento de una partícula libre si no a una oscilación alrededor de una posición de equilibrio [1].

La teoría del estado sólido ha realizado una serie de predicciones muy útiles y precisas como el calor específico y la conductividad eléctrica de los sólidos. Con el paso del tiempo, el estado sólido se independizó y se convirtió en una

rama destacada de la física. El desarrollo y éxito de esta rama ha sido fundamental para el progreso tecnológico que se aceleró exponencialmente en la segunda mitad del siglo veinte. Sin embargo, la mayor parte de la teoría describe a los sólidos cristalinos, es decir, a los sólidos cuyo patrón de difracción es discreto [2].

Aunque la gran mayoría de los sólidos adquiere una estructura cristalina (existe la creencia de que es más sencillo alcanzar la condición de minimización de energía para el equilibrio termodinámico en esta estructura), es posible que no existan simetrías en la estructura del material. En este caso, a los sólidos se les conoce como *sólidos amorfos*.

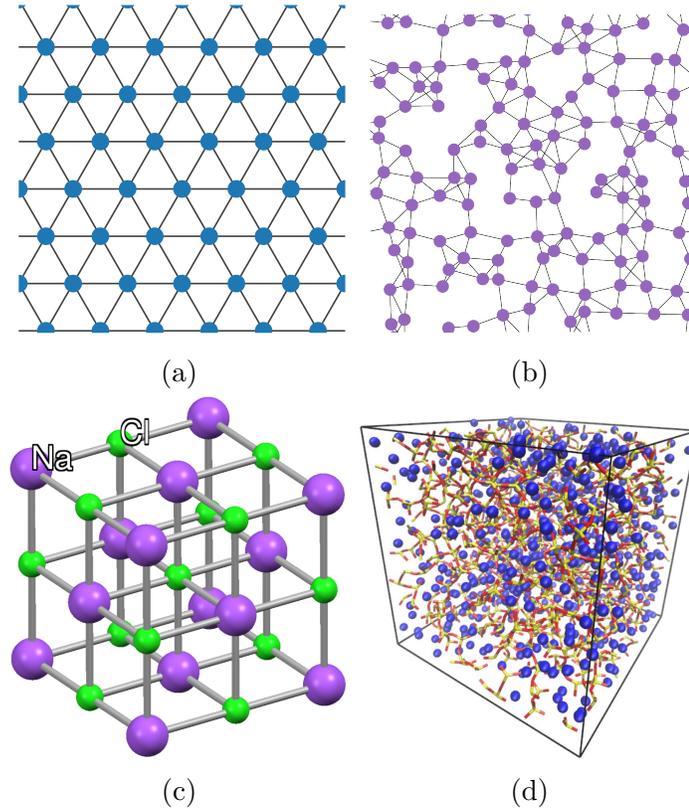


Figura 1.1: Estructura atómica de distintos sólidos. (a) una red cristalina triangular y (b) un sólido amorfo en dos dimensiones. En la segunda fila, (c) cristal de cloruro de sodio NaCl y (d) un vidrio de disilicato de sodio, tomado de [3].

Estos sólidos no han sido estudiados con la misma profundidad que sus contrapartes cristalinas a pesar de encontrarse comúnmente en la naturaleza y de ser utilizados, por sus sorprendentes cualidades, en aplicaciones muy diversas, desde utensilios de cocina hasta guías de ondas para telecomunicaciones [4]. Un subconjunto de los sólidos amorfos es el de los *vidrios*, creados a partir de un proceso de sobreenfriamiento de líquidos, es decir, un enfriamiento por debajo de su punto de fusión. Esta transición de líquido a sólido amorfo, que también se da en sentido inverso, se conoce como *transición vítrea* y distingue a los vidrios de todos los otros sólidos amorfos [5, 6].

La capacidad de sobreenfriar un líquido, depende de la velocidad de enfriamiento promedio, denotada $\dot{T} = -\langle \frac{dT}{dt} \rangle$. Dependiendo de la composición química del material, la velocidad de enfriamiento necesaria puede variar en un rango de $10^{-4} \sim 10^8 \frac{\text{K}}{\text{seg}}$ [5]. Cabe mencionar que el hecho de que un material pueda encontrarse en estado vítreo no excluye la posibilidad de que se pueda encontrar como sólido cristalino.

En el estricto sentido termodinámico, la transición vítrea no es una transición de fase debido a que no presenta una discontinuidad en ninguna de las derivadas de sus potenciales termodinámicos. La figura 1.2 muestra esquemáticamente el diagrama $V - T$ de esta transición.

Aunque la temperatura a la cual se da la transición vítrea depende de \dot{T} y otros factores, normalmente se da en un intervalo centrado en un valor $T_g(\dot{T}, \dots)$. A esta temperatura se le llama *Temperatura de transición vítrea*. La tabla 1.1 muestra los valores de la temperatura de transición vítrea para distintos compuestos químicos.

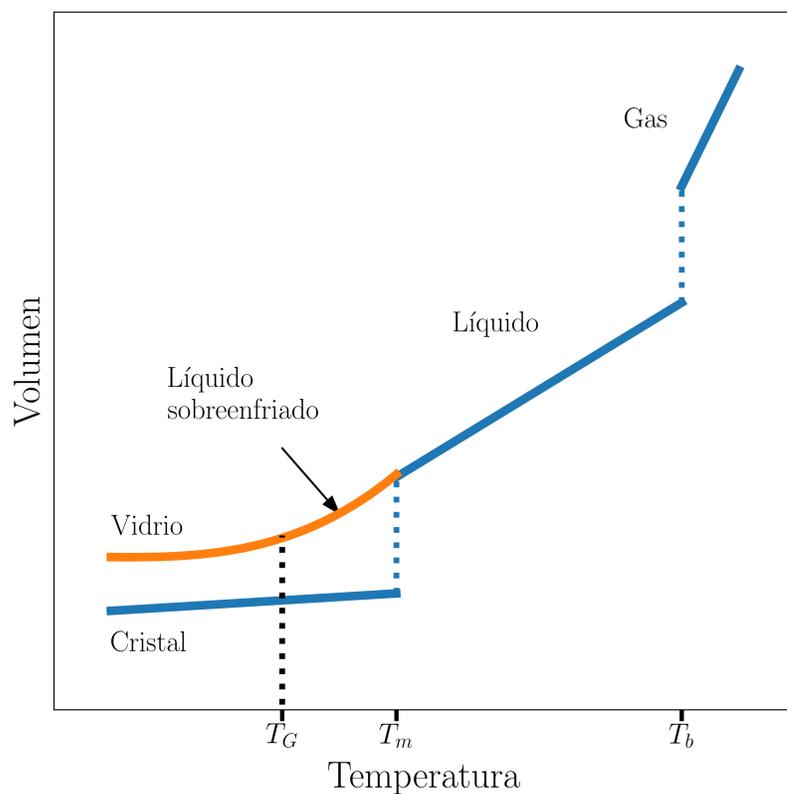


Figura 1.2: Esquema del diagrama $V - T$ de un material con la posible transición vítrea. T_m y T_b son las temperaturas de fusión y ebullición, respectivamente. Reproducción de [5].

Compuesto	T_g (K)	Fuente
Poliestireno	379	[7]
Nylon-6	324	[7]
As_2Se_3	468	[8]
As_2S_7Te	408	[8]
SiO_2	1475	[9]
H_2O	147	[10]

Tabla 1.1: Temperatura de transición vítrea para varios compuestos

1.2. Rigidez y fase intermedia en vidrios calcogenoides

Si los enlaces químicos de la estructura atómica de un sólido amorfo son fuertes, esta estructura se puede modelar como una gráfica [11], en la cual las posiciones de equilibrio son representadas por vértices y los enlaces químicos entre átomos por aristas. Visualizando la estructura de esta manera, al suponer que los enlaces químicos deben mantener constante la distancia entre posiciones de equilibrio, determinamos que las aristas se comportan como barras rígidas que mantienen a los vértices a una distancia constante. Este requerimiento de la no-variación en la distancia impone restricciones sobre el movimiento de los átomos [12]. Así, podemos hablar de los grados de libertad de movimiento que tiene cada átomo, pues, aunque su movimiento está restringido por su energía potencial, sigue teniendo la posibilidad de moverse.

Desde el punto de vista matemático, las restricciones que imponen aristas de longitud fija sobre los grados de libertad de movimiento en los vértices de una gráfica se estudian en una rama de la teoría de gráficas conocida como *teoría de la rigidez* [13, 14]. Por otro lado, la relación de estas restricciones con las propiedades físicas de un sólido amorfo se estudian en la *teoría de restricciones topológicas* [15, 16]. Aunque los nombres de estas dos teorías se usan normalmente como sinónimos en gran parte de la literatura científica, en este trabajo se distinguirá entre ambas, debido a la clara diferencia entre el tratamiento matemático formal y el tratamiento físico enfocado a las aplicaciones.

En un sólido cristalino la teoría de restricciones topológicas es muy simple, ya que basta resolver una celda unitaria del material para conocer los grados de libertad de toda la estructura, a diferencia de las estructuras amorfas en las que los átomos no tienen un número constante de enlaces químicos. De manera muy general, la teoría de la rigidez ha demostrado que existen dos fases principales en un sólido amorfo respecto a su rigidez: configuraciones rígidas donde la mayoría de los átomos no tiene grados de libertad, y configuraciones flexibles (“floppy modes”, en inglés). Se ha comprobado que existe una transición de fase en el sólido al pasar de rígido a flexible y viceversa [12].

Un conjunto de elementos químicos que se pueden sintetizar como vidrios

es el grupo 16 de la tabla periódica, conocido anteriormente como grupo VI, que contiene al oxígeno (${}^6\text{O}$), sulfuro (${}^{16}\text{S}$), selenio (${}^{34}\text{Se}$), telurio (${}^{52}\text{Te}$) y al polonio (${}^{84}\text{Po}$). Excluyendo al oxígeno, la mayoría de estos elementos se comportan como no metales, sólidos a temperatura ambiente y con una densidad en el orden de $10^3 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$. A estos elementos se les conoce como *calcógenos*.

Los calcógenos pueden formar compuestos de moléculas covalentes con elementos de los grupos 14, 15 y 17, como el silicio (${}^{14}\text{Si}$), el germanio (${}^{32}\text{Ge}$), el fósforo (${}^{15}\text{P}$) o el arsénico (${}^{33}\text{As}$). En general, podemos decir que en algunas de estas configuraciones moleculares no todos los electrones están enlazados, por lo que el número de enlaces entre átomos vecinos no será constante. Esto da lugar a la formación de vidrios con estos compuestos. A estos vidrios se les conoce como *vidrios calcogenoides*. En la tabla 1.1 observamos dos ejemplos de estos vidrios.

Para estos materiales, la valencia de los elementos del compuesto, al igual su estequiometría, tendrán una gran influencia en la rigidez de la estructura. La importancia de estos valores se ve reflejada en parámetros inmediatos como el valor de T_g [8], pero hay otros parámetros más exóticos que también dependen de ellos.

El estatus termodinámico de un vidrio está establecido como un sistema fuera de equilibrio. Esto se conoce desde que comenzó el estudio de los vidrios [17] y continúa siendo el modelo actual [5, 18]. Debido a esto, estudiar sus propiedades de manera teórica es difícil, por lo que se recurre a técnicas experimentales. Una de ellas, muy útil para estudiar la termodinámica del vidrio con estudios de calorimetría, es la *calorimetría diferencial de barrido* (DSC, por sus siglas en inglés).

La DSC es una técnica de análisis térmico que consiste en someter dos muestras, una de un material conocido que sirve como referencia y una del material a estudiar, a un flujo de calor provocado por un gradiente de temperatura controlado. Al ya conocer las propiedades termodinámicas de la muestra, podemos medir el flujo de calor suministrado al material como función de su temperatura y del tiempo. Una aplicación inmediata de esto es medir tanto el calor específico de un material como su entalpía entre determinadas fases.

Una versión modificada de esta técnica, la *calorimetría diferencial de barrido*

modulada (MDSC), realiza el mismo proceso pero aplicando también un flujo de calor alterno, que añade una función senoidal de amplitud pequeña sobre la señal principal de temperatura. Aunque esta técnica en principio no es muy distinta de la DSC tradicional, permite medir la entalpía reversible e irreversible en cualquier proceso termodinámico [19]. La figura 1.3 muestra estos resultados.

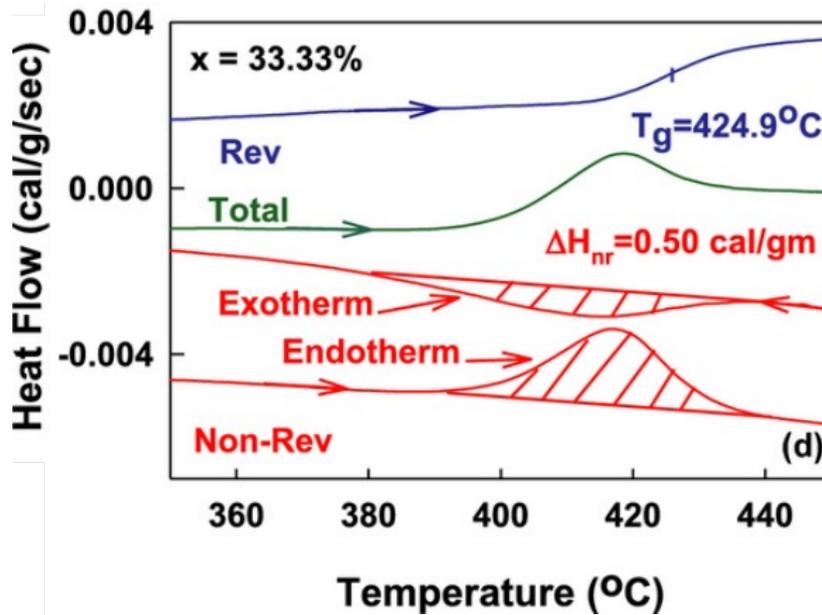


Figura 1.3: Flujo de calor como función de la temperatura para un proceso de MSDC, mostrando también la temperatura de transición vítrea. Tomado de [20].

Al medir la entalpía no reversible en una transición vítrea en un proceso endotérmico, como la transición de vidrio a líquido, y en uno exotérmico, como la transición de líquido a vidrio, podemos calcular la diferencia en la entalpía no reversible. La teoría del estado vítreo ya relacionaba los modos rígidos y flexibles con distintos valores de la energía [21], y parecería sugerir un cambio de comportamiento (que podría ser tan exótico como una transición de fase de tercer orden [12]) al pasar de un modo rígido a uno sólido.

Los resultados experimentales del cambio de entalpía no reversible como fun-

ción de la estequiometría en vidrios calcogenoides muestran que, aunque sí se observaba un cambio de pendiente, hay una región para la cual esta diferencia es mínima, cercana a cero. Este resultado implica que, para estequiometrías en esa ventana, el vidrio se comporta como un sistema termodinámico en equilibrio y además reversible.

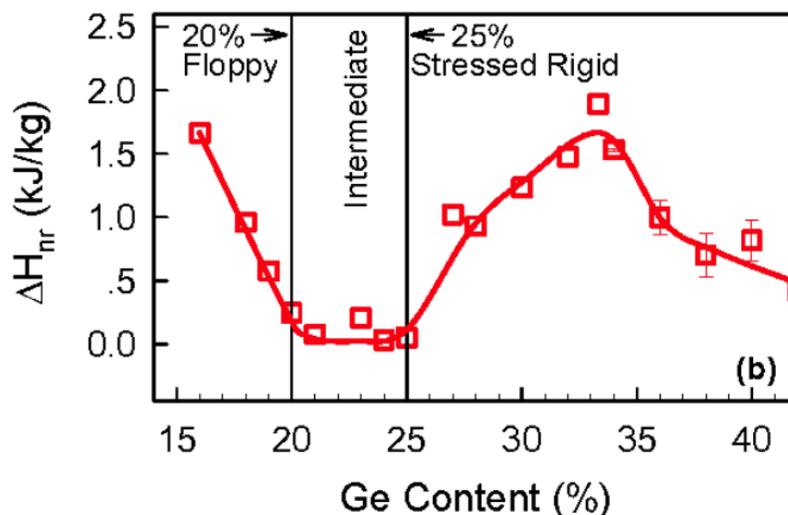


Figura 1.4: Entalpía no reversible como función de la estequiometría de un vidrio de $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$. Tomado de [22].

Dado que esta ventana de reversibilidad tampoco debería de coincidir con uno de los modos rígidos o flexibles de la estructura, se definió que los vidrios en esa región estarían dentro de una *fase intermedia*. La existencia de esta fase ha sido comprobada para muchos otros compuestos vítreos [23], y, a pesar de diversos esfuerzos, carece de una buena explicación termodinámica y mecánica.

1.3. Interacciones a primeros vecinos: Modelo de Ising

Aunque la gran mayoría de modelos clásicos sobre sistemas de muchas partículas son sistemas continuos, los modelos discretos también han sido muy estudiados y han cobrado relevancia con el desarrollo de la mecánica

cuántica y de la computación. Uno de los modelos discretos más populares es el *modelo de Ising*, imaginado originalmente en 1920 por el físico alemán Wilhelm Lenz [24], quien lo propuso a su estudiante doctoral Ernst Ising en 1922 para estudiar el ferromagnetismo en metales.

A pesar de que en esa fecha no era conocido el momento angular intrínseco de las partículas, o espín, era aceptado por la comunidad científica que los materiales estaban compuestos por pequeños componentes magnéticos. Suponiendo que tenemos un conjunto de imanes que se encuentran en una red cristalina, o en cualquier red periódica bien definida, si tenemos N partículas en total, sabemos que la energía total del sistema en presencia de un campo magnético \vec{B} , en este caso equivalente a la función hamiltoniana, es

$$H = -\vec{B} \cdot \sum_{i=1}^N \vec{\sigma}_i, \quad (1.1)$$

donde $\vec{\sigma}_i$ es el momento magnético de la i -ésima partícula. Por simplicidad, supondremos que el momento magnético de las partículas y el campo son colineales. El modelo de Ising consiste en añadir a este hamiltoniano un término de interacción a primeros vecinos, es decir, entre las partículas más cercanas entre sí. Así, el hamiltoniano del sistema se escribe como

$$H = -B \sum_{i=1}^N \sigma_i - J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j, \quad (1.2)$$

donde J es una constante de acoplamiento y la suma $\sum_{\langle i,j \rangle}$ va sobre los primeros vecinos. Posteriormente, gracias al descubrimiento del espín de las partículas en el experimento de Stern-Gerlach, se interpretó que los momentos angulares del modelo correspondían al espín de las partículas en los vértices de la red cristalina. Así, el modelo se discretizó completamente pues los espines solo podían tomar los valores 1 y -1 (a excepción de una constante). Ising resolvió el modelo analíticamente para el caso unidimensional con condiciones periódicas a la frontera en su tesis doctoral, publicada en 1925, y encontró que su solución no predecía una transición de fase entre un estado ferromagnético y uno paramagnético, cosa que se esperaba obtener del modelo. A pesar de la dificultad que se presenta al intentar resolver el modelo en más dimensiones, otros físicos han logrado dar soluciones aproximadas al modelo para las cuales si se observa una transición de fase [25]. Una solución

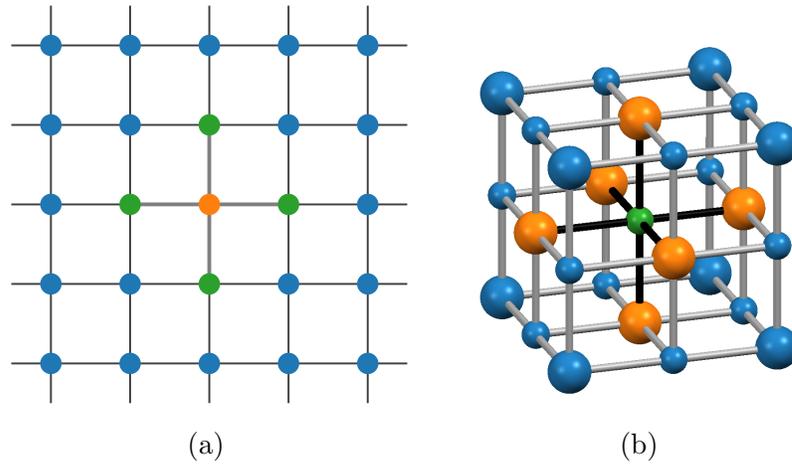


Figura 1.5: Primeros vecinos para (a) un punto en una red cuadrada bidimensional y (b) una red cuadrada tridimensional.

destacada es la solución analítica para una red cuadrada bidimensional encontrada por el noruego Lars Onsager.

Por otro lado, el modelo resultó muy general, por lo que muchos otros fenómenos podían adaptarse a este sistema discreto, como el de un gas cuyos átomos solo están en posiciones discretas o un cristal de un compuesto químico binario a temperatura finita [25]. Para el caso bidimensional con $B = 0$ se observa que al disminuir la temperatura los espines tienden a alinearse en la misma dirección, que corresponde a un fenómeno ferromagnético. Si cambiamos la temperatura por la concentración de contaminantes x en un vidrio calcogenoide A_xB_{1-x} e interpretamos el espín como la presencia o ausencia de un átomo, tal que entre átomos vecinos tenemos un enlace covalente, entonces recuperamos el mismo comportamiento que en un vidrio calcogenoide: conforme los contaminantes decrecen, no se forman enlaces en el material o se forman entre todos los átomos, creando de cualquier manera un sólido cristalino, pero en presencia de contaminantes este factor cambia y ocurre una transición de fase.

Así, parece posible utilizar el modelo de Ising para representar un vidrio calcogenoide. La finalidad de este trabajo es estudiar uno de estos vidrios a través de un modelo de Ising modificado que toma en cuenta la rigidez de

la red amorfa. Debido a la complejidad que presenta atacar este modelo de manera analítica, se recurrirá a una solución numérica obtenida computacionalmente.

1.4. Plan de trabajo

A continuación, en el capítulo 2 se hará una revisión de la teoría de sólidos amorfos, la transición vítrea (así como las técnicas de calorimetría para estudiarla) y los vidrios calcogenoides. En el capítulo 3 se hará una revisión de la formalización del concepto de rigidez, desde la teoría de rigidez hasta la teoría de restricciones topológicas, explicando rigurosamente las definiciones y los teoremas, así como presentando algunas maneras de cuantificar la rigidez de una gráfica. En el capítulo cuatro, se habla del modelo de Ising, se resuelve analíticamente mostrando su comportamiento crítico y se explica la teoría de sus soluciones numéricas.

La segunda parte de este texto corresponde al modelo propuesto por el autor y el Dr. Atahualpa Solórzano Kraemer, e inicialmente por el Dr Adrián Huerta, para modelar un vidrio calcogenoide en la fase intermedia. El capítulo cinco postula el modelo y hace algunos calculos analíticos aproximados sobre su comportamiento. El capítulo seis muestra los resultados numéricos del sistema y el capítulo siete concluye o que se observa en el sistema y qué otros estudios pueden realizarse para tener más conclusiones sobre el comportamiento.

Capítulo 2

Estado sólido amorfo y fase intermedia

En este capítulo se hará una breve revisión de la teoría del estado sólido amorfo, hablando de sus distintas propiedades, descripciones matemáticas y termodinámicas, así como de los experimentos de calorimetría modulada de barrido y de la definición de la fase intermedia.

2.1. Estado sólido amorfo

2.1.1. Definición y clasificación

Sabemos que un estado sólido amorfo no cuenta con una simetría traslacional ni rotacional como un sólido cristalino, lo que impide el uso de herramientas de la mecánica cuántica que dependen de esta periodicidad como el teorema de Bloch o la aproximación de enlace fuerte.

Es ambiguo definir un sólido amorfo como simplemente un sólido sin simetría ya que esta ausencia, también llamada desorden, puede manifestarse de distintas maneras [6]:

- **Topológico:** El número de enlaces químicos de cada átomo en el sólido no es constante.
- **De espín:** Los átomos poseen una simetría traslacional en una estructura cristalina pero sus espines están orientados en direcciones aleatorias.

- **Substitucional o de composición:** Los átomos están colocados en las posiciones de una estructura cristalina, pero el tipo de átomo en cada lugar de la red no es igual y su distribución es aleatoria.
- **Vibracional:** Los átomos oscilan alrededor de su posición de equilibrio de tal manera que nunca es posible decir que están localizados en una estructura cristalina (esto sucede de manera normal en las estructuras cristalinas para cualquier temperatura $T > 0$).

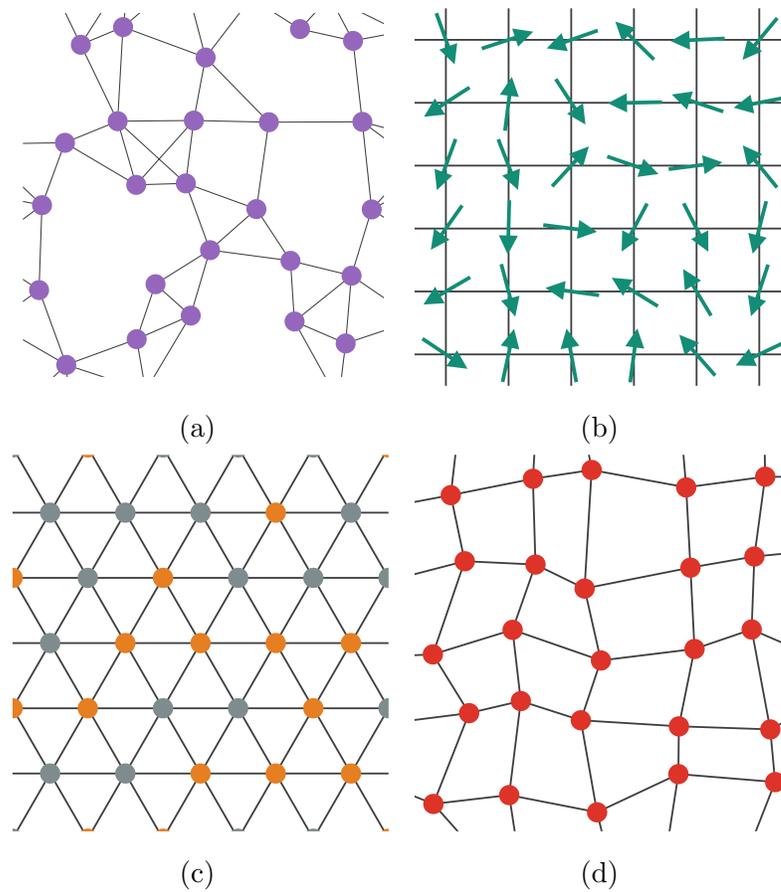


Figura 2.1: Ilustración de las estructuras atómicas amorfas con desorden (a) topológico, (b) de espín, (c) substitucional y (d) vibracional. Reproducción de [6].

Generalmente, y en particular en este texto, cuando hablamos de sólidos

amorfos nos referimos a sólidos que poseen un desorden topológico en su estructura. Es muy importante tener en cuenta que, aunque no exista un orden traslacional a gran escala, localmente hay un orden estructural. Esta diferencia entre orden a larga y corta escala será establecida a continuación al comparar un fluido con un sólido amorfo.

En un sólido amorfo, para un átomo cualquiera, los otros átomos con los que interactúa (o cuya contribución a su energía potencial es significativa) están bien definidos y no necesariamente cambian con el paso del tiempo a corta escala. Esto implica que localmente la estructura está bien definida, aunque a gran escala no tenga simetría.

Por otra parte, en un fluido a bajas densidades la dinámica de los constituyentes moleculares es un continuo movimiento, por lo que los átomos con los que interactúa cada uno pueden cambiar en periodos de tiempo muy cortos, cosa que impide que exista un orden local.

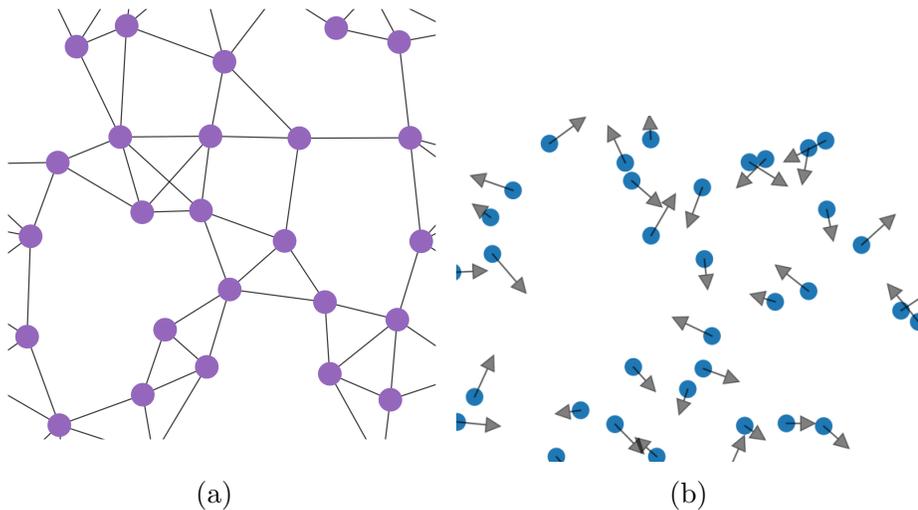


Figura 2.2: Diferencia del orden local entre un (a) sólido amorfo y (a) gas. Reproducción de [5].

Sabemos que los enlaces químicos entre moléculas en los sólidos pueden ser de distintos tipos. El tipo y número de enlaces de cada átomo esta limitado por la configuración electrónica del mismo. En un sólido amorfo es posible deducir el tipo de enlace entre los átomos como función de su número de

coordinación $\langle r \rangle$, es decir, del número promedio de enlaces por átomo. El cuadro 2.1 muestra dicha relación.

$\langle r \rangle$	enlace
2-4	covalente
4-8	iónico
8-12	metálico

Tabla 2.1: Tipo de enlace químico como función del número de coordinación promedio.

Después de delimitar la definición de sólido amorfo, nos interesa proceder a su descripción termodinámica y matemática formal. Sin embargo, antes de eso restringiremos el tipo de amorfos con los que trabajaremos a los que sigan un determinado proceso de formación llamado *transición vítrea*.

2.1.2. Transición vítrea

Recordemos que una transición vítrea es un proceso de sobreenfriamiento entre líquido y sólido, sin que se presenten discontinuidades en las variables termodinámicas y sus derivada. Queremos ahondar en las características de esta transición y las condiciones en las que se da.

Al igual que para un sólido cristalino, hay distintas maneras de obtener un amorfo que varían en complejidad y frecuencia de uso. Los métodos más utilizados se pueden agrupar bajo el término *templado de fundido* (“melt-quenching” en inglés). Este conjunto de métodos consiste en enfriar una mezcla química no reactiva en estado líquido, que se encuentra arriba de su temperatura de fusión y en movimiento, mediante distintas técnicas. Una de las principales ventajas de estos métodos es que el volumen y la forma del sólido obtenido es medianamente controlable. La técnica de enfriamiento usada por lo general depende de la velocidad de enfriamiento \dot{T} necesaria para tener un amorfo. Las velocidades de estas técnicas varían en un rango de 10^{-4} a 10^{12} K/s [5]. Por su procedimiento, el templado de fundido forma sólidos amorfos a través de una *transición vítrea*, pues pasa de un estado líquido a un sólido amorfo mediante un superenfriamiento del líquido a una velocidad controlada.

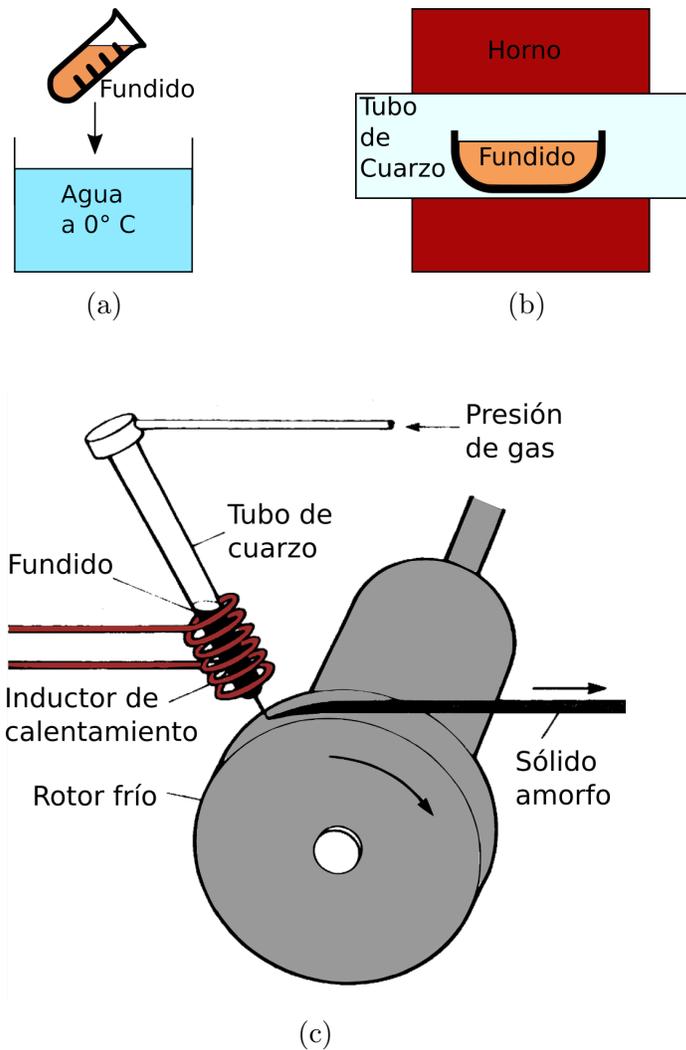


Figura 2.3: Esquemas de varios métodos de templado de fundido: (a) templado moderado, (b) enfriado lento y (c) rotado de fundido. Reproducción de [5].

Si este proceso de enfriamiento no presenta discontinuidades en sus variables termodinámicas, una pregunta natural es qué nos garantiza que nos encontramos no nos encontramos en un estado líquido y, también, por qué no hay una cristalización. Para contestarla, debemos hacer una descripción del proceso de cristalización.

La cristalización es un proceso que se da en dos partes. Primero, se forman pequeñas semillas o granos de cristal dentro del líquido, llamados núcleos, que crecen por todo el material hasta convertirlo uniformemente en un cristal. Estos dos procesos son la *nucleación* y el *crecimiento de grano*.

La nucleación normalmente aparece en las transiciones de fase de primer orden. Un ejemplo de la vida cotidiana es cuando en la vaporización de agua se observan primero algunas burbujas pequeñas que aumentan en tamaño y cantidad conforme nos acercamos al estado gaseoso. La nucleación se puede dividir en dos tipos dependiendo de su origen. Decimos que es *heterogénea* cuando la nucleación se da en cúmulos cercanos a impurezas del material o su contacto con una frontera, mientras que es *homogénea* si los cúmulos se dan de manera uniformemente aleatoria a lo largo del material.

El número de núcleos con n partículas que se crean por unidad de tiempo y volumen es llamado *velocidad de nucleación*, denotado $J(n)$. Esta velocidad depende de muchos parámetros, como mostraremos a continuación. Realizando un análisis termodinámico sobre la distribución de núcleos, sabemos que el mínimo trabajo reversible necesario para formar uno de estos núcleos es

$$W_{\min}(n) = \sigma F + (P - P')V' + n [\mu'(T, P') - \mu(T, P)] , \quad (2.1)$$

con σ la tensión superficial, F el área del núcleo, μ el potencial químico, T la temperatura, P la presión y V el volumen. Las variables termodinámicas primadas corresponden al núcleo y las no primadas al sistema en la fase original. Suponiendo que el núcleo es incompresible y esférico, encontramos que W_{\min} tiene un máximo¹ en

$$n^* = \frac{32\pi}{2} \left(\frac{v'^{\frac{2}{3}}\sigma}{-\Delta\mu} \right)^2 , \quad (2.2)$$

con v' el volumen por molécula del núcleo y $\Delta\mu = \mu'(T, P) - \mu(T, P)$. n^* es un punto de equilibrio inestable para W_{\min} . Por lo tanto, el sistema tiende a disolver los núcleos con $n < n^*$ y a crecer los núcleos con $n > n^*$, es decir, a cristalizar todo el sistema.

Suponiendo que la distribución de núcleos $\rho(n)$ es un ensamble canónico

¹Evitamos la deducción de esta expresión, que puede ser consultada a detalle en [26].

en equilibrio, es decir $\rho(n) \sim \exp\left(\frac{-W(n)}{k_B T}\right)$, podemos expresar la velocidad de nucleación promedio, denotada J , como

$$J = 2\beta N \sqrt{\frac{\sigma v'^2}{kT}} \exp\left[-\frac{16\pi}{3k_B T} \left(\frac{v'^{\frac{2}{3}} \sigma}{-\Delta\mu}\right)^2\right], \quad (2.3)$$

con β el flujo por unidad de área y tiempo de moléculas que entran a un núcleo arbitrario. Para cierta dependencia de μ respecto a T , es posible hacer $\Delta\mu$ suficientemente grande tal que $n^* < 1$, por lo que cualquier partícula ya forma un núcleo que tiende a cristalizarse, y simultáneamente $J(n)$ se minimiza. Esto representa que todas las partículas son semillas para cristalizar el sistema, por lo que este tiene que pasar a un estado sólido.

La ecuación 2.3 se deduce de hipótesis generales, aunque originalmente pretendía modelar la transición gas-líquido. Existe una expresión de $J(n)$ para el caso de nucleación homogénea en líquidos sobreenfriados, es decir, para la transición vítrea [27]:

$$J = n \frac{k_B T}{h} \exp\left[-\frac{E'}{T_r} - \frac{\alpha^3 \Gamma}{T_r (1 - T_r)^2}\right]$$

$$E' = \frac{E}{k_B T_m}, \quad T_r = \frac{T}{T_m} \quad (2.4)$$

$$\alpha = \frac{\sigma (v^s)^{\frac{2}{3}}}{L}, \quad \Gamma = \frac{16\pi}{3} \frac{L}{k_B T_m},$$

Con n la densidad total de moléculas, h la constante de Planck, E la energía de activación para cruzar una interfaz sólido - líquido, v^s el volumen por molécula en la fase sólida y L el calor latente de fusión por molécula. Tabulando esta función para varios parámetros $\alpha^3 \Gamma$, se puede encontrar que hay un valor a partir del cual es virtualmente imposible cristalizar el sistema debido a su lenta velocidad de nucleación. La figura 2.1.2 ejemplifica esta afirmación.

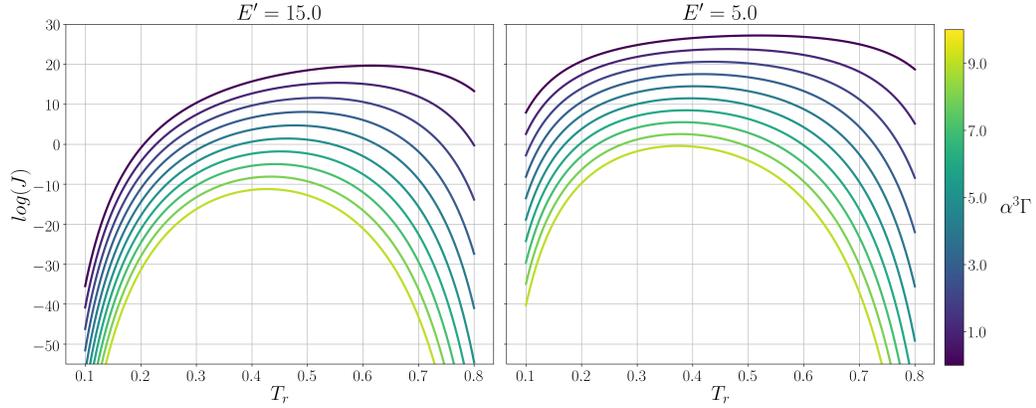


Figura 2.4: Velocidad de nucleación como función de T_r con $E' = 15$ y 5 para distintos valores de $\alpha^3\Gamma$. Reproducción de [26].

En la figura suponemos que $n = 0.055 \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$ y $T = 300\text{K}$. Es claro que para los valores de $\alpha^3\Gamma$ tales que $J < 1$, es prácticamente imposible lograr la cristalización. Tampoco se espera que llevando el sistema a $T < T_m$ continuemos teniendo un líquido. En general, la cantidad de temperaturas $T < T_m$ a las que podemos llevar un líquido antes de que se cristalice es inversamente proporcional a J . Así, una condición crítica para enfriar un líquido mediante una transición vítrea es que la velocidad de enfriamiento \dot{T} sea mayor (en cierta comparación) que la velocidad de nucleación, y que permita *sobreenfriar* el líquido.

La afirmación anterior es bastante simplista, pues ignora el hecho de que la nucleación y el crecimiento de grano normalmente se dan simultáneamente e interactúan entre sí de maneras no triviales [28].

Otro requerimiento importante para una transición vítrea es que el método de templado de fundido utilizado debe ser capaz de llevar nuestro fundido a temperaturas $T < T_g$ independientemente de la velocidad \dot{T} utilizada [5].

2.1.3. Descripción termodinámica: paradoja de Kauzmann

En termodinámica, el mínimo global de la energía libre de Helmholtz determina cuál es el estado más estable del sistema, lo que implica que a

temperaturas bajas esperamos valores bajos también en la entropía, y así el sistema más estable debería de minimizar la entropía. Así, la transición vítrea debe de darse en un punto dónde la entropía configuracional del vidrio, pensada como la entropía configuracional de un líquido, se vuelve menor que la entropía configuracional de un sólido.

Esta idea, postulada por Kauzmann en 1948 [29], provocó que se analizara de manera más profunda la entropía configuracional de los líquidos antes de pasar por la transición vítrea. Al analizar la gráfica de la diferencia de entropía configuracional $\Delta S = S_{\text{líquido}} - S_{\text{sólido}}$ como función de la temperatura, desde la temperatura de fusión hasta la de vitrificación, se observó que había un comportamiento tal que ΔS era proporcional, casi linealmente, a T . Una extrapolación lineal indicaba que había una temperatura T_k para la cual $T < T_k \implies \Delta S < 0$. La figura 2.5 muestra resultados experimentales que ejemplifican este comportamiento.

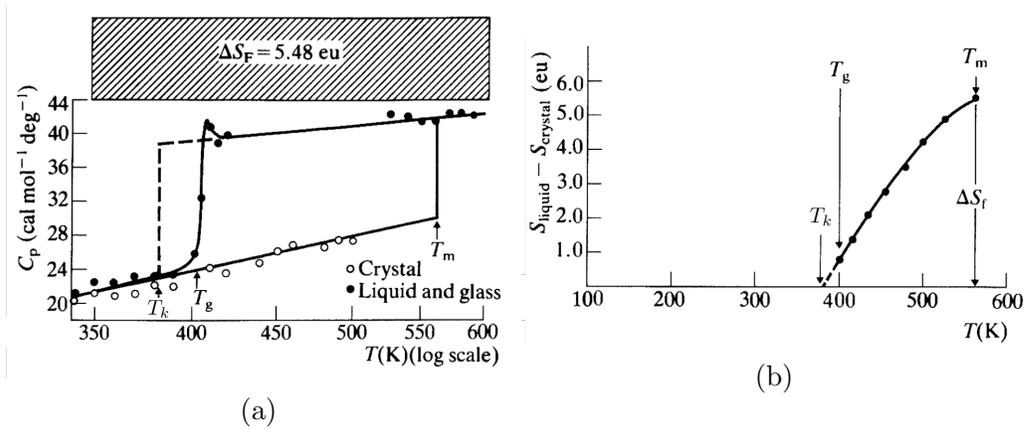


Figura 2.5: Paradoja de Kauzmann. (a) Calor específico a presión constante C_p y (b) ΔS como función de T para un vidrio de acetato de litio. Tomado de [30].

Con ΔS_f la diferencia de entropía al pasar por la fusión. Si verdaderamente la extrapolación de ΔS para $T < T_g$ sigue ese mismo comportamiento, tendríamos una contradicción con el enunciado de Nernst de la Tercera ley de la termodinámica, pues se cree que el cristal, y no el vidrio, debe ser el estado de menor entropía. A este fenómeno se le llamó *paradoja de Kauzmann*. Sin embargo, al realizar después mediciones de ΔS para $T < T_g$, se observó

que el comportamiento cambiaba y que los puntos se curvaban de tal manera que $\Delta S > 0$ siempre se mantenía. Este cambio de pendiente es la transición vítrea. Ya que T_g es proporcional a \dot{T} , el límite inferior de su valor se espera que sea T_k para evitar la contradicción con la tercera ley, es decir:

$$\lim_{\dot{T} \rightarrow 0} T_g = T_k \quad (2.5)$$

Llamamos a T_k *temperatura de Kauzmann*. En este mismo límite esperaríamos que $\Delta S = 0$ para $T < T_k$. Esto implicaría que hay una discontinuidad en $\frac{\partial S}{\partial T}$ y que la transición vítrea se volvería una transición de fase de segundo orden [31, 32].

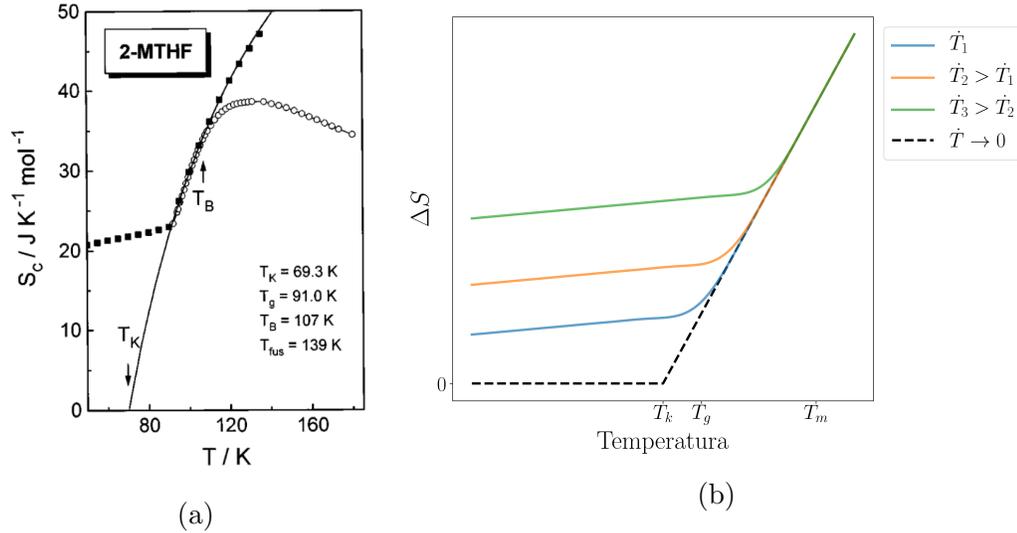


Figura 2.6: Soluciones a la paradoja de Kauzmann. (a) Entropía de configuración (proporcional a ΔS) como función de T para el compuesto 2-MTHF (tomado de [33]), (b) digrama esquemático del comportamiento real de ΔS para distintos valores de \dot{T} .

Aunque el sofreenfriamiento es un proceso que en un diagrama $V - T$ es continuo, el cambio abrupto de pendiente indica una posible discontinuidad en la derivada del volumen respecto a la temperatura en T_g , indicando una posible transición de fase de segundo orden. Sin embargo, esta descripción no es consistente con la dependencia de T_g en \dot{T} . Otra evidencia en contra de la existencia de una transición de fase se da a la hora de suponer la continuidad

de la entropía y el volumen del sistema en el punto T_g . Si la entropía es continua, sabemos:

$$\left(\frac{\partial S_{\text{líquido}}}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S_{\text{líquido}}}{\partial p}\right)_T dp = \left(\frac{\partial S_{\text{sólido}}}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S_{\text{sólido}}}{\partial p}\right)_T dp. \quad (2.6)$$

Despejando dT y multiplicando por $1/dP$ obtenemos:

$$\frac{dT_g}{dp} = \frac{\left(\frac{\partial \Delta S}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial \Delta S}{\partial T}\right)_p} = TV \frac{\Delta \alpha_T}{\Delta C_p}, \quad (2.7)$$

con $\alpha_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ el coeficiente de expansión térmica. Si ahora realizamos el mismo procedimiento pero para V en lugar de S , obtenemos la ecuación:

$$\frac{dT_g}{dp} = \frac{\Delta \kappa_p}{\Delta \alpha_T}, \quad (2.8)$$

con $\kappa_p = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ la compresibilidad isotérmica. Cuando verificamos experimentalmente estas ecuaciones, los resultados son consistentes con la ecuación 2.7 mientras que 2.8 no se cumple en todas circunstancias [34].

Lo más importante de este análisis es la conclusión de que la transición vítrea se da al enfriar suficientemente rápido para evitar la cristalización, y que es una transición termodinámica necesaria aunque no presente las características matemáticas de una transición de fase.

2.2. Vidrios calcogenoides

Como se menciona en la introducción, los vidrios calcogenoides son vidrios con enlaces covalentes formados por calcógenos, principalmente por sulfuro (^{16}S) y selenio (^{34}Se) con elementos como silicio (^{14}Si), germanio (^{32}Ge), fósforo (^{15}P) o arsénico (^{33}As). Debido a los enlaces covalentes formados entre los átomos, el mejor modelo matemático para describir su estructura a nivel molecular es el de una *red aleatoria continua*, propuesto originalmente por Zachariasen en 1932 [11].

Zachariasen propone modelar un vidrio como una celda unitaria infinitamente larga, es decir, como una red o gráfica en la que los enlaces entre dos

átomos se representan mediante un arista de tamaño fijo. Este modelo es consistente con la idea de que las distancias internucleares en un enlace covalente siempre tienen una distancia fija para mantener el equilibrio mecánico [35]. La aleatoriedad proviene de que no todos los átomos tienen el mismo número de enlaces, debido al desorden topológico.

Una de las simplificaciones de este modelo es el ignorar las interacciones entre pares de electrones no localizados en un enlace, que se pueden interpretar como fuerzas de Van der Waals [15]. Esta interacción normalmente se da entre componentes conexas de la gráfica covalente, por lo que los vidrios calcogenoides entran en la categoría de *sólidos moleculares*. Una mejoría del modelo surge cuando solo lo aplicamos a una de estas componentes en lugar de a todo el sistema. Podemos cuantificar su tamaño en comparación con el tamaño de todo el sistema con un número llamado *dimensionalidad de red*, denotado D_{net} , definido como ²:

$$D_{\text{net}}(G) = 3 \frac{\ln v'}{\ln v} , \quad (2.9)$$

donde v' es el número promedio de átomos en una componente conexa y v el número total de átomos. El significado de este valor se puede ilustrar con los casos límite. Si tenemos $D_{\text{net}} = 0$, los átomos en componentes conexas son muy pocos, por lo que la conectividad de la red es mínima. Cuando $D_{\text{net}} = 3$, todo el sistema está conectado entre sí. Para los casos donde $D_{\text{net}} = 1, 2$ las componentes conexas se pueden pensar como sistemas 1 y 2 dimensionales en comparación con todo el sistema, por lo que las componentes serán respectivamente gráficas lineales dobladas (polímeros) o redes desordenadas en dos dimensiones. Es importante señalar que para que este parámetro tenga sentido, el vidrio (y su gráfica covalente) debe de tener un volumen con el mismo orden de magnitud en las tres dimensiones espaciales [5].

Los vidrios calcogenoides tienen valores de D_{net} entre 1 y 2. Esto se puede concluir a partir de estudios de espectroscopia Raman sobre los materiales [36, 37]. Debido a su composición mixta $A_{x_1}B_{x_2} \dots$ entre varias familias de la tabla periódica, hay distintos números de coordinación para cada átomo en la red tal que la mayoría de estos números cumplirán la regla del octeto para la valencia más común del átomo, matemáticamente expresado como

²Inspirado en la dimensión fractal.

$r(A) = 8 - \text{val}(A)$, con $\text{val}(A)$ la valencia del átomo A . Esta regla se deduce de la poca variación de la movilidad de portadores de carga como función de la composición [38].

Las aplicaciones de estos vidrios son sumamente variadas debido a que su comportamiento óptico y térmico es no-lineal, por lo que se han sido investigados extensivamente durante los últimos años [39, 40]. Entre las aplicaciones destacan su uso como electrolitos en baterías de estado sólido [41, 42], como material en fibras ópticas y otros dispositivos fotónicos infrarrojos [43] y como amplificadores y fuente de emisión en láseres infrarrojos [44].

2.2.1. Calorimetría diferencial de barrido modulada

Un estudio de calorimetría, como su nombre lo indica, busca medir el calor, entendido como energía en tránsito entre sistemas termodinámicos que no se debe a trabajo o cambios de masa, si no a un fenómeno de transporte de energía asociado a perturbaciones en porciones microscópicas del sistema. En particular, la *calorimetría diferencial de barrido* (DSC, por sus siglas en inglés) es un proceso que nos permite medir la diferencia en el flujo de calor suministrado a un material de estudio y a una referencia que son sometidos a un cambio de temperatura como función del tiempo [19].

Queremos explicar la DSC de flujo de calor, en la cual hay un intercambio de calor bien definido con una resistencia térmica dada entre nuestros materiales. La figura 2.7 muestra un diagrama de un aparato para realizar DSC.

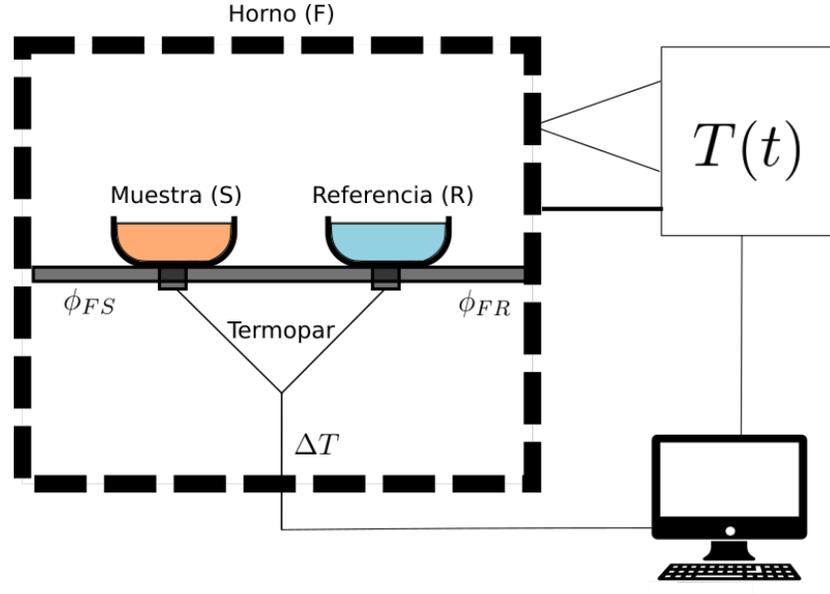


Figura 2.7: Diagrama de un aparato para realizar DSC con sistema de conducción de disco. Reproducción de [19].

Tenemos tanto la muestra y la referencia dentro de un horno que se somete a una temperatura controlada $T(t)$ que se mide con un termopar, mientras que con otro termopar se mide la diferencia de temperatura ΔT entre la muestra y el objeto. Normalmente la temperatura tiene una dependencia lineal con el tiempo $T(t) = T_0 + \beta_0 t$. Podemos relacionar ΔT con el flujo de calor ϕ utilizando la ley de Fourier:

$$\frac{\phi}{A} = -k \frac{dT}{dx} \approx -k \frac{T(x + \Delta x) - T(x)}{\Delta x}, \quad (2.10)$$

donde k es la conductividad térmica; A , el área de contacto; x , la coordenada de la dirección del flujo. Esta ecuación se puede utilizar para el flujo del horno a la muestra ϕ_{FS} y del horno a la referencia ϕ_{FR} , suponiendo que modelamos el flujo sobre el soporte de ambos materiales y que la diferencia de temperatura es entre la muestra y el horno. Al plantear ambas ecuaciones y restarlas, podemos obtener

$$\Delta\phi = \phi_{FS} - \phi_{FR} = \frac{-kA}{\Delta x} \Delta T, \quad (2.11)$$

con $\Delta T = T_S - T_R$. La constante $\frac{-kA}{\Delta x}$ solo depende de la construcción del horno y puede determinarse mediante una calibración. Por otro lado, si recordamos que el material de referencia se mantiene en equilibrio con el horno, entonces podemos suponer que $\Delta\phi \approx \phi$ y tener entonces el flujo de calor proporcionado a la muestra. Al conocer el flujo de calor como función del tiempo, podemos integrar esta curva para obtener la entalpía H en un intervalo dado. También, al dividir la entalpía entre la longitud de ese intervalo, obtenemos el calor específico a presión constante, C_p .

Los cálculos aquí mostrados son una simplificación y los aparatos para hacer DSC normalmente utilizan modelos matemáticos más complicados para tomar en cuenta irregularidades en el flujo de calor en el horno, fugas, y otros problemas.

Este tipo de calorimetría también nos permite calcular la temperatura de transición vítrea de un material debido al cambio que se produce en C_p durante esta transición, como muestra la figura 2.8. Ya que en un estado vítreo hay mucho menos movimiento molecular que en un líquido debido a las restricciones que presentan los enlaces, se cumple que $(C_p)_{\text{vidrio}} < (C_p)_{\text{líquido}}$. Un cambio abrupto pero suave de pendiente en la gráfica de ϕ como función de T nos indica que se da una transición vítrea.

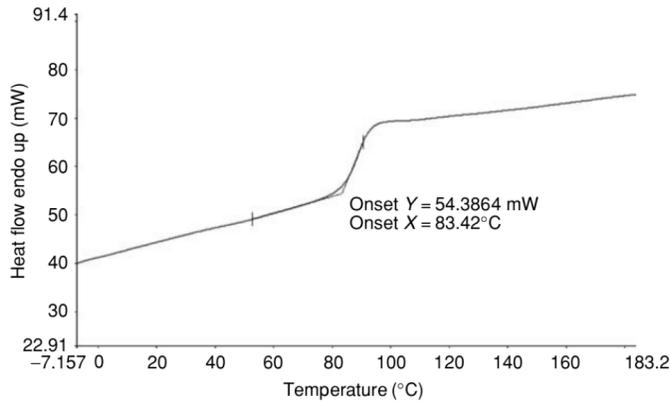


Figura 2.8: ϕ como función de T para una muestra de PET. Tomado de [45].

Una pequeña variación en este método consiste en cambiar la temperatura como función del tiempo al añadirle una señal periódica que oscile a alta

frecuencia, dando lugar a la siguiente expresión para la temperatura:

$$T(t) = T_0 + \beta_0 t + T_A \sum_{n=1}^{\infty} A_n \sin(n\omega t) \quad (2.12)$$

Cuando $T(t)$ es de esta forma, al procedimiento se le llama *Calorimetría diferencial de barrido modulada* (MDSC por sus siglas en inglés). Una de las principales ventajas de este método es que nos permite separar el flujo de calor en su componente reversible y no reversible, como mostraremos a continuación. Por linealidad de esta prueba (y ya que normalmente solo se añade una señal senoidal simple), solo haremos la deducción para una oscilación senoidal. Así, suponemos que $T(t) = T_0 + \beta_0 t + T_A \sin(\omega t)$ y expresamos el flujo de calor como

$$\phi(T, t) = C_p \frac{dT}{dt} + \phi_{ex}(T, t), \quad (2.13)$$

Dónde ϕ_{ex} es un flujo de calor externo debido a imperfecciones u otros procesos. Suponiendo que este flujo externo es cuasi estático, podemos expandir ϕ_{ex} alrededor de la temperatura promedio $T_u = T_0 + \beta_0 t$ en una serie de Taylor y aproximar a primer orden. Haciendo esto y reemplazando el valor para $\frac{dT}{dt}$ obtenido de la expresión para $T(t)$ tenemos

$$\begin{aligned} \phi(T, t) &= C_p (\beta_0 + \omega T_A \cos(\omega t)) + \phi_{ex}(T_u, t) + \frac{\partial \phi_{ex}}{\partial T}(T_u, t)(T - T_u) \\ &= C_p \beta_0 + \phi_{ex}(T_u, t) + C_p \omega T_A \cos(\omega t) + \frac{\partial \phi_{ex}}{\partial T}(T_u, t) T_A \sin(\omega t) \\ &= \phi_u + \phi_{per}. \end{aligned} \quad (2.14)$$

ϕ_u representa la parte no oscilante, mientras que ϕ_{per} es la parte periódica. Dado que $\frac{\partial \phi_{ex}}{\partial T}(T_u, t)$ debe fluctuar alrededor de un valor, tenemos $\int_t^{t+\frac{2\pi}{\omega}} \phi_{per} =$

0. Utilizando identidades trigonométricas, podemos reescribir ϕ_{per} como:

$$\begin{aligned}\phi_{per} &= \phi_A \cos(\omega t + \delta) \\ \phi_A &= T_A \sqrt{(C_p \omega)^2 + \left(\frac{\partial \phi_{ex}}{\partial T}(T_u, t)\right)^2} \\ \delta &= \arctan\left(\frac{\frac{\partial \phi_{ex}}{\partial T}(T_u, t)}{C_p \omega}\right)\end{aligned}\tag{2.15}$$

Definimos el flujo de calor reversible e irreversible como:

$$\begin{aligned}\phi_r &= \frac{\phi_A}{T_A \omega} \beta_0 \\ &= \beta_0 \sqrt{C_p^2 + \left(\frac{1}{\omega} \frac{\partial \phi_{ex}}{\partial T}(T_u, t)\right)^2} \\ \phi_{nr} &= \phi_u - \phi_r \\ &= \phi_{ex}(T_u, t) + \beta_0 \left(C_p - \sqrt{C_p^2 + \left(\frac{1}{\omega} \frac{\partial \phi_{ex}}{\partial T}(T_u, t)\right)^2} \right)\end{aligned}\tag{2.16}$$

Si tomamos el límite $\omega \rightarrow \infty$ obtenemos $\phi_r = \beta_0 C_p$ y $\phi_{nr} = \phi_{ex}(T_u, t)$, mismo resultado que para la versión no modulada en presencia de flujos de calor externos. En esencia, podemos interpretar que ϕ_r es un valor promedio de la señal que se encarga solo del comportamiento en grandes cambios de T , mientras que ϕ_{nr} se encarga de analizar las pequeñas oscilaciones en cada valor de T explorado. Volvemos a recalcar que este flujo de calor irreversible es una aproximación a primer orden que se puede refinar de distintas maneras. Una objeción que se le puede levantar a esta aproximación es el hecho de que es dependiente de ω . Sin embargo, muchos de los otros métodos para estudiar los vidrios también dependen de parámetros externos y se continúan usando [46], y es posible hacer correcciones para minimizar esta dependencia [47].

A partir de esto puede calcularse también la entalpía reversible H_r e irreversible H_{nr} para las curvas de flujo de calor. Muchos procesos irreversibles

en termodinámica tienen asociados un fenómeno de histéresis, por lo que esperamos que las curvas de calor irreversible no sean iguales para procesos endotérmicos ($\beta_0 > 0$ siguiendo la notación de la ecuación 2.12) y exotérmicos ($\beta_0 < 0$). Así, definimos la diferencia de entalpía no reversible, denotada ΔH_{nr} , como

$$\Delta H_{nr} = H_{nr}^{\text{endo}} - H_{nr}^{\text{exo}} \quad (2.17)$$

donde la entalpía no reversible se calculó en ambos casos como la integral del flujo de calor sobre un mismo intervalo $[T_1, T_2]$. En general, a menos que se dé un proceso termodinámico irreversible en nuestro sistema, esta diferencia de entropía no toma un valor muy alto y no se realiza este cálculo para cualquier intervalo de temperatura. Sin embargo, sabemos que la transición vítrea es un proceso termodinámico fuera de equilibrio que debe poseer algún grado de irreversibilidad, por lo que el cálculo de ΔH_{nr} para un intervalo $[T_g - \epsilon, T_g + \epsilon]$ puede dar resultados inesperados. La gráfica 2.9 muestra dichos resultados.

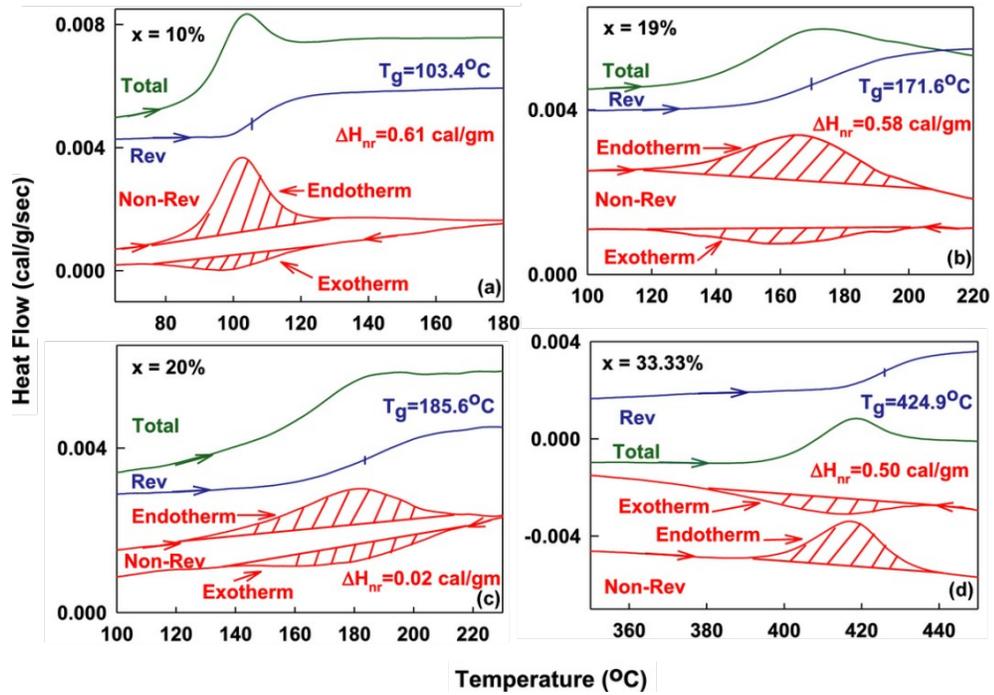


Figura 2.9: Flujo de calor para un vidrio de $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$ con distintas estequiometrías. Tomado de [20].

Molecularmente, podemos entender a la transición vítrea como un proce-

so en el cuál los átomos del sistema se relajan para llegar a una configuración más estable que en el estado líquido sobreenfriado, por lo que también llamamos *entalpía de relajación* a la diferencia de entalpía no reversible ΔH_{nr} calculada en uno de estos intervalos.

2.2.2. Rigidez y Fase intermedia

Ya que los enlaces covalentes tienen una distancia de equilibrio fija, los átomos en una red covalente no pueden moverse de manera libre. Aunque pareciera contraintuitivo hablar de movimiento molecular en un estado sólido, sabemos que para cualquier temperatura $T > 0$ los átomos en una red están oscilando o vibrando alrededor de una posición de equilibrio. Tanto en un estado cristalino como en uno amorfo hay restricciones de movimiento, pero este último estado normalmente impone muchas menos restricciones debido a la falta de simetría y, en vidrios como los calcogenoides, al bajo número de coordinación de cada átomo.

Las restricciones que interponen los enlaces sobre el movimiento de los átomos están definidas matemáticamente de manera muy precisa. En general, la energía potencial de interacción entre los átomos en una red amorfa puede modelarse mediante un campo de fuerza de valencia (VFF, por sus siglas en inglés), que tiene una expresión de la forma:

$$V = a \sum_{\langle i,j \rangle} f(\Delta l_{ij}) + b \sum_{\langle i,j,k \rangle} g(\Delta \theta_{ijk}) \quad (2.18)$$

donde $\langle i,j \rangle$ es un enlace de la red; $\langle i,j,k \rangle$, el par de enlaces adyacentes $\langle i,j \rangle, \langle j,k \rangle$; l , la distancia promedio de los enlaces; a, b , constantes; Δl_{ij} , la diferencia entre la longitud del enlace $\langle i,j \rangle$ y l ; $\Delta \theta_{ijk}$, el cambio del ángulo entre los enlaces adyacentes $\langle i,j \rangle, \langle j,k \rangle$ y f, g funciones arbitrarias. Se puede ver en la expresión para la energía que la presencia de enlaces provoca un aumento en la energía del sistema, y a su vez en la entalpía. Sin embargo, si no tenemos suficientes enlaces en la red, las moléculas se podrán mover manteniendo la distancia de sus enlaces y los ángulos entre estos, teniendo así muchos microestados para una sola energía y aumentando la entropía del sistema.

Así, la *rigidez* del sistema, entendida como la imposibilidad de los átomos

de desplazarse manteniendo algunas propiedades geométricas de sus enlaces, tiene una relación fundamental con la energía de este mismo sistema. Pensando en la ecuación 2.18, podemos suponer que mientras los átomos tengan posibilidad de moverse sin alterar sus enlaces, es decir, la red no sea rígida, cada macroestado tiene una entropía muy alta y añadir un enlace quita configuraciones posibles, por lo que la entropía disminuye y con ella la entalpía de relajación. Por otro lado, cuando la gráfica ya es rígida, añadir un enlace simplemente aumenta la energía sin afectar los microestados, por lo que la entalpía de relajación aumenta.

El hecho de relacionar la energía con la entalpía de relajación se puede justificar utilizando la interpretación de que la entalpía de relajación es la energía liberada por el sistema cuando busca ir a la configuración de equilibrio termodinámico, en este caso, un líquido. Esto también justifica los signos utilizados en la definición de ΔH_{nr} . Debido a la diferencia de comportamiento de ΔH_{nr} , esperamos que haya una discontinuidad sobre su primera derivada al pasar entre rígido y flexible, es decir, una transición de fase de primer orden. La figura 2.10 esquematiza este comportamiento.

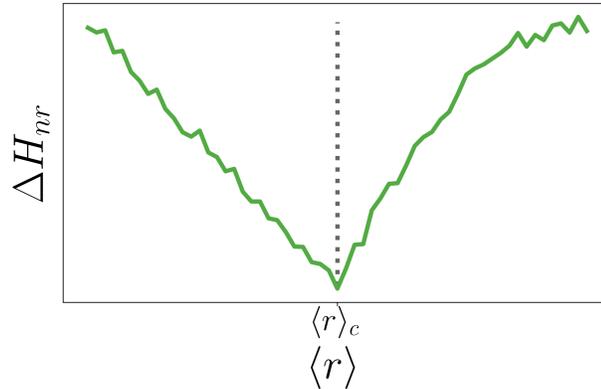


Figura 2.10: Esquema del comportamiento esperado de ΔH_{nr} como función del número de coordinación promedio $\langle r \rangle$.

Sin embargo, el resultado experimental obtenido mediante MDSC no es totalmente consistente con esta idea. La figura muestra los resultados de mediciones de ΔH_{nr} utilizando MDSC, realizadas experimentalmente por grupos de investigación independientes:

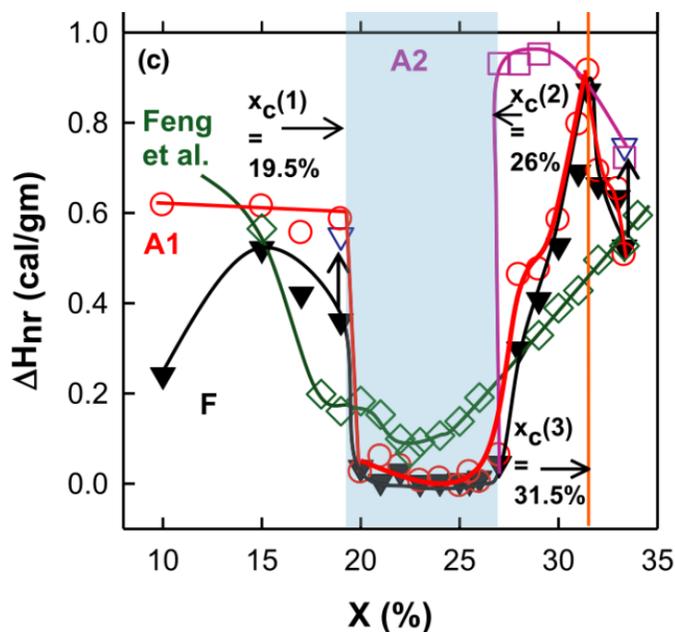


Figura 2.11: ΔH_{nr} para un vidrio de Ge_xSe_{1-x} como función de la estequiometría. Curvas de distinto color denotan distintos experimentos por grupos no relacionados. Tomado de [20].

La concentración x de ^{32}Ge es proporcional al número de coordinación promedio ya que $r(Ge) > r(Se)$. Una simple manipulación algebraica deja ver que $\langle r \rangle = 2(x + 1)$. El sorprendente resultado experimental muestra que en lugar de existir una sola discontinuidad sobre la derivada de ΔH_{nr} , hay dos y definen un periodo en el cual $\Delta H_{nr} \approx 0$, es decir, no hay entalpía de relajación y podemos interpretar que el vidrio es un sistema termodinámico en equilibrio. A esta fase, que se distingue de la rígida y la flexible por su particular comportamiento, se le llamó *fase intermedia*. El primer reporte de esta fase fue dado por Boolchand et. al. en 2001 [48], haciendo a su vez análisis con espectroscopia Raman y otros métodos térmicos. Con el paso del tiempo, los análisis de MDSC han sido realizados por distintos grupos experimentales llevando siempre a resultados similares y muchos otros tipos de estudios han reportado resultados parcial o totalmente consistentes con la existencia de la fase intermedia [49, 3]. También se ha encontrado la fase intermedia en diversos compuestos de vidrios calcogenoides y óxidos amorfos, como muestra la figura .

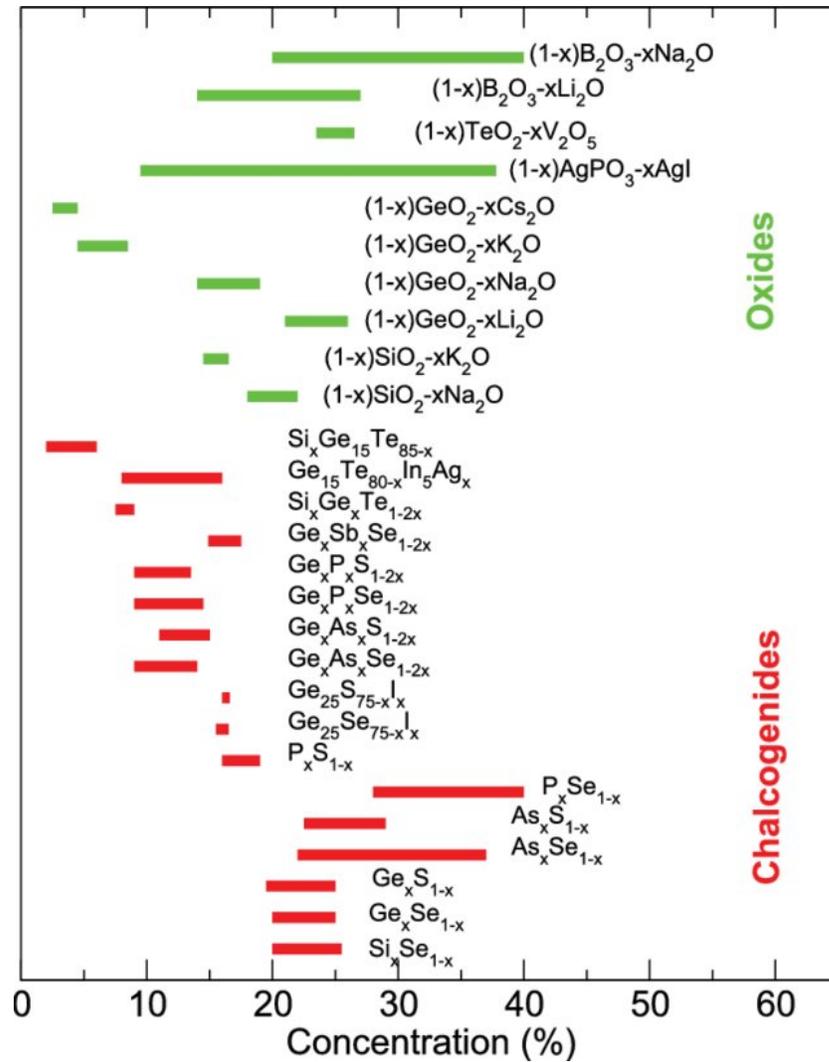


Figura 2.12: Longitud de la fase intermedia para distintos compuestos como función de la concentración de un elemento x . Tomado de [23].

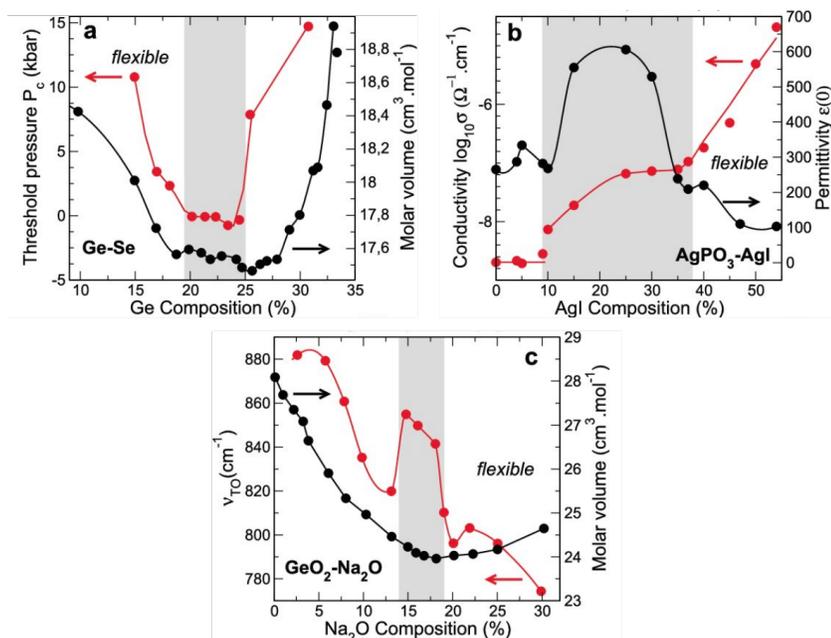


Figura 2.13: Evidencia para la fase intermedia. (a) Presión Raman como función de la concentración x para un vidrio de $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$. (b) Permitividad y conductividad eléctrica como función de la concentración x para un vidrio de $(1-x)\text{AgPO}_3 - (x)\text{AgI}$. (c) Frecuencia vibracional como función de la concentración para un vidrio de $(1-x)\text{GeO}_2 - (x)\text{Na}_2\text{O}$. Tomado de [23].

En la figura 2.13, el área gris corresponde a la fase intermedia encontrada por estudios de MDSC.

Diversas explicaciones y modelos teóricos, principalmente cinéticos, se han propuesto para explicar la existencia de esta fase intermedia. Uno de ellos pretende hacer una modificación del conteo de restricciones, una aproximación de campo medio para cuantificar la rigidez de la red, para decir que la fase intermedia es una transición entre una red rígida sin enlaces redundantes y con enlaces redundantes o estresada [50]. Otro modelo ha añadido términos al potencial VFF para incluir las interacciones de Van der Waals, y ha encontrado dependencias con la temperatura y relaciones con transiciones anómalas de atascamiento en fluidos de esferas duras [51].

En el alcance de nuestros conocimientos, hasta la fecha de escritura de este trabajo, no existe ningún modelo que pueda explicar la termodinámica de un

vidrio en la fase intermedia, ni que prediga esta doble transición de fase.

Capítulo 3

Rigidez

En este capítulo haremos una introducción a la teoría de rigidez y a la teoría de restricciones topológicas.

3.1. Teoría de la rigidez

Dado que estamos representando nuestro vidrio como una gráfica no direccionada, donde las aristas representan enlaces químicos, debemos definir los conceptos de rigidez dentro de la teoría de gráficas y la geometría analítica. Este capítulo presenta dichas definiciones, haciendo un tratamiento similar al de Mestiev [14]. Una introducción a la teoría de gráficas puede encontrarse en [52, 53].

3.1.1. Definición de rigidez

Para todo lo que sigue, $G = (V, E)$ es una gráfica no direccionada con $V = \{1, 2, \dots, n\}$ el conjunto de vértices y $E \subseteq V^2$, el conjunto de aristas.

Definición 3.1. Una **estructura** es una función $\Gamma : V \rightarrow \mathbb{R}^d$ tal que si $(i, j) \in E$ entonces $\Gamma(i) \neq \Gamma(j)$.

Una estructura es una realización geométrica de una gráfica en el espacio euclideo de dimensión d , tal que mantiene separados a vértices de la gráfica unidos por una arista.

Definición 3.2. Un **desplazamiento** de una estructura Γ es un conjunto de estructuras $\{\Gamma_t\}_{t \in [0,1]}$ tal que

1. $\Gamma_0 = \Gamma$.
2. $\forall i \in V$, la función, $\Gamma_t(i) : [0, 1] \rightarrow \mathbb{R}^d$ es diferenciable en t .
3. $\forall t \in [0, 1], (i, j) \in E \quad \|\Gamma_t(i) - \Gamma_t(j)\| = \|\Gamma(i) - \Gamma(j)\|$.

Un desplazamiento se interpreta como mover sobre una curva diferenciable todos los puntos de la gráfica preservando la distancia entre los que están unidos por una arista, es decir, como si las aristas fueran barras rígidas.

Recordando que en un espacio métrico (X, d) una isometría es una función $f : X \rightarrow X$ tal que $\forall x_i, x_j \in X \quad d(x_i, x_j) = d(f(x_i), f(x_j))$, presentamos la siguiente definición:

Definición 3.3. Un **movimiento** de un espacio euclideo es un conjunto de isometrías $\{\Phi_t\}_{t \in [0,1]}$ con $\Phi(t) : \mathbb{R}^d \rightarrow \mathbb{R}^d$ tal que:

1. $\Phi_0 = \mathbb{I}$.
2. $\forall \mathbf{x} \in \mathbb{R}^d$, la función $\Phi_t(\mathbf{x})$ es diferenciable.

Análogamente a los desplazamientos de una estructura, denotamos $\Phi(t) := \Phi_t$. Se puede ver que la restricción de un movimiento del espacio euclideo a los puntos de una estructura es un desplazamiento. Por el contrario, no todos los desplazamientos de una estructura provienen de un movimiento. El siguiente ejemplo lo ilustra:

Ejemplo 3.4. Sea $V = \{1, 2, 3, 4\}$, $E = \{(1, 2), (2, 3), (2, 4), (3, 4)\}$ y sea $\Gamma_t : V \rightarrow \mathbb{R}^2$ definida de la siguiente manera:

- $\Gamma_t(1) = (0, -1)$
- $\Gamma_t(2) = (0, 0)$
- $\Gamma_t(3) = A\left(t\frac{\pi}{2}\right)(1, 0)$
- $\Gamma_t(4) = A\left(t\frac{\pi}{2}\right)(1, 1)$

con

$$A(\theta)(\mathbf{x}) = \begin{pmatrix} \cos(\theta) & -\sin(\theta) \\ \sin(\theta) & \cos(\theta) \end{pmatrix} \mathbf{x}$$

una función que rota $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^2$ respecto a un ángulo θ .

Las figuras 3.1 muestran este ejemplo.

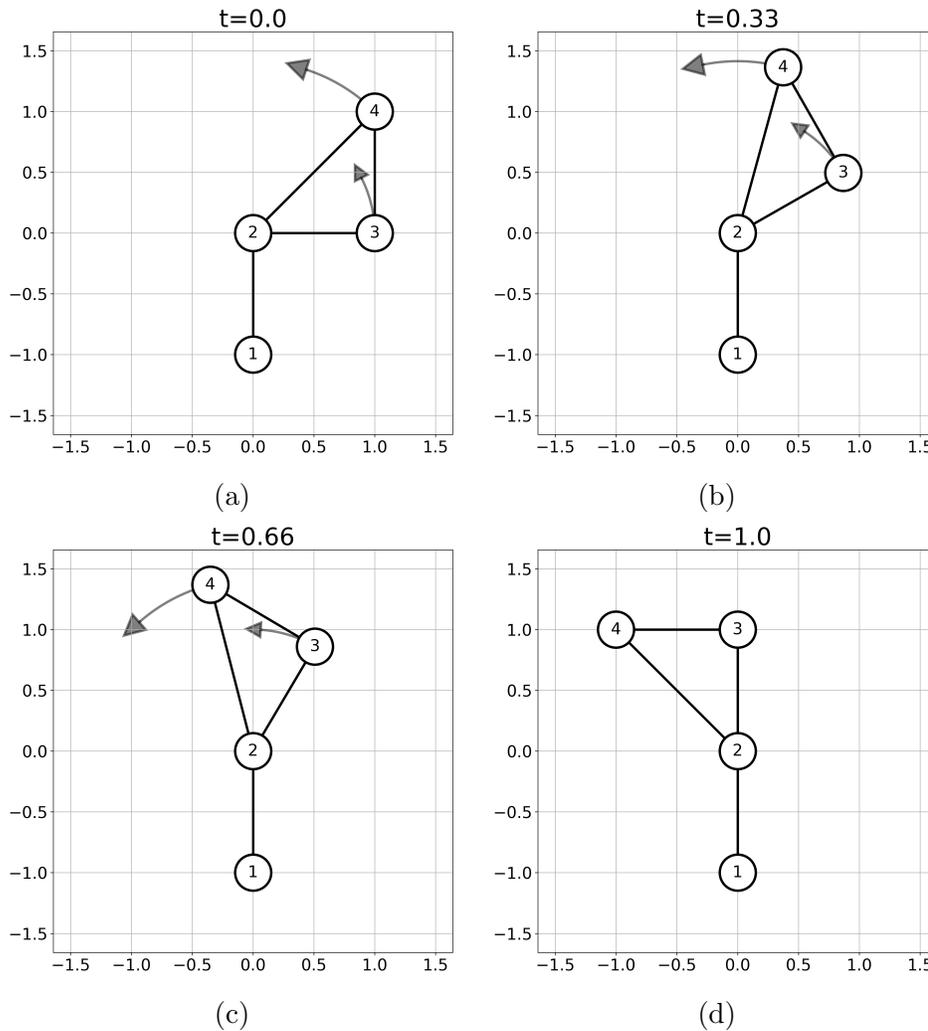


Figura 3.1: Estructura del ejemplo 3.4 en distintos tiempos.

Este desplazamiento mantiene el triángulo de los vértices 2, 3, 4. La prueba de que este desplazamiento no puede venir de ningún movimiento se sigue del hecho de que cualquier isometría del espacio euclideo tiene la forma $Ax + B$ con $A \in O(d)$, el grupo de matrices ortogonales de $d \times d$ y $B \in \mathbb{R}^d$ [54]. $O(d)$ es en esencia el grupo de todas las rotaciones y reflexiones del espacio.

Podemos denotar con un nombre específico a los desplazamientos que si cumplen esta propiedad:

Definición 3.5. Decimos que el desplazamiento de una estructura $\{\Gamma_t\}$ es **trivial** si y solo si proviene de un movimiento del espacio. Es decir, si existe $\{\Phi_t\}$ tal que $\forall t \in [0, 1] \quad \Gamma_t = \Phi_t \circ \Gamma$.

Así, los desplazamientos triviales de una estructura son aquellos que solo la rotan, reflejan o trasladan completamente. Con todos estos elementos, podemos dar una primera definición de qué es la rigidez en una estructura.

Definición 3.6. Una estructura Γ es **rígida** si y solo si todos sus desplazamientos son triviales.

En el ejemplo 3.4 la estructura tiene un desplazamiento no trivial, por lo que no es rígida. A una gráfica no rígida se la llamará *flexible*. A este concepto también se le llama rigidez local.

También podemos caracterizar la noción de rigidez de manera más estricta, utilizando no solo desplazamientos macroscópicos de la estructura si no también los posibles movimientos de ella como campos de velocidades que no modifiquen su distancia de manera abrupta.

Definición 3.7. Un **desplazamiento infinitesimal** de una estructura Γ es una función $\mu : V \rightarrow \mathbb{R}^d$ tal que $\forall (i, j) \in E$ se cumple:

$$\left. \frac{d}{dt} \right|_{t=0} \|(\Gamma(i) + t\mu(i)) - (\Gamma(j) + t\mu(j))\| = 0 \quad (3.1)$$

Un desplazamiento infinitesimal se puede interpretar como una asignación de velocidades, con μ el campo de velocidades, a cada uno de los puntos de la gráfica original de la estructura que mantiene la distancia en las aristas a primer orden. Extendiendo la definición para todo el espacio:

Definición 3.8. Un **movimiento infinitesimal** del espacio euclideo \mathbb{R}^d es una función $\xi : \mathbb{R}^d \rightarrow \mathbb{R}^d$ que $\forall \mathbf{x}, \mathbf{y} \in \mathbb{R}^d$ cumple:

$$\left. \frac{d}{dt} \right|_{t=0} \|(\mathbf{x} + t\xi(\mathbf{x})) - (\mathbf{y} + t\xi(\mathbf{y}))\| = 0 \quad (3.2)$$

De manera análoga, un movimiento infinitesimal restringido a una estructura es un desplazamiento infinitesimal y la proposición inversa es falsa. Presentaremos un ejemplo de esto más adelante, cuando hayamos encontrado una caracterización más sencilla de los movimientos infinitesimales, similar a la utilizada en la prueba de la rigidez del ejemplo 3.4.

Las últimas definiciones presentadas nos permiten dar una segunda caracterización de la rigidez para movimientos infinitesimales:

Definición 3.9. Decimos que el desplazamiento infinitesimal μ de una estructura Γ es **trivial** si y solo si proviene de un movimiento infinitesimal. Es decir, si existe ξ tal que $\mu = \xi \circ \Gamma$.

Definición 3.10. Una estructura Γ es **infinitesimalmente rígida** si y solo si todos sus desplazamientos infinitesimales son triviales.

Existe una equivalencia que caracteriza de manera más simple los desplazamientos y movimientos infinitesimales:

Teorema 3.1.1. Una función $\xi : \mathbb{R}^d \rightarrow \mathbb{R}^d$ es un movimiento infinitesimal si y solo si $\forall \mathbf{x}, \mathbf{y} \in \mathbb{R}^d \quad [\xi(\mathbf{x}) - \xi(\mathbf{y})] \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{y}) = 0$.

Demostración. Primero, para simplificar la notación, denotemos

$$d_\xi(\mathbf{x}, \mathbf{y}, t) := \|(\mathbf{x} + t\xi(\mathbf{x})) - (\mathbf{y} + t\xi(\mathbf{y}))\| .$$

Supongamos $\frac{d}{dt}\Big|_{t=0} d_\xi(\mathbf{x}, \mathbf{y}, t) = 0$. Por regla de la cadena:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\Big|_{t=0} d_\xi(\mathbf{x}, \mathbf{y}, t)^2 &= 2d_\xi(\mathbf{x}, \mathbf{y}, 0) \frac{d}{dt}\Big|_{t=0} d_\xi(\mathbf{x}, \mathbf{y}, t) \\ &= 0 . \end{aligned}$$

Debido a la definición de la norma en un espacio euclideo, sabemos que

$$\|\mathbf{x}\|^2 = \mathbf{x} \cdot \mathbf{x}$$

$$\frac{d}{dt} (\mathbf{f}(t) \cdot \mathbf{g}(t)) = \frac{d}{dt} \mathbf{f}(t) \cdot \mathbf{g}(t) + \mathbf{f}(t) \cdot \frac{d}{dt} \mathbf{g}(t) .$$

Por lo tanto,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} d_\xi(\mathbf{x}, \mathbf{y}, t)^2 &= 2 \frac{d}{dt} \{[\mathbf{x} + t\xi(\mathbf{x})] - [\mathbf{y} + t\xi(\mathbf{y})]\} \cdot \{[\mathbf{x} + t\xi(\mathbf{x})] - [\mathbf{y} + t\xi(\mathbf{y})]\} \\ &= 2 [\xi(\mathbf{x}) - \xi(\mathbf{y})] \cdot \{[\mathbf{x} + t\xi(\mathbf{x})] - [\mathbf{y} + t\xi(\mathbf{y})]\} \end{aligned}$$

En $t = 0$ obtenemos:

$$\left. \frac{d}{dt} \right|_{t=0} d_{\xi}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, t)^2 = 2 [\xi(\mathbf{x}) - \xi(\mathbf{y})] \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{y}) = 0$$

Concluimos

$$[\xi(\mathbf{x}) - \xi(\mathbf{y})] \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{y}) = 0. \quad (3.3)$$

Todos los pasos presentados son bidireccionales, por lo que ambas implicaciones quedan demostradas. \square

Este teorema también es válido para los desplazamientos infinitesimales de una estructura:

Teorema 3.1.2. *Una función $\mu : V \rightarrow \mathbb{R}^d$ es un desplazamiento infinitesimal de una estructura Γ si y solo si $\forall (i, j) \in E \quad [\mu(i) - \mu(j)] \cdot [\Gamma(i) - \Gamma(j)] = 0$*

Demostración. La prueba es idéntica a la del teorema 3.1.1 \square

Esta forma de caracterizar los movimientos y desplazamientos infinitesimales es mucho más sencilla al no involucrar derivadas de la norma, pues la expresión de esta derivada no es simple en la mayoría de los casos. Tenemos también el siguiente corolario del teorema:

Corolario 3.1.3. *Sea ξ un movimiento infinitesimal en \mathbb{R}^d , $\mathbf{x}, \mathbf{y} \in \mathbb{R}^d$. Entonces las proyecciones de $\xi(\mathbf{x})$ y $\xi(\mathbf{y})$ sobre la recta $\mathbf{x} - \mathbf{y}$ son iguales.*

Demostración. Utilizando el teorema 3.1.1, aplicamos la ecuación 3.3 a ξ

$$\xi(\mathbf{x}) \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{y}) = \xi(\mathbf{y}) \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{y}) \quad (3.4)$$

\square

Esto quiere decir que, para una estructura, la proyección de las velocidades de los vértices i y j son iguales sobre el arista $(i, j) \in E$. Podemos caracterizar los movimientos infinitesimales de manera todavía más rigurosa:

Teorema 3.1.4. *Sea ξ un movimiento infinitesimal en \mathbb{R}^d . Entonces*

$$\xi(\mathbf{x}) = Z\mathbf{x} + b. \quad (3.5)$$

con $Z \in \mathbb{R}^{d \times d}$ una matriz antisimétrica, es decir, con $Z^T = -Z$ y $b \in \mathbb{R}^d$.

Demostración. La demostración se divide en dos partes. En la primera parte probaremos que el valor de $\xi(\mathbf{x})$ solo depende de los valores que toma sobre una base $\{\mathbf{e}_i\}$. En la segunda parte, daremos explícitamente la forma de la matriz Z y el vector b como función de los valores tomados en la base.

Sea $\{\mathbf{e}_i\}$ una base de \mathbb{R}^d . Para simplificar la notación, sea $\xi(\mathbf{e}_i) := \boldsymbol{\xi}_i$. Al aplicar el corolario 3.1.3 a \mathbf{e}_i y a $\mathbf{0}$, tenemos:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\xi}_i \cdot \mathbf{e}_i &= \xi(\mathbf{0}) \cdot \mathbf{e}_i \\ \implies \sum_{i=1}^d (\boldsymbol{\xi}_i \cdot \mathbf{e}_i) \mathbf{e}_i &= \sum_{i=1}^d (\xi(\mathbf{0}) \cdot \mathbf{e}_i) \mathbf{e}_i \\ &= \xi(\mathbf{0}) \end{aligned} \quad (3.6)$$

donde el último paso se da porque $\{\mathbf{e}_i\}$ es una base. Así, podemos ver que el valor de $\xi(\mathbf{0})$ solo depende de los valores que toma en la base. Ahora, tomamos $\mathbf{x} = \sum_{j=1}^d a_j \mathbf{e}_j \in \mathbb{R}^d$ un vector arbitrario. Entonces si le aplicamos el corolario 3.1.3 a \mathbf{x} y $\mathbf{0}$ obtenemos

$$\xi(\mathbf{0}) \cdot \mathbf{x} = \xi(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{x} . \quad (3.7)$$

Por otro lado, haciendo lo mismo a \mathbf{x} y \mathbf{e}_i se obtiene

$$\xi(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{e}_i = \boldsymbol{\xi}_i \cdot \mathbf{e}_i - \boldsymbol{\xi}_i \cdot \mathbf{x} - \xi(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{x} . \quad (3.8)$$

Sustituyendo la expresión de \mathbf{x} como combinación lineal de la base en 3.8 y usando la ecuación 3.7, tenemos

$$\begin{aligned} \xi(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{e}_i &= \boldsymbol{\xi}_i \cdot \mathbf{e}_i - \boldsymbol{\xi}_i \cdot \mathbf{x} - \xi(\mathbf{0}) \cdot \mathbf{x} \\ &= \boldsymbol{\xi}_i \cdot \mathbf{e}_i - \sum_{j=1}^d a_j (\boldsymbol{\xi}_i \cdot \mathbf{e}_j) - \sum_{j=1}^d a_j (\xi(\mathbf{0}) \cdot \mathbf{e}_j) . \end{aligned} \quad (3.9)$$

Así, ya que la expresión para $\xi(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{e}_i$ solo depende de a_j , $\xi(\mathbf{0})$ y $\xi(\mathbf{e}_i)$, la suma $\sum_{i=1}^d (\xi(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{e}_i) \mathbf{e}_i = \xi(\mathbf{x})$ dependerá solamente de estos mismos factores. Esto prueba que $\xi(\mathbf{x})$ solo depende de los valores que toma en la base.

Ahora pasamos a definir explícitamente Z y b . Como mostramos anteriormente, basta hacerlo para los elementos de la base. Por el teorema 3.1.1,

sabemos que

$$\begin{aligned} \xi(\mathbf{e}_j) \cdot \mathbf{e}_i &= \boldsymbol{\xi}_j \cdot \mathbf{e}_j - \boldsymbol{\xi}_i \cdot \mathbf{e}_j + \boldsymbol{\xi}_i \cdot \mathbf{e}_i \\ \implies \sum_{i=1}^d (\boldsymbol{\xi}_j \cdot \mathbf{e}_i) \mathbf{e}_i &= \sum_{i=1}^d ((\boldsymbol{\xi}_j - \boldsymbol{\xi}_i) \cdot \mathbf{e}_j) \mathbf{e}_i + \sum_{i=1}^d (\boldsymbol{\xi}_i \cdot \mathbf{e}_i) \mathbf{e}_i \\ &= \boldsymbol{\xi}_j \end{aligned} \quad (3.10)$$

Sean

$$\mathbf{b} = \sum_{i=1}^d (\boldsymbol{\xi}_i \cdot \mathbf{e}_i) \mathbf{e}_i \quad (3.11)$$

$$Z_{ij} = (\boldsymbol{\xi}_j - \boldsymbol{\xi}_i) \cdot \mathbf{e}_i \quad (3.12)$$

Por la ecuación 3.6 se ve que $\xi(\mathbf{0}) = \mathbf{b}$. Veamos ahora que Z es antisimétrica:

$$\begin{aligned} Z_{ji} &= (\boldsymbol{\xi}_i - \boldsymbol{\xi}_j) \cdot \mathbf{e}_j \\ &= (-\boldsymbol{\xi}_j + \boldsymbol{\xi}_i) \cdot \mathbf{e}_i \\ &= -Z_{ij} \end{aligned} \quad (3.13)$$

Por lo tanto, $\xi(\mathbf{e}_j) = Z\mathbf{e}_j + \mathbf{b}$. Juntando con la primera parte, generalizamos que $\forall \mathbf{x} \in \mathbb{R}^d \quad \xi(\mathbf{x}) = Z\mathbf{x} + \mathbf{b}$. \square

Usando la caracterización del teorema 3.1.4, ahora presentamos el ejemplo de una estructura infinitesimalmente flexible:

Ejemplo 3.11. Sea $V = \{1, 2, 3\}$, $E = \{(1, 2), (1, 3), (2, 3)\}$ un triángulo que se realiza de manera degenerada en \mathbb{R}^2 (como muestra la figura 3.2) con

- $\Gamma(1) = (0, -1)$, $\mu(1) = (0, 0)$
- $\Gamma(2) = (0, 0)$, $\mu(2) = (0, 1)$
- $\Gamma(3) = (0, 1)$, $\mu(3) = (0, 0)$

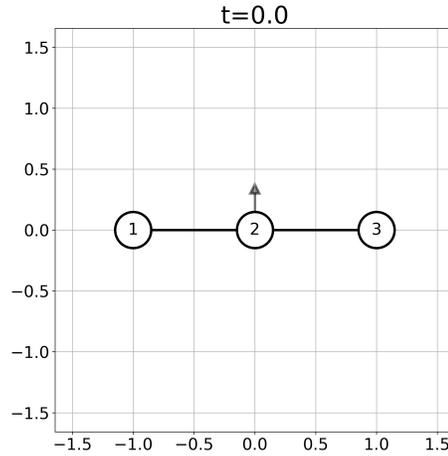


Figura 3.2: Estructura del ejemplo 3.11.

Observamos que μ es un desplazamiento infinitesimal y que, debido al teorema 3.1.4, no puede ser trivial. Así, esta gráfica es infinitesimalmente rígida.

Parece intuitivo que debe de existir una relación entre rigidez infinitesimal y rigidez. Sin embargo, probar el resultado no es sencillo y no es central en este trabajo, por lo que remitiremos su prueba a otra fuente.

Teorema 3.1.5. *Sea Γ una estructura infinitesimalmente rígida. Entonces Γ es rígida.*

Una de las primeras pruebas del teorema, que utiliza una definición de rigidez distinta pero equivalente a la nuestra, se puede consultar en [55]. Esta prueba se actualizó en [56] a un lenguaje más sencillo.

3.1.2. Criterio de rigidez

Podemos utilizar el formalismo anterior para dar un criterio riguroso para determinar si una estructura es infinitesimalmente rígida. Este criterio fue inicialmente demostrado por Laman en 1970 [57] para estructuras en dos dimensiones y generalizado por Asimov y Roth [58] en 1978. A continuación presentaremos este resultado de manera muy similar a Connelly [13].

Para simplificar la notación, definimos $n = |V|$, $m = |E|$ y $\Gamma = (\Gamma(1), \dots, \Gamma(n)) \in \mathbb{R}^{dn}$.

Definición 3.12. Sea G una gráfica con $E = \{e_1, \dots, e_m\} = \{(i_1, j_1), \dots, (i_m, j_m)\}$ y Γ una estructura en \mathbb{R}^d . Definimos la **función de rigidez** $f_G : \mathbb{R}^{dn} \rightarrow \mathbb{R}^m$ como:

$$\begin{aligned} f_G(\Gamma) &= (\|\Gamma(i_1) - \Gamma(j_1)\|^2, \dots, \|\Gamma(i_m) - \Gamma(j_m)\|^2) \\ &= (\dots, \|\Gamma(i_l) - \Gamma(j_l)\|^2, \dots). \end{aligned} \quad (3.14)$$

La función de rigidez está indexada por la gráfica G ya que es una función totalmente general cuya forma solo depende de los vértices y aristas de la gráfica G (y de una numeración arbitraria de las aristas).

Si tomamos la matriz Jacobiana de la función, esta también es una función de \mathbb{R}^{dn} en \mathbb{R}^m , pero es una función lineal. Esto nos permite definir una matriz asociada a esta función lineal.

Definición 3.13. Sea Γ una estructura y f_G su función de rigidez. Su diferencial cumple:

$$Df_G = \frac{df_{G_l}}{d\Gamma(k)} = \begin{cases} 2(\Gamma(i_l) - \Gamma(j_l)) & k = i_l \\ -2(\Gamma(i_l) - \Gamma(j_l)) & k = j_l \\ 0 & k \neq i_l, j_l \end{cases}$$

Así, definimos la **matriz de rigidez**, denotada R_G como:

$$R_G = \frac{1}{2} Df_G$$

Esta es una matriz de $dn \times m$. Explícitamente, podemos ver a R_G como:

$$R_G = l \begin{pmatrix} & i_l & & j_l & & \\ & \vdots & & \vdots & & \\ \dots & \Gamma(i_l) - \Gamma(j_l) & \dots & \Gamma(j_l) - \Gamma(i_l) & \dots & \\ & \vdots & & \vdots & & \end{pmatrix}$$

Así, podemos ahora enunciar el teorema que nos da un criterio para decir si una estructura es rígida o no.

Lema 3.1.6. *Sea Γ una estructura en \mathbb{R}^d y μ un desplazamiento infinitesimal trivial. Si Γ no está contenida en un hiperplano de \mathbb{R}^d entonces la extensión de μ a un movimiento infinitesimal ξ es única.*

Demostración. Si los puntos $\Gamma(i)$ no están contenidos en un hiperplano, necesariamente debe cumplirse que $n \geq d+1$. Si queremos encontrar una función $\xi(x) = Zx + b$, esta deberá cumplir las siguiente ecuaciones:

$$\forall i \in V \quad \xi(\Gamma(i)) = \mu(i) . \quad (3.15)$$

Cada ecuación describe un sistema de d ecuaciones lineales, por lo que en total tendremos un sistema de $d(d+1)$ ecuaciones lineales. Por otro lado, sabemos que la dimensión \dim del espacio vectorial de los movimientos infinitesimales $Mov(\mathbb{R}^d)$ es la suma de la dimensión del espacio de matrices antisimétricas y de \mathbb{R}^d , es decir:

$$\dim(Mov(\mathbb{R}^d)) = \sum_{i=1}^{d-1} i + d = \frac{d(d+1)}{2}$$

Así, ya que $\forall d \geq 0 \quad d(d+1) \geq \frac{d(d+1)}{2}$, el sistema de ecuaciones planteado por la ecuación 3.15 está sobre estimado y tiene una solución única. \square

Teorema 3.1.7. *Sea Γ una estructura en \mathbb{R}^d tal que la estructura no está contenida en un hiperplano, entonces Γ es infinitesimalmente rígida si y solo si:*

$$\text{rango}(R_G) = dn - \frac{d(d+1)}{2} \quad (3.16)$$

Demostración. Aplicando el teorema de la dimensión para transformaciones lineales a R_G , tenemos que:

$$\dim(\text{Dom}(R_G)) = \text{nulidad}(R_G) + \text{rango}(R_G)$$

Sabemos que $\dim(\text{Dom}(R_G)) = dn$. Por definición, para $\mu \in \text{Ker}(R_G) \subset \mathbb{R}^{dn}$, se debe cumplir que:

$$\begin{aligned} R_G(\mu) &= (\Gamma(i) - \Gamma(j)) \cdot \mu(i) + (\Gamma(j) - \Gamma(i)) \cdot \mu(j) \\ &= (\Gamma(i) - \Gamma(j)) \cdot (\mu(i) - \mu(j)) \\ &= 0 . \end{aligned}$$

Esto quiere decir que μ es un desplazamiento infinitesimal. Por hipótesis, al ser Γ infinitesimalmente rígida, debe de venir de un movimiento infinitesimal ξ . Al no estar contenida Γ en ningún hiperplano, ξ es única por el lemma 3.1.6, por lo que hay un isomorfismo entre $\text{Ker}(R_G)$ y el espacio vectorial

de todos los movimientos infinitesimales. Así, sus dimensiones son iguales y tenemos:

$$\text{nulidad}(R_G) = \frac{d(d+1)}{2}$$

Así, concluimos:

$$\text{rango}(R_G) = dn - \frac{d(d+1)}{2} \quad (3.17)$$

□

La versión de este teorema probada por Asimov y Roth es más general, pues se enuncia que para $k = \dim(\Gamma)$, una estructura es infinitesimalmente rígida si y solo si $\text{rango}(R_G) = dn - \frac{(2d-k)(k+1)}{2}$. Nosotros solo demostramos el caso especial para puntos no contenidos en un hiperplano, es decir, para $k = d$.

Aunque este teorema caracteriza cuando una estructura será infinitesimalmente rígida (y por lo tanto rígida), podemos enunciar un corolario que da una condición suficiente aprovechando el hecho de que $m \geq \text{rango}(R_G)$

Corolario 3.1.8. *Sea Γ una estructura infinitesimalmente rígida, entonces:*

$$m \geq dn - \frac{d(d+1)}{2} \quad (3.18)$$

Podemos discutir el significado físico del corolario 3.1.8. Sabemos que n vértices en un espacio d dimensional tienen, en principio, dn grados de libertad de movimiento. Al colocar una arista entre dos vértices y requerir que su longitud se mantenga constante, estamos quitando un grado de libertad de los movimientos posibles de nuestra estructura.

Por otro lado, sabemos que los grados de libertad de rotación y traslación en un espacio d -dimensional son $\binom{d}{2} + d = \frac{d(d+1)}{2}$. Así, cuando las restricciones impuestas (el número de aristas) son mayores que la diferencia entre los grados de libertad del sistema y sus traslaciones y rotaciones, no puede tener un movimiento que no sea de estos tipos.

La figura 3.3 presenta ejemplos para los cuales se cumple y no se cumple la proposición converso del corolario 3.1.8. Obviamos los detalles de la construcción de las estructuras y sus desplazamientos para solo presentar su visualización. En este ejemplo, algo importante es que la flexibilidad de la

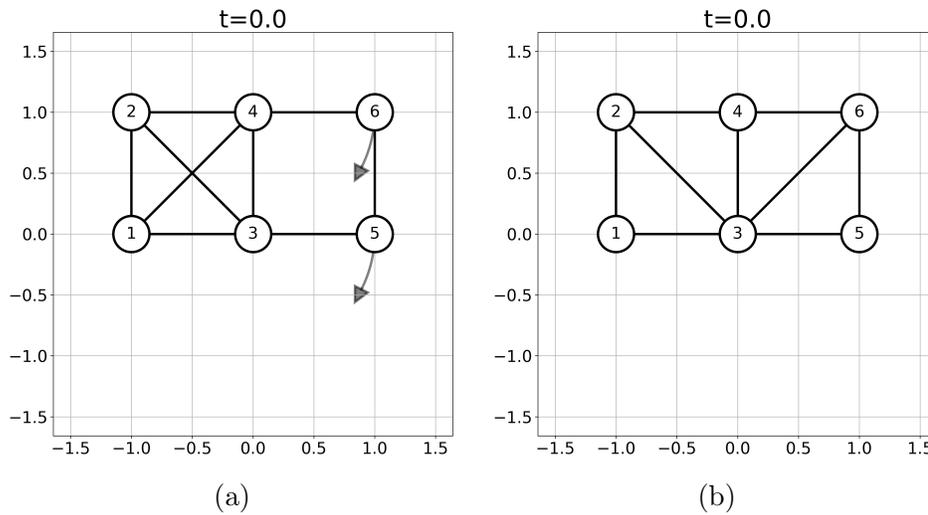


Figura 3.3: Estructuras que (a) cumplen y (b) no la proposición conversada del corolario 3.1.8.

estructura en la figura 3.3a se debe a que la subgráfica generada por los vértices $V' = \{3, 4, 5, 6\}$ no cuenta con suficientes aristas, ya que la subgráfica con $V'' = \{1, 2, 3, 4\}$ contiene más aristas. En la otra estructura las aristas se reparten de manera más equitativa.

Esta idea de repartir equitativamente las aristas entre las subgráficas se puede formalizar para el caso especial de dos dimensiones, lo que da lugar a condiciones necesarias y suficientes sobre la rigidez de una estructura.

Antes de ir a estas condiciones, debemos aclarar un problema con la teoría que hemos estado desarrollando. La rigidez es una propiedad de una estructura Γ y no de su gráfica G , pues es claro que depende de la dimensión del espacio donde representemos la gráfica y de cómo sea dicha representación.

Casi siempre es posible meter una gráfica en un espacio euclideo de tal manera que no se cumpla la condición de rigidez. El ejemplo 3.11 se puede generalizar, ya que si siempre metemos todos los vértices de la gráfica en una recta, podremos hacer la estructura infinitesimalmente rígida manteniendo todos los vértices fijos a excepción de uno.

Estos casos de posible flexibilidad para cualquier gráfica requieren poner todos los vértices en una estructura con una geometría ya predicha, es decir, meterlos en una recta, elipse o algo similar siguiendo un patrón específico. Si restringimos el tipo de estructuras con las que trabajamos a estructuras en las que los vértices no pueden estar en un espacio geométrico definido, podemos evitar que se den estos casos y, así, volver la rigidez una propiedad de la gráfica.

Las estructuras que no presentan patrones geométricos en sus vértices se llaman *estructuras genéricas*. Podemos definir las formalmente, antes recordando que un multiconjunto es un conjunto en el que se permite que haya elementos repetidos.

Definición 3.14. Sea $\Gamma \in \mathbb{R}^{dn}$. Decimos que Γ es genérica si y solo si el multiconjunto de las componentes de Γ es algebraicamente independiente sobre \mathbb{Q} , es decir, que no hay un polinomio no trivial con coeficientes racionales que satisfagan los elementos de dicho multiconjunto.

Pedir que Γ sea genérico significa que no haya $d+1$ puntos en un hiperplano, o para $d = 2$, que no haya 6 puntos sobre una cónica, etc. Las estructuras genéricas cumplen una propiedad sumamente importante:

Teorema 3.1.9. *Sea G una gráfica, y Γ^1, Γ^2 dos estructuras genéricas. Entonces Γ^1 es infinitesimalmente rígida si y solo si Γ^2 es infinitesimalmente rígida.*

Demostración. Para una estructura Γ , $\text{rango}(R_G)$ se maximiza cuando Γ es genérica pues una relación polinómica, no trivial le resta independencia lineal a los renglones de R_G . Así, el valor de $\text{rango}(R_G)$ es igual para todas las estructuras genéricas, por lo que, recordando el teorema 3.1.7, su condición de rigidez infinitesimal es también igual para todas las estructuras. \square

Si tratamos exclusivamente con estructuras genéricas, entonces la condición de rigidez es equivalente entre todas ellas, por lo que la rigidez se vuelve no una propiedad de la estructura, si no de la gráfica subyacente. El teorema 3.1.9 nos permite dar otra interpretación de lo que es una estructura genérica: es aquella que, al mover un poco la posición de sus vértices, no cambia su condición de rigidez o flexibilidad.

Teorema 3.1.10. (Laman 1970 [57]) Sea G una gráfica con $m \geq 2n - 3$ y $\Gamma \in \mathbb{R}^{2n}$ una estructura genérica. Entonces las siguientes condiciones son equivalentes:

1. G es infinitesimalmente rígida.
2. G es rígida.
3. Toda subgráfica $G' = (V', E')$ cumple que $m' \leq 2n' - 3$.

La prueba original del teorema puede encontrarse en [57] y una similar en [59]. La demostración, aunque muy interesante, es complicada y excede los límites de este trabajo.

Debemos mencionar que la equivalencia entre los enunciados 1 y 2 del teorema anterior se puede generalizar a \mathbb{R}^d . Esta prueba se puede consultar en las mismas referencias que damos para la prueba del teorema.

Por la generalidad de la mayoría de los teoremas presentados anteriormente, así como por la simplicidad del teorema 3.1.10, uno podría pensar que una estructura genérica en \mathbb{R}^d es rígida si y solo si toda subgráfica G' cumple $m' \leq dn' - \frac{d(d+1)}{2}$. Sin embargo, este criterio es falso. La figura 3.4 muestra el contraejemplo.

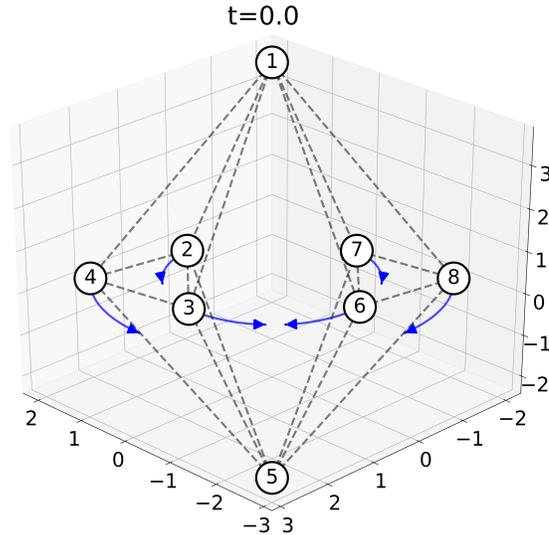


Figura 3.4: Estructura contraejemplo de la generalización del teorema 3.1.10.

Esta estructura, conocida como “Double Banan”, cumple con la condición generalizada del teorema mencionado y tiene un desplazamiento no trivial. A la fecha de escritura de este trabajo, continúa siendo un problema abierto si existe una condición necesaria (que de lugar a un algoritmo de complejidad polinómica) para que una estructura genérica en $d \geq 3$ sea rígida.

3.2. Teoría de las restricciones topológicas

Aunque contamos con una definición rigurosa de rigidez, no dimos ningún algoritmo polinomial para la determinar si una gráfica es rígida o no. Existen varios métodos que intentan determinar si una gráfica lo es, y algunos también cuantifican la cercanía que tiene con un estado de rigidez.

La mayoría de estos métodos se han estudiado en la teoría de restricciones topológicas, por lo que los términos utilizados para denotar los objetos matemáticos son distintos a los de la teoría de rigidez. Utilizaremos los términos de la primera, y presentaremos en la siguiente tabla un paralelismo entre ambos términos.

T. Rigidez	T. Restricciones Topológicas
Gráfica	Red
Vértices $ V $	Átomos n
Arista	Enlace
Grado de un vértice $d(v_i)$	Número de coordinación r
Grado de la gráfica $d(V)$	Número de coordinación promedio $\langle r \rangle$

Tabla 3.1: Tabla de traducción de términos entre la teoría de restricciones topológicas y la teoría de rigidez.

Seguimos un tratamiento similar a [12, 16].

3.2.1. Conteo de restricciones

Podemos estimar la rigidez de una gráfica relacionando el número de grados de libertad de movimiento (también llamados modos posibles de movimiento) con el número de coordinación. Esta idea fue originalmente propuesta por Phillips en su artículo seminal [15] y corregida por Dohler [60]. Físicamente, podemos pensar que los grados de libertad de la red, para un estado sólido, están relacionados con los modos de vibración de su hamiltoniano. Recordando que se utiliza un campo de fuerza de valencia para la energía potencial, con la forma de la ecuación 2.18, expresamos explícitamente esta energía de interacción con la siguiente expresión:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} \alpha_{ij} (\Delta l_{ij})^2 + \frac{1}{2} \sum_{\langle i,j,k \rangle} l^2 \beta_{ijk} (\Delta \theta_{ijk})^2 \quad (3.19)$$

donde $\langle i, j \rangle$ es un enlace de la red; $\langle i, j, k \rangle$, el par de enlaces adyacentes; $\langle i, j \rangle, \langle j, k \rangle$, l la distancia promedio de los enlaces; a_{ij}, b_{ijk} , constantes; Δl_{ij} , la diferencia entre la longitud del enlace $\langle i, j \rangle$ y l , y $\Delta \theta_{ijk}$ el cambio del ángulo entre los enlaces adyacentes $\langle i, j \rangle, \langle j, k \rangle$.

Los grados de libertad del sistema dependen de los enlaces existentes y los posibles ángulos entre estos. Queremos relacionar el número de coordinación con las restricciones que pone sobre el movimiento de la red un átomo con esa coordinación. Algo importante a señalar es que los grados de libertad relacionados a este potencial no corresponden totalmente a los grados de libertad de la teoría de rigidez. El término angular hace esto muy claro: mientras que en la teoría de rigidez solo importa preservar la distancia entre átomos, el término angular también pide preservar los ángulos entre los enlaces en esta aproximación.

Las restricciones angulares $R_\theta(r)$ también dependen de la dimensión del espacio. Un número de coordinación r implica que hay una conexión entre $r + 1$ vértices, cuyos $\binom{r}{2}$ ángulos pueden no ser independientes al contenerse en un

hiperplano [60]. Explícitamente, tenemos:

$$R_\theta(r) = \begin{cases} \frac{r(r-1)}{2} & \text{si } r+1 \leq d \\ \frac{(d-1)(2r-d)}{2} & \text{si } r+1 > d. \end{cases} \quad (3.20)$$

Por otro lado, tenemos que las restricciones traslacionales R_l debidas a los enlaces es una por enlace y se reparten de manera equitativa entre los dos átomos del mismo, por lo que $R_l(r) = \frac{r}{2}$. Podemos ahora plantear una ecuación de los grados de libertad de movimiento de toda la red D como función del número de coordinación:

$$D = dn - \left(\sum_{i=1}^n \frac{r(i)}{2} + R_\theta(r(i)) \right). \quad (3.21)$$

Para el caso $d = 2$, podemos despreciar los átomos con $r \leq 1$ y simplificar la expresión al dividir por $2n$:

$$\frac{D}{2n} = \frac{3}{2} - \frac{3\langle r \rangle}{4}. \quad (3.22)$$

Si queremos que la red sea rígida, debemos pedir que $D = 0$, y así podemos calcular el valor crítico de $\langle r \rangle_c = 2.0$. Para $\langle r \rangle \leq (\geq) \langle r \rangle_c$, la red estará en una configuración flexible (rígida). Para $d = 3$, el mismo cálculo da como resultado el valor $\langle r \rangle_c = 2.4$

Aunque esta aproximación nos permite cuantificar la rigidez de una gráfica, presenta dos errores significativos. El primero es que es posible tener regiones flexibles incluso cuando $\langle r \rangle \geq \langle r \rangle_c$. En $d = 3$, estos casos se dan por largas regiones con $\langle r \rangle = 2$, que llamaremos *puentes*. La figura 3.5 muestra un ejemplo.

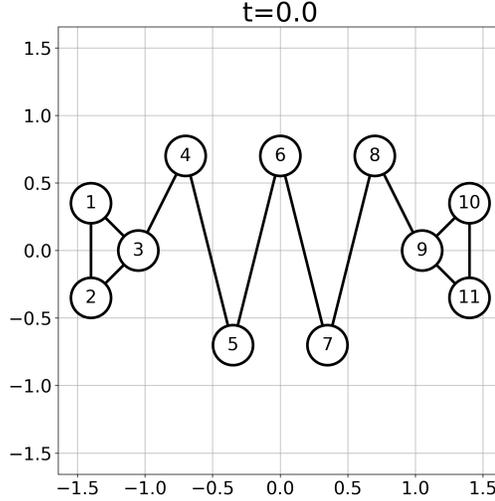


Figura 3.5: Estructura no rígida con número de coordinación arriba del valor crítico.

Sea s el número de vértices en un puente; el ejemplo en la figura 3.5 tiene $\sum_{i=1}^s R_l(r_i) = s+1$, pues s vértices tienen $s+1$ enlaces, y $\sum_{i=1}^s R_\theta(r_i) = s+4$, pues hay 1 ángulo por vértice y 4 al anclar la red por cada lado a una componente ya rígida. Esto implica que $D = 3s - (2s + 5) = s - 5$, por lo que podemos aumentar s de tal manera que nuestro puente sea flexible y tengamos $\langle r \rangle < \langle r \rangle_c$.

El segundo error de la aproximación es que la ecuación 3.22 presenta una sobreestimación de las restricciones en configuraciones cíclicas. En dos dimensiones, los polígonos con lados menores a 6 ejemplifican este problema: un cuadrilátero queda determinado por 6 parámetros, mientras nuestra aproximación le predice 8 restricciones.

Aplicando la ecuación 3.22 a un anillo con p vértices en $d = 3$ llegamos a:

$$D = 3p - \sum_{i=1}^n \left(\frac{2}{2} + \frac{2(2-1)}{2} \right) = 3p - 2p = p \quad (3.23)$$

Recordando que en tres dimensiones tenemos 6 grados de libertad en estructuras rígidas, para $p \in [3, 6)$ la ecuación 3.24 predice menos grados de libertad que sus seis posibles modos rígidos, mientras que para $p \geq 6$ la ecuación

ción estima bien los modos. Si el anillo está aislado, es decir, no toca ninguna otra estructura en el sistema, podemos corregirlo haciendo que para $p < 6$ el anillo sea rígido y para $p \geq 6$ sea flexible.

Para $d = 2$ el error se vuelve todavía más dramático:

$$D = 2p - \sum_{i=1}^p \left(\frac{2}{2} + \frac{(2-1)(4-2)}{2} \right) = 2p - 2p = 0. \quad (3.24)$$

Así, aunque sabemos que un anillo en $d = 2$ es rígido, la ecuación 3.22 cuenta demasiadas restricciones y le quita al anillo sus posibles movimientos rígidos.

Para el caso de una red (donde no solo hay anillos o puentes aislados), podemos relacionar ambos errores. Un puente puede volverse un anillo si está anclado a un anillo por ambos extremos y, en el caso de que este último anillo sea rígido, el puente puede volverse rígido también. Esto define algo similar a un flujo de rigidez en la red, que normalmente es llamado *percolación de rigidez*. La figura 3.6 ejemplifica este procedimiento.

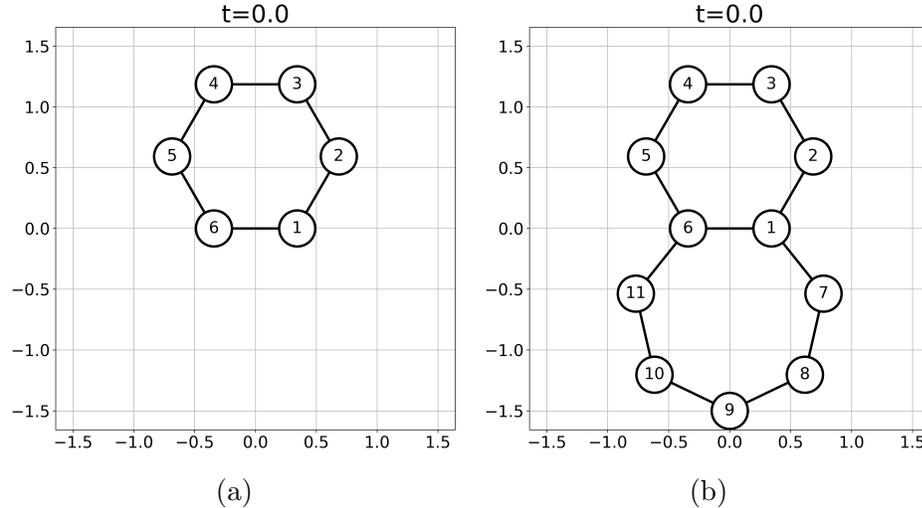


Figura 3.6: Percolación de rigidez desde (a) un anillo con $p = 6$ hacia un puente con $s = 5$ que (b) se ancla en él formando un anillo rígido con $p = 7$.

Ahora, podemos corregir ambos problemas en conjunto para el caso $d = 2$. Sabemos que es posible visualizar un anillo con s vértices como un polígono

cerrado de s lados. Para $d = 2$, al determinar $s - 2$ ángulos del polígono y $s - 1$ lados, automáticamente se determinan los tres grados de libertad restantes.

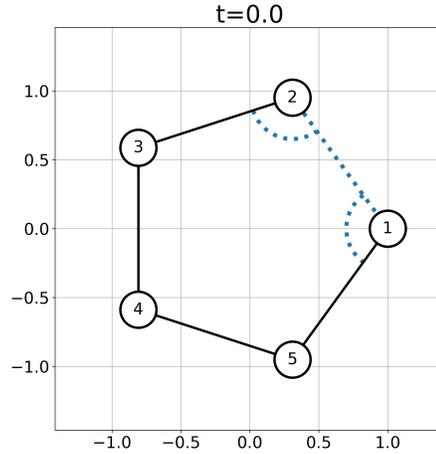


Figura 3.7: Ilustración de la sobreestimación de grados de libertad en anillos. Los ángulos y lados punteados quedan totalmente determinados con anterioridad.

Introducimos un término de corrección en función del número de polígonos formados F , y modificamos la ecuación 3.22:

$$D = 2n - \sum_{i=1}^n \left(\frac{r(i)}{2} + r(i) - 1 \right) + 3F. \quad (3.25)$$

Esta ecuación puede relacionarse con la característica de Euler si recordamos que $n = \sum_{i=1}^N 1$ y $m = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N r(i)$.

Es importante notar que las correcciones por errores son muy significativas si queremos estudiar la transición de fase de rigidez ya que el número de coordinación crítico $\langle r \rangle_c$ para $d = 2, 3$ toma valores muy cercanos a 2 y esto hace más probable que haya más errores de conteo cerca de este valor.

3.2.2. Pebble Game

Para $d = 2$, podemos utilizar el teorema 3.1.10 para verificar si una gráfica es rígida. Sin embargo, usar el teorema directamente no es factible, debido a que el número de subgráficas tiene una dependencia exponencial con el número de vértices.

Es posible construir algoritmos de tiempo polinomial, basados en el teorema mencionado, para verificar si una gráfica es rígida. Aunque son diversos los algoritmos construidos, aquí se explicará la versión más usada, llamada *Pebble Game* y diseñada por Hendrickson originalmente en 1992 [61] y reestructurado en 1997 [62].

La idea del algoritmo es construir la red añadiendo los enlaces uno a uno y realizar una búsqueda sobre las subgráficas de los vértices de cada enlace añadido para ver si se viola la condición del teorema. Este procedimiento nos ayuda a realizar la búsqueda en todas las subgráficas de manera más eficiente (al utilizar los resultados ya obtenidos para subgráficas anteriores) para reducir la complejidad.

Haremos una construcción rigurosa del algoritmo, comenzando con algunas definiciones y notación.

Definición 3.15. Sea G una gráfica con una estructura genérica y $e \in E$, decimos que e es **independiente** cuando el rango de la matriz de rigidez R_{G^*} con $G^* = (V, E \setminus \{e\})$ es menor que la de R_G .

Si no es independiente, decimos que una arista es redundante. Que un enlace sea independiente significa que realmente restringe el movimiento de los átomos, mientras que una arista redundante no tiene ninguna influencia sobre este movimiento. Una gráfica rígida con aristas redundantes es llamada rígida-estresada (“stress-rigid” en inglés)

Para mostrar un ejemplo, regresamos a la figura 3.3. En la subfigura (a), el arista (1, 4) (igual que muchos otros de la subgráfica $\{1, 2, 3, 4\}$) es redundante, mientras que el arista (4, 6) no lo es. No es gratuito que regresemos a la estructura de este ejemplo en particular, pues es posible relacionar la rigidez con la independencia de vértices.

Lema 3.2.1. *Una gráfica G con $m = 2n - 3$ y con una estructura genérica en \mathbb{R}^2 . Entonces G es rígida si y solo si todos sus aristas E son independientes.*

Para evitar el término -3 de la ecuación para e , podemos simplemente triplicar cualquier enlace en E . Esto es útil a la hora de realizar procedimientos matemáticos, pero realiza un cambio conceptual, pues requiere que G se convierta en una multigráfica (una gráfica que permite más de una arista entre dos vértices). Esto puede hacerse ya que todos los teoremas anteriormente probados se aplican de igual manera a multigráficas. Enunciamos el teorema de Laman ahora de la siguiente forma:

Corolario 3.2.2. *Sea G una gráfica. Entonces E es independiente si y solo si $\forall e \in E$, la multigráfica G_{4e} obtenida al cuadruplicar e no tiene una subgráfica G' con $m' > 2n'$.*

Demostración. Se sigue directamente del lema 3.2.1 y el teorema 3.1.10. \square

Ahora debemos probar que construir la red paso a paso permite que no verifiquemos las subgráficas, solo lo que es generado por la gráfica nueva. Haremos prueba de los siguientes teoremas:

Teorema 3.2.3. *Sea G una gráfica con E independiente y $e \notin E$ una arista nueva, entonces e es independiente en $G_e = (V, \{e\} \cup E)$ si y solo si la multigráfica G_{4e} no tiene una subgráfica G' con $m' > 2n'$.*

Demostración. La implicación \Rightarrow es consecuencia del corolario 3.2.2. Para la implicación \Leftarrow , haremos una prueba por contradicción.

Supongamos que las aristas $e \cup E$ no son independientes en G_e , entonces hay una arista e^* tal que la gráfica G_{4e^*} tiene una subgráfica $G' = (V', E')$ con $m' > 2n'$. Ya que E es independiente, entonces necesariamente $e \in E'$. Pero entonces esta gráfica también es subgráfica de G_e y tiene el mismo número de aristas, así G_e tiene una subgráfica que viola la desigualdad mencionada, por lo que se llega a una contradicción. \square

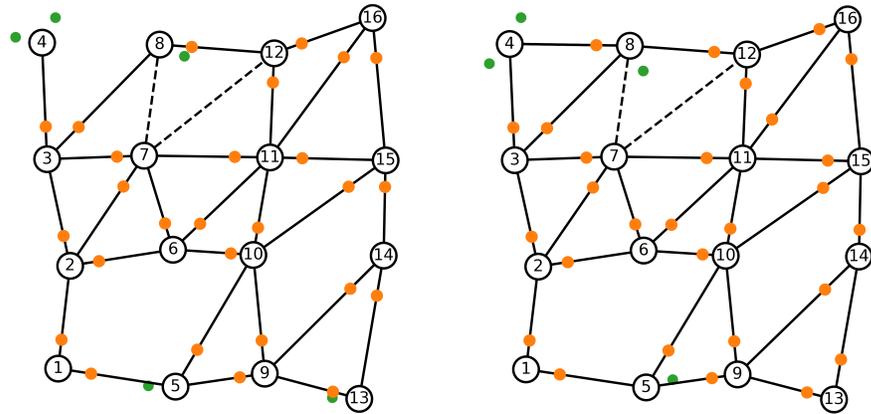
Este teorema es sumamente importante pues declara que al construir la red paso a paso, solo debemos de verificar la independencia de la nueva arista para garantizar que se cumpla la condición de rigidez. Así, buscamos un procedimiento que nos permita verificar dicha independencia. Proponemos la siguiente idea: asignamos a cada vértice dos “pebbles” y buscamos utilizarlos

para cubrir las aristas de la gráfica de tal manera que toda arista (i, j) sea cubierta por un pebble de i o j . Una configuración de este estilo es llamada una *cubierta*.

Si iniciamos con una gráfica sin enlaces, esta trivialmente tiene una cubierta. Por otro lado, dado una gráfica con cubierta y una arista (i, j) que deseamos añadir, podemos utilizar esta cubierta como base para encontrar una nueva.

Si los pebbles de los vértices de dicha arista ya están sobre alguna otra arista, entonces realizamos una búsqueda recursiva sobre los otros vértices adyacentes a i y j pero de manera dirigida, tal que si tenemos una arista independiente (k, l) cubierto por un pebble del vértice k , entonces la arista está dirigido desde k hacia l . Esta dirección hace que siempre busquemos pebbles libres en los vértices más alejados de la arista y, si encontramos un pebble libre, podemos intercambiar pebbles entre los enlaces adyacentes en el camino encontrado para finalmente cubrir (i, j) con un pebble de i o j .

Llamamos a este procedimiento *extensión de cubierta*. La posibilidad de realizar este procedimiento depende de los pebbles disponibles, que a su vez están relacionados con la independencia de la arista nueva. La figura 3.8 ilustra una extensión de cubierta.



(a)

(b)

Teorema 3.2.4. *Sea G una gráfica con E independiente y $e \notin E$ una arista nueva, entonces e es independiente en $G_e = (V, \{e\} \cup E)$ si y solo si la multigráfica G_{4e} tiene una cubierta.*

Demostración. Probamos primero \Leftarrow . Si existe una cubierta para G_{4e} , entonces sabemos que no hay una subgráfica con $m' > 2n'$. Por el teorema 3.2.3, entonces tenemos que e es independiente de E .

Para probar \Rightarrow , si e es independiente, el teorema 3.2.3 nos garantiza que el algoritmo de extensión de cubierta puede encontrar una arista disponible ya que ninguna subgráfica ocupará todos sus aristas. \square

Con el teorema anterior probado, queda claro que las extensiones de cubierta nos proporcionan un procedimiento que permite probar la independencia de las aristas: para cada arista que deseemos añadir, la añadimos cuatro veces distintas (es decir, cuadruplicada) a la gráfica y hacemos una extensión de cubierta en cada una. Si cada extensión es posible, entonces la arista será independiente.

Cuando la arista es redundante, la extensión de cubierta falla pues la búsqueda de pebbles libres se estanca o se queda atrapada en un ciclo. La figura 3.9 muestra este hecho.

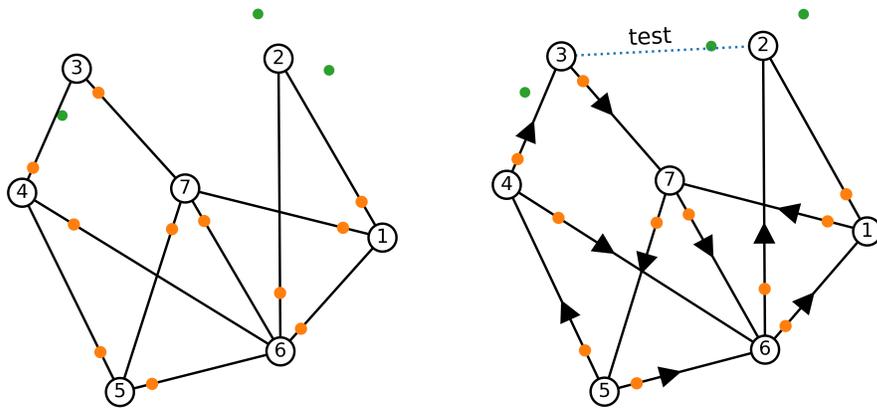


Figura 3.9: Intento de extensión de cubierta sobre un vértice redundante. Sobre una cubierta (a) se busca un pebble para la cuarta versión del vértice (b). Reproducción de [62].

El pseudocódigo y algunos detalles de la implementación del algoritmo se discuten a profundidad en [62]. Además existen algunos recursos en línea para entenderlo y visualizarlo [63, 64].

Ya que el conjunto de aristas independientes es proporcional a n y realizar una extensión de la cubierta es $\mathcal{O}(n)$, podemos construir un conjunto máximo de aristas independientes y, por ende, verificar la rigidez de la gráfica en $\mathcal{O}(n^2)$.

El algoritmo también nos permite descomponer la gráfica en sus componentes rígidas. Suponiendo que cada enlace solo puede pertenecer a una subgráfica rígida, podemos etiquetar cada enlace como perteneciente a cierta subgráfica y hacer extensiones de cubierta sobre cubiertas modificadas para encontrar dichas componentes.

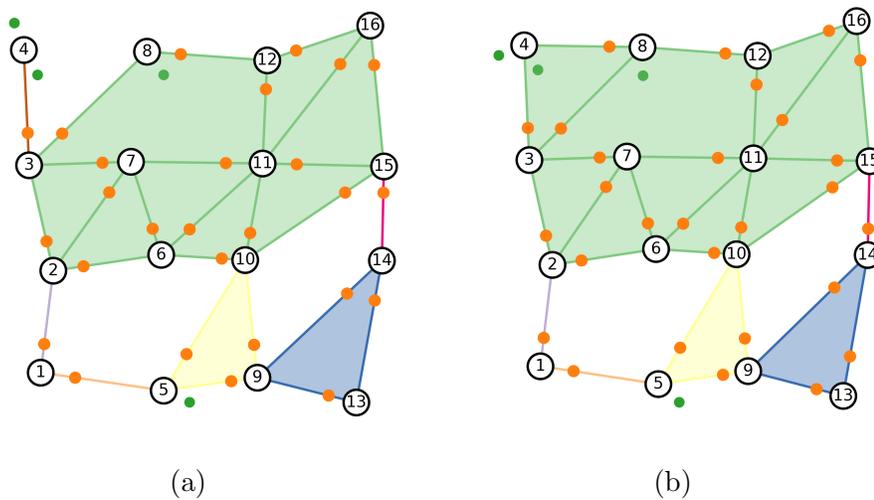


Figura 3.10: Identificación de componentes rígidas antes (a) y después (b) de poner el arista (4,8) en las gráficas de la figura 3.2.3. Tomado de [16].

En esta teoría, los vértices pueden pertenecer a más de una componente rígida.

3.2.3. Mayores dimensiones: estructuras de cuerpos rígidos

Como mencionamos poco después de enunciar el teorema 3.1.10, no existe una generalización del teorema de Laman para estructuras en dimensiones mayores que dos. Sin embargo, si en lugar de tomar estructuras utilizamos las llamadas *estructuras de cuerpos*, se puede construir un algoritmo de tiempo polinomial. Una estructura de cuerpos se puede pensar como un conjunto de cuerpos rígidos que se unen entre ellos con aristas sobre distintos puntos.

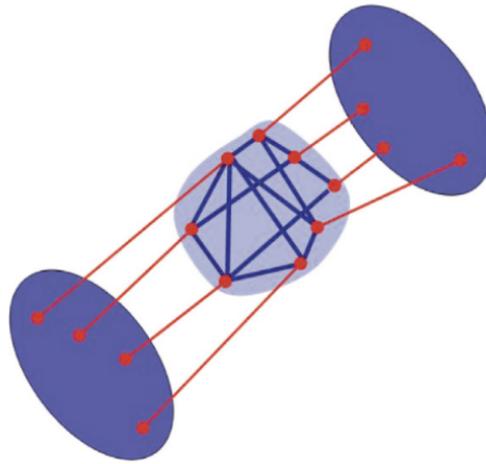


Figura 3.11: Ilustración de una estructura de cuerpos rígidos globalmente rígida. Tomado de [65].

Matemáticamente, estas estructuras son representadas por una multigráfica en la cual cada vértice consiste en una gráfica completa (que representa un cuerpo rígido) y cada arista como un enlace entre puntos de estas gráficas completas [65].

Capítulo 4

Modelo de Ising

Queremos utilizar un modelo sencillo para estudiar la termodinámica de un vidrio. Como se vió en el capítulo dos, un vidrio es estructuralmente similar a un líquido, por lo que utilizar un modelo de fluidos parece una idea intuitiva. En particular, es más sencillo utilizar un modelo de fluidos discretizado que sirva también para estudiar las transiciones de fase, ignorando un poco la parte dinámica del sistema.

Supongamos que tenemos una red con topología cuadrada o cúbica y que es suficientemente grande para representar una discretización (también llamada malla) del volumen de un gas. También supongamos que las moléculas de este gas tienen un tamaño tal que solo una puede ocupar un lugar de la malla. Aunque en principio la energía cinética total del sistema depende de la velocidad de cada partícula, podemos aproximarla como un valor promedio multiplicado por el número de partículas en la red. También, la energía potencial depende de las interacciones entre partículas que se puede modelar mediante un potencial de Lennard-Jones generalizado:

$$V_n(r) = 4\epsilon \left(\left(\frac{r_0}{r} \right)^{2n} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^n \right), \quad (4.1)$$

donde $-\epsilon$ es el valor mínimo del potencial, r_0 es la distancia a la cual el potencial se vuelve repulsivo y n es un exponente relacionado con la intensidad de la fuerza de repulsión. La figura 4.1 muestra el comportamiento del potencial para distintas n :

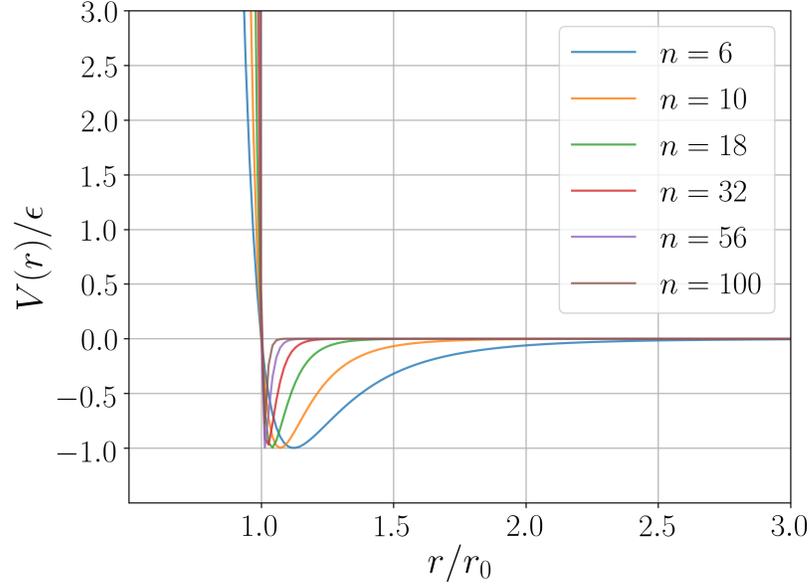


Figura 4.1: Potencial de Lennard-Jones generalizado para distintos exponentes n .

Conforme n crece la región de equilibrio del potencial se vuelve más pequeña, y tomando el límite para n muy grande obtenemos

$$\lim_{n \rightarrow \infty} V_n(r) = \begin{cases} \infty & r < r_0 \\ -\epsilon & r = r_0 \\ 0 & r > r_0 \end{cases} \quad (4.2)$$

Así, el potencial de interacción se puede ver como una interacción a primeros vecinos que se encuentran a una distancia r_0 . La energía total del sistema se puede expresar entonces como:

$$H(\mathbf{n}) = A \sum_{i=1}^N n_i - \epsilon \sum_{\langle i,j \rangle} n_i n_j \quad (4.3)$$

donde A es la energía cinética promedio, $n_i \in \{0, 1\}$ nos indica si hay una molécula en el lugar i de la red y $\mathbf{n} = (n_1, \dots, n_N)$ es el microestado del sistema. Este modelo es llamado *gas de red* (“lattice gas” en inglés). Esto es

equivalente al *modelo de Ising* que surge para intentar explicar el ferromagnetismo suponiendo que tenemos un conjunto de N partículas en una red bien definida cuya energía esta dada por un hamiltoniano de la forma:

$$H(\boldsymbol{\sigma}) = -B \sum_{i=1}^N \sigma_i - J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j \quad (4.4)$$

donde B es el campo magnético externo, J es la energía de interacción, $\sigma_i \in \{-1, 1\}$ es el momento magnético en la posición i de la red, $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_1, \dots, \sigma_N)$ es el microestado del sistema y $\langle i, j \rangle$ son los primeros vecinos de la red. El número de primeros vecinos es una propiedad topológica de cada tipo de red, por lo que el modelo de Ising es muy general y puede aplicarse a distintos sistemas que describen otros fenómenos, desde modelos para el ADN [66] hasta redes neuronales reales [67].

Se puede ver la equivalencia entre ambos modelos al realizar las siguientes transformaciones en el hamiltoniano 4.3, de lo que obtenemos el hamiltoniano de Ising 4.4 reescalado por la constante $\frac{A}{2} - \frac{3\epsilon q N}{8}$

$$\begin{aligned} \sigma_i &= 2n_i - 1 \\ B &= -\frac{A}{2} + \frac{\epsilon q}{2} \\ J &= \frac{\epsilon}{4}, \end{aligned} \quad (4.5)$$

donde q es el número de primeros vecinos para cada elemento de la red. El modelo de Ising ha sido ampliamente estudiado y es el ejemplo canónico de un sistema discreto en mecánica estadística [25, 68, 69].

4.1. Descripción física

El modelo de Ising se puede describir con un ensamble canónico, pues sabemos que normalmente N, V, T serán constantes. La probabilidad de estar en una configuración $\boldsymbol{\sigma}$ está dada por una distribución de Boltzmann:

$$P(\boldsymbol{\sigma}, \beta) = \frac{\exp(-\beta H(\boldsymbol{\sigma}))}{Z} \quad (4.6)$$

$$Z = \sum_{\boldsymbol{\sigma} \in \Omega} \exp(-\beta H(\boldsymbol{\sigma})), \quad (4.7)$$

con $\beta = \frac{1}{K_B T}$ y Ω el espacio de configuraciones. Tenemos que $|\Omega| = 2^N$. Las variables termodinámicas macroscópicas pueden obtenerse a partir de la energía libre de Helmholtz, que cumple las ecuaciones:

$$F(T, \mathcal{M}) = U - TS - \mathcal{M}B \quad (4.8)$$

$$= -\frac{\ln(Z)}{\beta} \quad (4.9)$$

$$dF = -SdT - \mathcal{M}dB, \quad (4.10)$$

donde \mathcal{M} es el momento magnético del sistema. Cabe mencionar que, estrictamente, la función F no es la energía libre de Helmholtz pues el trabajo generalizado $\mathcal{M}B$ también tiene una transformación de Legendre, lo que corresponde a la energía libre de Gibbs G . Existen textos que utilizan ambas convenciones, ya sea F [70] o G [68] para nombrar este potencial. Nosotros utilizaremos F pues es más común encontrarlo en la literatura. Las variables intensivas del sistema se pueden obtener como

$$\mathcal{M} = -\frac{1}{N} \frac{\partial F}{\partial B} \quad (4.11)$$

$$\chi = \frac{\partial \mathcal{M}}{\partial B} = -\frac{1}{N} \frac{\partial^2 F}{\partial B^2} \quad (4.12)$$

$$c = \frac{1}{N} \frac{\partial U}{\partial T} = -\frac{T}{N} \frac{\partial^2 F}{\partial T^2}. \quad (4.13)$$

Utilizando la ecuación 4.10, podemos obtener una expresión para las variables intensivas en términos de la función de partición y las configuraciones del sistema:

$$\mathcal{M} = \langle M \rangle = \sum_{\sigma \in \Omega} M(\sigma) P(\sigma, \beta) \quad (4.14)$$

$$\chi = \frac{\beta}{N} \Delta M = \frac{\beta}{N} (\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2) \quad (4.15)$$

$$U = \langle H \rangle = \sum_{\sigma \in \Omega} H(\sigma) P(\sigma, \beta) \quad (4.16)$$

$$c_v = \frac{K_B \beta^2}{N} \Delta H = \frac{\beta}{NT} (\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2);, \quad (4.17)$$

con $M = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sigma_i$ la magnetización por espín del sistema. Para resolver el problema analíticamente debemos calcular directamente la función de partición Z y todos los valores esperados. Calcular directamente la función de partición es complicado ya que la suma sobre el espacio de configuraciones tiene demasiados términos y no se puede solucionar de manera general. Esta suma podría simplificarse utilizando la degeneración del sistema, dado que hay configuraciones que tienen el mismo valor de la energía. Esta degeneración en la energía es cuantificada por la densidad de estados, denotada $g(H)$. Ya que tenemos un conjunto discreto y finito de configuraciones, así serán también todas sus posibles energías. Definimos

$$\mathcal{H} = \{H(\boldsymbol{\sigma}) \mid \boldsymbol{\sigma} \in \Omega\} = \{H^{(1)}, \dots, H^{(l)}\} \quad (4.18)$$

\mathcal{H} es el conjunto de todos los valores distintos que puede tomar el hamiltoniano del sistema. Algo importante del conjunto \mathcal{H} es que, si separamos el Hamiltoniano del sistema como:

$$\begin{aligned} H(\boldsymbol{\sigma}) &= -B \sum_{i=1}^N \sigma_i - J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j \\ &= H_{\text{mag}} + H_{\text{int}} , \end{aligned} \quad (4.19)$$

podemos entonces definir \mathcal{H}_{mag} y \mathcal{H}_{int} de manera análoga a \mathcal{H} utilizando la ecuación 4.18. Así, es claro que $\mathcal{H} \subset \mathcal{H}_{\text{mag}} \times \mathcal{H}_{\text{int}}$. Sea ahora:

$$S_k = \{\boldsymbol{\sigma} \in \Omega \mid H(\boldsymbol{\sigma}) = H^{(k)}\} ; . \quad (4.20)$$

Definimos entonces la *densidad de estados* g como

$$g(H^{(k)}) = |S_k| ; . \quad (4.21)$$

Ya que, en general, $l < 2^N$, estas definiciones nos permiten reducir los términos de la suma de la función de partición como sigue

$$Z = \sum_{k=1}^l g(H^{(k)}) \exp(-\beta H^{(k)}) ; . \quad (4.22)$$

Encontrar la densidad de estados y los conjuntos S_k es un problema de combinatoria. El problema debe resolverse de manera independiente para cada tipo de red pues H_{int} cambia dependiendo de la topología y dimensión de

la red. Sin embargo, para la mayoría de sistemas relevantes (como cualquier sistema en tres dimensiones), es muy complicado expresar de manera exacta la densidad de estados, al igual que la función de partición, y no se conoce una solución analítica. En la siguiente sección discutiremos algunos ejemplos de sistemas que se pueden resolver analíticamente.

4.2. Soluciones analíticas

4.2.1. Una dimensión

Supongamos que tenemos una red 1-dimensional de N espines con condiciones periódicas a la frontera, como muestra la figura 4.2.

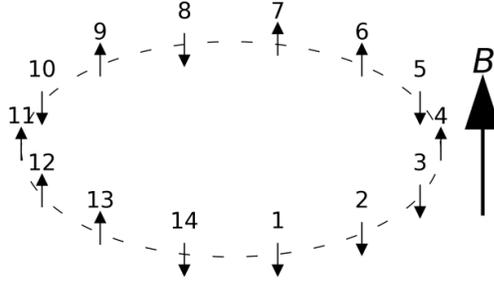


Figura 4.2: Anillo de espines con $N = 14$.

Podemos expresar explícitamente el hamiltoniano de interacción como:

$$H_{\text{int}}(\boldsymbol{\sigma}) = -J \sum_{i=1}^N \sigma_i \sigma_{i+1} \quad (4.23)$$

La función de partición toma la forma

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\sigma_1=\pm 1} \cdots \sum_{\sigma_N=\pm 1} \exp \left(\beta \sum_{i=1}^N B \sigma_i + J \sigma_i \sigma_{i+1} \right) \\ &= \sum_{\sigma_1=\pm 1} \cdots \sum_{\sigma_N=\pm 1} \prod_{i=1}^N \exp \left(\beta \left(\frac{B}{2} (\sigma_i + \sigma_{i+1}) + J \sigma_i \sigma_{i+1} \right) \right). \end{aligned} \quad (4.24)$$

Para obtener la última ecuación, usamos la identidad $\sum_{i=1}^N \sigma_i = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sigma_i + \sigma_{i+1}$. Sea $T(\sigma_i, \sigma_j) = \exp\left(\beta\left(\frac{B}{2}(\sigma_i + \sigma_j) + J\sigma_i\sigma_j\right)\right)$. T solo puede tomar cuatro valores distintos. Definimos entonces la *Matriz de transferencia* como:

$$\mathcal{T} = \begin{pmatrix} T(+1, +1) & T(+1, -1) \\ T(-1, +1) & T(-1, -1) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{\beta(J+B)} & e^{-\beta J} \\ e^{-\beta J} & e^{\beta(J-B)} \end{pmatrix} \quad (4.25)$$

Esta matriz cumple un propiedad muy importante que probaremos a continuación:

Lema 4.2.1. *Sea \mathcal{T} la matriz de transferencia. Entonces:*

$$\sum_{\sigma_j=\pm 1} T(\sigma_i, \sigma_j)T(\sigma_j, \sigma_k) = (\mathcal{T}^2)_{\sigma_i, \sigma_k} \quad (4.26)$$

Demostración. Para simplificar la notación, denotamos $T(\pm 1, \pm 1) = T_{\pm\pm}$

$$\begin{aligned} \mathcal{T}^2 &= \begin{pmatrix} T_{++} & T_{+-} \\ T_{-+} & T_{--} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_{++} & T_{+-} \\ T_{-+} & T_{--} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} T_{++}T_{++} + T_{+-}T_{-+} & T_{++}T_{+-} + T_{+-}T_{--} \\ T_{-+}T_{++} + T_{--}T_{-+} & T_{-+}T_{+-} + T_{--}T_{--} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \sum_{\sigma=\pm 1} T_{+\sigma}T_{\sigma+} & \sum_{\sigma=\pm 1} T_{+\sigma}T_{\sigma-} \\ \sum_{\sigma=\pm 1} T_{-\sigma}T_{\sigma+} & \sum_{\sigma=\pm 1} T_{-\sigma}T_{\sigma-} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

□

Esta propiedad se puede generalizar al aplicarla sucesivamente para obtener:

$$\sum_{\sigma_j=\pm 1} T(\sigma_i, \sigma_j)(\mathcal{T}^m)_{\sigma_j, \sigma_k} = (\mathcal{T}^{m+1})_{\sigma_i, \sigma_k} \quad (4.27)$$

Así, podemos expandir el producto de la ecuación en la expresión para la función de partición y utilizar la propiedad probada para obtener:

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\sigma_1=\pm 1} \cdots \sum_{\sigma_N=\pm 1} \prod_{i=1}^N T(\sigma_i, \sigma_{i+1}) \\ &= \sum_{\sigma_1=\pm 1} \sum_{\sigma_2=\pm 1} T(\sigma_1, \sigma_2) \cdots \sum_{\sigma_{N-1}=\pm 1} T(\sigma_{N-2}, \sigma_{N-1}) \sum_{\sigma_N=\pm 1} T(\sigma_{N-1}, \sigma_N)T(\sigma_N, \sigma_1) \\ &= \sum_{\sigma_1=\pm 1} (\mathcal{T})_{\sigma_1, \sigma_1}^N = \text{Tr } \mathcal{T}^N = \lambda_+^N + \lambda_-^N, \end{aligned} \quad (4.28)$$

con λ_{\pm} los valores propios de la matriz. Realizando el cálculo, obtenemos que:

$$\lambda_{\pm} = e^{\beta J} \left[\cosh(\beta B) \pm \sqrt{\sinh^2(\beta B) + e^{-4\beta J}} \right]. \quad (4.29)$$

Para una cadena de espines reales, tendremos que $N \sim 10^{20}$, por lo que si $\lambda_+ > \lambda_-$, entonces $Z \approx \lambda_+^N$ y podemos expresar la energía libre de Helmholtz como:

$$F = -\frac{N}{\beta} \ln \lambda_+ \quad (4.30)$$

Ahora tomamos el límite $B \rightarrow 0$ en ausencia de campo magnético externo:

$$\lim_{B \rightarrow 0} \lambda_+ = e^{\beta J} (1 + \sqrt{e^{-\beta J}}) = 2 \cosh \beta J. \quad (4.31)$$

La función de partición se expresa entonces como

$$F = -\frac{N}{\beta} \ln (2 \cosh \beta J). \quad (4.32)$$

Calculamos la magnetización tomando también el límite $N \rightarrow \infty$:

$$\begin{aligned} \mathcal{M} &= \lim_{B \rightarrow 0} \lim_{N \rightarrow \infty} \langle M \rangle = \lim_{B \rightarrow 0} \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \lambda_+}{\partial B} \\ &= \frac{e^{\beta J} \beta}{2 \cosh \beta J} \lim_{B \rightarrow 0} \left[\sinh \beta B + \frac{\sinh \beta B \cosh \beta B}{\sqrt{\sinh^2(\beta B) + e^{-4\beta J}}} \right] \\ &= 0. \end{aligned} \quad (4.33)$$

Este resultado implica que la magnetización siempre es nula para cualquier temperatura (que no hay magnetización espontánea) por lo que este modelo no recupera la transición de fase ferromagnética que se observa en la naturaleza. Sin embargo, el modelo es suficientemente bueno para describir el paramagnetismo. Si tomamos el límite $J \rightarrow 0$, recuperamos la función de partición correspondiente a un sistema paramagnético y a bajas temperaturas, la ley de Curie.

4.2.2. Dimensión arbitraria: aproximación de campo medio

Una manera de solucionar el modelo para geometrías y dimensiones arbitrarias es utilizar una aproximación de campo medio [71, 68]. En general,

sabemos que un espín σ_i se puede reescribir como $\sigma_i = \langle \sigma_i \rangle + \Delta\sigma_i$ con $\langle \sigma_i \rangle$ su valor promedio y $\Delta\sigma_i$ su variancia. Así, el producto de dos espines se puede escribir como:

$$\begin{aligned}\sigma_i\sigma_j &= \langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_j \rangle + \langle \sigma_i \rangle \Delta\sigma_j + \langle \sigma_j \rangle \Delta\sigma_i + \Delta\sigma_i \Delta\sigma_j \\ &\approx \langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_j \rangle + \langle \sigma_i \rangle \Delta\sigma_j + \langle \sigma_j \rangle \Delta\sigma_i \\ &= \langle \sigma_i \rangle \sigma_j + \langle \sigma_j \rangle \sigma_i - \langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_j \rangle ,\end{aligned}\tag{4.34}$$

donde supusimos que el producto de las variancias $\Delta\sigma_i \Delta\sigma_j$ era suficientemente pequeño para ignorarlo. Al sustituir esto en la ecuación para H_{int} , tenemos:

$$\begin{aligned}H_{\text{int}} &\approx -J \sum_{\langle i,j \rangle} \langle \sigma_i \rangle \sigma_j + \langle \sigma_j \rangle \sigma_i - \langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_j \rangle \\ &= \frac{qNJ\mathcal{M}^2}{2} - 2J\mathcal{M} \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \\ &= \frac{qNJ\mathcal{M}^2}{2} - qJ\mathcal{M} \sum_{i=1}^N \sigma_i ,\end{aligned}\tag{4.35}$$

donde también suponemos $\mathcal{M} \approx M = \langle \sigma_i \rangle$. El hamiltoniano de interacción se vuelve la interacción magnética promedio de un espín con sus vecinos y toda la información sobre la dimensión y topología de la red está contenida en q , por lo que el modelo es completamente general. Podemos expresar así la función de partición como

$$\begin{aligned}Z &= \sum_{\sigma_1=\pm 1} \cdots \sum_{\sigma_N=\pm 1} \exp -\beta \frac{qNJ\mathcal{M}^2}{2} \prod_{i=1}^N \exp \left(\beta \sigma_i \left(B + q\mathcal{M} \frac{J}{2} \right) \right) \\ &= \exp -\beta \frac{qNJ\mathcal{M}^2}{2} \left(\sum_{\sigma=\pm 1} \exp \left(\beta \sigma \left(B + q\mathcal{M} \frac{J}{2} \right) \right) \right)^N \\ &= \exp -\beta \frac{qNJ\mathcal{M}^2}{2} \left[2 \cosh \beta \left(B + q\mathcal{M} \frac{J}{2} \right) \right]^N .\end{aligned}\tag{4.36}$$

La energía libre de Helmholtz toma la forma

$$F = \frac{N}{\beta} \left(\frac{\beta qJ\mathcal{M}^2}{2} - \ln \left[2 \cosh \beta \left(B + q\mathcal{M} \frac{J}{2} \right) \right] \right) .\tag{4.37}$$

Podemos expresar entonces la magnetización por espín para los límites $B \rightarrow 0$ y $N \rightarrow \infty$ como

$$\begin{aligned} \mathcal{M} &= \lim_{B \rightarrow 0} \lim_{N \rightarrow \infty} \langle M \rangle = \lim_{B \rightarrow 0} \frac{1}{\beta} \frac{\partial \left(\frac{\beta q J \mathcal{M}^2}{2} + \ln [2 \cosh \beta (B + q \langle s \rangle \frac{J}{2})] \right)}{\partial B} \\ &= \lim_{B \rightarrow 0} \tanh \beta \left(B + q \mathcal{M} \frac{J}{2} \right) = \tanh \beta q \mathcal{M} \frac{J}{2}. \end{aligned} \quad (4.38)$$

Así, el valor de la magnetización debe encontrarse mediante la ecuación implícita 4.38. La figura 4.3 muestra una grafica de la función $\tanh \alpha \mathcal{M} - \mathcal{M}$ para distintos valores de α .

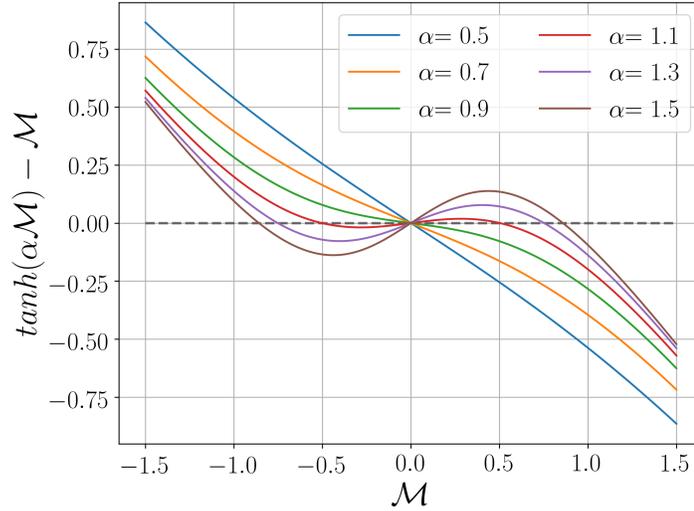


Figura 4.3: Solución gráfica de la ecuación implícita 4.38.

Observamos que para $\alpha < 1$, las únicas raíces de la ecuación son $\mathcal{M} = 0$, pero para $\alpha > 1$, hay dos raíces nuevas $\pm \mathcal{M}_0$ y, conforme tomamos mayores valores de α , tenemos $\lim_{\alpha \rightarrow \infty} \mathcal{M}_0 = 1$. Existe entonces una transición de fase en el punto $\alpha_c = \frac{qJ}{2K_B T_c} = 1$, que nos da una definición para la temperatura crítica $T_c := \frac{qJ}{2K_B}$, que nos permite expresar $\alpha = \frac{T_c}{T}$. Para encontrar una aproximación a la expresión analítica de \mathcal{M}_0 para $T < T_c$, primero reemplazamos la tangente hiperbólica por su serie de Taylor a segundo orden

y resolvemos la ecuación cuadrática para \mathcal{M}_0 :

$$\alpha\mathcal{M}_0 - \frac{(\alpha\mathcal{M}_0)^3}{3} = \mathcal{M}_0 \implies \mathcal{M}_0 = \pm\sqrt{3\left(\frac{T}{T_c}\right)^2\left(\frac{T_c - T}{T_c}\right)}. \quad (4.39)$$

Utilizando la temperatura reducida $t = \frac{T_c - T}{T_c}$, y aproximando $(1+t)^2 t$ en una serie de Taylor a primer orden cuando $t \approx 0$:

$$\begin{aligned} \mathcal{M}_0 &= \pm\sqrt{3(1+t)^2 t} \\ &\approx \pm\sqrt{3t}. \end{aligned} \quad (4.40)$$

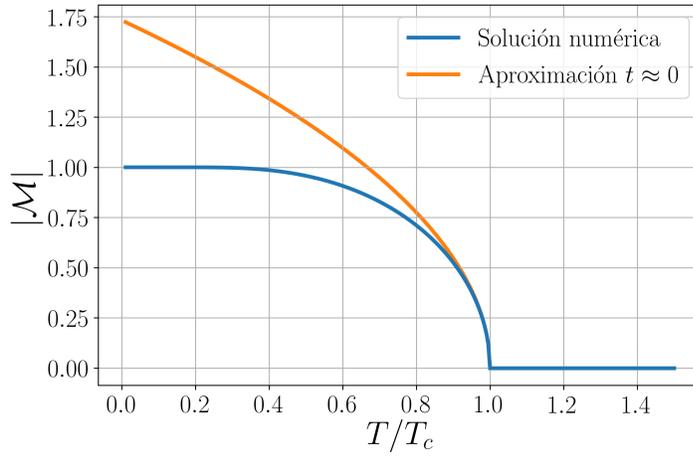


Figura 4.4: Magnetización para el modelo de Ising en aproximación de campo medio.

Realizando el mismo análisis podemos expresar la susceptibilidad magnética χ y la energía libre de Helmholtz F . Derivando la ecuación 4.38 respecto a B , tenemos

$$\chi = \frac{1}{\cosh^2 \beta(B + \frac{qJ\mathcal{M}}{2})} \beta(1 + \frac{qJ\chi}{2}). \quad (4.41)$$

Despejando la expresión para χ y tomando el límite $B \rightarrow 0$, obtenemos

$$\lim_{B \rightarrow 0} \chi = \lim_{B \rightarrow 0} \frac{\beta}{\cosh^2 \beta(B + \frac{qJ\mathcal{M}}{2}) - \frac{\beta qJ}{2}} \quad (4.42)$$

$$= \frac{\beta}{\cosh^2 \beta \frac{qJ\mathcal{M}}{2} - \frac{\beta qJ}{2}}. \quad (4.43)$$

Para $T \rightarrow T_c^+$, $\mathcal{M} \rightarrow 0$ y tenemos $\chi = \frac{\beta}{1 - \frac{T_c}{T}} = \frac{1}{K_B T_c |t|}$. Para $T \rightarrow T_c^-$, $\mathcal{M} \rightarrow \sqrt{3|t|}$ y aproximando el coseno hiperbólico con una serie de Taylor a segundo orden tenemos

$$\begin{aligned} \chi &\approx \frac{\beta}{\left[1 + \frac{1}{2} \left(\beta \frac{qJ\sqrt{3|t|}}{2}\right)^2\right]^2 - \frac{\beta qJ}{2}} \\ &\approx \frac{\beta}{\left[1 + \left(\beta \frac{qJ}{2}\right)^2 3|t|\right] - \frac{\beta qJ}{2}} \\ &= \frac{\beta}{1 + \left(\frac{T_c}{T}\right)^2 3|t| - \frac{T_c}{T}} = \frac{1}{2K_B T_c |t|}. \end{aligned} \quad (4.44)$$

La siguiente gráfica muestra el comportamiento de la susceptibilidad magnética

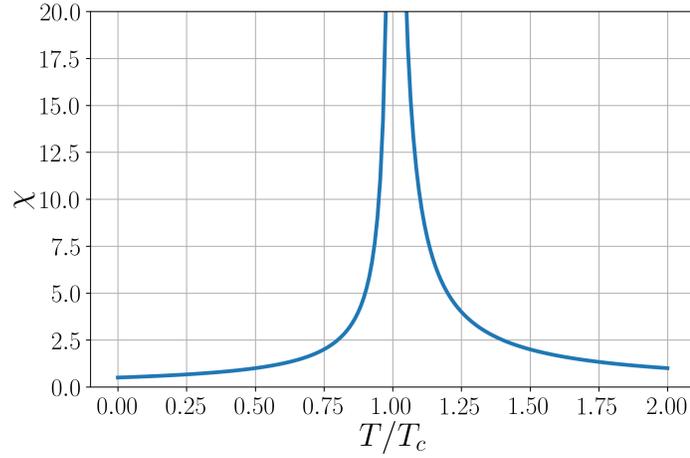


Figura 4.5: Susceptibilidad magnética para el modelo de Ising en aproximación de campo medio.

Debido a la doble derivada, la expresión analítica de la capacidad calorífica es muy larga, por lo que la aproximamos suponiendo que para $T \rightarrow T_c^-$,

$U \rightarrow -\frac{qNJ\mathcal{M}^2}{2}$. Sustituyendo la expresión $\mathcal{M} \approx \sqrt{3t}$, tenemos

$$\begin{aligned} c &= -\frac{K_B\beta^2}{N} \frac{\partial U}{\partial \beta} \\ &= -K_B\beta^2 qJ\mathcal{M} \frac{\partial \mathcal{M}}{\partial \beta}. \end{aligned} \quad (4.45)$$

Para calcular $\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial \beta}$, derivamos la ecuación 4.38 y despejamos. Así, obtenemos

$$\begin{aligned} c &= \frac{2K_B\mathcal{M}^2(1-t)^2}{\cosh^2(\mathcal{M}(1-t)) - (1-t)} \\ &= \frac{2K_B3t(1-t)^2}{\cosh^2(\sqrt{3t}(1-t)) - (1-t)}. \end{aligned} \quad (4.46)$$

Para $T \rightarrow T_c^+$, $c \rightarrow 0$ debido a que $\mathcal{M} \rightarrow 0$. En la siguiente figura esquematizamos el comportamiento del calor específico.

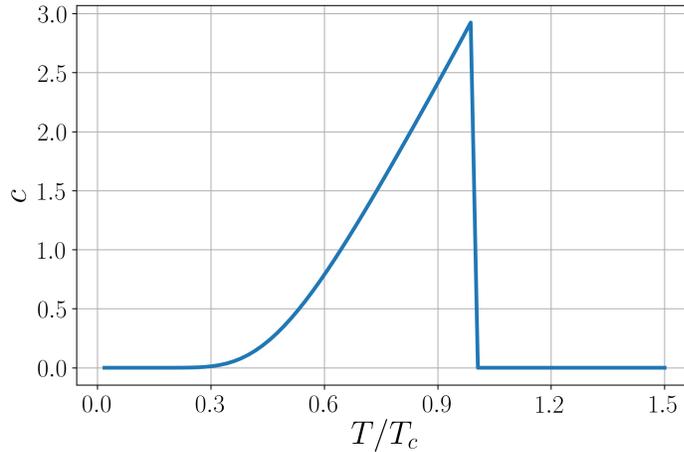


Figura 4.6: Capacidad calorífica para el modelo de Ising en aproximación de campo medio.

Sin tomar el límite para $B \rightarrow 0$, podemos encontrar la magnetización \mathcal{M} como función de B solucionando numéricamente la ecuación implícita $\mathcal{M} = \tanh \alpha (2B/qJ + \mathcal{M})$. La figura 4.7 muestra estas soluciones.

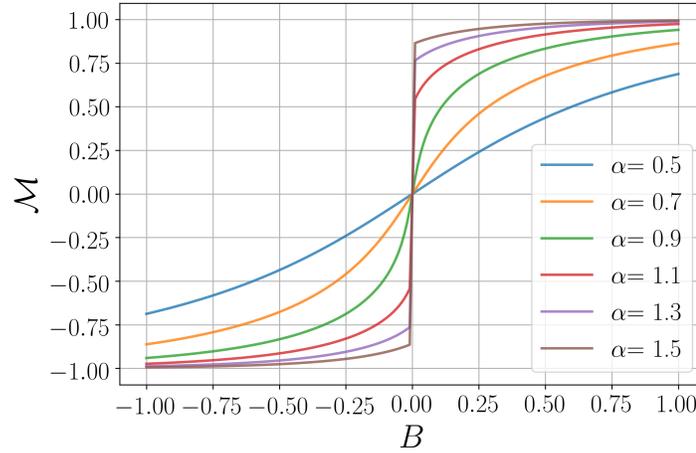


Figura 4.7: Magnetización como función del campo magnético externo en la aproximación de campo medio.

Para $T > T_c$, hay un comportamiento paramagnético. Para $T < T_c$ encontramos un comportamiento ferromagnético al haber magnetización para $B = 0$. Sin embargo, esta magnetización no es continua en $B = 0$ y toma valores distintos dependiendo de por dónde nos acerquemos, un claro indicio de una transición de fase.

La energía libre de Helmholtz tiene un comportamiento muy interesante al visualizarla como función de la magnetización, como muestra la figura 4.8. Para $T \geq T_c$, el potencial solo tiene un mínimo estable $\mathcal{M} = 0$. Sin embargo, para $T < T_c$, $\mathcal{M} = 0$ se vuelve un punto máximo inestable y los valores $\pm\mathcal{M}_0$ se convierten en mínimos estables, y en presencia de un campo magnético, es más estable el valor de \mathcal{M}_0 que tiene el mismo signo que el campo magnético, es decir, hay un comportamiento paramagnético además del ferromagnético.

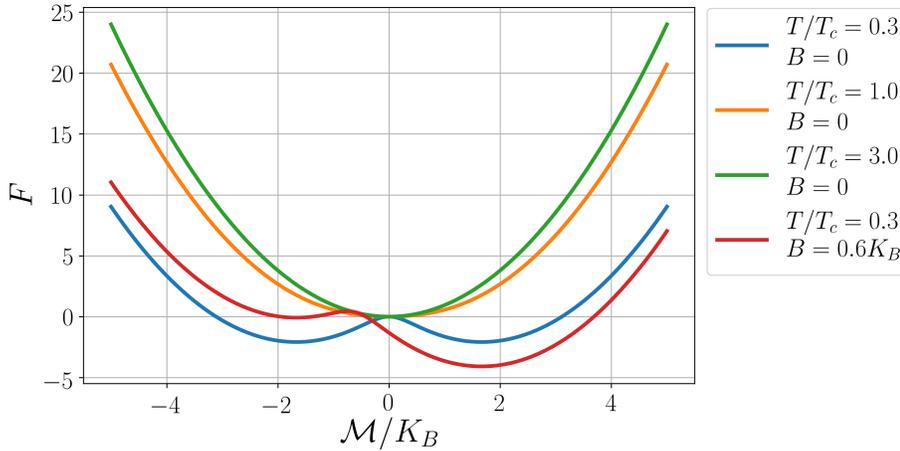


Figura 4.8: Energía libre de Helmholtz como función de la magnetización en la aproximación de campo medio.

Podemos evaluar la precisión de la aproximación de campo medio comparándola con la solución exacta para una red cuadrada con condiciones periódicas a la frontera en 2D, con $B = 0$, obtenida originalmente por Onsager en 1944 [72]. En esta, la temperatura crítica tiene el valor:

$$T_c^{(\text{Exacto})} = \frac{2J}{K_B \ln(1 + \sqrt{2})} \approx \frac{2.2691J}{K_B} \quad (4.47)$$

$$T_c(\text{CM}) = \frac{qJ}{K_B 2} = \frac{2J}{K_B} \quad (4.48)$$

Concluimos que, además de presentar información valiosa sobre los fenómenos críticos en el modelo de Ising, la aproximación de campo medio aproxima los resultados analíticos suficientemente bien.

4.3. Soluciones numéricas

Como ya se mencionó, para la mayoría de modelos interesantes es imposible calcular la función de partición de manera analítica, por lo que se recurre a métodos numéricos para calcularlo. De entrada, es posible calcular el valor de la función de partición realizando la suma de la ecuación 4.7. Sin embargo, hay 2^N términos en la suma, por lo que no es factible realizar este cálculo de manera directa, e incluso se ha demostrado que calcular exactamente la

función de partición para un modelo 2D con campo magnético o 3D puede ser un problema NP-duro [73].

La manera más factible de realizar el cálculo de la función de partición es, en lugar de suponer la distribución de la ecuación 4.7, construir otra distribución de probabilidad que se aproxime a esta. Esto se realiza construyendo un proceso estocástico cuya distribución de probabilidad tiende a la distribución deseada. Aunque estrictamente una variable aleatoria es una función $X : \Omega \rightarrow \mathbb{R}$, podemos asignar de manera biyectiva una variable aleatoria X_i a cada microestado σ_i como $X_i(\sigma_j) = \delta_{i,j}$, por lo que una distribución de variables aleatorias es equivalente a una distribución de estados.

4.3.1. Métodos de Monte Carlo con Cadenas de Markov

En general, el proceso estocástico elegido para generar la distribución es una cadena de Markov, es decir, un proceso a tiempo discreto en estados finitos que cumple con la ecuación

$$P(X_{n+1} = \sigma_{(i_{n+1})} | X_n = \sigma_{(i_n)}, \dots, X_0 = \sigma_{(i_0)}) = P(X_{n+1} = \sigma_{(i_{n+1})} | X_n = \sigma_{(i_n)}) \quad (4.49)$$

Denotamos $P_{ij}(n) := P(X_{n+1} = \sigma^{(j)} | X_n = \sigma^{(i)})$. $P_{ij}(n)$ es llamada *matriz de transición*.

Definición 4.1. Una cadena de Markov es homogénea si y solo si P_{ij} no depende del tiempo, es decir, $\forall n, m \in \mathbb{N} \quad P_{ij}(n) = P_{ij}(m)$.

Aunque hemos hablado de la probabilidad de ir de un estado a otro, cada cadena de Markov también tiene una distribución de probabilidad asociada $\mu(n) = (\mu_1(n), \dots, \mu_{|\Omega|}(n))$ tal que $\mu_i(n) := P(X_n = \sigma_i)$. Conviene analizar las condiciones mediante las cuáles una cadena de Markov converge a una distribución de probabilidad dada, pero para explicarlas necesitamos dar algunas definiciones. Seguimos el estilo de [74].

Definición 4.2. Sea $\sigma_i, \sigma_j \in \Omega$. Decimos que el estado σ_i **comunica** a σ_j , denotado $\sigma_i \rightarrow \sigma_j$, si y solo si $\exists m$ tal que $P(X_{n+m} = \sigma^{(j)} | X_n = \sigma^{(i)}) > 0$.

Podemos interpretar que el estado σ_i comunica a σ_j si es posible (es decir, hay una probabilidad distinta de cero) de llegar a σ_j desde σ_i en m pasos, para algún $m \in \mathbb{Z}$.

Definición 4.3. Una cadena de Markov es **irreducible** si y solo si $\forall \sigma_i, \sigma_j \in \Omega \quad \sigma_i \leftrightarrow \sigma_j$

Definición 4.4. Sea $\sigma_i \in \Omega$, el **periodo** de σ_i , denotado como $d(\sigma_i)$, se define como

$$d(\sigma_i) = \text{MCD}\{n \in \mathbb{N} \mid n \geq 1 \quad \& \quad P_{ii}(n) > 0\} \quad (4.50)$$

con MCD el máximo común divisor. El periodo de un estado σ_i es el máximo común divisor de todos los pasos en los que es posible quedarnos en el mismo estado σ_i . Cabe señalar que si esto se puede desde el primer paso, entonces el periodo será 1.

Definición 4.5. Una cadena de Markov es **aperiódica** si y solo si $\forall \sigma_i \in \Omega \quad d(\sigma_i) = 1$.

Definición 4.6. Una distribución de probabilidad π para una cadena de Markov homogénea es **estacionaria** si y solo si $\pi P = \pi$

Teorema 4.3.1. Sea $\mu(n)$ la densidad de probabilidad de una cadena de Markov irreducible y aperiódica, con π su distribución estacionaria, entonces

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \mu(n) = \pi \quad (4.51)$$

Demostración. Pruebas simples se pueden encontrar en [75, 76]. □

La utilidad de este teorema radica en que una cadena de Markov converge a una distribución fija conforme tomamos más pasos temporales en su evolución.

Definición 4.7. Decimos que una cadena de Markov homogénea con una distribución de probabilidad π es **reversible** si y solo si la matriz de transición P_{ij} cumple con la ecuación:

$$\pi_i P_{ij} = \pi_j P_{ji} \quad \forall i, j. \quad (4.52)$$

Dada una cadena de Markov, queremos encontrar una ecuación que nos

describa cómo cambian las probabilidades del sistema. Sabemos que

$$\begin{aligned}
\mu_j(n+1) &= \sum_{i=1}^{|\Omega|} \mu_i(n) P_{ij}(n) \\
&= \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^{|\Omega|} \mu_i(n) P_{ij}(n) + \mu_j(n) P_{jj}(n) \\
&= \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^{|\Omega|} \mu_i(n) P_{ij}(n) + \mu_j(n) \left(1 - \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^{|\Omega|} P_{ji} \right).
\end{aligned} \tag{4.53}$$

Pasando $\mu_j(n)$ al otro lado de la ecuación, obtenemos una expresión para la diferencia entre las distribuciones de probabilidad en dos tiempos subsecuentes:

$$\mu_i(n+1) - \mu_i(n) = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^{|\Omega|} \mu_i(n) P_{ij} - \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^{|\Omega|} \mu_j(n) P_{ji} \tag{4.54}$$

A la ecuación 4.54 se le conoce como *ecuación maestra*. Si nuestra cadena es aperiódica e irreducible, sabemos que al tomar el límite $t \rightarrow \infty$, la distribución $\boldsymbol{\mu}$ converge a un valor estacionario $\boldsymbol{\pi}$ y entonces $\mu_i(n+1) - \mu_i(n) = \pi_i - \pi_i = 0$. En este caso, la ecuación maestra 4.54 se reduce a:

$$\sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^{|\Omega|} \pi_i(n) P_{ij} = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^{|\Omega|} \pi_j(n) P_{ji} \tag{4.55}$$

Si a su vez suponemos que la cadena de Markov es reversible, es decir, que se cumple la ecuación 4.3.1, la ecuación 4.55 se satisface automáticamente pues se cumple para cada término de la suma en las probabilidades de transición y también en las tasas de probabilidades.

Ya que la condición se pueden interpretar el hecho de que es igualmente probable estar en un estado i e ir a uno j que viceversa, a la ecuación 4.3.1 se le llama *ecuación de balance detallado*.

Suponiendo que conocemos la densidad de probabilidad $\boldsymbol{\pi}$ a la que queremos que converja nuestra cadena, la ecuación 4.3.1 no nos permite encontrar

las probabilidades de transición ya que tenemos solo una ecuación para dos incógnitas. Además, aunque conociéramos las probabilidades de transición, no sabemos cómo construir una cadena de Markov cuya distribución converja a la deseada a partir de estas probabilidades.

La solución a este problema viene de una idea ingeniosa, pensada a partir de pensar la cadena como una generación de nuevos estados desde un estado base [77, 78]. Supongamos que $P_{ij} = G_{ij}A_{ij}$. Denotamos a G_{ij} como la probabilidad de proponer un nuevo estado σ_j estando en un estado σ_i , y a A_{ij} como la razón de veces que aceptamos el estado σ_j al ser propuesto desde σ_i . Recordando que cada microestado del sistema es un conjunto de espines, para tener la propiedad de irreducibilidad en la cadena de Markov que construiremos, podemos proponer como nuevos estados desde un estado arbitrario los estados que se obtienen al cambiar un espín escogido uniformemente en la red. Así, podemos expresar a G_{ij} como:

$$G_{ij} = \begin{cases} \frac{1}{N} & \text{si } \sigma_i \rightarrow \sigma_j \text{ al voltear solo un espín} \\ 0 & \text{en otro caso .} \end{cases} \quad (4.56)$$

Lo primero que notamos es que la función G_{ij} es simétrica. por lo que la ecuación de balance detallado es:

$$\frac{\pi_i}{\pi_j} = \frac{A_{ji}}{A_{ij}} \quad (4.57)$$

4.3.2. Algoritmo de Metrópolis-Hastings

El algoritmo de Metrópolis-Hastings funciona de tal manera que, aunque no se conoce la función de partición completa Z , utiliza la distribución de probabilidad de Boltzmann y la supone como la distribución a la cuál converge la cadena de Markov. Así, la ecuación 4.57 toma la forma:

$$\frac{A_{ji}}{A_{ij}} = \frac{\frac{\exp[-\beta H(\sigma_i)]}{Z}}{\frac{\exp[-\beta H(\sigma_j)]}{Z}} = \exp[\beta(H(\sigma_j) - H(\sigma_i))] \quad (4.58)$$

Tenemos una ecuación para las razones de aceptación y podemos utilizarla para proponer su valor. Es importante que la razón de aceptación sea lo más cercana a 1 posible, para que el sistema siempre esté intentando aceptar

los cambios y se mantenga en constante flujo de energía hasta llegar a un equilibrio. Así, se propone la siguiente razón de aceptación:

$$A_{ij} = \begin{cases} \exp[-\beta(H(\boldsymbol{\sigma}_j) - H(\boldsymbol{\sigma}_i))] & \text{si } H(\boldsymbol{\sigma}_j) > H(\boldsymbol{\sigma}_i) \\ 1 & \text{si } H(\boldsymbol{\sigma}_j) \leq H(\boldsymbol{\sigma}_i) . \end{cases} \quad (4.59)$$

Esta definición de la razón de aceptación tiene un significado físico muy inmediato. A temperaturas pequeñas cercadas a 0, cuando vamos a un estado de menor energía, la razón de aceptación es máxima y haremos el cambio a ese estado, por lo que cada paso tiende a llevar al sistema a un estado de mínima energía, una condición del equilibrio termodinámico. Sin embargo, a temperaturas altas, el argumento de la exponencial es muy pequeño y el sistema siempre está aceptando los cambios.

Este algoritmo fue propuesto inicialmente por Metrópolis y sus colaboradores en 1953 [79] para obtener la ecuación de estado de un fluido de esferas duras en 2D, y posteriormente fue generalizado por Hastings en 1970 [80].

Más allá del formalismo, utilizar este algoritmo para resolver el modelo de Ising sobre una red arbitraria se hace de la siguiente manera. Dada una red con N espines, y valores fijos de B , J y β , construimos una cadena de Markov de estados $\{\boldsymbol{\sigma}_t\}_{t=1}^{\tau}$ tal que los últimos elementos de la cadena tienden a un estado en equilibrio termodinámico dados esos parámetros. El tamaño de la cadena τ es escogido por nosotros, y entre más grande sea más preciso será el estado final pues habrá tenido más tiempo de equilibrarse. Una implementación del algoritmo se puede dar de la siguiente manera:

Algoritmo 1: Metrópolis-Hastings

Input : Parámetros termodinámicos: β , B , J

Condición inicial $\boldsymbol{\sigma}_0$

Número de pasos τ

Output: Una lista $\eta = \{\boldsymbol{\sigma}_t\}_{t=1}^{\tau}$

Sea η un arreglo vacío

$\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}_0$

```

Añadir  $\sigma$  a  $\eta$ 
 $t = 0$ 
for  $t < \tau$  do
     $i = \text{AleatorioUniforme}(\{1, \dots, N\})$ 
    Sea  $\sigma(i)$  la configuración obtenida al voltear el espín  $i$  en  $\sigma$ 
     $prob = \text{AleatorioUniforme}([0, 1])$ 
     $acep = \exp[-\beta(H(\sigma(i)) - H(\sigma))]$ 
    if  $prob < acep$  then
         $\sigma = \sigma(i)$ 
        Añadir  $\sigma$  a  $\eta$ 
     $t = t + 1$ 

```

Dónde $\text{AleatorioUniforme}(S)$ es un elemento tomado con probabilidad uniforme de un conjunto S . Recordando que el cálculo de la energía es una operación $\mathcal{O}(N)$, el algoritmo tiene una complejidad $\mathcal{O}(\tau N)$ y requiere $\mathcal{O}(\tau N)$ memoria para guardar todos los sistemas.

Al obtener la cadena η , podemos calcular las variables termodinámicas macroscópicas del sistema calculándolas para toda $\sigma \in \eta$ y haciendo un promedio de esos valores. Sin embargo, al tener pasos finitos, realizar este promedio sobre todo η usualmente subestima el valor real del promedio ya que, dependiendo de la condición inicial, los primeros sistemas de η pueden estar muy alejados del equilibrio y dar un valor de las variables erróneo. Considerando el error de medición, podemos decir que hay un cierto número de pasos τ_{ter} tales que para $t \geq \tau_{\text{ter}}$ el sistema está en equilibrio termodinámico o *termalizado*, es decir, las fluctuaciones son menores que el error de medición. Llamamos a τ_{ter} *pasos de termalización*. Normalmente τ_{ter} depende del tamaño del sistema. Algunas maneras de eficientar el algoritmo son:

1. No calcular la energía total en cada paso, pues solo es necesario el cambio de energía (que en este caso puede simplificarse como $H(\sigma(i)) - H(\sigma) = 2\sigma_i(Jf + B)$ con $f = \sum_{j \in V(i)} \sigma_j$ la suma de los espines vecinos).
2. Guardar en la lista η el sistema no en cada iteración, si no cada m iteraciones. Esto permite aumentar tanto el tamaño del sistema como el número total de pasos sin saturar la memoria.

3. Para un conjunto de parámetros termodinámicos y de simulación, repetir M veces el algoritmo para obtener un conjunto de cadenas η_i , calcular las variables Q_i de cada simulación y definir como la variable verdadera el promedio $Q = \langle Q_i \rangle$. La obtención de cada η_i se puede hacer simultáneamente utilizando cómputo distribuido.
4. No tomar una condición inicial σ_0 totalmente aleatoria para reducir los pasos de termalización necesarios.

En la figura 4.9 presentamos los resultados de una simulación utilizando Metrópolis-Hastings para un modelo de Ising sobre una red cuadrada en dos dimensiones. Con $\tau = 10^6$, $\tau_{\text{ter}} = \frac{\tau}{2}$, promediando cada variable Q sobre 5 sistemas.

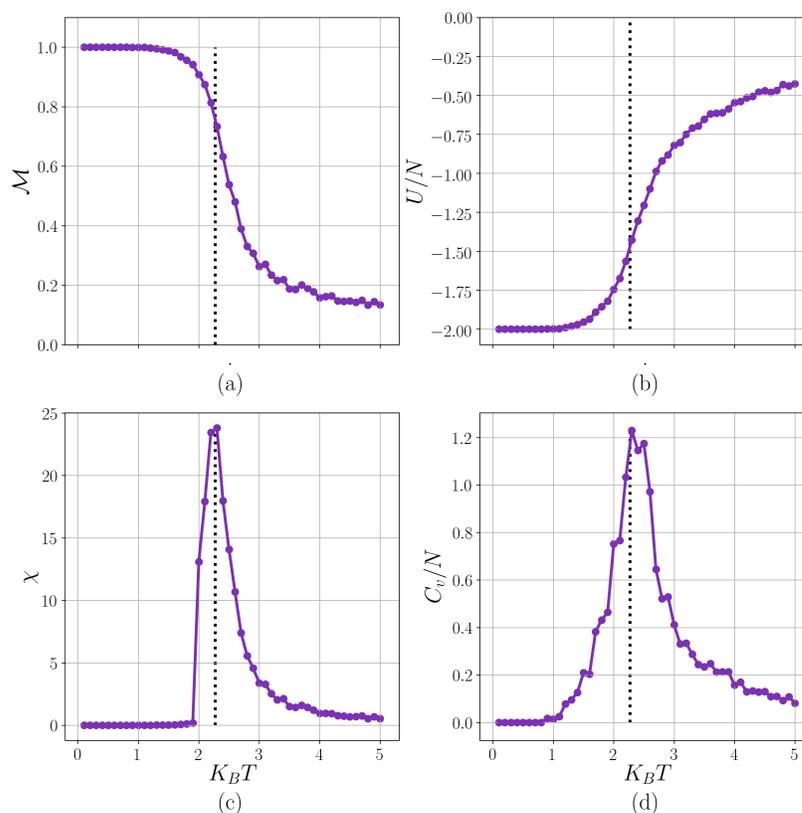


Figura 4.9: Resultados obtenidos por el algoritmo de Metrópolis para una red cuadrada de $N = 10 \times 10$. La línea punteada corresponde a la temperatura crítica $T_c = 2.269$.

Capítulo 5

Modelo propuesto: penalización por rigidez en un sólido amorfo

Podemos resumir lo visto en los tres capítulos anteriores en los siguientes puntos

- Qué es el estado sólido amorfo, por qué se da la transición vítrea y qué es la fase intermedia en un vidrio.
- Qué es la rigidez de una gráfica, como se relaciona con los vidrios y la fase intermedia.
- Un modelo termodinámico para el ferromagnetismo que presenta fenómenos críticos, su solución numérica y su relación con modelos de fluidos discretos.

Pareciera que el capítulo cuatro no está relacionado con los anteriores. Sin embargo, en este capítulo lo relacionaremos, pues presentaremos un modelo basado en el modelo de Ising para simular un vidrio durante la fase intermedia. En particular, este modelo tomará en cuenta la rigidez del vidrio, pues, como se vió en el capítulo dos y tres, está bien definida y estudiada y es fundamental para la fase intermedia. Como se verá a lo largo del capítulo, el modelo presenta muchas simplificaciones, pero mantiene las características principales de la rigidez y las transiciones de fase. Propondremos un modelo simple de un vidrio calcogenoide cuyas propiedades termodinámicas reproduzcan o sean consistentes con la existencia de una fase intermedia.

Ya que buscamos reproducir dos transiciones de fase, es intuitivo utilizar un modelo que ya sepamos de antemano que presenta una transición.

5.1. Descripción del modelo

Queremos estudiar la termodinámica de un vidrio durante la transición vítrea al cambiar su número de coordinación promedio $\langle r \rangle$. Lo más lógico es utilizar la interpretación del modelo de Ising como un gas de red, es decir, de un sistema atómico que presenta una transición de fase de densidades bajas a altas. Recuérdese que la fase intermedia es una transición de fase que se da cerca de la transición vítrea en vidrios.

Así, el vidrio es representado por un gas de red con una topología determinada. Cada vértice de la red representa la existencia o ausencia de un átomo, y este tiene enlaces solamente con los átomos en las posiciones de primeros vecinos, que también pueden existir o no. El hecho de que en cada sitio de la red pueda o no haber un átomo le da desorden topológico al sistema, la característica de un sólido amorfo, aunque la posición del átomo en la red no tiene relevancia.

En el capítulo tres, se mencionó que los sistemas con enlaces redundantes (gráficas estresadas-rígidas) incrementan la entalpía irreversible ΔH_{nr} , por lo que nos interesa que el modelo evite que se formen este tipo de componentes. Es decir, que la rigidez redundante se evite. En términos de energía, nos gustaría que los estados rígidos tengan mayor energía. Así, queremos penalizar al sistema añadiéndole energía por formar componentes rígidas. Suponemos entonces que el sistema tiene un hamiltoniano de la forma

$$\begin{aligned} H(\mathbf{n}) &= -\mu \sum_{i=1}^N n_i - J \sum_{\langle i,j \rangle} n_i n_j + C \sum_{\langle i,j \rangle \in L} n_i n_j \\ &= H_{\text{quim}} + H_{\text{int}} + H_{\text{cic}} \end{aligned} \quad (5.1)$$

con μ , J y C constantes. L es una subgráfica que estima las componentes rígidas del sistema. H_{quim} es la aportación por μ (el potencial químico), H_{int} la energía de interacción por J y H_{cic} la aportación por las componentes rígidas L , proporcional a una constante C .

La definición anterior de L es ambigua, y posteriormente se dará su definición formal. El hamiltoniano es igual al del modelo de Ising, aunque con un término extra en el que se toma en cuenta la rigidez del sistema. Este término puede interpretarse como una penalización por nucleación, que saca al sistema de la posibilidad de llegar al equilibrio al generar una configuración totalmente rígida, configuración equivalente a la solución de equilibrio de un sistema magnetizado en el modelo de Ising.

5.1.1. Estimación de componentes rígidas

En el capítulo tres se discutió en qué consiste la rigidez de una gráfica, así como la definición matemática de esta en la teoría de la rigidez y la definición física en la teoría de restricciones topológicas. La principal diferencia entre estas dos definiciones radica en que en la teoría de restricciones topológicas la rigidez toma en cuenta las restricciones angulares, mientras que en la teoría de rigidez no tienen importancia. La figura 5.1 ejemplifica estas diferencias.

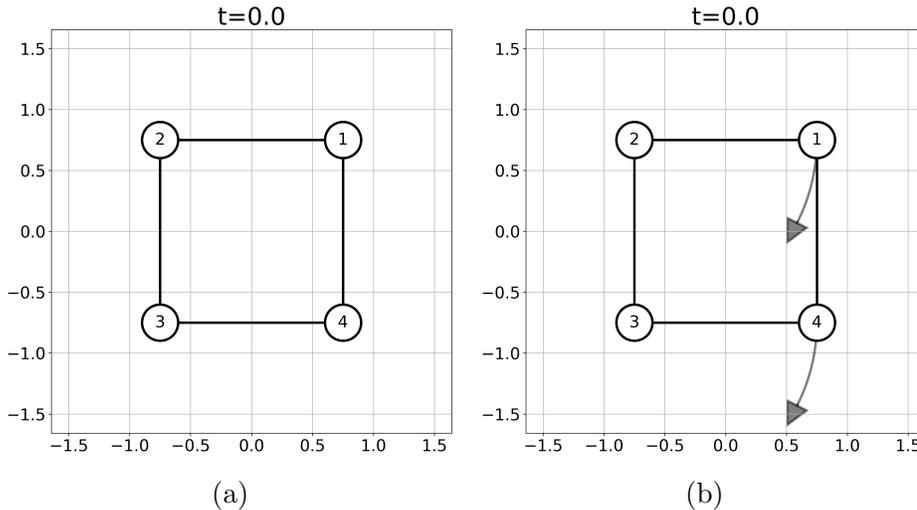


Figura 5.1: Diferencias entre definiciones de rigidez. Un cuadrado puede ser rígido si se considera mantener sus ángulos, como en la teoría de restricciones topológicas (a), o no, como en la teoría de rigidez (b).

Aunque el algoritmo del Pebble Game nos permite descomponer una gráfica en sus componentes rígidas, no toma en cuenta las restricciones angulares, por lo que no nos es útil si nos interesa tomarlas en cuenta. Además, su

complejidad $\mathcal{O}(n^2)$ puede ser alcanzada por otros algoritmos que tienen una implementación más sencilla. Por otro lado, el conteo de restricciones es una aproximación que nos permite verificar si el sistema es rígido o no con una complejidad $\mathcal{O}(n)$. Sin embargo, no nos permite dividir al sistema en componentes rígidas y no es una aproximación muy precisa.

Nos gustaría encontrar una manera de estimar las componentes rígidas de forma más eficiente y simple. Mejorar la eficiencia no parece ser sencillo (que se puede ver en la poca literatura al respecto), por lo que parece más factible hacer otra simplificación de nuestro modelo en la definición de la subgráfica L .

En dos dimensiones, se puede ver que la noción de rigidez debe de estar relacionada con las componentes conexas y los ciclos de la gráfica covalente. Toda componente rígida con más de dos elementos forma un ciclo, mientras que la proposición inversa no es necesariamente verdadera pero frecuentemente lo es. En particular, si es una equivalencia si estamos en una red con una topología fija. Así, para encontrar las componentes rígidas sería equivalente encontrar los ciclos con repeticiones de vértices (también llamados *circuitos*) del sistema, problema que se ha resuelto eficientemente de muchas maneras [81].

Nuestra estimación de la rigidez serán estos mismos circuitos, por lo que el conjunto L puede definirse formalmente como la subgráfica de todos los circuitos del sistema. Otra definición de L surge del concepto de arista de corte, que es el siguiente:

Definición 5.1. Sea $G = (V, E)$ una gráfica no dirigida. Decimos que $e \in E$ es una **arista de corte** si y solo si la gráfica $G' = (V, E \setminus \{e\})$ tiene un mayor número de componentes conexas que G .

Por lo tanto, podemos interpretar a L como la subgráfica inducida por todos los vértices que están conectados por aristas que no son de corte. El algoritmo que proponemos para encontrar L hace una caminata aleatoria sobre la gráfica y la va reduciendo hasta que tenemos una gráfica equivalente en la que todos los vértices son de grado par, y entonces utilizamos el siguiente teorema:

Teorema 5.1.1. *Sea G una gráfica no dirigida conexa. G es separable en ciclos ajenos por aristas si y solo si todos los vértices tienen grado par.*

Demostración. Para probar \Rightarrow , sea $v \in V$. Si hay k ciclos que pasan por v , al no compartir aristas necesariamente tenemos $d(v) = 2k$. La prueba de \Leftarrow se hace por inducción fuerte sobre el número de aristas. Para $|E| = 1$ se cumple trivialmente. Suponemos que es válido para $|E| < k$ y sea ahora una gráfica conexa $G = (V, E)$. Ya que cada vértice tiene grado par, debe de existir un ciclo C . Entonces $G' = (V, E \setminus C)$ es una gráfica con componentes conexas G_1, \dots, G_m . Al quitar solo las aristas del ciclo, sabemos que solo cambiamos el grado de cada vértice en el ciclo y lo reducimos por 2, por lo que todos los vértices siguen teniendo grado par. Así, cada G_i es una gráfica con vértices con grado par y $|E_i| < k$. Por hipótesis de inducción, cada G_i es separable en ciclos ajenos por aristas C_{i_1}, \dots, C_{i_n} , por lo que

$$G = \bigcup_{i=1}^m \bigcup_{j=1}^n C_{ij} \cup C \quad (5.2)$$

Entonces G es la unión de ciclos que no comparten aristas. \square

Nuestro algoritmo para buscar ciclos primero quita de la gráfica (recursivamente) los vértices de grado 1, que sabemos no pertenecen a ninguna componente rígida. Posteriormente, caminamos aleatoriamente la gráfica entre todos los vértices con grado mayor a 1, comenzando cada caminata en un vértice de grado impar. Cuando esta caminata detecta un ciclo, dependiendo de los vértices de grado impar en este ciclo, quitamos de la gráfica todo el ciclo o una parte de él y lo que quitamos lo etiquetamos como parte de las componentes rígidas. Esto reduce el tamaño de la gráfica hasta que solo tenemos vértices de grado par, que ya sabemos son parte de un ciclo por el teorema 5.1.1. El pseudocódigo del algoritmo es el siguiente:

Algoritmo 2: Detección de ciclos

Input : Una gráfica $G = (V, E)$ **Output:** Una subgráfica L correspondiente a sus componentes rígidas.Sea $G' = G$ Sea L una gráfica vacíaQuitar recursivamente los elementos con grado 1 de G' **if** *No hay elementos de grado impar en G'* **then**| $L = G'$ **else** **while** *haya elementos con grado impar en G'* **do** Caminar aleatoriamente G' empezando en un vértice de grado impar. **if** *Encuentro un ciclo C'* **then** **if** *Hay elementos con grado impar en C'* **then** Sea P la subgráfica del camino entre el último elemento de grado impar y el inicio de la caminata de G' Borrar P de G' Añadir P a L **else** Borrar C' de G' Añadir C' a L **end** **end** **if** *Hay elementos con grado 1 en G'* **then** | Quitar recursivamente los elementos con grado 1 de G' **end** **end****end**

Debido a que el algoritmo camina hasta quitar todos los elementos de grado impar, su complejidad es $\mathcal{O}(|V|^2)$. Sin embargo, gracias a el hecho de que borra componentes de la gráfica, en promedio tiene una mejor complejidad. La figura 5.2 ejemplifica el algoritmo, mientras que la muestra su resultado

al correrlo en una red

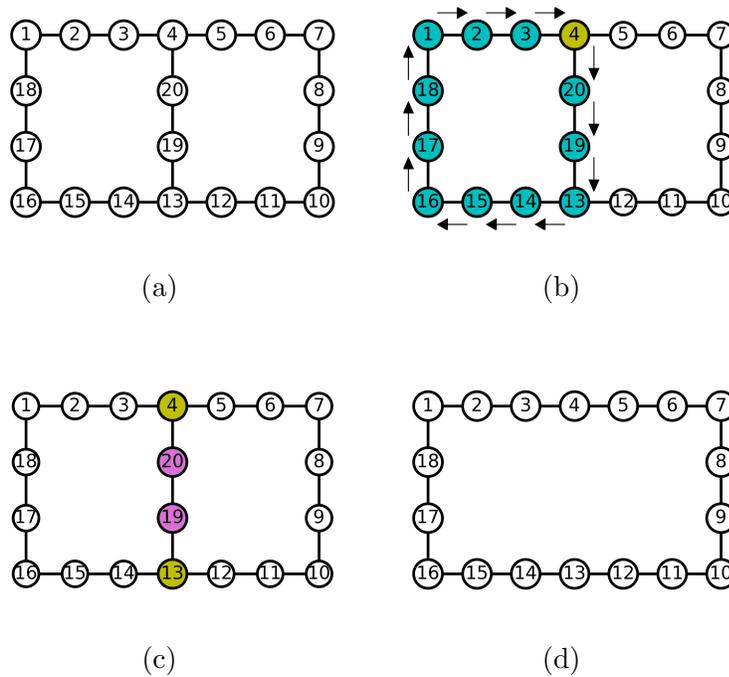


Figura 5.2: Búsqueda de componentes rígidas sobre una gráfica. (a) La gráfica inicial. (b) Iniciando en el vértice 4 realizamos una caminata que resulta en un ciclo. (c) Identificamos en el camino entre los últimos vértices de grado impar y (d) lo quitamos.

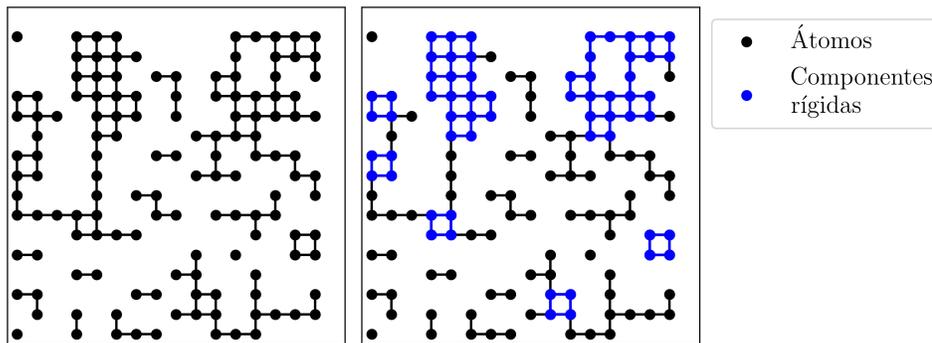


Figura 5.3: Resultado del algoritmo para una red cuadrada con $N = 16 \times 16$ en dos dimensiones.

5.2. Análisis teórico

Nos interesa estimar analíticamente las configuraciones estables del sistema para distintos valores de μ , J y C . Para $T = 0$, minimizar la energía de Helmholtz es igual que minimizar la energía interna, es decir, el hamiltoniano. Presentamos algunos cálculos suponiendo $T = 0$ sobre la minimización de la energía del sistema que nos serán útiles para ver en qué intervalo convendría variar μ , J y C para obtener distintos efectos en simulaciones con $T \approx 0$. Estos resultados no se mantendrán a temperaturas reales pero esperamos que sean una estimación razonable.

En principio, la minimización de energía depende de las relaciones entre μ , J y C . Si $C \approx 0$, esperamos el mismo comportamiento que para el modelo de Ising. Para $C \gg J, \mu$, el sistema minimizará la energía formando los menores circuitos posibles. En general, si queremos tener N átomos sin formar circuitos, deben estar en cadenas de $N - 1$ enlaces. Queremos ver cuando el sistema tenderá a poner átomos e ir a configuraciones de alta densidad, es decir, cuando la energía de $N + 1$ átomos es menor que la de N átomos:

$$\begin{aligned} H_{\text{quim}}(N + 1) + H_{\text{int}}(N + 1) &< H_{\text{quim}}(N) + H_{\text{int}}(N) \\ \implies -\mu(N + 1) - J(N + 1 - 1) &< -\mu N - J(N - 1) \quad (5.3) \\ \implies -\mu &< J \end{aligned}$$

Para $-\mu < J$ el sistema tenderá a poner átomos sin formar ciclos, mientras que para $-\mu > J$ el sistema evitará poner átomos y la densidad tenderá a 0. Las configuraciones que maximizan el número de átomos sin poner ciclos corresponden a árboles máximos generadores de la gráfica, cuyo número de átomos depende de la topología de la red, pero tienen una densidad aproximadamente de $\rho = 1/2$. La figura 5.4 muestra una de estas configuraciones.

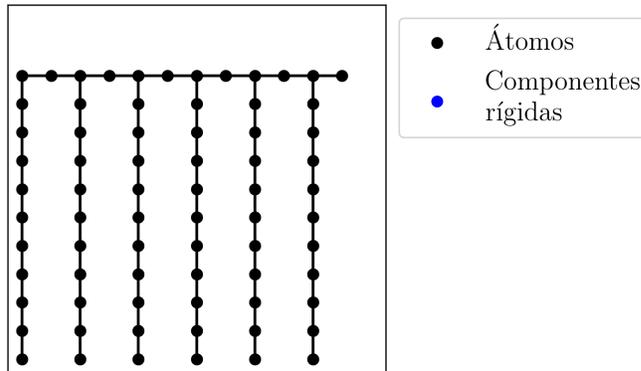


Figura 5.4: Configuración que minimiza la energía para $C \gg \mu, J$.

Por lo tanto, para $C \gg \mu, J$, esperamos que solo haya una transición en el sistema entre $\rho = 0$ y $\rho = 1/2$ al pasar por $\mu_{c3} = -J$.

Para $C \sim \mu, J$ podemos realizar un análisis similar al anterior. Si tenemos N átomos tal que ya se forman lN enlaces en componentes rígidas, el añadir otro átomo inevitablemente añadirá aristas rígidas. En promedio, si tenemos que el sistema inició en una configuración similar a la de la figura 5.4, pensamos que añadir un átomo a esa configuración añade en promedio tres enlaces rígidos y cinco enlaces normales. La figura 5.5 esquematiza por qué ese número de enlaces rígidos y enlaces normales añadidos.

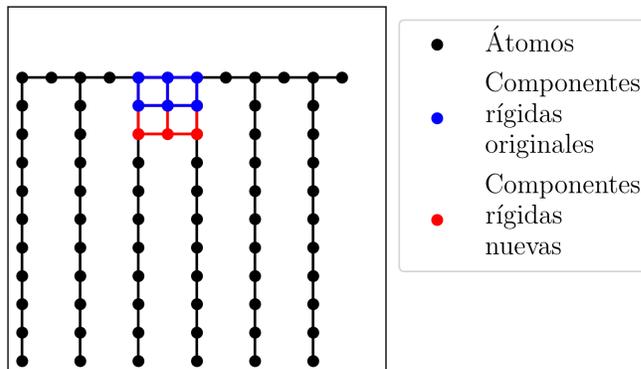


Figura 5.5: Esquema de las nuevas componentes rígidas que se añaden al sistema al añadir. Se añaden tres nuevos enlaces y cinco componentes.

Podemos usar una desigualdad para ver cuándo nos convendrá quitar enlaces en lugar de añadirlos en la red, es decir, tener N átomos en lugar $N + 1$ átomos, ambos que forman componentes rígidas y normales:

$$H_{mag}(N) + H_{int}(N) + H_{cic}(lN) < H_{mag}(N + 1) + H_{int}(N) - 3J + H_{cic}(lN) + 5C$$

$$\implies -\mu N - JN + ClN < -\mu(N + 1) - JN - 3J + ClN + 5C$$

$$\implies \mu < 5C - 3J .$$

(5.4)

Para los valores de μ que cumplan la desigualdad 5.4, el sistema intentará quitar enlaces para llegar a una mínima energía, mientras que para $\mu > 5C - 3J$ se añadirán enlaces hasta llegar a una configuración totalmente rígida con $\rho = 1$. Esperamos una transición de fase al pasar por $\mu_{c2} = 5C - 3J$ desde un estado que no forma enlaces rígidos ($\rho = 1/2$) a uno que si los forma ($\rho = 1$)

Como ya mencionamos, para $C \sim 0$ esperamos el mismo comportamiento que para un gas de red, es decir, una transición de fase entre bajas densidades ($\rho = 0$) a una mayor densidad (similar a la figura 4.7), que siga la ecuación:

$$\mu_{c1} = -2J . \tag{5.5}$$

Siguiendo esta aproximación, podemos estimar cuando observaremos estas dos transiciones: de una baja a una mayor densidad (μ_{c1}) y de una densidad intermedia a una alta (μ_{c2})

$$\begin{aligned} \mu_{c1} &= \mu_{c2} \\ -2J &= 5C - 3J \\ \implies C_c &= \frac{1}{5}J . \end{aligned} \tag{5.6}$$

Para $C < C_c$, no observaremos una doble transición de fase, mientras que para $C > C_c$ esperamos observarla en un intervalo $[\mu_{c1}, \mu_{c2}]$.

Capítulo 6

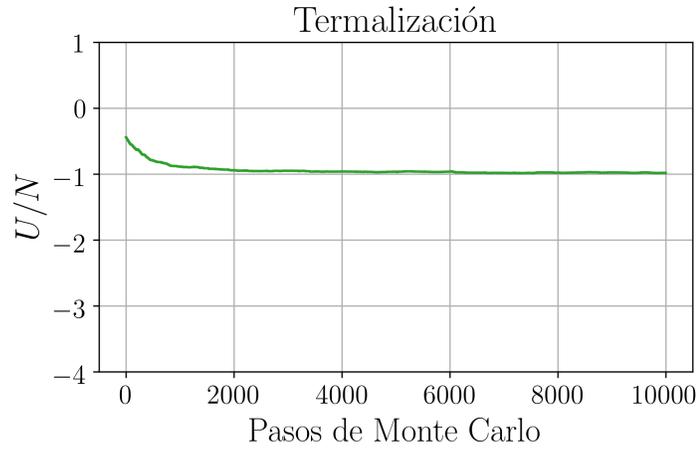
Resultados numéricos

En este capítulo presentaremos los resultados y detalles de simulaciones realizadas para resolver el modelo presentado en el capítulo anterior. Se utilizó el algoritmo de Metrópolis-Hastings por su facilidad de implementación y su precisión. Comenzaremos explicando los detalles de la termalización de las simulaciones, posteriormente las variables macroscópicas y la consistencia con el análisis teórico del capítulo anterior.

6.1. Termalización

Nos interesa ver si es que el sistema converge a una distribución uniforme y los pasos que le toma al sistema llegar a eso. Tomaremos como parámetros fijos la temperatura, que fijaremos en $K_B T = 0.5$ y la energía de interacción $J = 2$. La temperatura fue tomada como fija ya que la fase intermedia en los vidrios no varía como función de la temperatura sino de la composición x (que se puede asociar con el potencial químico μ) y se da al estudiar el vidrio en un intervalo de temperatura pequeño y bajo que corresponde a la transición vítrea.

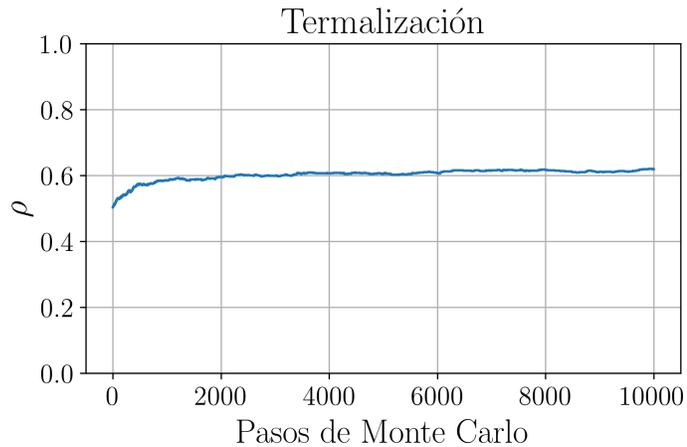
El análisis teórico del capítulo anterior muestra que μ_c depende tanto de J como de C . Por simplicidad, podemos estudiar esta relación variando solo uno de estos parámetros y manteniendo el otro constante. Ya que J es parte del modelo normal, nos parece más interesante variar C y observar su dependencia.



(b)

Figura 6.1: Termalización de (a) ρ y (b) U s para $\mu = -3.325$, $C = 0.7$.

La figura 6.1 muestra la termalización de la energía interna del sistema y la densidad $\rho = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N n_i$ para una red cuadrada con condiciones periódicas a la frontera y $N = 30 \times 30$, tomando como número de pasos $\tau = 10^4$.



(a)

Pareciera que, para $t > \frac{\tau}{2}$, los valores de ρ y E se mantienen fluctuando alrededor de un valor promedio, que nos hace pensar que convergen a un

valor en equilibrio termodinámico. Esto puede confirmarse comparando la distribución de los valores en todo el intervalo $[0, \tau]$, con la distribución en $[\frac{\tau}{2}, \tau]$. Estas distribuciones se muestran en a figura 6.2.

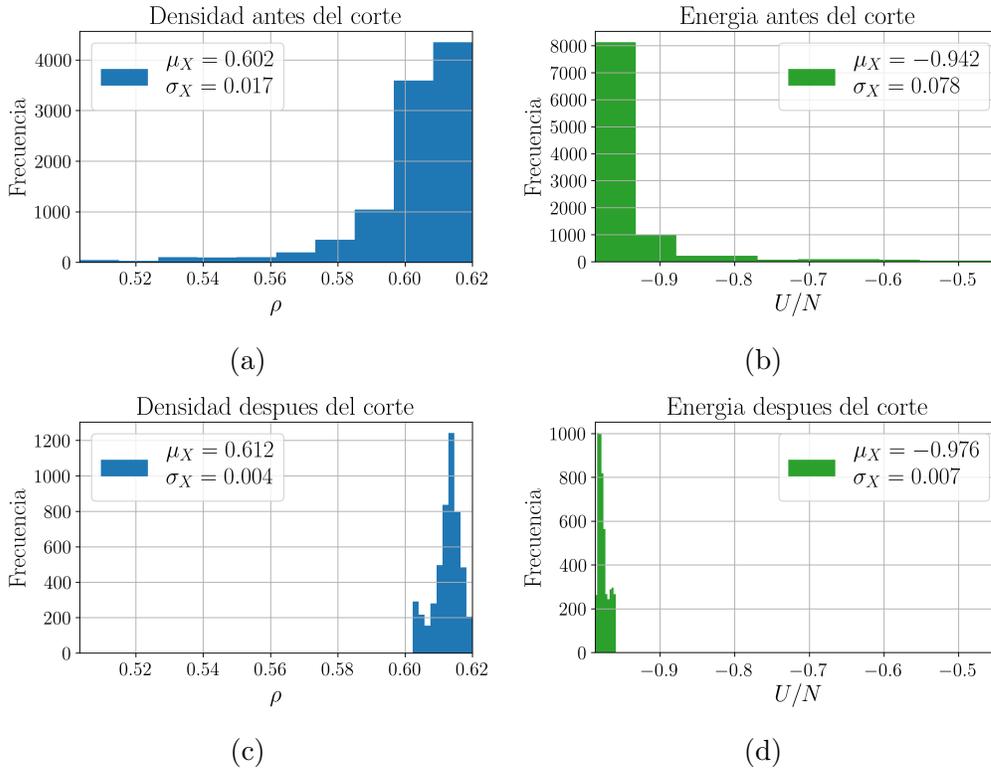


Figura 6.2: Distribución de ρ y U para $\mu = -0.525$, $C = 1.5$ para todos los tiempos (a,b) y en el intervalo $[\frac{1}{2}\tau, \tau]$.

Después del corte, es claro que la desviación estándar σ_X se vuelve mucho menor para el intervalo cortado a la mitad, y el valor promedio cumple $\frac{\mu_X}{\sigma_X} \gg 1$. Sin embargo, esto no necesariamente se cumple para todas las otras combinaciones de μ, C . La figura 6.3 muestra las gráficas de thermalización para $\mu = -3.325$, $C = 0.7$ en las cuales esto no sucede.

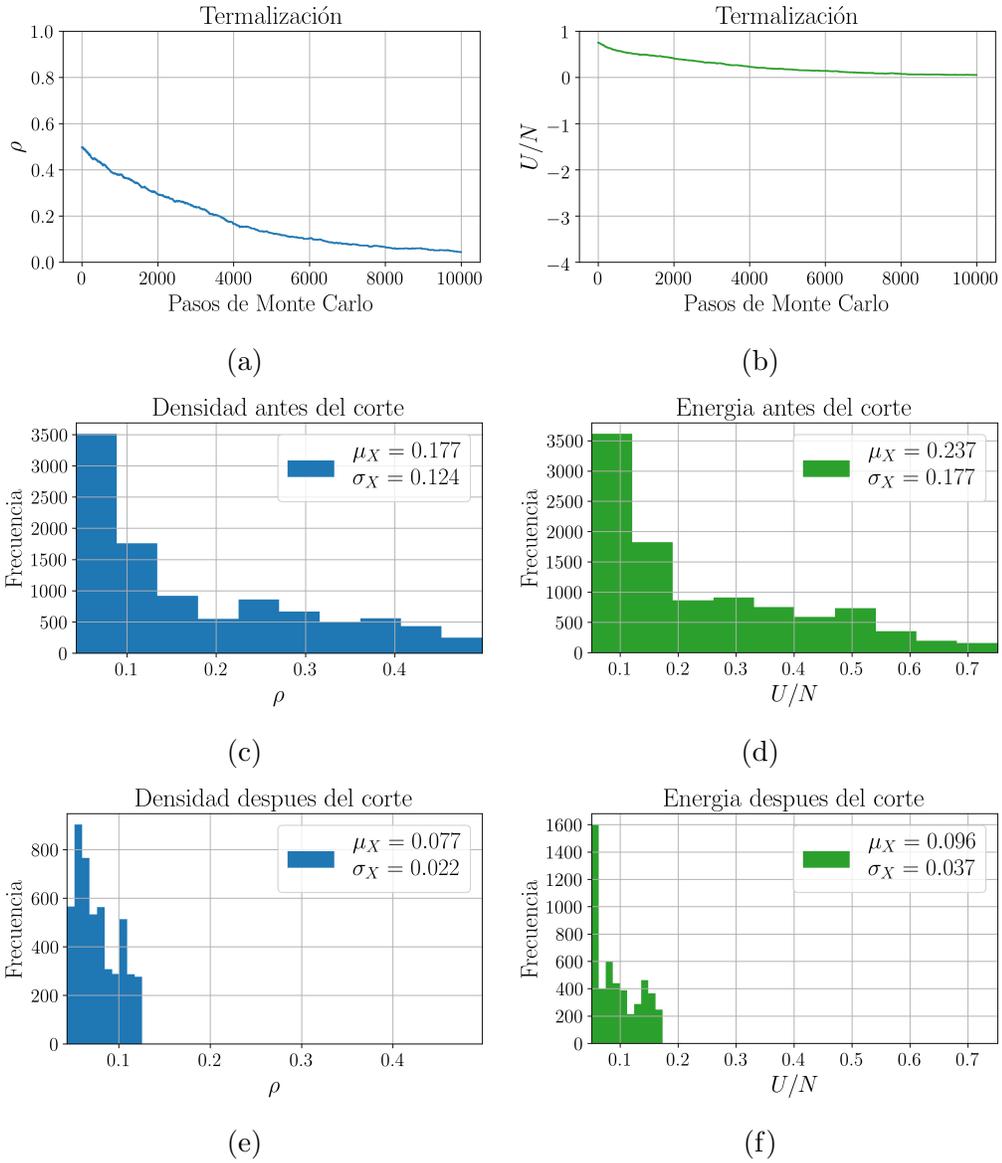


Figura 6.3: Distribución de ρ y E para $\mu = -3.325$, $C = 0.7$ para todos los tiempos (a,b) y en el intervalo $[\frac{1}{2}\tau, \tau]$.

6.2. Variables macroscópicas

Nos interesa calcular las variables termodinámicas, es decir, ρ , U , χ y C_v como función de μ y C . Podemos utilizar las ecuaciones 4.14- 4.17, para calcular dichas variables.

Realizamos un conjunto de simulaciones sobre una red cuadrada en dos dimensiones, con condiciones periódicas a la frontera y $N = 30 \times 30$. Los valores de μ estaban en una partición regular de 21 puntos sobre el intervalo $[-3.5, 0]$, mientras que los de C en una partición regular de 21 puntos sobre el intervalo $[0.5, 2.5]$. Estos intervalos deberían de permitir observar los fenómenos críticos predichos por el análisis teórico del capítulo anterior. Para cada valor distinto de (μ, C) , se realizaron ocho simulaciones y el valor de las variables termodinámicas se obtuvo inicialmente de cada una de estas ocho simulaciones tomando $\tau_{ter} = \frac{\tau}{2}$, es decir, en el intervalo $[\frac{1}{2}\tau, \tau]$, y posteriormente se promediaron esos ocho valores de cada una para obtener los valores definitivos para ese par (μ, C) .

Se realizaron 10^4 pasos de Monte Carlo totales sobre cada simulación. Tomando en cuenta el tiempo de cómputo de la simulación y el deseo de tener la posibilidad de realizar distintos tipos de análisis sobre las simulaciones, se decidió guardar la cadena de Markov, es decir, el conjunto de configuraciones obtenidas en cada simulación. Sin embargo, debido al espacio que representaba guardar y manipular las $8 \times 21 \times 21 \times 10^4$ configuraciones de todas las cadenas obtenidas de la simulación en un disco duro, solo se guardaron cada 100 pasos, por lo que la cadena de Markov obtenida para cada simulación es de la forma $(\sigma_0, \sigma_{100}, \sigma_{200}, \dots, \sigma_{10^4})$.

Las figuras 6.4 y 6.5 muestran estos resultados.

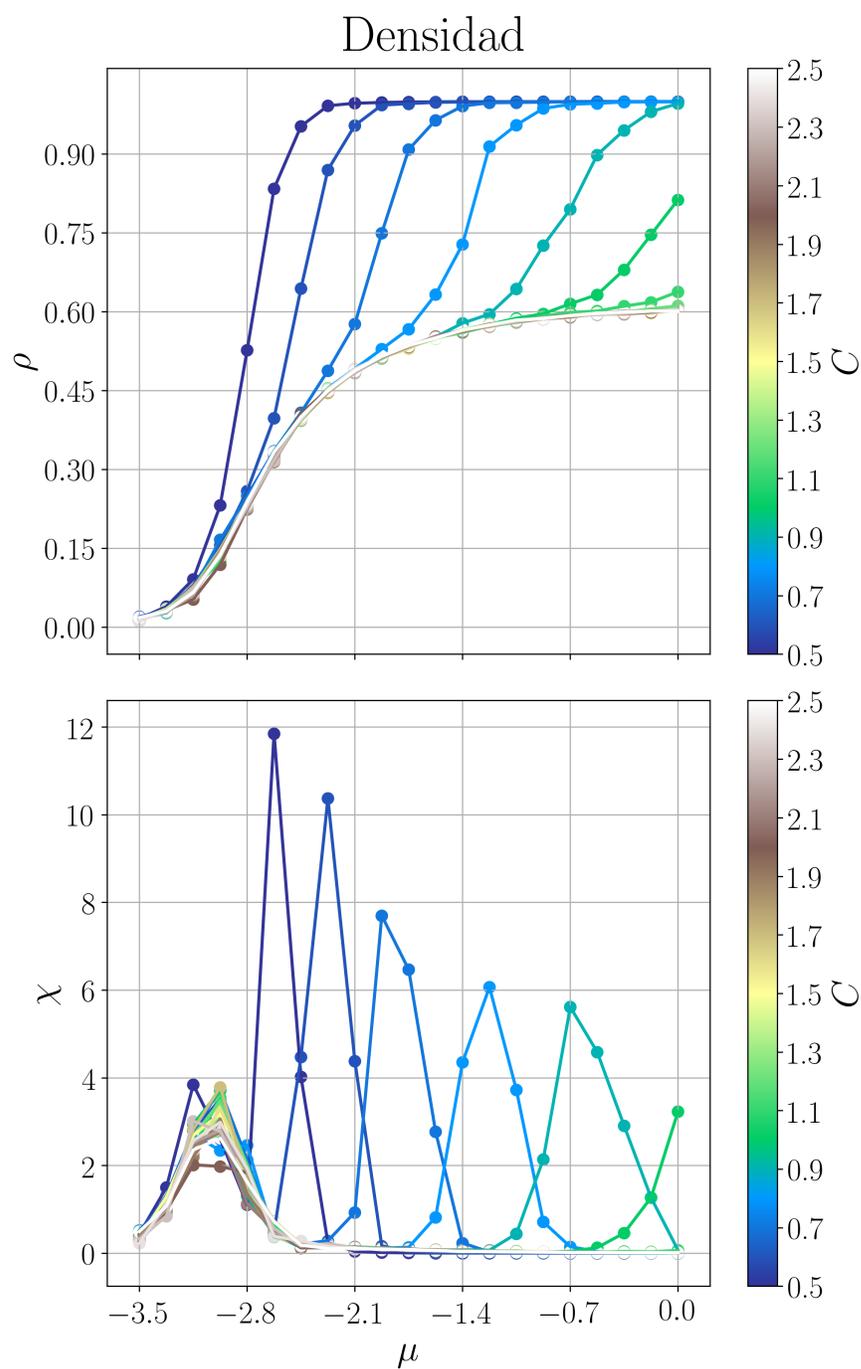


Figura 6.4: Variables macroscópicas obtenidas en la simulación. ρ Y χ como función de μ para distintas C

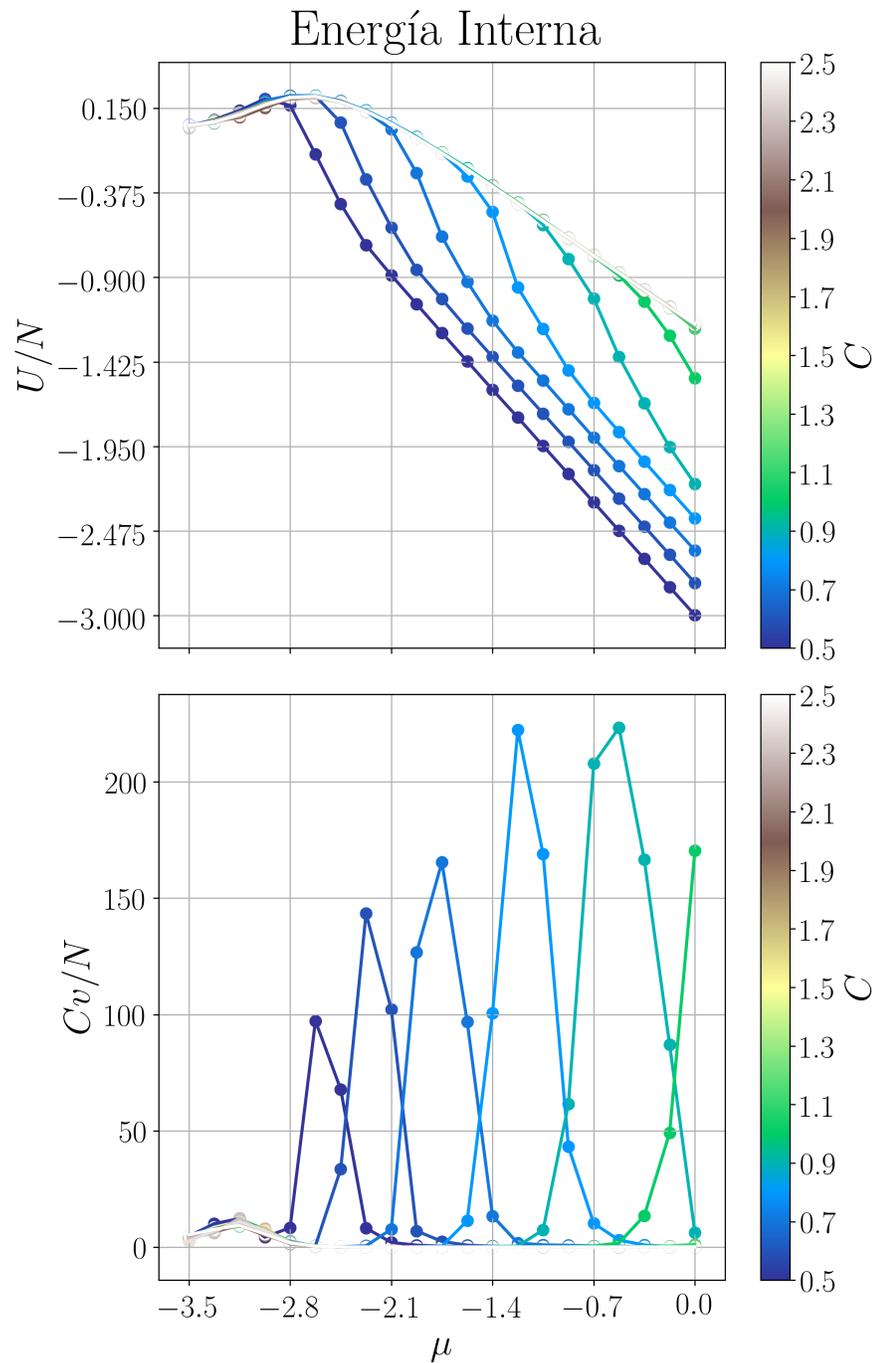


Figura 6.5: Variables macroscópicas obtenidas en la simulación. ρ Y χ como función de μ para distintas C .

En todas las gráficas hay un cambio en el comportamiento de los variables conforme el valor de C aumenta, teniendo que el cambio de comportamiento se da para $C = 1$. Para la energía interna, en $C > 1$ el comportamiento es el de una curva suave con un máximo en $\mu \in [-2.8, -2.625]$. Sin embargo, para $C < 1$, esta curva cambia de dirección a un comportamiento lineal decreciente a partir de un valor $\mu^*(C)$. Esto es confirmado en la gráfica del calor específico, en la que para $C < 1$ hay un cambio abrupto en el comportamiento a partir de $\mu^*(C)$, mientras que para $C > 1$ hay una variación mucho menor.

La densidad tiene un comportamiento todavía más peculiar. Para $C > 1$, la densidad comienza a crecer desde valores muy bajos en $\mu = -3.5$ hasta un valor estable $\rho \approx 0.6$ para $\mu > -2.1$, que se parece mucho al valor $\mu_c = -J = -2$ discutido en la sección anterior para $C \gg \mu, J$. Esta densidad se mantiene estable hasta llegar a $\mu = 0$.

Para $C < 1$, ρ se mantiene principalmente en dos valores estables, el ya mencionado $\rho \approx 0.5$ al que crece desde 0 hasta un valor μ_{c2} , y se mantiene en ese valor hasta llegar a un μ_{c1} en el cual la densidad sube de nuevo hasta $\rho = 1$. μ_{c2} dista del valor predicho $\mu_{c2} = -2J = -4$. Para el primer valor de $C = 0.5$, la llegada a $\rho \approx 0.5$ no se alcanza a visualizar y solo se observa la llegada hasta $\rho = 1$. Esto aproxima suficientemente bien el cálculo realizado anteriormente para el cual $C < J/5 = 0.4$ no tiene una densidad intermedia.

El fenómeno se ve más dramáticamente conforme $C \rightarrow 1^-$. La figura 6.6 muestra un corte para $C = 0.8$. La gráfica de χ muestra dos cambios de valores abruptos, similares a discontinuidades, lo cual sería consistente con la existencia de una doble transición de fase en la densidad del sistema.

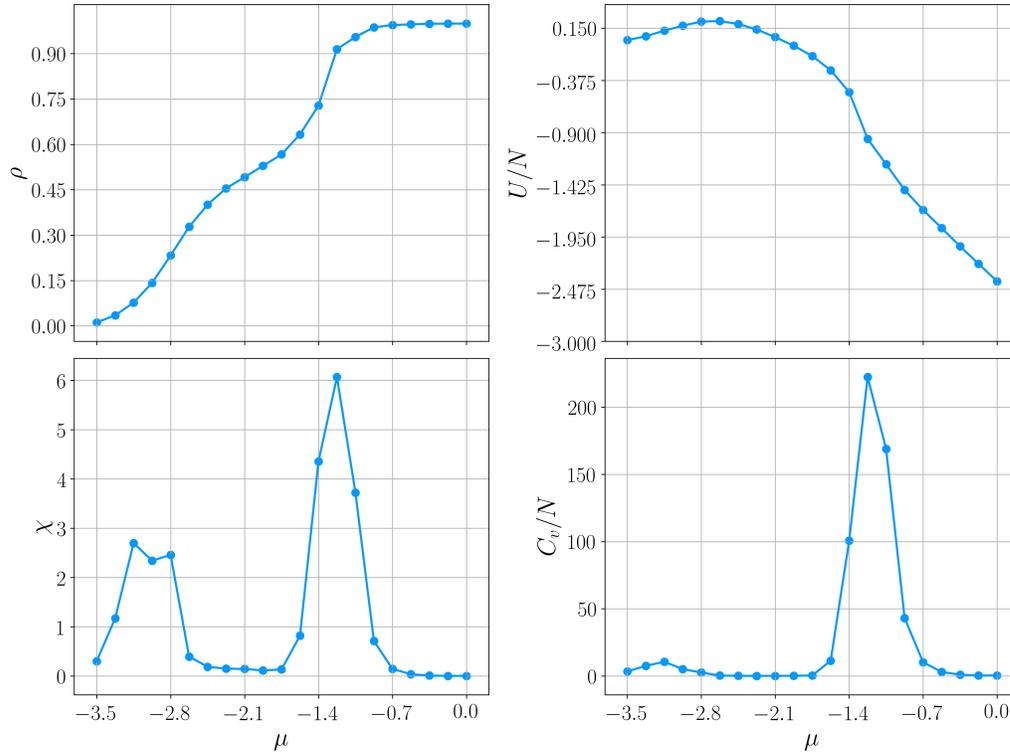
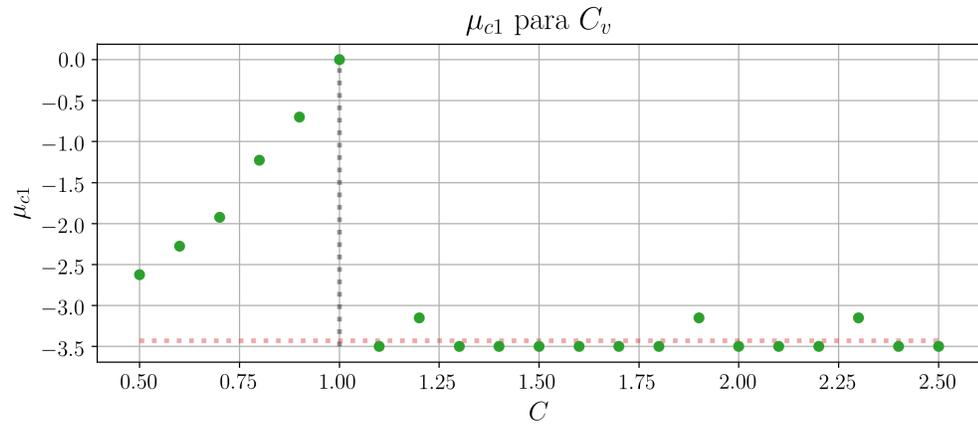


Figura 6.6: Variables macroscópicas para $C = 0.8$.

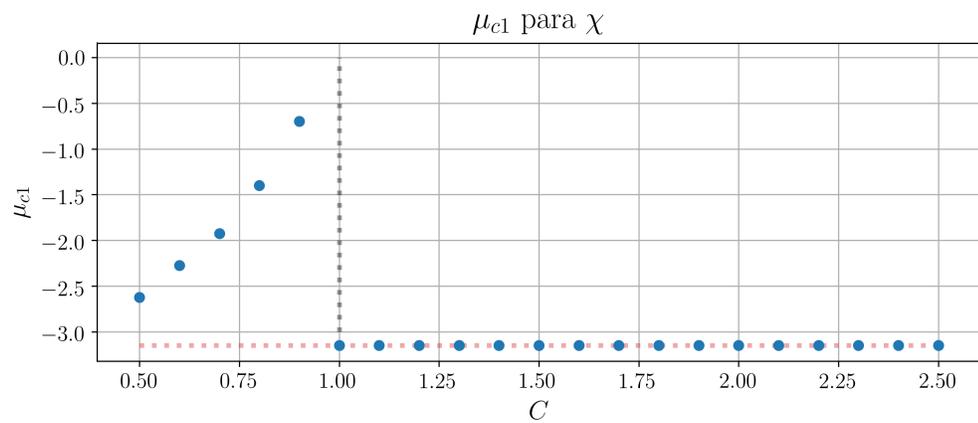
Podemos suponer que tanto para la densidad como para la energía interna, μ_{c1} es el valor que hace máximo el cambio entre valores sucesivos de C_v y χ respectivamente. En particular, nos interesa el salto correspondiente a un salto creciente, por lo que definimos μ_{c1} como:

$$\mu_{c1}(C) := \operatorname{argmax} z(\mu_{i+1}) - z(\mu_{i-1}) \quad (6.1)$$

Con $z = C_v, \chi$ La figura 6.7 muestra los valores de μ_{c1} para ambas variables



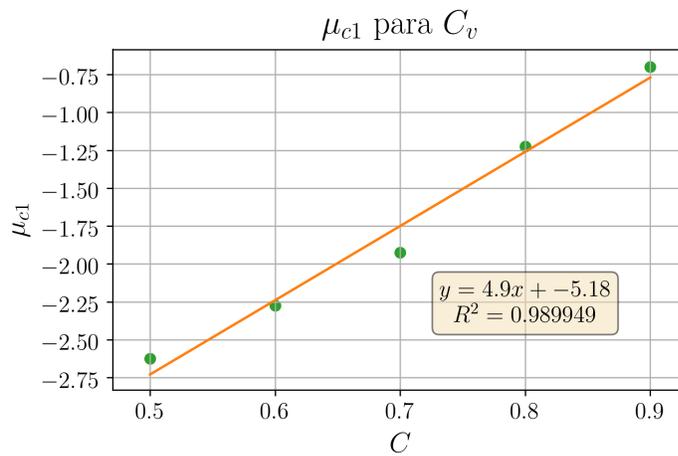
(a)



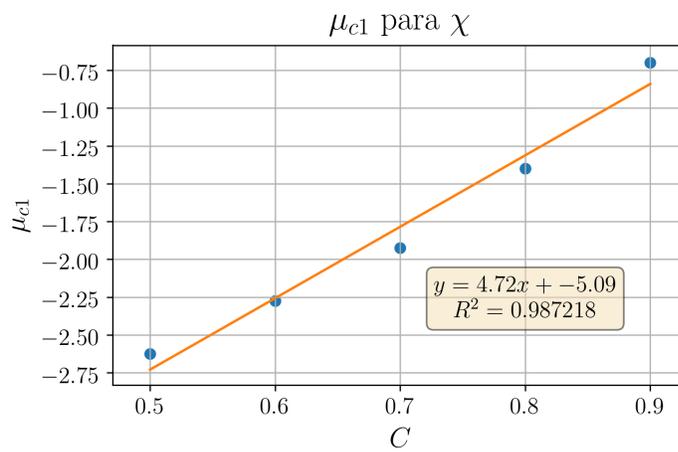
(b)

Figura 6.7: (a) μ_c para C_v y (b) μ_c para χ como función de C . La línea negra es el valor crítico $C = 1$ mientras que la roja es el valor promedio de μ_c para $C > 1$.

En ambas gráficas, se puede observar que el comportamiento para $C < 1$ parece ser linealmente creciente, mientras que se mantiene constante para $C > 1$. Podemos analizar μ_c para los cinco valores de $C \in [0.5, 1.0)$ y probar su linealidad con una regresión lineal. Las figuras 6.8 muestran dichos ajustes.



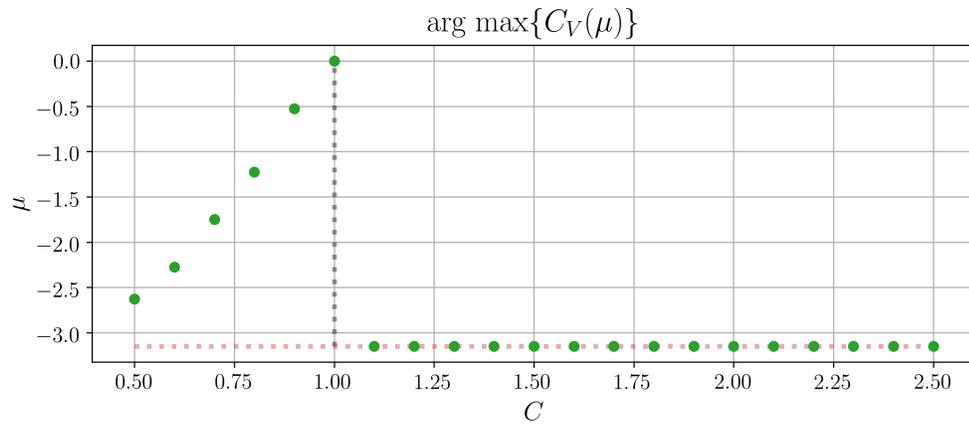
(a)



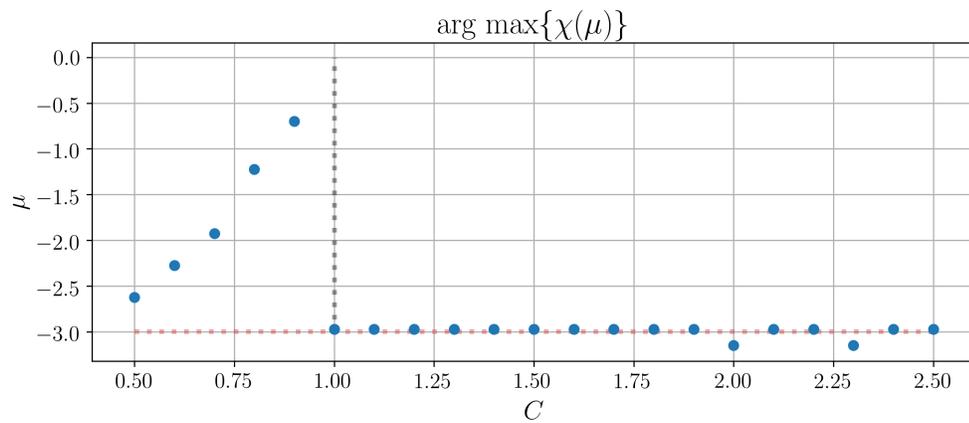
(b)

Figura 6.8: (a) μ_c para C_v y (b) μ_c para χ como función de C en el intervalo $[0.5, 0.9]$.

Otro valor interesante a analizar es el valor que maximiza tanto C_V como χ . La figura 6.9 muestra estos resultados.



(a)



(b)

Figura 6.9: (a) $\arg \max \{C_v(\mu)\}$ y (b) $\arg \max \{\chi(\mu)\}$ como función de C . La línea negra es el valor crítico $C = 1$ mientras que la roja es el valor promedio de μ_c para $C > 1$.

También se observa un comportamiento lineal para $C < 1$, que puede ser verificado realizando una regresión lineal sobre el sistema.

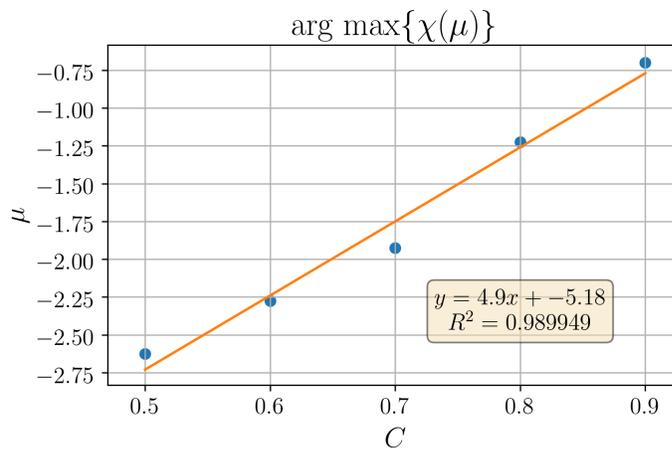
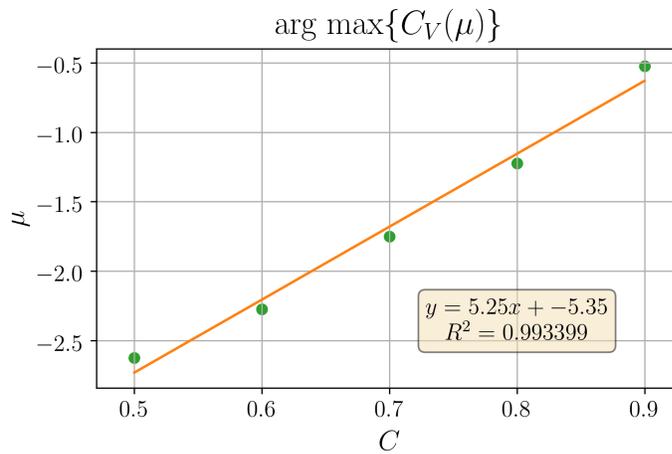


Figura 6.10: (a) $\arg \max\{C_v(\mu)\}$ y (b) $\arg \max\{\chi(\mu)\}$ como función de C en el intervalo $[0.5, 0.9]$.

La idea cualitativa de un comportamiento lineal, en especial para μ_{c1} , es confirmada por los altos coeficientes de correlación de Pearson entre el ajuste lineal y los puntos de la simulación. Tanto las pendientes como la ordenada al origen de ambos ajustes tienen entre ellas una diferencia porcentual menor al 10%, por lo que consideramos que el comportamiento de μ_c es igual al analizarlo sobre ambos parámetros. Además, la pendiente y la ordenada al

origen se acercan a los valores predichos por la ecuación 5.4.

Los valores obtenidos analíticamente para μ_{c1} , μ_{c2} , μ_{c3} y C_c se aproximan a los valores numéricos observados de manera aceptable, y podemos adjudicar que la diferencia entre ambos se debe a la influencia de la temperatura.

Capítulo 7

Conclusiones

Propusimos un modelo nuevo y sencillo para modelar un vidrio calco-goneide en la fase intermedia que toma en cuenta la esencia de la rigidez del sistema. Construir y estudiar este modelo implicó realizar una revisión del estado sólido amorfo, el concepto y formalización de rigidez y de los modelos tipo Ising. Esta revisión quedó plasmada en las páginas de este trabajo.

Este modelo propuesto presenta una doble transición de fase, que se puede concluir al observar los saltos abruptos en las gráficas para C_v y χ . Para realmente concluir que la doble transición que presenta nuestro modelo es equivalente a la fase intermedia, deberíamos de poder relacionar alguna las variables del sistema con ΔH_{nr} y μ con x . La relación entre μ y x es inmediata: μ es proporcional a la probabilidad de poner partículas (y por lo tanto enlaces) en el sistema, lo cual es directamente proporcional el número de enlaces y a la composición de un contaminante que añade enlaces al vidrio, es decir a x .

Relacionar alguna variable del sistema con ΔH_{nr} no parece ser algo sencillo. Sin embargo, debe de existir alguna relación por el hecho de que los cambios abruptos en la densidad deben estar relacionados con algún tipo de energía. Sin embargo, probarlo estrictamente queda fuera de nuestro alcance por ahora, ya que requiere un análisis termodinámico del modelo mucho más profundo.

Al observar el comportamiento de C_v y χ para $C < 1$, la primera transición que se observa en la densidad del sistema es mucho más abrupta en χ que

en C_v . Esto es consistente con la idea de que la primera transición es una transición de tercer orden que se da al pasar a un estado rígido desde uno flexible, como se ha mostrado en [16]. Comprobar esta hipótesis requeriría de más simulaciones con más datos.

Obtuvimos el comportamiento de las variables macroscópicas al variar μ y C , y este comportamiento es totalmente consistente con la existencia de una doble transición de fase. También obtuvimos valores críticos de μ y C analítica y numéricamente, y ambos valores coinciden dentro de un margen de error de manera razonable.

Algunas de las posibilidades para darle continuidad a este proyecto son:

- Optimizar el código de las simulaciones para reducir su tiempo de cómputo (la simulación principal tomó alrededor de 200 horas de cómputo). Principalmente, utilizar un mejor algoritmo para encontrar los circuitos del sistema (como el propuesto por Tarjan en 1974 [82]) y utilizar otros algoritmos de Monte Carlo para solucionar numéricamente el modelo.
- Realizar simulaciones con más valores de μ , C , variando también T , para sistemas más grandes y con otras topologías de red.
- Analizar los fenómenos críticos con teoría de exponentes críticos y escalamiento de tamaño finito.
- Comparar los resultados de nuestra estimación de rigidez con la rigidez verdadera obtenida por el Pebble Game.
- Generalizar el sistema a redes en tres dimensiones, que involucra repensar nuestra estimación de rigidez y hacer una revisión de literatura sobre rigidez en tres dimensiones.

Bibliografía

- [1] Adrianus J. Dekker. *Solid State Physics*. Prentice Hall, 1 edition, 1958.
- [2] Report of the Executive Committee for 1991. *Acta Crystallographica Section A*, 48(6):922–946, Nov 1992.
- [3] M. Bauchy and M. Micoulaut. Densified network glasses and liquids with thermodynamically reversible and structurally adaptive behaviour. *Nature Communications*, 6(1), mar 2015.
- [4] H. Rawson. *Properties and applications of glass*. Glass science and technology. Elsevier Scientific Pub. Co., 1980.
- [5] Richard Zallen. *The Physics of Amorphous Solids*. John Wiley & Sons, 1 edition, 1998.
- [6] Stephen Richard Elliott. *Physics of Amorphous Materials*. Longman Group Limited, Longman House, Burnt Mill, Harlow, Essex CM 20 2 JE, England., 1 edition, 1983.
- [7] Polymer properties database. <http://polymerdatabase.com/polymer%20classes/Intro.html>. Accesado el 20 de Julio de 2018.
- [8] Kazuo Arai and Shogo Saito. Glass transition in chalcogenide glasses. *Japanese Journal of Applied Physics*, 10(12):1669, 1971.
- [9] M. I. Ojovan. Glass formation in amorphous sio2 as a percolation phase transition in a system of network defects. *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, 79(12):632–634, Jun 2004.
- [10] GP Johari, Andreas Hallbrucker, and Erwin Mayer. The glass–liquid transition of hyperquenched water. *Nature*, 330(6148):552–553, 1987.

- [11] W. H. Zachariasen. The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Chemical Society*, 54(10):3841–3851, 1932.
- [12] M.F. Thorpe. Continuous deformations in random networks. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 57(3):355 – 370, 1983.
- [13] Robert Connelly. Rigidity. In *Handbook of Convex Geometry, Part A*, pages 223–271. Elsevier, 1993.
- [14] Ivan Izmestiev. *Infinitesimal rigidity of frameworks and surfaces*. Lectures on Infinitesimal Rigidity. 2009.
- [15] J.C. Phillips. Topology of covalent non-crystalline solids i: Short-range order in chalcogenide alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 34(2):153 – 181, 1979.
- [16] M.F. Thorpe, D.J. Jacobs, N.V. Chubynsky, and A.J. Rader. *Generic Rigidity of Network Glasses*, pages 239–277. Springer US, Boston, MA, 2002.
- [17] R. O. Davies and G. O. Jones. The irreversible approach to equilibrium in glasses. 217(1128):26–42, 1953.
- [18] Hans Christian Öttinger. Nonequilibrium thermodynamics of glasses. *Phys. Rev. E*, 74:011113, Jul 2006.
- [19] G. W. H. Höhne, W. F. Hemminger, and H.-J. Flammersheim. *Differential Scanning Calorimetry*. Springer Berlin Heidelberg, 2 edition, 2003.
- [20] Bhosle Siddhesh, Gunasekera Kapila, Boolchand Punit, and Micoulaut Matthieu. Melt homogenization and self-organization in chalcogenides-part ii. *International Journal of Applied Glass Science*, 3(3):205–220, 2012.
- [21] Gerardo G. Naumis. Energy landscape and rigidity. *Phys. Rev. E*, 71:026114, Feb 2005.
- [22] M. Micoulaut, M Malki, D. Novita, B. Goodman, and P. Boolchand. New perspectives on intermediate phases. In M. Micoulaut and M.A.

- Popescu, editors, *Rigidity and Boolchand Intermediate Phases in Nanomaterials*, Optoelectronic materials and devices, pages 1–37. INOE, 2009.
- [23] Matthieu Micoulaut. Relaxation and physical aging in network glasses: a review. *Reports on Progress in Physics*, 79(6):066504, 2016.
- [24] Martin Niss. History of the lenz-ising model 1920–1950: From ferromagnetic to cooperative phenomena. *Archive for History of Exact Sciences*, 59(3):267–318, Mar 2005.
- [25] Kerson Huang. *Statistical Mechanics*. John Wiley and Sons, seconds edition, 1987.
- [26] Pablo G Debenedetti. *Metastable liquids: concepts and principles*. Princeton University Press, 1996.
- [27] David Turnbull. Under what conditions can a glass be formed? *Contemporary physics*, 10(5):473–488, 1969.
- [28] James E Shelby. *Introduction to glass science and technology*. Royal Society of Chemistry, 2007.
- [29] Walter. Kauzmann. The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperatures. *Chemical Reviews*, 43(2):219–256, 1948.
- [30] J. Wong and C.A. Angell. *Glass: Structure by Spectroscopy*. Marcel Dekker, 1976.
- [31] Julian H Gibbs and Edmund A DiMarzio. Nature of the glass transition and the glassy state. *The Journal of Chemical Physics*, 28(3):373–383, 1958.
- [32] Stephan A. Baeurle, Atsushi Hotta, and Andrei A. Gusev. On the glassy state of multiphase and pure polymer materials. *Polymer*, 47(17):6243 – 6253, 2006.
- [33] R. Richert and C. A. Angell. Dynamics of glass-forming liquids. v. on the link between molecular dynamics and configurational entropy. *The Journal of Chemical Physics*, 108(21):9016–9026, 1998.

- [34] Martin Goldstein. Some thermodynamic aspects of the glass transition: Free volume, entropy, and enthalpy theories. *The Journal of Chemical Physics*, 39(12):3369–3374, 1963.
- [35] Harry B Gray. *Chemical bonds: an introduction to atomic and molecular structure*. University Science Books, 1973.
- [36] R. Zallen, M. L. Slade, and A. T. Ward. Lattice vibrations and interlayer interactions in crystalline as_2s_3 and as_2se_3 . *Phys. Rev. B*, 3:4257–4273, Jun 1971.
- [37] Mitsutaka Nakamura, Osamu Matsuda, Yong Wang, and Kazuo Murase. A study of network dimensionality in chalcogenide glass by low frequency raman scattering. *Physica B: Condensed Matter*, 263-264:330 – 332, 1999.
- [38] N. F. Mott. Conduction in non-crystalline materials. *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, 19(160):835–852, 1969.
- [39] A Zakery and S.R Elliott. Optical properties and applications of chalcogenide glasses: a review. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 330(1):1 – 12, 2003.
- [40] A.B. Seddon. Chalcogenide glasses: a review of their preparation, properties and applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 184:44 – 50, 1995. Non-oxide Glasses.
- [41] M Tatsumisago and A Hayashi. Chalcogenide glasses as electrolytes for batteries. In *Chalcogenide Glasses*, pages 632–654. Elsevier, 2014.
- [42] P Boolchand and WJ Bresser. Mobile silver ions and glass formation in solid electrolytes. *Nature*, 410(6832):1070, 2001.
- [43] Masaki Asobe. Nonlinear optical properties of chalcogenide glass fibers and their application to all-optical switching. *Optical Fiber Technology*, 3(2):142 – 148, 1997.
- [44] L. B. Shaw, B. Cole, P. A. Thielen, J. S. Sanghera, and I. D. Aggarwal. Mid-wave ir and long-wave ir laser potential of rare-earth doped chalcogenide glass fiber. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 37(9):1127–1137, Sep. 2001.

- [45] Paul Gabbott. *Principles and applications of thermal analysis*. Blackwell Publishing, 1 edition, 2008.
- [46] Andreas Boller, Christoph Schick, and Bernhard Wunderlich. Modulated differential scanning calorimetry in the glass transition region. *Thermo-chimica Acta*, 266:97 – 111, 1995. Transition Phenomena in Condensed Matter.
- [47] Xiaoju Guo, John C. Mauro, Douglas C. Allan, and Yuanzheng Yue. On the frequency correction in temperature-modulated differential scanning calorimetry of the glass transition. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358(14):1710 – 1715, 2012.
- [48] P Boolchand, DG Georgiev, and B Goodman. Discovery of the intermediate phase in chalcogenide glasses. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 3(3):703–720, 2001.
- [49] B. Mantsi, M. Bauchy, and M. Micoulaut. Cycling through the glass transition: Evidence for reversibility windows and dynamic anomalies. *Phys. Rev. B*, 92:134201, Oct 2015.
- [50] M.F Thorpe, D.J Jacobs, M.V Chubynsky, and J.C Phillips. Self-organization in network glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 266-269:859 – 866, 2000.
- [51] Le Yan and Matthieu Wyart. Evolution of covalent networks under cooling: Contrasting the rigidity window and jamming scenarios. *Phys. Rev. Lett.*, 113:215504, Nov 2014.
- [52] John Adrian Bondy. *Graph Theory With Applications*. Elsevier Science Ltd., Oxford, UK, UK, 1976.
- [53] R. Diestel. *Graph Theory*. Springer Graduate Texts in Mathematics. 5 edition, 2017.
- [54] Javier Bracho. *Introducción analítica a las geometrías*. Fondo de Cultura Económica, 1 edition, 2009.
- [55] Herman Gluck. Almost all simply connected closed surfaces are rigid. In *Geometric topology*, pages 225–239. Springer, 1975.

- [56] Robert Connelly. The rigidity of certain cabled frameworks and the second-order rigidity of arbitrarily triangulated convex surfaces. *Advances in Mathematics*, 37(3):272–299, 1980.
- [57] Gerard Laman. On graphs and rigidity of plane skeletal structures. *Journal of Engineering mathematics*, 4(4):331–340, 1970.
- [58] Leonard Asimow and Ben Roth. The rigidity of graphs. *Transactions of the American Mathematical Society*, 245:279–289, 1978.
- [59] Leonard Asimow and Ben Roth. The rigidity of graphs, ii. *Journal of Mathematical Analysis and Applications*, 68(1):171–190, 1979.
- [60] G.H. Döhler, R. Dandoloff, and H. Bilz. A topological-dynamical model of amorphycity. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 42(1):87 – 95, 1980.
- [61] Bruce Hendrickson. Conditions for unique graph realizations. *SIAM journal on computing*, 21(1):65–84, 1992.
- [62] Donald J. Jacobs and Bruce Hendrickson. An algorithm for two-dimensional rigidity percolation: The pebble game. *Journal of Computational Physics*, 137(2):346 – 365, 1997.
- [63] A. Lee, I. Sterinu, and L. Theran. Rigidity and pebble games. <http://linkage.cs.umass.edu/pg/>. Accesado el 22 de Diciembre de 2018.
- [64] T. Black. Pebble game algorithm demonstration. <https://slideplayer.com/slide/6447571/>. Accesado el 22 de Diciembre de 2018.
- [65] R. Connelly, T. Jordán, and W. Whiteley. Generic global rigidity of body–bar frameworks. *Journal of Combinatorial Theory, Series B*, 103(6):689 – 705, 2013.
- [66] Thierry Dauxois, Michel Peyrard, and A. R. Bishop. Dynamics and thermodynamics of a nonlinear model for dna denaturation. *Phys. Rev. E*, 47:684–695, Jan 1993.
- [67] Elad Schneidman, Michael J Berry II, Ronen Segev, and William Bialek. Weak pairwise correlations imply strongly correlated network states in a neural population. *Nature*, 440(7087):1007, 2006.

- [68] Linda E Reichl. *A Modern Course in Statistical Physics*. John Wiley & Sons, 4 edition, 2016.
- [69] F. Schwabl and W.D. Brewer. *Statistical Mechanics*. Advanced Texts in Physics. Springer Berlin Heidelberg, 2006.
- [70] M.L. Bellac, L. Bellac/Mortessagne/Bat, M.L. Bellac, P.P.M.L. Bellac, F. Mortessagne, G. Batrouni, G.G. Batrouni, G. George, and Cambridge University Press. *Equilibrium and Non-Equilibrium Statistical Thermodynamics*. Cambridge University Press, 2004.
- [71] Jonathan V Selinger. *Introduction to the theory of soft matter: from ideal gases to liquid crystals*. Springer, 2015.
- [72] Lars Onsager. Crystal statistics. i. a two-dimensional model with an order-disorder transition. *Phys. Rev.*, 65:117–149, Feb 1944.
- [73] F Barahona. On the computational complexity of ising spin glass models. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 15(10):3241–3253, oct 1982.
- [74] Luis Enrique Quintanar Cortés. Algoritmo de wang-landau bidimensional y localización de transiciones de fase en modelos tipo ising. Master's thesis, Facultad de Ciencias, UNAM, Mar 2018.
- [75] Luis Rincón. *Introducción a los Procesos Estocásticos*. Las Prensas de Ciencias. UNAM., 1 edition, 2012.
- [76] Sheldon M Ross. *Stochastic processes. 1996*. Wiley, New York, NY, 2 edition, 1996.
- [77] M.E.J. Newman and G.T. Barkema. *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*. Clarendon Press, 1999.
- [78] D.P. Landau and K. Binder. *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*. Cambridge University Press, 2005.
- [79] Nicholas Metropolis, Arianna W. Rosenbluth, Marshall N. Rosenbluth, Augusta H. Teller, and Edward Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *The Journal of Chemical Physics*, 21(6):1087–1092, 1953.

- [80] W. K. Hastings. Monte carlo sampling methods using markov chains and their applications. *Biometrika*, 57(1):97–109, 1970.
- [81] P. Mateti and N. Deo. On algorithms for enumerating all circuits of a graph. *SIAM Journal on Computing*, 5(1):90–99, 1976.
- [82] R. Endre Tarjan. A note on finding the bridges of a graph. *Information Processing Letters*, 2(6):160 – 161, 1974.