



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA**

**ESTUDIO Y ANÁLISIS DE ESTRUCTURAS  
CUASICRISTALINAS MEDIANTE  
SIMULACIONES MOLECULARES**

**TESIS**

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:**

**MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**PRESENTA:**

**ING. FÍS. ALVARO ALEXIS CORENO CORTÉS**

**TUTOR PRINCIPAL**

**DRA. BEATRIZ MARCELA MILLÁN MALO**

**CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA, UNAM JURIQUILLA**

**MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR**

**DR. SAÚL IVÁN HERNÁNDEZ HERNÁNDEZ**

**UNIDAD MULTIDISCIPLINARIA DE DOCENCIA E INVESTIGACIÓN, UNAM JURIQUILLA**

**DRA. CRISTY LEONOR AZANZA RICARDO**

**ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS SUPERIORES, UNAM JURIQUILLA**

**QUERÉTARO, SEPTIEMBRE 2023**



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.

# Declaración de Autoría

**Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales – UNAM Acuerdo del  
Comité Académico del 28 de junio de 2023**

## Declaración de Autoría

Yo, Ing. Fís. Alvaro Alexis Coreno Cortés, hago constar que esta tesis titulada, “Estudio y análisis de estructuras cuasicristalinas mediante simulaciones moleculares” y el trabajo presentado en ella son de mi autoría, asimismo, Yo confirmo que: Este trabajo fue hecho totalmente durante el periodo de mis estudios de Maestría en el Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales (PCeIM) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). Ninguna parte del presente trabajo ha sido usada para algún tipo de grado o certificación en la UNAM, ni en alguna otra Institución. Cuando se ha citado el trabajo de otros autores, siempre se ha dado la fuente de origen. Con la excepción de dichas citas, la totalidad de la información contenida en el presente trabajo es de mi autoría. He reconocido todas las fuentes de ayuda usadas en este trabajo. Cuando el trabajo fue hecho en colaboración con otros, he especificado cuáles fueron sus contribuciones. Afirmo que el material presentado no se encuentra protegido por derechos de autor y me hago responsable de cualquier reclamo relacionado con la violación de derechos de autor. Hago constar que el trabajo que presento es de mi autoría y que todas las ideas, citas textuales, datos, ilustraciones, gráficas, etc., sacados de cualquier obra o debidas al trabajo de terceros, han sido debidamente identificados y citados en el cuerpo del texto y en la bibliografía.

# Dedicatoria

*Con cariño para Toty y para el Dr. Saúl Iván Hernández Hernández y la Dra.  
Consuelo García Alcántara, los tiempos difíciles no son eternos, son como  
tempestades, sólo duran un momento.*

*Mi meta en la vida es llegar a ser tan maravilloso como mis perros creen que soy.*

# Agradecimientos

Agradezco profundamente a mi familia, a mis tías: Noemí por escucharme y apoyarme siempre, Eugenia por siempre estar al pendiente de mí e Isabel por ser como una segunda madre. Precio el apoyo de mi padre por darme la libertad de seguir mis sueños. Agradezco infinitamente a mi hermana Alina por ayudarme siempre y enseñarme con su ejemplo que el trabajo duro y el esfuerzo tiene sus recompensas.

Agradezco al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México, por su oferta académica. A la Lic. Concepción Arellano por su disposición en ayudarme con los trámites y procesos administrativos. Agradezco el apoyo del laboratorio de Biofísica y Materiales Complejos de la Unidad Multidisciplinaria de Docencia e Investigación, Campus Juriquilla por aceptarme en su laboratorio y tratarme como uno más de sus integrantes. Agradezco a mi comité tutor, a la Dra. Cristy Azanza quien siempre buscó la excelencia en mí y no me dejó conformarme con hacerlo bien, sino en hacerlo perfecto. Al Dr. Saúl Hernández, quien es la persona más amable, paciente e inteligente que conozco, por invitarme a participar en este proyecto, estar al pendiente de mí y asesorarme con su cálida y amable forma de ser siempre dándome mi espacio y confiando en que cumpliría los objetivos en tiempo. A la Dra. Beatriz Millán, quien siempre mostró su disposición para explicarme y asesorarme en todas mis dudas y me empujó a mejorar como profesionista. El apoyo que ellos tres me dieron siempre lo recordaré y seguiré con su ejemplo.

Así mismo, agradezco a los colaboradores del laboratorio, al Dr. Gabriel Ibañez y al Dr. Abelardo Ramirez por su asesoramiento a lo largo del proyecto. A mis amigos del posgrado Ing. Q. Miguel Cortés por fomentar el intercambio de ideas, al Ing. en S. Octavio Rodríguez por enseñarme a configurar los equipos del laboratorio y ayudarme a mejorar como programador y al Ing. Carlos Miranda por ayudarme con el análisis numérico. A los proyectos UNAM-DGAPA-PAPIIT IN113523 y LANCAD-UNAM-DGTIC-276, PAEP y a Alejandro de León Cuevas, Alejandro Ávalos Fernández y Luis Alberto Aguilar Bautista del LAVIS-UNAM. Por último, agradezco a el Consejo Nacional de Humanidades Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT), por la beca otorgada durante la realización de este proyecto de maestría con CVU 1184262.

# Índice general

<b>Agradecimientos</b>	<b>III</b>
<b>Introducción</b>	<b>IX</b>
<b>1. Objetivos e hipótesis</b>	<b>1</b>
1.1. Objetivos . . . . .	1
1.2. Hipótesis . . . . .	1
<b>2. Cuasicristales</b>	<b>2</b>
2.1. Sistemas Cuasicristalinos . . . . .	2
2.2. Pentagrama pitagoreano . . . . .	4
2.3. Cuasicristal icosaédrico . . . . .	6
2.4. Redefiniendo el concepto de cristal . . . . .	7
2.5. Espacio Recíproco . . . . .	8
2.6. Cristales aproximantes . . . . .	10
2.7. Poliedros con simetría icosaedral . . . . .	11
2.8. Propiedades físicas generales de los cuasicristales . . . . .	12
<b>3. Materia blanda</b>	<b>13</b>
3.1. Materiales suaves . . . . .	13
3.2. Autoensamblado . . . . .	13
3.3. Fuerzas intermoleculares . . . . .	14
3.4. Equilibrio . . . . .	16
3.5. Transiciones de fase . . . . .	16
3.6. Diagramas de fase . . . . .	16
<b>4. Dinámica Molecular</b>	<b>17</b>
4.1. Métodos computacionales en la escala atómica . . . . .	17
4.2. Simulación por Dinámica Molecular . . . . .	18
4.3. Cálculo de la fuerza e integración de las ecuaciones de movimiento . . . . .	20
4.4. Ensamblajes termodinámicos . . . . .	22
4.4.1. Ensamble canónico(NVT) . . . . .	22
4.5. Potenciales interatómicos . . . . .	24
4.6. Potencial de hombro cuadrado . . . . .	24
4.7. Potenciales oscilatorios . . . . .	25

4.8. Caracterización . . . . .	26
4.8.1. Función de Distribución Radial . . . . .	26
4.8.2. Factor de Estructura . . . . .	26
<b>5. Metodología</b>	<b>27</b>
5.1. Sistema en 2D . . . . .	27
5.1.1. Descripción de la simulación . . . . .	29
5.2. Sistema en 3D . . . . .	29
<b>6. Resultados y discusión</b>	<b>32</b>
6.1. Sistema en 2D . . . . .	32
6.1.1. Comportamiento general del sistema . . . . .	32
6.1.2. Densidad de $\rho = 0.56$ . . . . .	33
6.1.3. Densidad de $\rho = 0.57$ . . . . .	34
6.1.4. Densidad de $\rho = 0.58$ . . . . .	35
6.1.5. Densidad de $\rho = 0.59$ . . . . .	37
6.1.6. Densidad de $\rho = 0.60$ . . . . .	38
6.1.7. Densidad de $\rho = 0.61$ . . . . .	40
6.1.8. Densidad de $\rho = 0.62$ . . . . .	42
6.1.9. Densidad de $\rho = 0.63$ . . . . .	43
6.1.10. Densidad de $\rho = 0.64$ . . . . .	45
6.1.11. Densidad de $\rho = 0.65$ . . . . .	46
6.1.12. Densidad de $\rho = 0.66$ . . . . .	48
6.1.13. Densidad de $\rho = 0.67$ . . . . .	50
6.1.14. Densidad de $\rho = 0.68$ . . . . .	51
6.1.15. Densidad de $\rho = 0.69$ . . . . .	53
6.1.16. Densidad de $\rho = 0.70$ . . . . .	55
6.1.17. Ecuación de estado . . . . .	57
6.1.18. Coeficientes de difusión . . . . .	57
6.2. Sistema en 3D . . . . .	58
6.2.1. Comportamiento general del sistema . . . . .	58
6.2.2. Caracterización . . . . .	60
6.2.3. Capacidad calorífica . . . . .	63
6.2.4. Coeficiente de difusión . . . . .	64
<b>7. Conclusión</b>	<b>65</b>
<b>Apéndices</b>	<b>66</b>
7.1. Código LAMMPS . . . . .	66
7.2. Código para tabular el potencial en LAMMPS . . . . .	67
7.3. Código HOOMD . . . . .	71
7.4. Caracterización . . . . .	72
<b>Referencias</b>	<b>82</b>

# Índice de figuras

2.1. Patrón de difracción obtenido por difracción de electrones correspondiente a la aleación $\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$ , muestra una simetría de orden 10. Se muestra una serie de pentágonos llamados pentagramas pitagoreanos, obtenidos a partir de una secuencia de puntos de difracción espaciados a una distancia relacionada con la proporción de oro (tabla 2.2) en la dirección radial a lo largo del meridiano, tomada y adaptada de [1]. . . . .	4
2.2. Patrones de difracción (figuras tomadas y adaptadas de [2]) . . . . .	8
2.3. Visualización de las dos bases recíprocas alternativas usualmente usadas para estudiar redes icosaedrales. El cubo es representado por las bases $\mathbf{b}_i^*$ y el icosaedro por las bases $\mathbf{a}_i^*$ . El eje sistema cartesiano coordenado se centra en el centro del icosaedro y es orientado a lo largo de los tres ejes ortogonales de orden dos del icosaedro . . . . .	10
3.1. Potencial de Lennard-Jones, muestra la interacción energética entre dos partículas como función de la distancia de separación. Este potencial representa la interacciones de van der Waals(atracción) y la repulsión de esfera dura(repulsión) . . . . .	15
4.1. Diagrama de flujo de una simulación por Dinámica Molecular [3] . . . . .	19
5.1. Potencial de hombro cuadrado dado por la expresión con valores de $\sigma = 1$ , $k = 5$ y $\lambda = 4$ . . . . .	28
5.2. Pseudocódigo para el sistema en 2D . . . . .	28
5.3. Potencial Oscilador a pares con $k = 8$ $\phi = 0.53$ . . . . .	30
5.4. Pseudocódigo para el sistema en 3D . . . . .	30
6.1. Comportamiento del sistema . . . . .	32
6.2. Caracterización del sistema ( $\rho = 0.56$ ) . . . . .	33
6.3. Patrón de Difracción mostrando una simetría de orden 2 . . . . .	33
6.4. Caracterización del sistema ( $\rho = 0.57$ ) . . . . .	34
6.5. Patrón de Difracción mostrando una simetría de orden 2 . . . . .	34
6.6. Voronoi . . . . .	35
6.7. Caracterización del sistema ( $\rho = 0.58$ ) . . . . .	35
6.8. Patrón de Difracción mostrando una simetría de orden 4 . . . . .	36
6.9. Voronoi . . . . .	36
6.10. Caracterización del sistema ( $\rho = 0.59$ ) . . . . .	37

6.11. Patrón de Difracción mostrando una simetría de orden 2 . . . . .	37
6.12. Voronoi . . . . .	38
6.13. Caracterización del sistema ( $\rho = 0.60$ ) . . . . .	38
6.14. Patrón de Difracción mostrando una simetría de orden 24 . . . . .	39
6.15. Voronoi . . . . .	40
6.16. Caracterización del sistema ( $\rho = 0.61$ ) . . . . .	40
6.17. Patrón de Difracción mostrando una simetría de orden 18 . . . . .	41
6.18. Voronoi . . . . .	41
6.19. Caracterización del sistema ( $\rho = 0.62$ ) . . . . .	42
6.20. Patrón de Difracción de simetría 24 . . . . .	42
6.21. Voronoi . . . . .	43
6.22. Caracterización del sistema ( $\rho = 0.63$ ) . . . . .	43
6.23. Patrón de Difracción de orden 18 . . . . .	44
6.24. Voronoi . . . . .	44
6.25. Caracterización del sistema ( $\rho = 0.64$ ) . . . . .	45
6.26. Patrón de Difracción de orden 18 . . . . .	45
6.27. Voronoi . . . . .	46
6.28. Caracterización del sistema ( $\rho = 0.65$ ) . . . . .	46
6.29. Patrón de Difracción de orden 4 . . . . .	47
6.30. Voronoi . . . . .	47
6.31. Teselación propuesta, similar al artículo de Chen [4] . . . . .	48
6.32. Caracterización del sistema ( $\rho = 0.66$ ) . . . . .	48
6.33. Patrón de Difracción de orden 6 . . . . .	49
6.34. Voronoi . . . . .	49
6.35. Caracterización del sistema ( $\rho = 0.67$ ) . . . . .	50
6.36. Patrón de Difracción de orden 6 . . . . .	50
6.37. Voronoi . . . . .	51
6.38. Caracterización del sistema ( $\rho = 0.68$ ) . . . . .	51
6.39. Patrón de Difracción de orden 6 . . . . .	52
6.40. Voronoi . . . . .	52
6.41. Caracterización del sistema ( $\rho = 0.69$ ) . . . . .	53
6.42. Patrón de Difracción de orden 6 . . . . .	54
6.43. Voronoi . . . . .	54
6.44. Caracterización del sistema ( $\rho = 0.70$ ) . . . . .	55
6.45. Patrón de Difracción de orden 6 . . . . .	55
6.46. Voronoi . . . . .	56
6.47. Ecuación de estado del sistema en 2D . . . . .	57
6.48. Conducta del sistema en 3D . . . . .	59
6.49. Comportamiento del sistema . . . . .	59
6.50. Función de distribución radial . . . . .	60
6.51. Función de distribución radial y el potencial oscilatorio . . . . .	60
6.52. Factor de estructura . . . . .	61
6.53. Patrón de difracción con simetría rotacional de orden 2 . . . . .	62
6.54. Patrón de difracción con simetría rotacional de orden 3 . . . . .	62
6.55. Patrón de difracción con simetría rotacional de orden 5 . . . . .	63

6.56. Capacidad calorífica . . . . .	64
--------------------------------------	----

# Introducción

En 1982 el científico israelí Dan Shechtman revolucionó la física del estado sólido al descubrir un nuevo tipo de material llamado cuasicristal el cual cuenta con las propiedades ordenadas de largo alcance de un cristal pero carece de las propiedades periódicas ya que no logra cubrir todo el espacio con un mismo tipo de poliedro. El primer cuasicristal obtenido fue una aleación de aluminio y manganeso; la cual al ser preparada fue enfriada rápidamente después de fundirse. Al analizarla mediante difracción de electrones obtuvo un patrón de difracción "anormal" pues al contar los puntos del anillo principal obtuvo un resultado de 10 puntos; lo cual era imposible ya que indicaba una simetría pentagonal siendo una de las simetrías prohibidas. Este patrón de diez puntos era notable, pues al analizarlo desde diferentes direcciones no se repetía; de hecho cuando la muestra se orientaba en otra dirección; simetrías de orden 2 y 3 eran observadas. El conteo total de las simetrías de rotación fueron de: quince pliegues de orden 2, diez pliegues de orden 3 y seis pliegues de orden 5 que junto con su plano espejo correspondían a ciento veinte elementos de simetría que eran característicos del grupo icosaédrico [5].

Con el apoyo del físico Ilian Blech y tras dos años de arduo trabajo, descubrieron una nueva fase con simetría rotacional pentagonal, aunque esto implicaba que no tendría simetría de desplazamiento. Esta nueva idea se aclara con las teselaciones de Penrose, sin embargo con este tipo de teselación se demostró que jamás se repite a sí misma, de modo que al ser desplazada una distancia, no se obtendrá la misma teselación [6]. Para demostrar este fenómeno Blech utilizó una simulación computarizada del material, otorgando el primer nombre de estructura poliédrica. El momento más importante de esta investigación vino cuando dentro de estas simulaciones se logró reproducir el patrón de difracción con los diez puntos que había visto Shechtman llevando a los cristalógrafos a redefinir el concepto de cristal. Hoy en día un cristal se define como cualquier sólido que tenga un patrón de difracción discreto y ordenado. Por su descubrimiento en 2011 Shechtman recibió el premio Nobel de química "por el descubrimiento de los cuasicristales"[6],[5] .

Con la revolución de las nuevas tecnologías y el desarrollo de nuevos algoritmos computacionales, es posible replicar condiciones experimentales mediante técnicas de simulación. El tema central del proyecto se basa en analizar sistemas que presentan estructuras cuasicristalinas en 2D y 3D utilizando Dinámica Molecular en el ensamble canónico a partir de potenciales de interacción de grano grueso. Este tipo de estructuras se caracterizan mediante diferentes técnicas como lo son: patrón de difracción, factor de estructura, función de distribución radial y diagramas y enlaces de Voronoi.

Además, se reportan los coeficientes de difusión correspondientes a cada sistema. El estudio se realizó mediante softwares de Dinámica Molecular como lo son LAMMPS [7] y HOOMD-blue [8] utilizando la infraestructura del laboratorio de Biofísica y Materiales Complejos de la Unidad Multidisciplinaria de Docencia e Investigación, el Laboratorio Nacional de Visualización Científica Avanzada y el Laboratorio Nacional de Cómputo de Alto Desempeño Miztli UNAM.

# Capítulo 1

## Objetivos e hipótesis

### 1.1. Objetivos

#### General

1. Realizar un estudio computacional de las propiedades de equilibrio de los cuasicristales.

#### Particulares

1. Realizar un estudio de potenciales interatómicos que exhiben estructuras cuasicristalinas
2. Obtener diagramas de fase para identificar las regiones cuasicristalinas
3. Realizar la caracterización de las fases cuasicristalinas mediante su patrón de difracción

### 1.2. Hipótesis

Si las simulaciones moleculares computacionales permiten obtener fases ordenadas y desordenadas mediante la elección apropiada de un potencial así como de las variables termodinámicas, entonces mediante la elección apropiada de estas variables y de los parámetros del potencial es posible obtener fases cuasicristalinas para potenciales de interacción de grano grueso.

# Capítulo 2

## Cuasicristales

### 2.1. Sistemas Cuasicristalinos

El estudio de la cristalografía desde el punto de vista de la estructura atómica comenzó en el siglo XX, en 1912 cuando William Henry Bragg y William Lawrence Bragg formularon la ley de Bragg a partir de la cual determinaron los valores de las distancias interplanares de diversos cristales y de esa manera la estructura cristalina, asumiendo que los átomos se arreglaban ordenadamente en los cristales de acuerdo a arreglos periódicos en una red. Esa noción de ordenamiento cristalino y periodicidad fue aceptado hasta la década de los años 70, cuando Dan Shechtman mostró que casi todas las estructuras cristalinas reportadas eran compatibles con la definición de los Bragg y junto con la principal característica del estado sólido, la cual indica que los átomos se pueden tratar como puntos en el material y se relacionan con la distribución periódica de densidad de materia,  $\rho(\mathbf{r})$ . Dicha distribución representa una red de puntos en el espacio Euclidiano tridimensional, de tal manera que los vectores que describen los puntos de la red tienen la siguiente forma general:

$$\mathbf{r} = n_1\mathbf{e}_1 + n_2\mathbf{e}_2 + n_3\mathbf{e}_3 \quad (2.1)$$

Donde  $\mathbf{e}_i$  es el vector base y las coordenadas  $n_i$  son números enteros. Con este criterio se puede establecer que la periodicidad de red será una condición de invarianza. Lo que implica lo siguiente:

$$\rho(\mathbf{r} + \mathbf{R}_0) = \rho(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

Donde  $\mathbf{R}_0 = m_1\mathbf{e}_1 + m_2\mathbf{e}_2 + m_3\mathbf{e}_3$  y  $m_i$  son números enteros relacionados con la red en el espacio vectorial. Físicamente, la periodicidad de la red garantiza que el ambiente atómico local a un volumen dado se repita en todo el cristal a través del espacio. Lo anterior se da en el espacio Euclidiano y permite hacer operaciones de rotación y traslación [9].

Se dice que una estructura posee una simetría rotacional de orden  $m$  si se deja inalterada al ser rotada un ángulo de  $2\pi/m$ , respecto a un cierto eje dado. El entero  $m \in \mathbb{N}$  y se le denomina orden de simetría rotacional. Es por eso que la red se mantiene igual bajo cualquier rotación relacionada con cada punto de la red y se

pueden representar de forma matricial de la siguiente manera:

$$\mathbf{R}_\alpha = \begin{pmatrix} n_{11} & n_{12} & n_{13} \\ n_{21} & n_{22} & n_{23} \\ n_{31} & n_{32} & n_{33} \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

Cuyas componentes son números enteros. Por otro lado, escogiendo una base apropiada, las rotaciones puras se pueden expresar en términos de matrices ortogonales:

$$\mathbf{M}_X = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & c & -s \\ 0 & s & c \end{pmatrix}, \mathbf{M}_Y = \begin{pmatrix} c & 0 & s \\ 0 & 1 & 0 \\ -s & 0 & c \end{pmatrix}, \mathbf{M}_Z = \begin{pmatrix} c & -s & 0 \\ s & c & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

con  $c \equiv \cos\phi$  y  $s \equiv \sin\phi$ , descritos por rotaciones en sentido contrario a las manecillas del reloj por un ángulo  $\phi$  alrededor de los ejes cartesianos  $\mathbf{X}, \mathbf{Y}, \mathbf{Z}$  respectivamente. La condición de periodicidad (ec 2.2) implica que la  $\text{tr}(\mathbf{R}_\alpha) = \text{tr}(\mathbf{M}_\alpha)$ , de esta manera se obtiene la restricción cristalográfica [10],

$$1 + 2 \cos\phi = n_{11} + n_{22} + n_{33} \equiv n \in \mathbb{Z} \quad (2.5)$$

que se puede escribir de la forma  $\cos\phi = (n - 1)/2$ . La restricción  $|\cos\phi| \leq 1$  condiciona los valores de  $n$ , siendo así los valores permitidos de  $n = \{-1, 0, 1, 2, 3\}$ . Es así que se obtienen las rotaciones angulares para sistemas periódicos cristalinos en tres dimensiones listados en la siguiente tabla:

$n$	$\phi$	Eje (orden)
-1	$\pi$	2
0	$2\pi/3$	3
1	$\pi/2$	4
2	$\pi/3$	6
3	0	Identidad

Tabla 2.1: Simetrías periódicas permitidas en cristales tridimensionales

Por lo anterior, las rotaciones compatibles con la periodicidad son limitadas y como se mostró en la tabla 2.1 sólo las simetrías de orden 2,3,4 y 6 están permitidas para redes tridimensionales.

Anteriormente, la física del estado sólido definió que todas las simetrías rotacionales que no se encontraban en la tabla 2.1 eran simetrías prohibidas en los cristales, definiendo así las 14 redes de Bravais junto con los 230 grupos espaciales [11].

En ese sentido, por varias décadas se creía firmemente que la simetría rotacional de orden 5 era una simetría que no podía existir en fases condensadas de la materia, en consecuencia una simetría pentagonal fue descartada hasta el año 1982 con el descubrimiento de Shechtmann de los cuasicristales [12]. Daniel Shechtmann, Ilan Blech, Denis Gratias y John W. Chahn publicaron su descubrimiento en un artículo titulado “*Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry*” en 1984 [13]. En él se describen los resultados de una difracción de electrones

de una muestra de  $\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$  estudiada desde diferentes ángulos, revelando simetrías de orden: 2, 3 y sorprendentemente 5 correspondientes al grupo icosaedral.

Tiempo después de la publicación de sus resultados, Paul Steinhardt y Dov Levine en su artículo “Quasicrystals: A New Class of Ordered Structures” [14], discuten la existencia de una nueva e innovadora fase sólida de la materia, la cual difracta electrones como un cristal, pero tiene un grupo de simetría icosaedral que es inconsistente con las redes traslacionales periódicas. En este artículo se introduce el concepto de cristales cuasiperiódicos a través de funciones matemáticas cuasiperiódicas, ampliando la noción de distribución atómica a través del espacio.

## 2.2. Pentagrama pitagoreano

Una importante característica de los cuasicristales es la regla de inflación, explicada en la figura 2.1, Se miden las distancias de los principales puntos de difracción

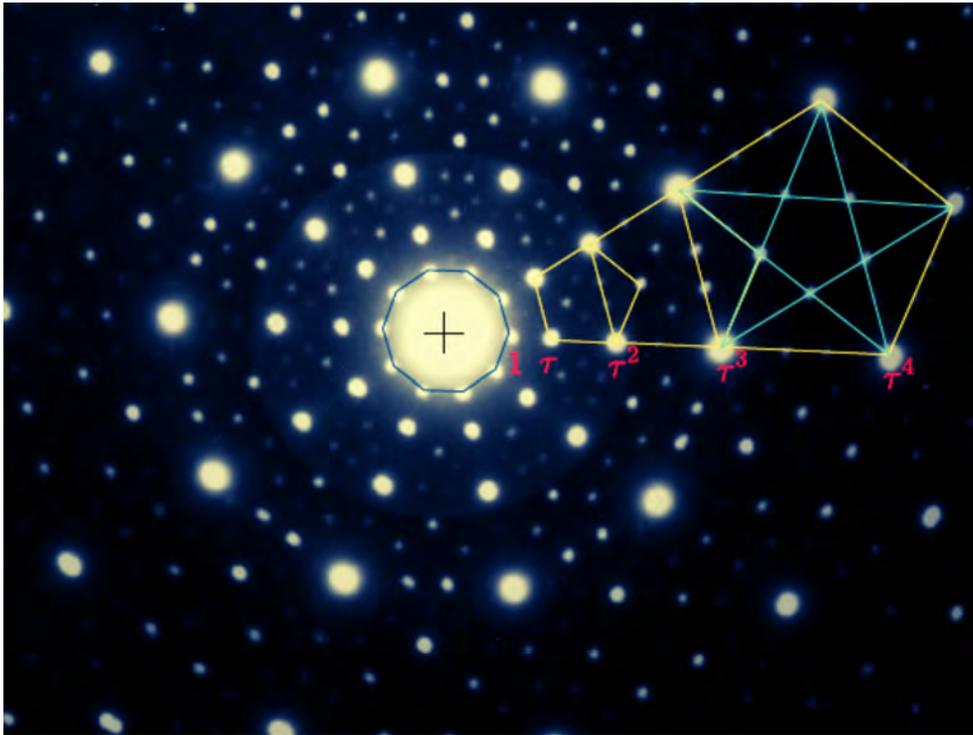


Figura 2.1: Patrón de difracción obtenido por difracción de electrones correspondiente a la aleación  $\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$ , muestra una simetría de orden 10. Se muestra una serie de pentágonos llamados pentagramas pitagoreanos, obtenidos a partir de una secuencia de puntos de difracción espaciados a una distancia relacionada con la proporción de oro (tabla 2.2) en la dirección radial a lo largo del meridiano, tomada y adaptada de [1].

en dirección radial fuera del centro  $d_n$  y se calcula la razón  $d_n/d_1$ . Los valores  $d_n$  obtenidos se presentan en la segunda columna de la tabla 2.2 y se puede observar

que claramente siguen una serie no periódica que obedece la siguiente relación de recursión:

$$d_{n+1} = d_n + d_{n-1} \quad n > 1 \quad (2.6)$$

Los cocientes  $d_n/d_1$  listados en la tercer columna de la tabla 2.2 son números racionales cuyos numeradores están dados por los números consecutivos de Fibonacci ( $F_n$ ). Esta serie se define por la sucesión  $F_n = 1, 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21, \dots$ , con  $F_0 = F_1 = 1$ , donde cada número en la secuencia es la suma de los dos predecesores. De hecho, con la relación  $d_n/d_1$  hay una relación cercana (redondeando al segundo decimal) con los valores de la relación de oro  $\tau = (\sqrt{5} + 1)/2 = 1.6180339887\dots$  como lo podemos apreciar al comparar la relación de la columna cuatro y cinco de la tabla 2.2. La importancia de esta relación es que la sucesión de las distancias interplanares en la distribución atómica cuasicristalina incrementan por el factor de proporción áurea.

$n$	$d_n(mm)$	$d_n/d_1$	$d_n/d_1$	$\tau^{n-1}$	$ \Delta $	$(F_n, F_{n-1})$
1	7.50	1	1.00	1.00	-	-
2	12.50	5/3	1.67	1.62	0.05	(1,0)
3	20.00	8/3	2.67	2.62	0.05	(1,1)
4	32.50	13/3	4.33	4.24	0.09	(2,1)
5	52.50	21/3	7.00	6.85	0.15	(3,2)

Tabla 2.2: Principales reflexiones de Bragg a lo largo del meridiano de la dirección radial etiquetados como una serie de potencias de la relación áurea

La relación de oro es famosa por aparecer siempre en polígonos pentagonales y decagonales regulares. Esta famosa relación puede obtenerse de diferentes maneras, en general estos métodos parten de la idea de dos tipos de segmentos: L(largo) y S(corto). La idea es comenzar con un segmento y enseguida sigue la regla de substitución  $S \rightarrow L$  y  $L \rightarrow LS$  para obtener una cadena sucesiva de incremento de largo [15].

De esta manera, la secuencia de Fibonacci, es la razón del segmento largo y corto, es decir;  $L/S$  que equivale a la relación de oro:  $\tau = 2 \cos 36^\circ = (1 + \sqrt{5})/2 = 1.618034\dots$  (mostrados en la columna cuatro y cinco de la tabla 2.2). Este resultado indica que las distancias interplanares sucesivas consideradas en la distribución atómica del cuasicristal aumentan por un factor de la proporción áurea. Este número irracional frecuentemente aparece cuando se estudian simetrías de orden cinco, por ejemplo en un pentágono la razón de las distancias (centro al vértice):(centro a la mitad del borde) es igual a  $\tau/2$ .

Otra importante propiedad de la cadena de Fibonacci es que su significado está relacionado con la regla de inflación y deflación, por ejemplo a través de la regla de substitución del tipo  $L \rightarrow F_{n+1}$  y  $S \rightarrow F_n$ , donde  $n$  denota la generación del número y otra secuencia de Fibonacci de diferente longitud nace [16].

En el caso particular de la figura 2.1, si se toma el segmento más pequeño como unitario y el segmento más grande se etiqueta como una variable desconocida llámese

$x$ , se puede definir una relación geométrica como:

$$\frac{(x+1)}{x} = \frac{x}{1}$$

Simplificando:  $x^2 = x + 1$  (2.7)

Cuya solución positiva es:  $x_+ = (\sqrt{5} + 1)/2 = \tau$

Por lo tanto, relacionando las expresiones anteriores con la relación áurea (en específico para el cuadrado y el recíproco) se obtiene  $\tau^2 = \tau + 1$  y  $\tau^{-1} = \tau - 1$

Multiplicando la expresión de  $\tau^2 = \tau + 1$  por  $\tau$  se tiene la siguiente sucesión:

$$\begin{aligned} \tau^3 &= \tau^2 + \tau = 2\tau + 1 \\ \tau^4 &= 2\tau^2 + \tau = 3\tau + 2 \\ \tau^5 &= 3\tau^2 + 2\tau = 5\tau + 3 \\ &\vdots \\ \tau^n &= \tau F_{n-1} + F_{n-2} \quad (n \geq 2) \end{aligned}$$
(2.8)

Es importante notar como cualquier potencia de  $\tau$  se puede expresar como una combinación lineal de pares de números consecutivos de Fibonacci de la forma  $\{\tau, 1\}$ . Con la idea de la ecuación 2.8 uno es capaz de etiquetar los diferentes puntos de difracción en dirección radial del patrón de difracción de la figura 2.1 como pares de números de Fibonacci como se muestra en la tabla 2.2

Un aspecto relevante es la existencia de la invariancia de escala en los cuasicristales icosaédricos, analizando el patrón de difracción a lo largo de los ejes de simetría de orden dos, tres y cinco. Indicando que la simetría de invariancia es una propiedad isotrópica de los cuasicristales icosaédricos, por lo tanto en los icosaedros tridimensionales, la simetría traslacional es reemplazada por la regla de inflación y deflación medida en términos de un factor de escala dado por la relación de oro [17].

El mismo factor de escala se obtiene en el caso de cuasicristales decagonales, mientras que para los cuasicristales octagonales y dodecagonales se obtiene factores de escala dados por los números irracionales  $1 + \sqrt{2}/2$  y  $2 + \sqrt{3}$  respectivamente [18].

### 2.3. Cuasicristal icosaédrico

Minerólogos e investigadores en ciencia de materiales han reportado materiales que contienen bloques constituyentes con simetría icosaedra, ya sea aislados o enlazados con otros materiales, por ejemplo; se han visto en cristales moleculares de fluorita o en cristales orgánicos compuestos por partículas virales [19]. De hecho las primeras evidencias de simetría icosaedra en sistemas condensados fueron reportadas en estudios de cápsides de virus medidos a partir de difracción de rayos X de varios cristales de virus. La presencia de estos virus con este tipo de simetría se debe a que nacieron a partir de un número pequeño de subunidades de proteína dispuestos de forma simétrica y se vio que de todos los tipos de arreglos simétricos sólo los del grupo cúbico puntual fueron los que llevaron a una estructura isométrica [20]. Las

últimas investigaciones muestran que los patrones de difracción de ciertos virus cristalinos presentan distribuciones de intensidad características de arreglos periódicos de partículas icosaedrales distribuidas en el espacio [21], [22].

Es por lo anterior que la presencia de la simetría icosaedral no puede ser observada sola (en los virus es necesario que se ensamble previamente) además, la simetría de escala de invarianza es característica de los cuasicristales icosaédricos.

Para entender apropiadamente las características físicas de los cuasicristales primero se deben tener en consideración la escala de invarianza y los grupos puntuales de simetría ya que a partir de ellos se tiene un entendimiento geométrico que permite establecer las relaciones de inflación y deflación con operaciones de simetría de espejo y rotación [23].

## 2.4. Redefiniendo el concepto de cristal

El descubrimiento de los cuasicristales fue sorprendente para comunidad científica. Como Shechtman mostró en su artículo [13], es posible obtener aleaciones cuasicristalinas y una vez que el trabajo teórico mostró la naturaleza del reino cristalino desde un punto de vista microscópico, se establecieron las bases matemáticas para estudiar cualquier tipo de estructura en cualquier estado de la materia. En particular, en el estudio de sistemas condensados se pensaba en sistemas ordenados periódicos en el espacio; sin embargo, nunca se tomó en cuenta la noción de sistemas aperiódicos. La Unión Internacional Cristalográfica estableció una comisión para cristales aperiódicos, redefiniendo el concepto de cristal, siendo así un sólido con diagramas de difracción discretos y por cristal aperiódico se refiere a cualquier cristal en el que la red periódica tridimensional se puede considerar ausente [24].

Además, los cuasicristales pertenecen a la categoría de cristales aperiódicos, mientras que los cristales se conocen como cristales clásicos. La redefinición de cristal refleja el entendimiento de periodicidad a una escala atómica y es suficiente pero no necesaria para una condición de cristalinidad. En cambio, la presencia de orden atómico de largo alcance capaz de difractar debe considerarse como el atributo principal para sistemas cristalinos en vez de solamente periodicidad. Es por lo anterior que dentro de las familias cristalinas es posible distinguir entre cristales periódicos los cuales se caracterizan por arreglos periódicos de átomos y los cristales aperiódicos carecen de dicha periodicidad; la cual es reemplazada por otro tipo de simetrías, por ejemplo la de la escala de invarianza (simetría de inflación). Finalmente, la existencia atómica de largo alcance debería ser considerada como el atributo general de cualquier estado sólido [25].

Con base en lo anteriormente expuesto, aunque las estructuras aleatorias como las aperiódicamente ordenadas carecen de simetría traslacional, la ausencia de periodicidad es una principal característica de los sistemas aperiódicos (como los cuasicristales o los fractales). La principal diferencia entre un sistema amorfo y uno aperiódico es que como se mencionó anteriormente, un sistema aperiódico carece de simetría traslacional y en cambio sus propiedades de simetría son reemplazadas por otras; un material amorfo no cuenta con tales propiedades [10].

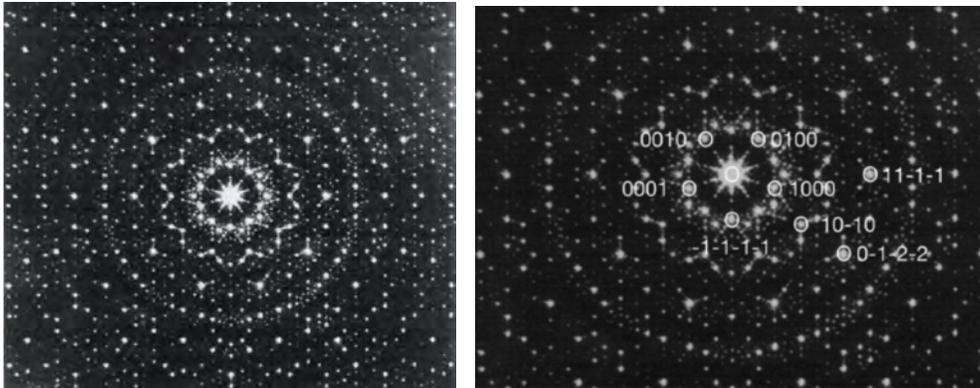
## 2.5. Espacio Recíproco

A partir de la definición de patrón de difracción, un cristal aperiódico consiste de reflexiones de Bragg definidas, como las de un cristal periódico, sin embargo carecen de periodicidad tridimensional. A partir de la transformada de Fourier, es posible definir la distribución de red atómica para un densidad  $\rho(\mathbf{r})$  dada por la siguiente expresión [26]:

$$S(\mathbf{k}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (2.9)$$

Donde  $\mathbf{k}$  simboliza los vectores de la red recíproca y la integral de volumen se extiende sobre todo el espacio. La transformada de Fourier se puede entender como una transformación lineal relacionada con dos dominios matemáticos: los correspondientes puntos al espacio vectorial  $\mathbf{r}$  donde radican los átomos y los correspondientes puntos relacionados con los vectores  $\mathbf{k}$  que pertenecen al espacio recíproco.

De acuerdo con Mackay [27], en 1982 (figura 2.2) presentó una distribución de círculos concéntricos, la cual empataba con un patrón cuasi periódico de Penrose el cual fue capaz de difractar.



(a) Patrón de difracción que muestra un orden de simetría 10 (b) Indexación del patrón de difracción a partir de cuatro índices

Figura 2.2: Patrones de difracción (figuras tomadas y adaptadas de [2])

El patrón de difracción muestra una simetría local de orden 10 y representa una estructura fuera del formalismo clásico de la cristalografía, la cual fue denominada como cuasi-red por Mackay [2].

Una cuasi red es un arreglo de puntos en el espacio recíproco, donde cada punto tiene índices enteros respecto a una base de vectores y donde la dimensión de la base es más grande que la dimensionalidad del espacio físico. Como mostró Mackay para su patrón, es necesario indexar el patrón de difracción a partir de cuatro índices enteros. Los cuatro vectores base son mapeados en posiciones con índices bajo rotaciones de  $2\pi/5$  y da como resultado una matriz de cuatro dimensiones, la cual en una base ortogonal combina una rotación de dos dimensiones de  $2\pi/5$  con otra rotación de dos dimensiones de  $4\pi/5$  [28].

En 1987, Rokhsar, Mermin y Wright notaron que sí un patrón de difracción de un cuasicristal contiene reflexiones correspondientes a dos vectores de onda, por ejemplo:  $\mathbf{k}_1$  y  $\mathbf{k}_2$ , en general se pueden encontrar reflexiones correspondientes a la suma de  $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2$ , y también la diferencia de  $\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2$ , a menos que tales reflexiones estén prohibidas por las constricciones cuasicristalinas, como en los cristales periódicos, es posible indexar por ciertos vectores de onda. Para el caso de los cristales, este conjunto de vectores de onda se reducen a los llamados vectores de la red recíproca, el conjunto de vectores de onda son ondas planas con periodicidad de la red directa en el espacio físico. Para los cuasicristales dicho conjunto sigue existiendo y formando una red, pero a diferencia de los cristales periódicos, la red recíproca cuasicristalina no tiene un mínimo de distancia entre los puntos y el correspondiente conjunto de ondas planas no tiene un periodo común en el espacio real. Aunque vectores de onda cuasicristalinos forman un conjunto denso en el espacio  $\mathbf{k}$ , un patrón de difracción cuasicristalino permite una indexación contable (a diferencia de un patrón de difracción amorfo).

Por los motivos anteriores, la clasificación de los cuasicristales se hace a partir del espacio recíproco, clasificando las redes permitidas a partir de la simetría del grupo puntual del cuasicristal. Una de las principales ventajas de estudiar con un enfoque  $nD$  sistemas cuasicristalinos, es que se analizan simetrías ocultas, además de que permite tener una idea de las estructuras cuasiperiódicas y sus aproximantes [29].

Las redes se generan a partir de seis y cinco vectores para redes icosaédricas y deca-gonales respectivamente, que se obtienen a partir de su patrón de difracción correspondiente. La red icosaedra se puede definir en términos de una base de dimensión tres y rango seis dados por los seis vectores del espacio recíproco  $\mathbf{a}_i^*$  con  $i = 1, \dots, 6$  apuntando desde el centro hacia los vértices no alineados del icosaedro (figura 2.3).

La combinación lineal de la integral de los vectores  $\mathbf{a}_i^*$  define los puntos de la red icosaedra.

$$\Lambda^* = \left\{ \sum_{i=1}^6 n_i \mathbf{a}_i^* \mid n_i \in \mathbb{Z} \right\} \quad (2.10)$$

donde los vectores  $\mathbf{a}_i^*$  están dados por:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}_1^* \\ \mathbf{a}_2^* \\ \mathbf{a}_3^* \\ \mathbf{a}_4^* \\ \mathbf{a}_5^* \\ \mathbf{a}_6^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & \tau \\ -1 & \tau & 0 \\ -\tau & 0 & 1 \\ 0 & -1 & \tau \\ \tau & 0 & 1 \\ 1 & \tau & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{b}_1^* \\ \mathbf{b}_2^* \\ \mathbf{b}_3^* \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

En el espacio ortonormal  $\mathbb{R}^3$  las bases son  $\mathbf{b}_i^*$ , con  $i = 1, \dots, 3$  [30],[31]. Al igual que en los cristales, las reflexiones de difracción se pueden etiquetar a través de seis índices de Miller generalizados y el alcance del patrón de difracción es dado por seis vectores linealmente independientes de la red recíproca [5], [32].

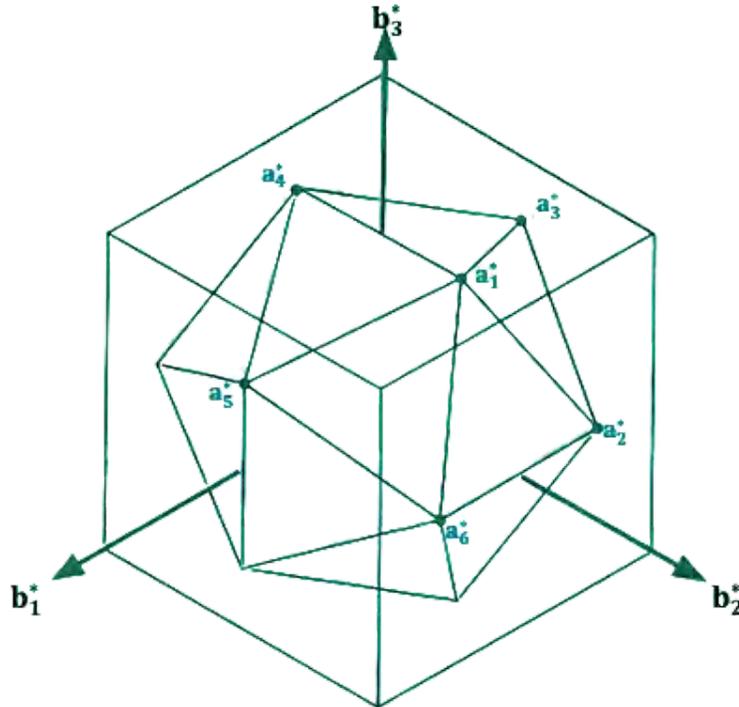


Figura 2.3: Visualización de las dos bases recíprocas alternativas usualmente usadas para estudiar redes icosaedrales. El cubo es representado por las bases  $b_i^*$  y el icosaedro por las bases  $a_i^*$ . El eje sistema cartesiano coordinado se centra en el centro del icosaedro y es orientado a lo largo de los tres ejes ortogonales de orden dos del icosaedro

## 2.6. Cristales aproximantes

En la mayoría de los sistemas cuasicristalinos, el cuasicristal se forma acompañado de una composición de cristales periódicos, teniendo tamaños de celdas unidad grandes conocidas como fases aproximantes. Se les llama fases aproximantes debido a que las estructuras atómicas que se forman se asemejan fuertemente al cuasicristal[33]. Las fases aproximantes resultan cautivadoras para entender la estructura relacionada con el cuasicristal, ya que la estructura de los cristales aproximantes se pueden determinar con alta precisión utilizando técnicas convencionales, lo cual resulta interesante para obtener una primera aproximación para modelar un cuasicristal. Dentro del formalismo del hiperespacio, las proyecciones de los cuasicristales implica números irracionales, para el caso de cristales aproximantes, la proyección se da en términos de racionales aproximantes a partir de cantidades irracionales. En consecuencia, los cristales aproximantes se clasifican por números racionales, los cuales son el cociente de dos términos consecutivos de la secuencia de Fibonacci  $F_n/F_{n-1}$  (para el caso de cuasicristales decagonales e icosaédricos). La constante de red aproximante está relacionada con la constante de red de un cuasicristal icosaedral ( $a_{QC}$ ) y viene dada por

la relación [30]:

$$a_{F_n/F_{n-1}} = \sqrt{\frac{2}{2+\tau}}(F_{n-1} + \tau F_n)a_{QC} = \sqrt{\frac{2}{2+\tau}}\tau^{n+1}a_{QC} \quad (2.12)$$

En la mayoría de los sistemas, los cristales aproximantes son termodinámicamente estables y los cuasicristales se producen a partir de enfriamiento rápido [34]. Se han realizado estudios variando la temperatura o la presión para inducir fases cuasicristalinas y sus aproximantes han demostrado la relación estructural que existe entre ellos (aunque no todas las fases llevaron a los aproximantes esperados) [35].

Las fases aproximantes no deben confundirse con celdas unidad gigantes de estructuras de compuestos intermetálicos complejas que contengan alrededor de cientos a miles de átomos [36]. Este tipo de celdas unidad gigantes tienen una subestructura basada en arreglos atómicos de poliedros o cúmulos que parcialmente se traslapan. Relacionado con lo anterior, las celdas unidad de este tipo de sistemas llegan a exhibir periodicidad traslacional en la escala de muchas distancias interatómicas, mientras que en la escala de nanómetros, los átomos se acomodan en clusters, donde ambientes icosaédricos coordinados tienen un rol importante [36], [37].

## 2.7. Poliedros con simetría icosaedral

En los cristales ideales las estructuras se caracterizan por su grupo espacial, medidas de la celda unidad y el tipo de átomos que ocupan las posiciones de Wyckoff. Dependiendo del tipo de estructura, en algunas ocasiones resulta de utilidad describir una estructura como un empaquetamiento de átomos o celdas unidad más grandes (cadenas, columnas, bandas, capas o poliedros). Lo anterior es importante para entender la geometría de las estructuras cuasiperiódicas [38].

En el espacio físico, la geometría de las estructuras cuasiperiódicas se puede describir a partir de baldosas que son cubiertas por átomos o por clusters (subunidades estructurales grandes). Todos los cuasicristales conocidos hasta el momento se pueden describir con clusters poliédricos, la mayoría de los modelos estructurales cuasicristalinos y sus aproximantes se basan en una o más estructuras unidad que adoptan formas poliédricas bien definidas por arreglos regulares de átomos en corazas anidadas, generalmente adoptando el grupo puntual perteneciente al grupo de simetrías icosaedrales. Se puede establecer la relación entre grupos y subgrupos de poliédros y empaquetamientos icosaedrales. Por ejemplo, una de las principales propiedades de los clusters icosaedrales es que son invariantes ante grupos puntuales cúbicos  $23$  o  $2/m\bar{3}$ , dependiendo de que sean o no centrosimétricos. En consecuencia, desde el punto de vista geométrico, no hay necesidad de distorsionar un cluster icosaedral para que empate en una celda unidad sin romper la simetría cúbica. El distorsionamiento puede que sea necesario solo cuando los empaquetamientos más densos de clusters icosaédricos sean proyectados en una red periódica [39].

No hay manera de empaquetar poliedros semiregulares con simetría icosaedral de manera que llenen todo el espacio, ya sea periódicamente o cuasiperiódicamente. Sin embargo, si se hacen pequeños distorsionamientos, se establecen diferentes formas de

empaquetamientos. Debido a la relación de grupo-subgrupo con la simetría cúbica, los icosaedros que comparten arista o cara se pueden acomodar en los vértices de una red cúbica de manera que no llene el espacio.

En 3D se tienen sólidos catalanes, como lo son: el triacontaedro rómbico, el icosaedro rómbico y el dodecaedro rómbico; los cuales se pueden solapar compartiendo una parte de sus vértices y sus volúmenes. Por ejemplo para el triacontaedro hay dos maneras, a partir de la dirección de orden 5, su volumen compartido corresponde al icosaedro rómbico y por otro lado, en la dirección de orden 3 se tiene un romboedro oblato.

El cascarón icosaedral es el poliedro óptimo para un orden de coordinación de 12 y en el caso de clusters grandes (típicos de cuasicristales y sus aproximantes), usualmente contienen corazas icosaedrales y dodecagonales que después forman clusters triacontaedrales. Por lo anterior, es importante conocer la manera en que los clusters pueden empaquetarse tanto periódicamente como cuasiperiódicamente [30].

## 2.8. Propiedades físicas generales de los cuasicristales

La estructura inusual de los cuasicristales lleva a nuevas propiedades del material. En la tabla 2.3 se presenta un resumen de los intereses científicos de las propiedades de los cuasicristales (QC)[40].

Propiedad	Característica en un QC
Comportamiento mecánico	Existe una ley de Hooke que permite estudiar las propiedades elásticas de los QC.
Comportamiento térmico	La conductividad térmica en un QC es más baja que un metal convencional
Comportamiento eléctrico	La conductividad eléctrica es más baja en un QC y el efecto Hall ha sido bien estudiado. En particular el coeficiente de efecto Hall se ha encontrado ser dos ordenes de magnitud mayor que un metal tradicional
Comportamiento óptico	La transmisibilidad de luz es muy diferente a la de otros metales. Lentes de Fibonacci
Estructura electrónica	Dada su aperiodicidad, el teorema de Bloch y el concepto de la zona de Brillouin no aplica en un QC. Es necesario realizar algunas aproximaciones mediante cálculos computacionales.

Tabla 2.3: Propiedades de los cuasicristales

# Capítulo 3

## Materia blanda

### 3.1. Materiales suaves

El físico ganador del Premio Nobel, Pierre-Gilles De Gennes, define los materiales suaves como aquellos que presentan una fuerte respuesta a pequeñas perturbaciones. Así mismo, la materia suave está ligada a la energía térmica y a interacciones intermoleculares. Los materiales suaves se mantienen juntos por interacciones intermoleculares débiles y tienen una estructura que puede ser significativamente afectada por energías cerca de la energía térmica ( $k_{\beta}T$ ) donde  $k_{\beta}$  es la constante de Boltzmann ( $1.38 \times 10^{23} m^2 kg/s^2 K$ ) y  $T$  es la temperatura del material medida en Kelvin. Entonces, de acuerdo a lo anterior, una característica importante de la materia suave es que la estructura puede ser alterada con temperaturas relativamente bajas [41]. Otra característica importante de los materiales suaves es que tienden a tener cierto grado de auto ensamblado y estructura no cristalina. Los componentes básicos de las unidades del material se arreglan de manera no aleatoria, aunque este orden es típicamente de corto alcance en comparación con una estructura atómica de largo alcance de materiales sólidos cristalinos. En términos de su estructura, los materiales suaves existen en un estado de relativo desorden con un arreglo molecular entre cristalino y líquido [42].

### 3.2. Autoensamblado

El autoensamblado se puede describir como el resultado de un orden molecular espontáneo dado el balance entre fuerzas entrópicas e intermoleculares en un material. Un sistema auto ensamblado es aquel que se forma en ausencia de mecanismos externos, en cambio los elementos del material (moléculas, partículas, átomos, etc.) son sujetos a fuerzas entre estos elementos y, por lo tanto, adoptan espontáneamente una configuración o estructura ya sea llegando al equilibrio o a un estado local estable [41].

Una pieza fundamental para el auto ensamblado son las fuerzas intermoleculares, ya sea que la interacción sea del tipo: atractiva o repulsiva; pues dependiendo de la temperatura, las partículas pueden moverse a través de las regiones repulsivas o

atractivas y llegar a un equilibrio en donde la materia pueda condensarse a un estado sólido en cúmulos (cluster) de partículas. El auto ensamblado en una fase suave es más probable que ocurra si el material se encuentra en un estado fluido o semifluido, ya que el ordenamiento se debe dar por fluctuaciones aleatorias, las moléculas necesitan ser libres de moverse y probar diferentes configuraciones. Estadísticamente, es posible para las moléculas constituyentes en un material tener cualquier configuración posible, sin embargo; la estructura final se determina por el arreglo energético molecular más favorable. Es por lo anterior, que el auto ensamblado resulta ser una manera interesante de obtener estructuras en dos y tres dimensiones. En los procesos de auto ensamblado, es común describir al sistema cuando llega a un estado de equilibrio, esta idea implica que la energía libre se minimiza. Por definición, el término de energía libre se refiere a la cantidad máxima de energía disponible en el sistema que se puede convertir en trabajo. Los materiales suaves pueden formar una gran variedad de diferentes fases de equilibrio, usualmente con estructuras complejas [43],[44].

Las moléculas o partículas que forman el material están sujetas a fuerzas atractivas y repulsivas. Como resultado de estas interacciones, el ensamblado espontáneo puede ocurrir. Los procesos que dan lugar al auto ensamblado se pueden dar por dos maneras [45]:

1. Formación de una fase uniforme termodinámicamente estable
2. Agregación de una estructura debido a algún proceso difusivo

### 3.3. Fuerzas intermoleculares

En un sistema ideal, las moléculas individuales que constituyen al sistema no se atraen o se repelen. La descripción anterior funciona a temperaturas lejanas a la temperatura crítica y para sistemas diluidos; sin embargo, en el caso de otras fases de la materia (sólidos, líquidos u otros sistemas condensados) se debe tener en cuenta las fuerzas que actúan entre las moléculas, ya que son relevantes para determinar la estabilidad o el tipo de estructura suave resultante.

Diferentes materiales suaves pueden inducir un flujo ordenado bajo ciertas condiciones. Este flujo ordenado es débil y es resultado de la falta de orden tridimensional de largo alcance característico de los sólidos cristalinos. Sin embargo, hay un cierto grado de libertad local, por lo menos es un ordenamiento más grande que en un líquido. Desde un enfoque en términos de la energía cinética, una fuerte distinción entre materiales “suaves” y “duros” se puede hacer con base en que la energía cinética molecular; para los materiales “suaves”, es cercana a  $k_{\beta}T$  mientras que para materiales “duros” es mucho menor que  $k_{\beta}T$  (a temperatura ambiente), donde  $k_{\beta}$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura [46].

Las fuerzas entre moléculas son un balance entre las interacciones repulsivas a cortas distancias y las interacciones atractivas que predominan a grandes distancias (por ejemplo el potencial de Lennard-Jones, figura 3.1), al considerar dichas interacciones es válido concluir que dentro de la materia suave la fuerza predominante es la fuerza electromagnética, principalmente las fuerzas intermoleculares [47],[48].

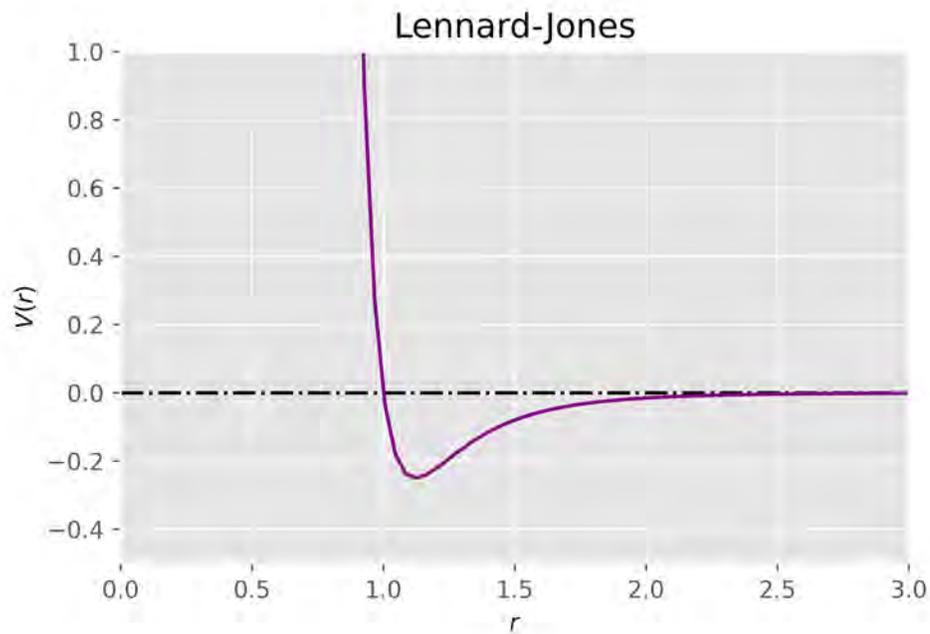


Figura 3.1: Potencial de Lennard-Jones, muestra la interacción energética entre dos partículas como función de la distancia de separación. Este potencial representa la interacciones de van der Waals (atracción) y la repulsión de esfera dura (repulsión)

### Repulsión de esfera dura

A medida que los átomos se acercan, experimentan una fuerza repulsiva conocida como repulsión de esfera dura. Cuando los dos átomos se acercan lo suficiente de tal manera que los volúmenes que ocupen comienzan a solaparse, se espera una repulsión fuerte, ya que dos átomos no pueden estar en el mismo lugar al mismo tiempo. Este tipo de interacción tiene su origen de acuerdo al principio de exclusión de Pauli, el cual refiere que los electrones no pueden ocupar el mismo estado cuántico. De tal manera que si dos átomos se acercan demasiado de tal forma que sus nubes electrónicas comienzan a solaparse, habrá una fuerte repulsión entre estos dos átomos. Esta fuerza es de corto alcance [49].

### Atracción de van der Waals

La interacción de van der Waals (también conocida como fuerzas de London) resulta de una interacción dipolo-dipolo entre dos átomos localizados a una distancia similar al tamaño de las partículas. La interacción entre estos dipolos cuando se acercan produce un potencial atractivo que decae como  $r^{-6}$  a grandes distancias, donde  $r$  es la separación del dipolo [49],[50].

### 3.4. Equilibrio

En general, cuando dos objetos entran en contacto térmico el uno con el otro, eventualmente llegarán a la misma temperatura. En ese punto los objetos habrán alcanzado un punto llamado equilibrio térmico. La escala de tiempo en la que ocurre este evento se conoce como tiempo de relajación y una vez que el sistema llega al equilibrio tiende a quedarse en ese estado [51].

Cabe destacar que hay ciertos materiales en los que se puede tener un estado estable; sin embargo, no se encuentran en equilibrio. La existencia de dichos materiales en ese estado se le conoce como estados metaestables. Físicamente, lo que ocurre en esos materiales es que se encuentran atrapados en un pozo local de energía; en vez de llegar al estado mínimo de energía, se han estabilizado en una estructura intermedia [52].

### 3.5. Transiciones de fase

Como se mencionó anteriormente, una fase es un estado de equilibrio de la materia que no cambia en el tiempo. Esta estructura puede explicarse como un arreglo molecular promedio de las componentes moleculares. Es claro que en un sistema con diferentes fases debe existir un límite entre dichas fases. La información que muestra un diagrama de fases ilustra las condiciones de equilibrio en las que las transiciones ocurren [53].

Los materiales suaves exhiben comportamiento de fases complejas con diferentes condiciones (por ejemplo temperatura, presión, composición, etc.). En una transición de fase, un material puede cambiar de un estado a otro (por ejemplo, de ordenado a desordenado o viceversa). Las transiciones de fase se pueden clasificar de primer o segundo orden.

En una transición de primer orden se observan discontinuidades de una propiedad física que represente el grado de orden del sistema y tiene un calor latente asociado medible.

En una transición de segundo orden, por el contrario; no tiene asociado calor latente y su densidad junto con algún otro parámetro importante varía continuamente a través de la frontera [54].

### 3.6. Diagramas de fase

Como se ha discutido, los materiales cambian de fase como función de una variable termodinámica. El diagrama para ilustrar este comportamiento, se conoce como “diagrama de fase”, el cual se construye graficando los rangos del parámetro en los que la fase ocurre. Para referirse a los límites de la frontera de fase en términos de parámetros termodinámicos se dice que se encuentra en el “espacio fase”. La importancia de los diagramas de fase, radica en la representación del equilibrio termodinámico de un sistema que permite interpretar las fases y proporciones presentes bajo ciertas condiciones [55].

# Capítulo 4

## Dinámica Molecular

### 4.1. Métodos computacionales en la escala atómica

Cuando se hacen mediciones experimentales reales, uno debe de repetir varias veces dicho experimento y promediar los resultados, es decir; todas las propiedades medibles deben de ser promediadas. Computacionalmente, debe de adoptarse el mismo enfoque y para poder beneficiarse de una simulación, uno debe de ser consciente con los promedios que está calculando en un experimento [56].

Informáticamente, se han desarrollado diferentes métodos para el estudio de sistemas compuestos por  $N$ -partículas, dentro de los cuales destacan simulaciones computacionales por el método de Monte Carlo(MC), cálculos de primeros principios(ab-initio), Dinámica de partículas disipativas(DPD) y simulaciones por medio de Dinámica Molecular(DM), dónde el último se basa en resolver numéricamente las ecuaciones diferenciales Newtonianas de las partículas en sistemas pequeños.

En una simulación de Dinámica Molecular se obtienen las posiciones, momentos y fuerzas actuando en las partículas en cada paso, las cuales son escritas periódicamente en un archivo de texto, en contraste; experimentalmente la información detallada del sistema nunca está disponible [57], [58]. A través de las cantidades anteriores es posible calcular medidas cuantificables observables como la temperatura y energías. Implementar condiciones periódicas crea una red de cajas de simulación idénticas en cada dirección, lo que implica que artificialmente crece el tamaño del sistema. A pesar de tratar a los electrones implícitamente, las leyes de la mecánica clásica dan una excelente aproximación para explorar un amplio catálogo de materiales. Los campos de fuerza proveen parámetros físicos que describen los movimientos de ángulos de enlace, longitudes de enlace, el torcimiento de ángulos diédricos e interacciones de átomos debido a cargas. El campo de fuerzas debe consistir a un campo de fuerzas genérico

que contenga toda la información del sistema, por ejemplo:

$$U(r, \theta, \phi, \beta) = \sum_{\text{angulos}} k_{\theta}(\theta - \theta_0)^2 + \sum_{\text{enlaces}} k_r(r - r_0)^2 \quad (4.1)$$

$$+ \sum_{\text{diedros}} k_{\phi}(1 + \cos(n\phi - \phi_0)) + \sum_{\text{impropios}} k_{\beta}(\beta - \beta_0)^2 \quad (4.2)$$

$$+ \sum_{\text{atomos}} \sum_{i \neq j} 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_{\text{atomos}} \sum_{i \neq j} \frac{q_i q_j}{\epsilon_0 r_{ij}} \quad (4.3)$$

donde  $U$  es la energía potencial,  $k_{\beta}, k_r, k_{\phi}$  son constantes,  $\theta$  es el ángulo de enlace,  $r$  la distancia de enlace,  $\phi$  es el ángulo diedral,  $\beta$  el ángulo impropio diedral,  $\epsilon_{ij}$  es la profundidad del pozo de Lennard-Jones,  $\sigma_{ij}$  es el diámetro de van der Waals y  $q_i$  es la carga del  $i$ -ésimo átomo. Los campos de fuerza están en constante desarrollo y su fortaleza es un tema de estudio para el análisis de sistemas nuevos [59].

Es necesario seleccionar sistemas y observables que se puedan estudiar con Dinámica Molecular. Los aspectos a considerar es la limitación del tamaño de paso de integración, pues al resolver las ecuaciones de movimiento numéricamente implica un error, generalmente el error se encuentra del orden  $(\delta t)^2$ , ya que resulta de la expansión en serie de Taylor. La distancia entre cada par de átomo se debe calcular para cada  $\delta t$ , el tiempo de cálculo generalmente incrementa de manera  $(n^2)$ , donde  $n$  depende del número de átomos del sistema.

Para implementar el método de Dinámica Molecular se debe considerar un sistema que contenga a las partículas en condiciones periódicas y se asume que la interacción de las partículas se puede describir como una suma de potenciales a pares, además que al utilizar este método no se consideran estados electrónicos y se describen como partículas clásicas. Las simulaciones por Dinámica Molecular permiten realizar predicciones de propiedades estáticas y dinámicas de la materia en sus tres estados, basado en un modelo clásico de interacción de potenciales entre átomos, moléculas o partículas. Al resolver las ecuaciones de movimiento Newtonianas se obtienen las trayectorias de las partículas. Aunque con la Dinámica Molecular, se obtienen las trayectorias de las partículas, no es el principal interés debido a inestabilidad de Lyapunov[57], en cambio se busca evolucionar al sistema a un estado de equilibrio y calcular propiedades.

## 4.2. Simulación por Dinámica Molecular

El procedimiento para un algoritmo de Dinámica Molecular (ilustrado en la figura 4.1) es el mismo que en un experimento: el primer paso es preparar una muestra del material estudiado; a esto se le llama inicialización del procedimiento. El material se mide por medio de un instrumento de medición (por ejemplo, un termómetro) que controla la variable macroscópica del sistema (por ejemplo presión o temperatura) y se miden las propiedades de interés durante cierto intervalo de tiempo. El ajuste de las condiciones externas para un estado se hace al integrar las ecuaciones de movimiento. Después de cierto tiempo, el sistema alcanzará el equilibrio, donde las variables del

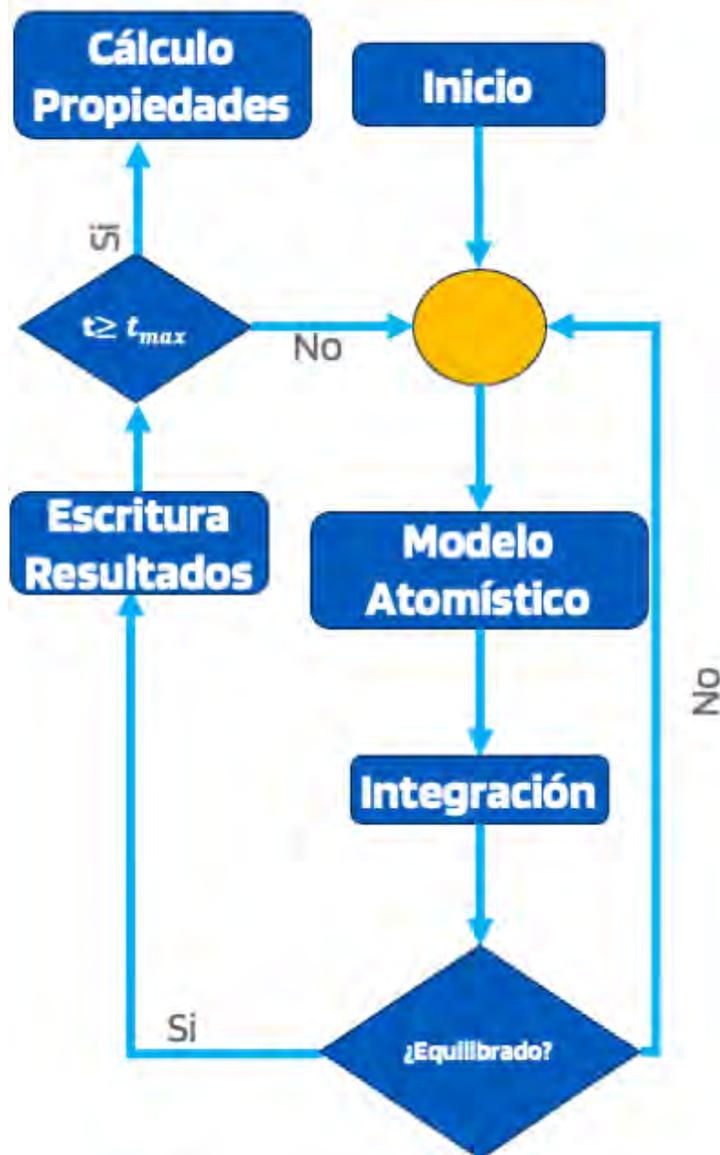


Figura 4.1: Diagrama de flujo de una simulación por Dinámica Molecular [3]

estado macroscópico del sistema como la temperatura, presión y energía solo fluctúan alrededor de un valor de equilibrio. A través de la hipótesis ergódica, sí, las mediciones son en un período prolongado de tiempo, el sistema arbitrariamente se acercará a cualquier punto de la hipersfera del espacio fase, y sí está en equilibrio, cada medición de un observable del sistema es estadísticamente independiente, es decir las correlaciones entre las mediciones desaparecen. Las mediciones que se realizan en el equilibrio, son promedios estadísticos basados en las posiciones, velocidades y fuerzas de las partículas [60],[58].

Como se mencionó anteriormente, en una simulación por Dinámica Molecular hay

que preparar un modelo de  $N$  partículas. La preparación conlleva establecer las configuraciones iniciales de las partículas para las posiciones y velocidades, además se debe de seleccionar un modelo atomístico (potencial) para la interacción entre las partículas. Las ecuaciones Newtonianas son resueltas hasta que las propiedades del sistema no cambian con el tiempo, es decir; se llega a un estado de equilibrio en el que las variables macroscópicas se calculan como promedios de cantidades microscópicas y no cambian más en el tiempo. Los observables fundamentales en este tipo de simulaciones son las velocidades y momentos de las partículas. Para medir un observable, se deben de expresar en términos de las posiciones y momentos de las partículas [61].

### 4.3. Cálculo de la fuerza e integración de las ecuaciones de movimiento

El cálculo de la fuerza se considera una de las partes que más tiempo de cómputo consume, el cálculo se hace para cada partícula, pues se considera el modelo de un sistema con interacciones aditivas a pares.

Primero se calculan las distancias actuales  $x, y$  y  $z$  entre cada par de partículas  $i, j$  y se utilizan condiciones periódicas a la frontera con un cierto radio de corte  $r_c$  (indica la distancia máxima en las que se hace el cálculo entre partículas y en consecuencia ahorra tiempo de cómputo) y generalmente el valor de  $r_c$  a lo más es de  $r_c = L/2$ , donde  $L$  es la longitud de la caja de simulación. Entonces si un par de partículas se encuentran lo suficientemente cerca, se calcula la fuerza entre esas partículas y su contribución a la energía potencial. El cálculo de la fuerza se hace a través de la relación de la fuerza con el potencial de interacción entre partículas;

$$\vec{F} = -\vec{\nabla}U \quad (4.4)$$

Una vez que se hace el cálculo para las fuerzas entre las partículas, se pueden integrar las ecuaciones de movimiento. Existen diferentes algoritmos para solucionar las ecuaciones diferenciales Newtonianas, dentro de los más destacados se encuentra el algoritmo de Velocity-Verlet [62]. El algoritmo consiste en utilizar las ecuaciones de la cinemática del movimiento rectilíneo uniforme acelerado que tiene como base la discretización del tiempo, sea la función  $\vec{r}(t)$ , se tiene:

$$d\vec{r}(t) = \vec{v}dt \quad (4.5)$$

Donde  $\vec{v}$  es un vector constante que representa la velocidad de la partícula. Considerando la diferencia de posiciones para un instante  $t$  y un instante  $t + dt$ . Entonces,

$$\vec{r}(t + dt) = \vec{r}(t) + \vec{v}dt \quad (4.6)$$

Esta manera de expresar las posiciones sucesivamente en pasos discretos  $dt$  es el método de Euler de primer orden.

Una aproximación aún más importante es cuando la velocidad no es constante, considerando las expansiones en serie de Taylor de las cantidades  $\vec{r}(t + dt)$  y  $\vec{r}(t - dt)$

$$\vec{r}(t + dt) = \vec{r}(t) + dt \frac{d}{dt} \vec{r}(t) + \frac{dt^2}{2} \frac{d^2}{dt^2} \vec{r}(t) + \dots \quad (4.7)$$

$$\vec{r}(t - dt) = \vec{r}(t) - dt \frac{d}{dt} \vec{r}(t) + \frac{dt^2}{2} \frac{d^2}{dt^2} \vec{r}(t) - \dots \quad (4.8)$$

Sumando 4.7 con 4.8 y truncando la serie con los términos a cuarto orden se obtiene,

$$\vec{r}(t + dt) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - dt) + \vec{a}(t)dt^2 \quad (4.9)$$

Donde:

$$\vec{a} = \frac{d}{dt} \vec{v}(t) = \frac{d^2}{dt^2} \vec{r}(t)$$

Además, una buena aproximación para la velocidad a segundo orden de precisión se obtiene restando 4.7 y 4.8

$$\vec{v}(t) = [\vec{r}(t + dt) - \vec{r}(t - dt)]/2dt \quad (4.10)$$

Donde  $\vec{v}(t) = \frac{d}{dt} \vec{r}(t)$  Sí se sustituye  $t \rightarrow t + dt$ , se obtiene,

$$\vec{v}(t + dt) = [\vec{r}(t + 2dt) - \vec{r}(t)]/2dt \quad (4.11)$$

Las ecuaciones 4.9 y 4.11 son el algoritmo de Verlet(Leap-Frog). Sin embargo para el caso de la Dinámica Molecular al involucrar fuerzas, es necesario conocer simultáneamente dos cantidades: posición y velocidad. En el caso del algoritmo de Verlet es difícil conocer las posiciones  $\vec{r}_i(t_0 + dt)$  y velocidades para  $\vec{v}_i(t_0 + dt)$  pues es necesario conocer  $t$ ,  $t - dt$  y  $t + 2dt$ . Para corregir el problema se recurre a una modificación de las ecuaciones 4.9 y 4.11 y se obtiene lo que se conoce como el algoritmo de Velocity-Verlet, siendo las siguientes ecuaciones las que conforman el algoritmo,

$$\vec{r}(t + dt) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)dt + \vec{a}(t) \frac{dt^2}{2} \quad (4.12)$$

y

$$\vec{v}(t + dt) = \vec{v}(t) + [\vec{a}(t) + \vec{a}(t + dt)] \frac{dt}{2} \quad (4.13)$$

Como lo primero que se conoce en la Dinámica Molecular a priori son las fuerzas es necesario expresar las relaciones 4.12 y 4.13 en términos de la fuerza neta. Así,

$$\vec{r}(t + dt) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)dt + \vec{F}(t) \frac{dt^2}{2m} \quad (4.14)$$

$$\vec{v}(t + dt) = \vec{v}(t) + \left[ \vec{F}(t) + \vec{F}(t + dt) \right] \frac{dt}{2m} \quad (4.15)$$

Las expresiones 4.14 y 4.15 se pueden interpretar como incrementos(cambios) en posición y velocidad de la partícula [63] ,[64].

## 4.4. Ensambls termodinámicos

Una de las ideas más importantes de la termodinámica es aislar al sistema de su entorno, es decir, se pueden distinguir diferentes ensambles dependiendo de como se aísla un sistema de su entorno [65]:

1. sistemas aislados, por ejemplo, sistemas que no intercambian energía o materia
2. sistemas cerrados, por ejemplos sistemas que intercambian energía, pero no materia con su entorno
3. sistemas abiertos, por ejemplo sistemas que intercambian energía y materia

Gracias a la mecánica estadística, se pueden distinguir diferentes ensambles termodinámicos los cuales permiten relacionar propiedades microscópicas con propiedades macroscópicas. Cada ensamble está caracterizado por variables independientes, un potencial termodinámico(a partir del cual es posible calcular propiedades termodinámicas como combinaciones de las derivadas del potencial respecto a variables independientes) y un factor de peso con el que se distribuyen los sistemas en el ensamble [66], [67]. Los ensambles microcanónico, canónico y gran canónico fueron propuestos inicialmente por Gibbs, posteriormente se postularon dos ensambles más siendo estos el isobárico-isotérmico y el ensamble generalizado. En la tabla 4.1 se presentan los tres ensambles propuestos por Gibbs, los cuales son los fundamentos de la teoría de mecánica estadística y constituyen la base de la Dinámica Molecular [68], [69] .

Variabes independientes	Nombre	Función en equilibrio
NVE	Microcanónico	S, Entropía
NVT	Canónico	F, Energía libre de Helmholtz
NPT	Isotérmico-isobárico(Gibbs)	G, Energía libre de Gibss
$\mu$ VT	Gran canónico	$\Omega$ , gran potencial

Tabla 4.1: Ensambls estadísticos

### 4.4.1. Ensamble canónico(NVT)

Para entender la relación de los ensambles termodinámicos con la Dinámica Molecular, es necesario analizar las ecuaciones de movimiento, en particular para el ensamble NVT se consideran el Hamiltoniano de Nosé.

$$H_N = \sum_i \left(\frac{p_i}{s}\right)^2 \frac{1}{2m_i} + \Phi(r) + \frac{p_s^2}{2Q} + gk_\beta T \ln s \quad (4.16)$$

Los primeros dos términos de la ecuación 4.16 representan el sistema de muchos cuerpos de un Hamiltoniano clásico con la diferencia de que el momento  $p$  es sustituido por  $p/s$ , es decir, el Hamiltiniano es función de  $H(r, p/s)$ . Los últimos términos se tiene a  $p_s$  como el momento conjugado de  $s$ , donde  $s$  representa un grado de libertad

que actúa como un sistema externo para el sistema físico de  $N$  partículas,  $Q$  es un parámetro de dimensión de energía\*(tiempo)<sup>2</sup> y se comporta como una masa para el movimiento de  $s$ ,  $g$  es el número de grados de libertad del sistema,  $k_\beta$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura [70]. Además, de acuerdo a [71] las ecuaciones de movimiento propuesta por Hoover tienen la siguiente forma para un sistema  $d$ -dimensional con  $N$  partículas:

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{r}}_i &= \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} + \frac{p_\epsilon}{W} \mathbf{r}_i & \dot{\mathbf{p}}_i &= \mathbf{F}_i - \frac{p_\epsilon}{W} \mathbf{p}_i - \frac{p_\xi}{Q} \mathbf{p}_i \\ \dot{V} &= \frac{dV p_\epsilon}{W}, & \dot{p}_\epsilon &= dV(P_{int} - P_{ext}) - \frac{p_\epsilon p_\epsilon}{Q} \\ \dot{\xi} &= \frac{p_\xi}{Q}, & \dot{p}_\xi &= \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} + \frac{p_\epsilon^2}{W} - (N_f + 1)k_\beta T\end{aligned}\quad (4.17)$$

Donde  $\mathbf{r}_i$  y  $\mathbf{p}_i$  son la posición y el momento de la partícula  $i$ -ésima,  $V$  es el volumen,  $p_\epsilon$  es el momento del barostato,  $\xi$  y  $p_\xi$  son la posición y momento del termostato.  $\mathbf{F}_i = \nabla_{\mathbf{r}_i} \phi(\mathbf{r}, V)$  es la fuerza,  $P_{ext}$  es la presión externa aplicada y

$$P_{int} = \frac{1}{dV} \left[ \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} + \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i - (dV) \frac{\partial \phi(\mathbf{r}, V)}{\partial V} \right] \quad (4.18)$$

es la presión interna. La dependencia explícita de la energía potencial sobre el volumen es considerada cuando los términos sean de interacciones de largo alcance,  $\phi(r) \propto \frac{1}{r^n}$ ,  $n \leq 3$ .

De esta manera, las ecuaciones de Hoover tienen la ventaja de que automática y naturalmente satisfacen la restricción de que el volumen debe de ser más grande o igual a cero [72]. Las ecuaciones tienen una cantidad conservada,

$$H' = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \frac{p_\epsilon^2}{2W} + \frac{p_\xi^2}{2Q} + \phi(\mathbf{r}, V) + (N_f + 1)k_\beta T \xi + P_{ext} V \quad (4.19)$$

$$\frac{dH'}{dt} = \sum_{i=1}^N [\nabla_{\mathbf{p}_i} H' \cdot \mathbf{p}_i + \nabla_{\mathbf{r}_i} H' \cdot \dot{\mathbf{r}}_i] + \frac{\partial H'}{\partial p_\xi} \dot{p}_\xi + \frac{\partial H'}{\partial p_\epsilon} \dot{p}_\epsilon + \frac{\partial H'}{\partial V} \dot{V} = 0 \quad (4.20)$$

Con base en lo anterior se pueden construir las ecuaciones de movimiento y resolverlas numéricamente con el integrador de velocidad-Verlet, las ecuaciones de movimiento vienen dadas por:

$$\begin{aligned}\mathbf{r}_i(\Delta t) &= \mathbf{r}_i(\mathbf{0}) + \mathbf{v}_i(0)\Delta t + \left[ \frac{\mathbf{F}_i(0)}{m_i} - \mathbf{v}_i(0)v_\xi(0) \right] \frac{\Delta t^2}{2}, \\ \xi(\Delta t) &= \xi(0) + v_\epsilon(0)\Delta t + G_\xi \frac{\Delta t^2}{2}, \\ v_i(\Delta t) &= \mathbf{v}_i(0) + \left[ \frac{\mathbf{F}_i(0)}{m_i} - \mathbf{v}_i(0)v_\xi(0) \right] \frac{\Delta t}{2} + \left[ \frac{\mathbf{F}_i(\Delta t)}{m_i} - v_i(\Delta t)v_\xi(\Delta t) \right] \frac{\Delta t}{2} \\ v_\xi(\Delta t) &= v_\xi(0) + [G_\xi(0) + G_\xi(\Delta t)] \frac{\Delta t}{2}\end{aligned}\quad (4.21)$$

Con una condición inicial  $v_\xi^0(\Delta t) = v_\xi(-\Delta t) + 2G_\xi(0)\Delta t$ . Las ecuaciones descritas en 4.21 constituyen el ensamble NVT para un sistema con número de partículas (N), volumen (V) y temperatura (T) fijas [73], [74], [75].

## 4.5. Potenciales interatómicos

Los potenciales interatómicos se construyen empezando de cálculos ab initio, generalmente se mapea la energía total, que se obtienen cambiando la posición de un átomo, mientras que las coordenadas de otros átomos están fijas. Los potenciales interatómicos se calculan a una temperatura de cero, por medio de una estimación de la energía total en el estado base del sistema electrónico con sus correspondientes posiciones atómicas. Es por lo anterior que para sistemas grandes es más conveniente ajustar la energía ab initio total en funciones analíticas, comúnmente llamados potenciales semiempíricos o potenciales de dinámica molecular [76] , [77].

Una manera de calcular potenciales de interacción es el método de átomo insertado (Embedded-atom method "EAM"), el cual de acuerdo a Daw y Baskes [78], consiste en describir la energía de un átomo como la suma a pares de un sistema de muchos cuerpos en términos de la densidad electrónica  $\rho_i$  en cada centro atómico.

$$\Phi = \sum_{i>j} \Phi(r_{ij}) + \sum_i^N E(\rho_i) \quad (4.22)$$

El término  $E(\rho_i)$  representa la energía necesaria para insertar un átomo en un punto de la densidad electrónica  $\rho_i$ , las cuales se pueden obtener por medio de técnicas de primeros principios [79]. El método de átomo insertado se ha aplicado para metales de tipo fcc o bcc cuyos orbitales d están casi llenos [60].

## 4.6. Potencial de hombro cuadrado

El potencial de hombro cuadrado ha sido ampliamente estudiado por diferentes técnicas computacionales, dentro de las cuales destacan Monte Carlo [80] [81] [82] [83] [84] y Dinámica Molecular [85] [86]. El modelo analítico propuesto para el potencial de hombro cuadrado es [87],

$$V(r) = \left(\frac{d}{r}\right)^n + \frac{1}{2}\epsilon(1 - \tanh(k_0(r - \sigma_s))) \quad (4.23)$$

Ajustando la expresión 4.23 se propone un modelo suave del potencial de hombro cuadrado dado por,

$$V(r) = \epsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} + \frac{1}{2}(1 - \tanh(k_0(r - \lambda))) \right] \quad (4.24)$$

El potencial suave de hombro cuadrado, es un potencial de grano grueso para partículas efectivas core-corona y se caracteriza por tener un núcleo interno impenetrable

duro de diámetro  $\sigma$ , mientras que la corona está construida por un cascarón denso de longitud  $\delta$  y densidad  $\rho$ . Las escalas efectivas del modelo vienen dadas por  $\sigma$  y por  $\lambda = \sigma + 2\delta_1$  [88]. La ecuación 4.24 es un caso particular del modelo de Ryzhov-Fomin [89] ya que se tiene una pared dura repulsiva modelada por el término genérico de Lennard-Jones dada por la potencia  $\frac{1}{r^{12}}$  en vez de una contribución  $\frac{1}{r^{14}}$ . Desde este punto de vista, el potencial de la ecuación 4.24 tiene una pared más suave en la interacción núcleo-núcleo que puede representar una diferencia importante en sistemas de empaquetamiento más densos describiendo diferentes fases cristalinas usando interacciones puramente isotrópicas [90], [91], [92], [93], [94], [95].

## 4.7. Potenciales oscilatorios

A partir de datos de fuerzas ab initio se pueden tabular potenciales a pares para metales que contengan las oscilaciones de Friedel, las cuales se han usado para estudiar compuestos intermetálicos complejos [96]. Cuando se combinan técnicas ab initio que permiten optimizar y relajar estructuras, es posible obtener las posiciones y energías totales de dichos sistemas. Una forma para construir los potenciales de interacción de los compuestos metálicos, es a partir de potenciales empíricos oscilantes, cuya forma matemática es:

$$V(r) = \frac{C_1}{r^{\eta_1}} + \frac{C_2}{r^{\eta_2}} \cos(k_* r + \phi) \quad (4.25)$$

La ecuación 4.25 está construida a partir de seis parámetros que se consideran independientes y se inspira en potenciales efectivos usados para estudiar estructuras cuasicristalinas metálicas [97]. En tales sistemas, la diferencia de energías entre las estructuras son controladas por el segundo y tercer pozo vecino debido a las oscilaciones de Friedel, las cuales son una consecuencia matemática de la transformada de Fourier de la superficie de Fermi las cuales físicamente son las estabilizaciones del mecanismo de Hume-Rothery mejorando la fuerza de la estructura que hibridan estados en la superficie de Fermi. De acuerdo con [98], la repulsión de corto alcance viene dada por el primer término de la ecuación 4.25, el alcance a medio(primer pozo) y largo alcance(oscilante) vienen dados por el segundo término, el peso de cada término viene ajustado por los parámetros de  $\eta_1$  y  $\eta_2$ . Como el segundo término tiene el doble rol de representar la interacción de vecino más cercano y de comportamientos a largas distancias, el término que decae como  $1/r^{\eta_2}$  no necesariamente tiene que concordar con el término asintótico de  $1/r^3$ ; también  $k_*$  no es necesario que empate con el vector de onda de Fermi y estos parámetros toman diferentes valores para los seis parámetros del potencial a pares.

La forma del potencial presentado en la ecuación 4.25 puede ser simplificada de la siguiente forma[99];

$$V(r) = \frac{1}{r^{15}} + \frac{1}{r^3} \cos(k(r - 1.25) - \phi) \quad (4.26)$$

Qué combina una repulsión de corto alcance con una frecuencia de oscilación  $k$  y un cambio de fase  $\phi$  que induce una atracción a una cierta distancia  $r$  entre partículas.

La mayor fortaleza de este tipo de potencial es que es netamente atractivo, lo que significa que las partículas espontáneamente formarán cúmulos a una temperatura lo suficientemente baja en ausencia de presión externa.

## 4.8. Caracterización

### 4.8.1. Función de Distribución Radial

La función de distribución radial describe como la densidad varía como función de la distancia a partir de una partícula de referencia. Se determina calculando la distancia entre todos los pares de partículas y promediándolas en un histograma, posteriormente el histograma se normaliza respecto a la densidad del sistema ( $\rho$ ) multiplicado por el volumen de un cascarón esférico ( $\rho 4\pi r^2 dr$ ). La función de distribución radial viene dada por [100]:

$$g(r) = \frac{1}{\rho} \frac{\langle \delta N(r) \rangle}{4\pi r^2 \delta r} = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \right\rangle \quad \text{donde } \mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j \quad (4.27)$$

### 4.8.2. Factor de Estructura

Un aspecto importante en la simulación son aquellas cantidades que dependen del vector de onda en vez de la posición. En una simulación con condiciones periódicas los vectores de onda están restringidos a la periodicidad del sistema, es decir están restringidos con la caja de simulación. En particular para una caja de simulación cubica las fluctuaciones están dadas por [58] :

$$\rho(\mathbf{k}) = \sum_{i=1}^N \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) \quad \text{donde: } \mathbf{k} = \left( \frac{2\pi}{L} \right) (n_x, n_y, n_z) \quad (4.28)$$

Las fluctuaciones de  $\rho(\mathbf{k})$  están relacionadas con el factor de estructura  $S(k)$  dado por;

$$S(k) = \frac{1}{N} \langle \rho(\mathbf{k}) \rho(-\mathbf{k}) \rangle \quad (4.29)$$

El cual es medido experimentalmente por medio de rayos X o experimentos de dispersión y depende solamente de  $k = |\mathbf{k}|$  en un sistema isotrópico. Además  $S(k)$  describe los componentes de las fluctuaciones de densidad en un líquido y se relaciona a través de una transformada en tres dimensiones con una transformada de Fourier con la función de distribución (4.27).

$$S(k) = 1 + \rho \hat{h}(k) = 1 + \rho \hat{g}(k) = 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty r^2 \frac{\sin kr}{kr} g(r) dr \quad (4.30)$$

Donde la transformada de Fourier fue introducida a partir de la función de correlación  $h(r) = g(r) - 1$  y se ignoró la contribución de la función delta en  $k = 0$ . De manera similar, las funciones orientacionales dependientes de  $k$  se pueden calcular y medir de manera rutinaria en las simulaciones por computadora.

# Capítulo 5

## Metodología

### 5.1. Sistema en 2D

Se realizaron simulaciones de Dinámica Molecular en equipos CPU y GPU con el ensamble NVT y un termostato del tipo Nosé-Hoover en dos dimensiones usando el lenguaje de programación de fuente abierta: Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator “LAMMPS” [7]. Para las simulaciones en 2D se consideró un solo tipo de partícula. El post procesamiento de información y análisis de resultados se realizó con la paquetería de fuente abierta de Python “Freud” [101] y la visualización de las configuraciones se realizó por medio del software Open Visualization Tool “OVITO” [102]. El código de LAMMPS fue creado en conjunto con el grupo de trabajo del Laboratorio de Biofísica y Materiales Complejos de la Unidad Multidisciplinaria de Docencia e Investigación, Campus Juriquilla.

Para el sistema en 2D se utilizó el potencial de hombro cuadrado dado por la ecuación 4.24, en la que se exploraron diferentes regiones del potencial para los valores de  $k_0$  y  $\lambda$ , encontrando que las regiones cuasicristalinas están dadas para valores de  $\lambda = 4$  y  $k_0 = k = 5$  (figura 5.1), lo anterior concuerda con lo reportado por Ibañez [88].



Figura 5.1: Potencial de hombro cuadrado dado por la expresión con valores de  $\sigma = 1$ ,  $k = 5$  y  $\lambda = 4$

El algoritmo para este sistema se muestra en la figura 5.2:

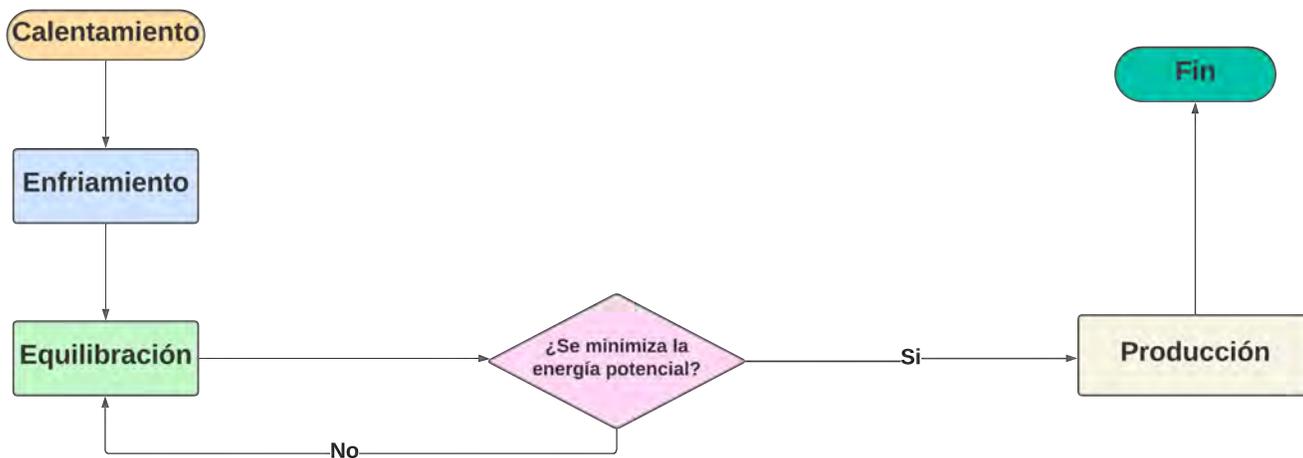


Figura 5.2: Pseudocódigo para el sistema en 2D

Las unidades trabajadas en este sistema son unidades reducidas de Lennard-Jones, a continuación se describen las etapas del sistema:

1. **Etapas de calentamiento:** 10 millones de pasos a una temperatura de  $T = 1.0$
2. **Etapas de enfriamiento:** 40 millones de pasos hasta reducir la temperatura a un valor de  $T = 0.1$  con una tasa de enfriamiento de 0.1

3. **Etapa de equilibración:** 12 millones de pasos
4. **Etapa de producción:** La etapa de producción consiste en caracterizar al sistema por medio de su función de distribución radial, factor de estructura, patrón de difracción, diagrama de Voronoi y su desplazamiento cuadrático medio.

### 5.1.1. Descripción de la simulación

Se hizo una exploración del sistema variando la densidad desde  $\rho = 0.56$  hasta  $\rho = 0.70$  en intervalos de 0.1.

Las características de la simulación son:

- $\rho = 0.64$
- $\sigma = 1$
- $k = 5$
- $\lambda = 4$
- $Pasos = 52e6$
- $Unidades =$  Reducidas

## 5.2. Sistema en 3D

Se realizaron simulaciones de Dinámica Molecular en el ensamble NVT a través de un termostato de Nosé-Hoover usando la paquetería de Python “HOOMD-blue” [8] considerando un sistema de una componente y el análisis de resultados se obtuvo por medio de la paquetería de fuente abierta de Python “Freud” [101] y la visualización de las configuraciones se realizó por medio del software Open Visualization Tool “OVITO” [102]. El código de HOOMD fue tomado y adaptado de [99]

Para el sistema en 3D se empleó un potencial oscilador dado por la siguiente expresión;

$$V(r) = \frac{1}{r^{15}} + \frac{1}{r^3} \cos(k(r - 1.25) - \phi) \quad (5.1)$$

Se exploraron los parámetros de  $k$  y  $\phi$  encontrando que los valores óptimos para regiones cuasicristalinas son de  $k = 8$  y  $\phi = 0.53$ . La forma del potencial de la ecuación 5.1 se muestra en la figura 5.3:

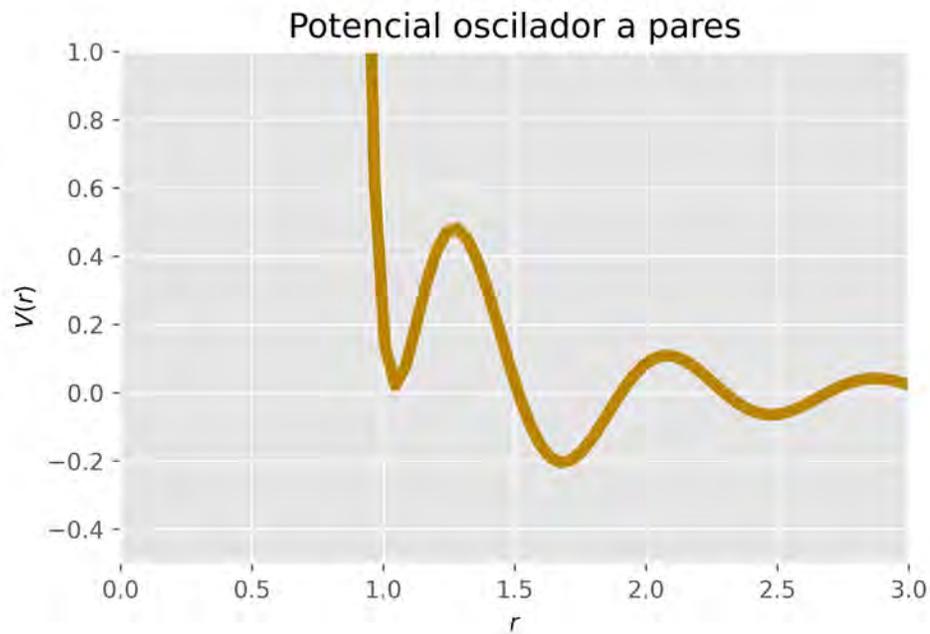


Figura 5.3: Potencial Oscilador a pares con  $k = 8$   $\phi = 0.53$

El algoritmo para el sistema en 3D se observa en la figura 5.4

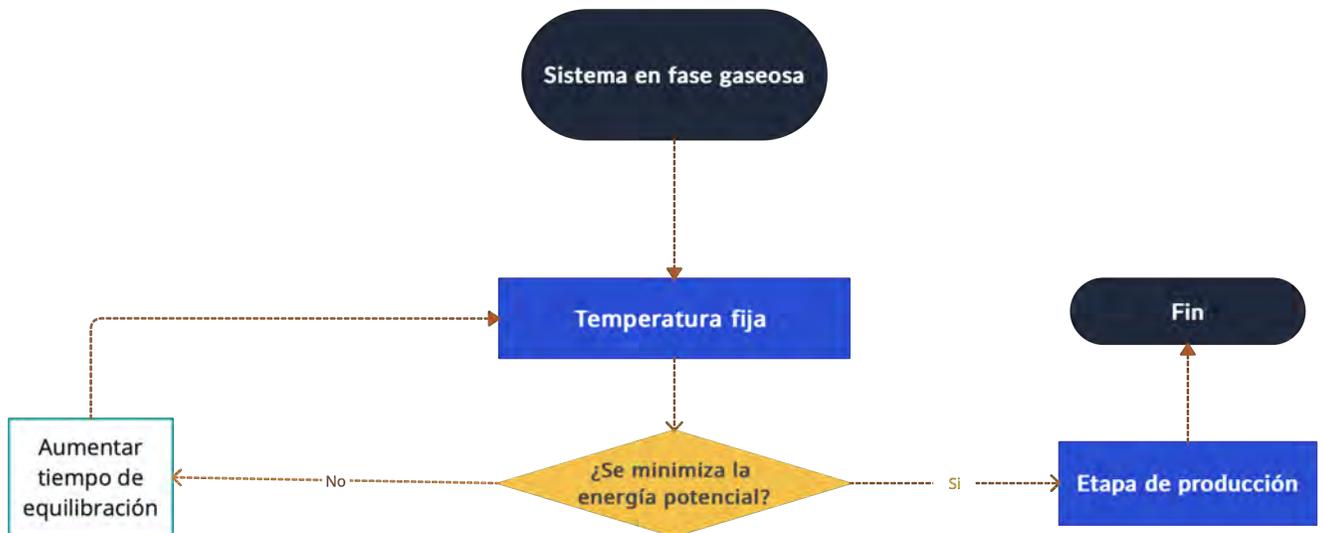


Figura 5.4: Pseudocódigo para el sistema en 3D

Las etapas del sistema en 3D consisten en:

1. **Inicialización en fase gaseosa:** se deja a cierta temperatura por una cantidad de pasos hasta que se minimice la energía potencial

2. **Temperatura fija:** Se deja la temperatura fija por cien millones de pasos
3. **Etapas de producción:** La etapa de producción consiste en caracterizar al sistema por medio de su función de distribución radial, factor de estructura, patrón de difracción (al ser un sistema en 3D se hizo un barrido del sistema para encontrar los órdenes de simetrías cuasicristalinos) y su desplazamiento cuadrático medio.

Las características del sistema son las siguientes:

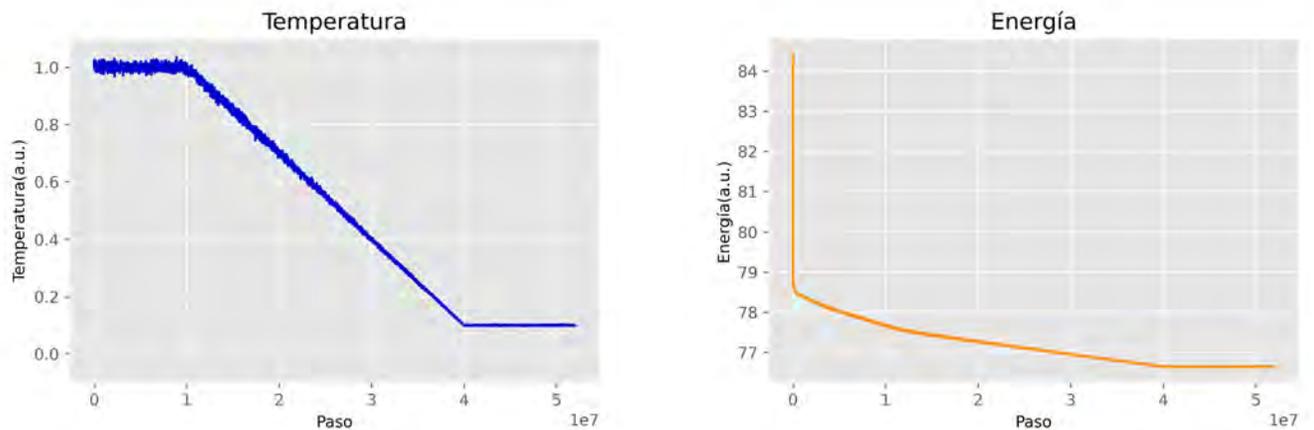
- $N = 4096$  partículas
- $\eta = 0.03$
- $k = 8.00$
- $\phi = 0.53$
- *Unidades* = Reducidas
- *Pasos* = 100e6

# Capítulo 6

## Resultados y discusión

### 6.1. Sistema en 2D

#### 6.1.1. Comportamiento general del sistema

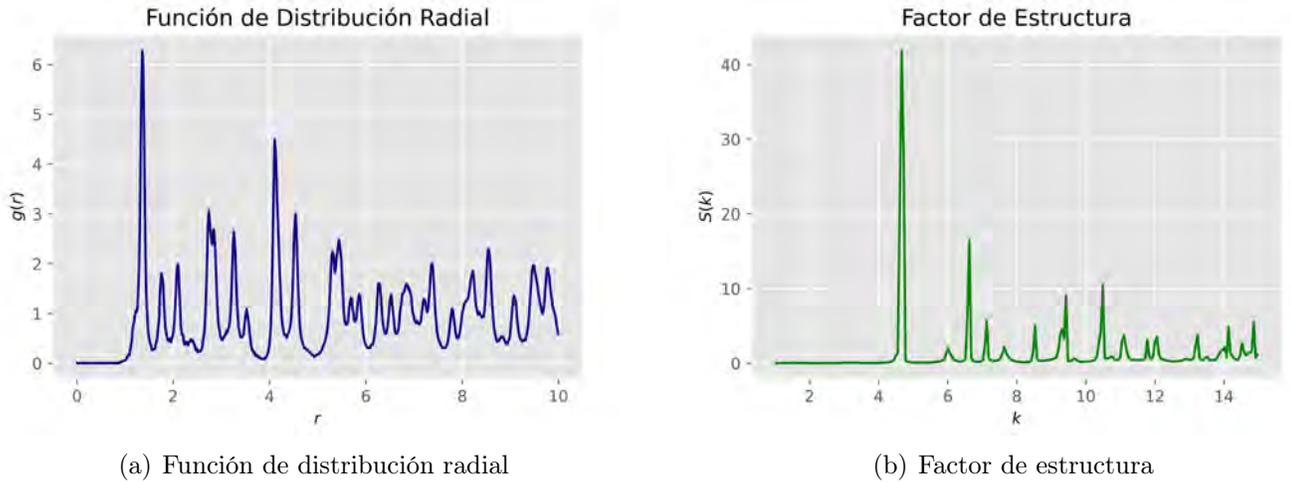


(a) Temperatura del sistema, se enfrió de una temperatura inicial de  $T = 1.0$  hasta una temperatura final de  $T = 0.1$

(b) Minimización de la energía potencial

Figura 6.1: Comportamiento del sistema

Cómo se muestra en la figura 6.1 (a), se calentó al sistema diez millones de pasos, posteriormente se enfrió cuarenta millones de pasos y se dejó un tiempo de equilibrio de doce millones de pasos, desde una temperatura inicial de  $T = 1.0$  hasta una temperatura final de  $T = 0.1$ . La figura 6.1 (b) muestra como se minimiza la energía potencial del sistema conforme el tiempo de la simulación avanza.

6.1.2. Densidad de  $\rho = 0.56$ Figura 6.2: Caracterización del sistema ( $\rho = 0.56$ )

Se confirmó que la estructura del sistema se encontraba ordenada a través de su función de distribución radial dado por la figura 6.2, y a través de una transformada de Fourier también se calculó su factor de estructura mostrado en la figura ratificando el ordenamiento del sistema. Una vez que se corroboró que el sistema estaba estructurado, se calculó el patrón de difracción para conocer su simetría (figura 6.3)

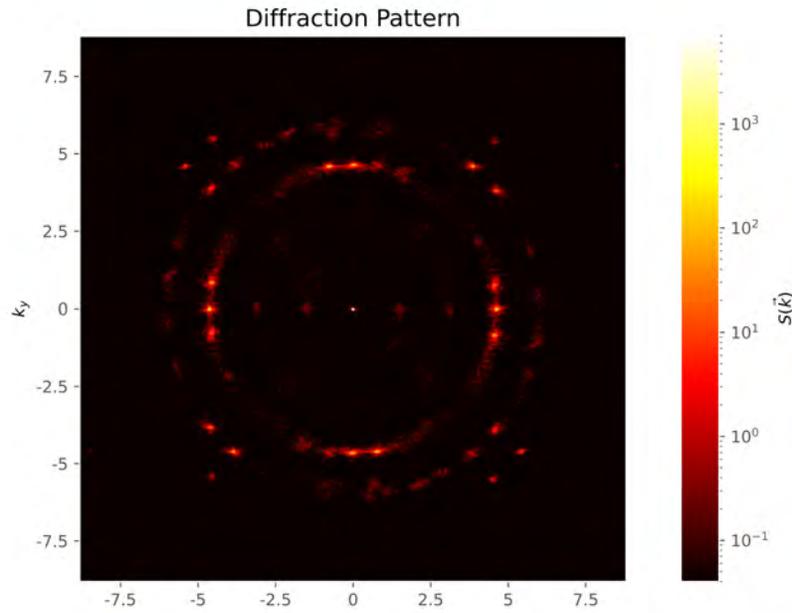


Figura 6.3: Patrón de Difracción mostrando una simetría de orden 2

Al observar la simetría de la figura 6.3 se puede concluir que no es una estructura cuasicristalina, pues presenta una simetría permitida (orden 2)

### 6.1.3. Densidad de $\rho = 0.57$

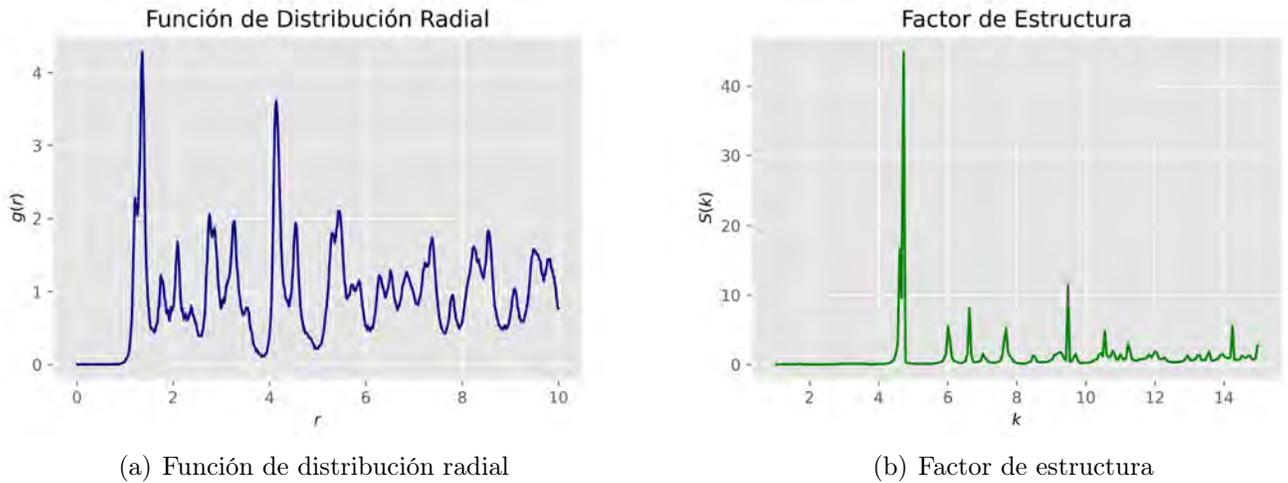


Figura 6.4: Caracterización del sistema ( $\rho = 0.57$ )

Nuevamente se muestra la función de distribución radial junto con su factor de estructura mostrando un ordenamiento en el sistema (figura 6.4). El patrón de difracción para dicha estructura se muestra en la figura 6.5;

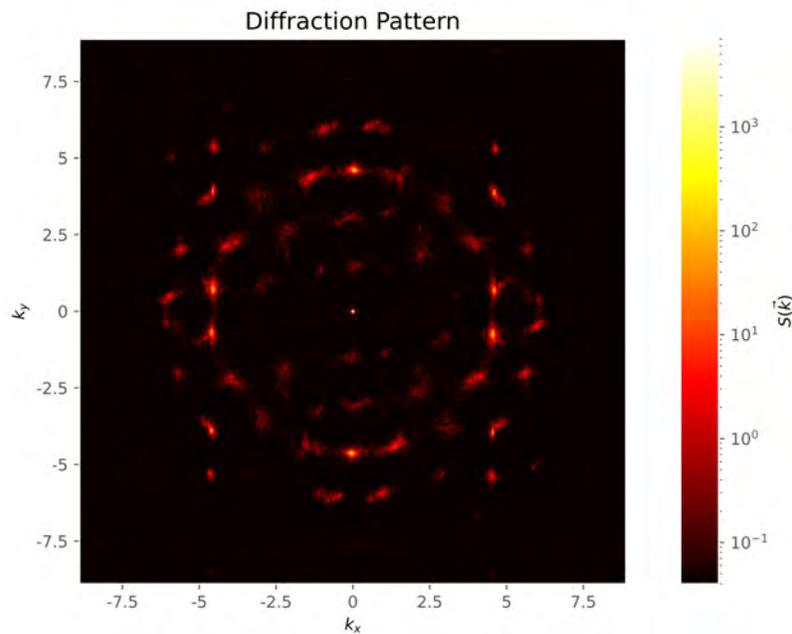


Figura 6.5: Patrón de Difracción mostrando una simetría de orden 2

Al analizar la simetría de la figura 6.5 se puede observar que la simetría de orden 2 se mantiene, sin embargo, comienza a desvanecerse y esto se comprueba mediante los enlaces y diagramas de Voronoi mostrados en la figura 6.6

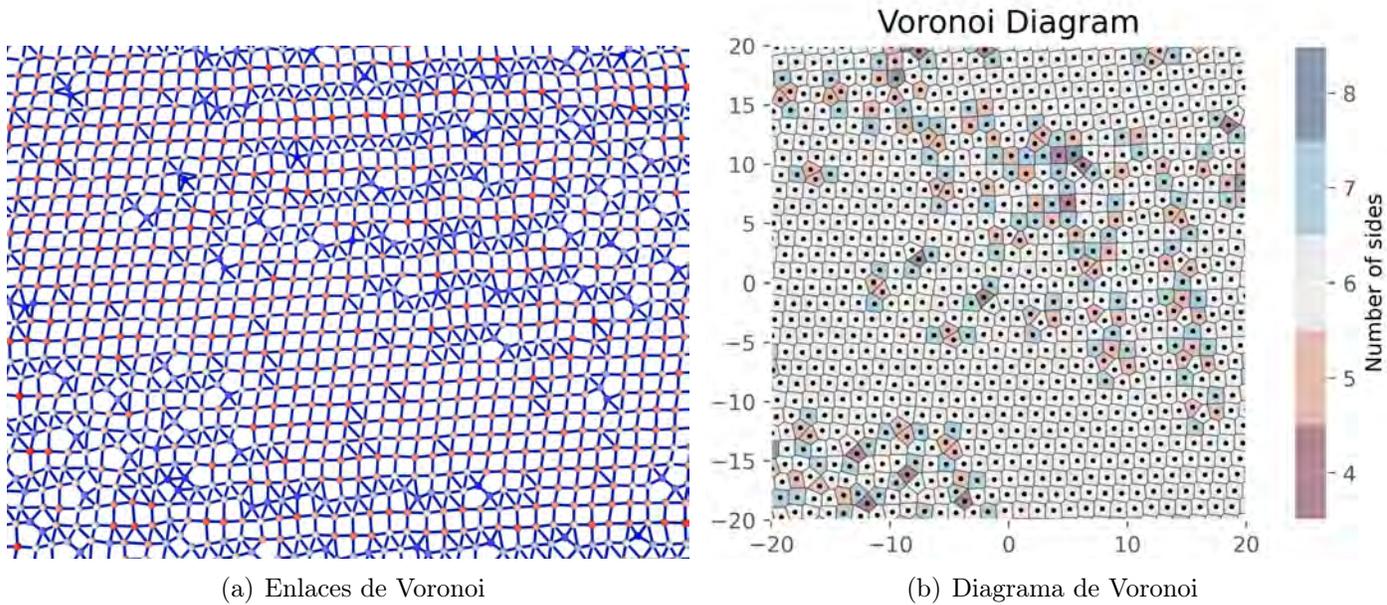


Figura 6.6: Voronoi

#### 6.1.4. Densidad de $\rho = 0.58$

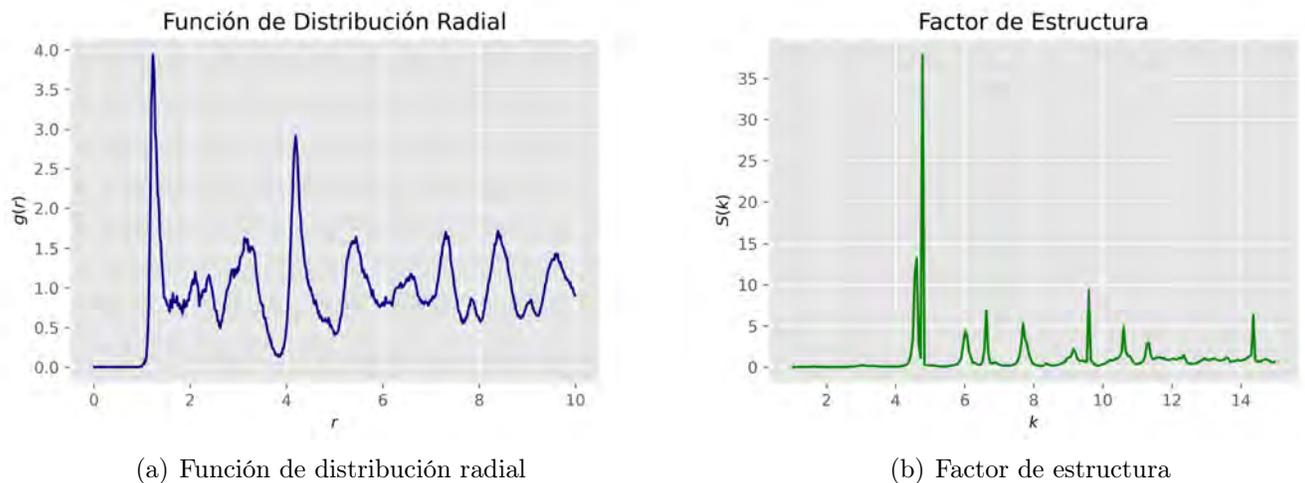


Figura 6.7: Caracterización del sistema ( $\rho = 0.58$ )

La función de distribución radial junto con su factor de estructura muestran un sistema estructurado (figura 6.7). El patrón de difracción para la correspondiente estructura se muestra en la figura 6.8;

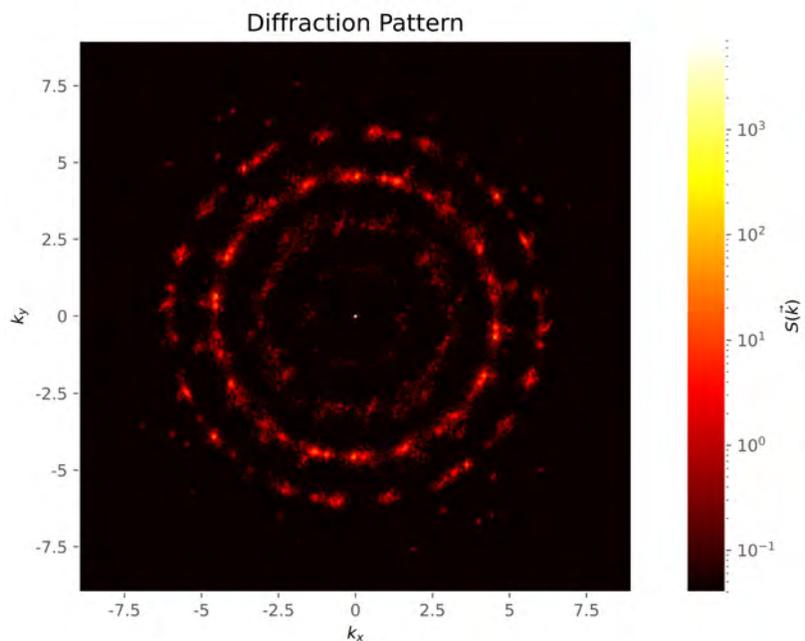
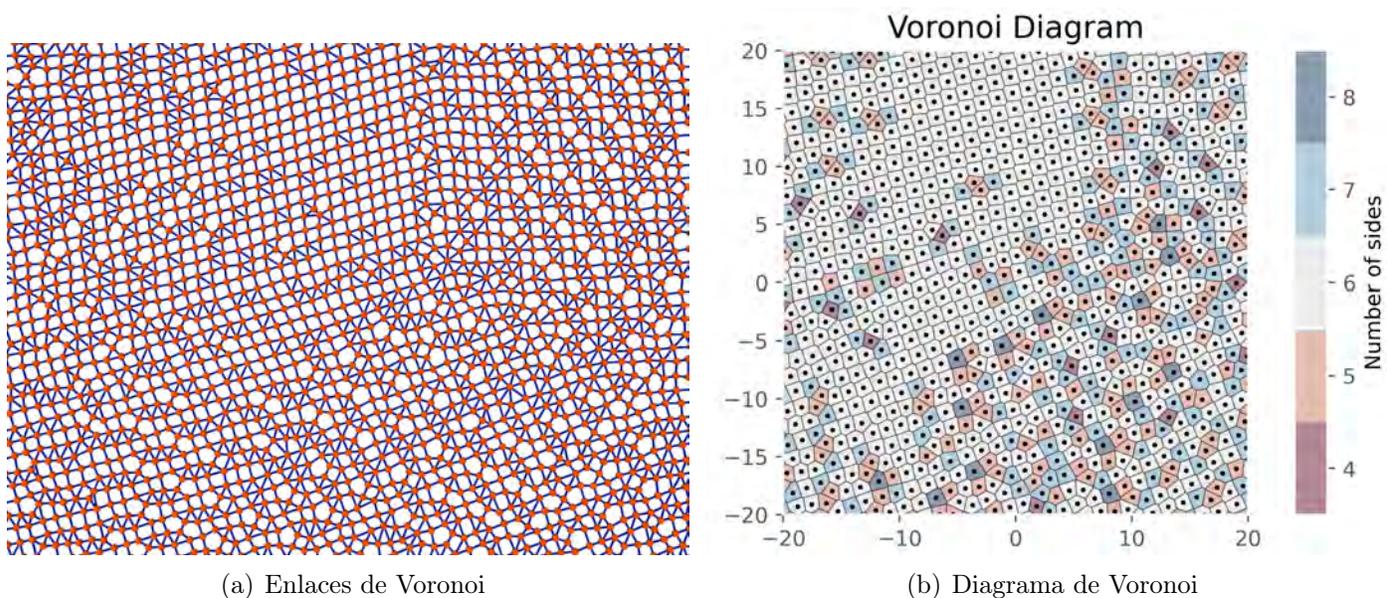


Figura 6.8: Patrón de Difracción mostrando una simetría de orden 4

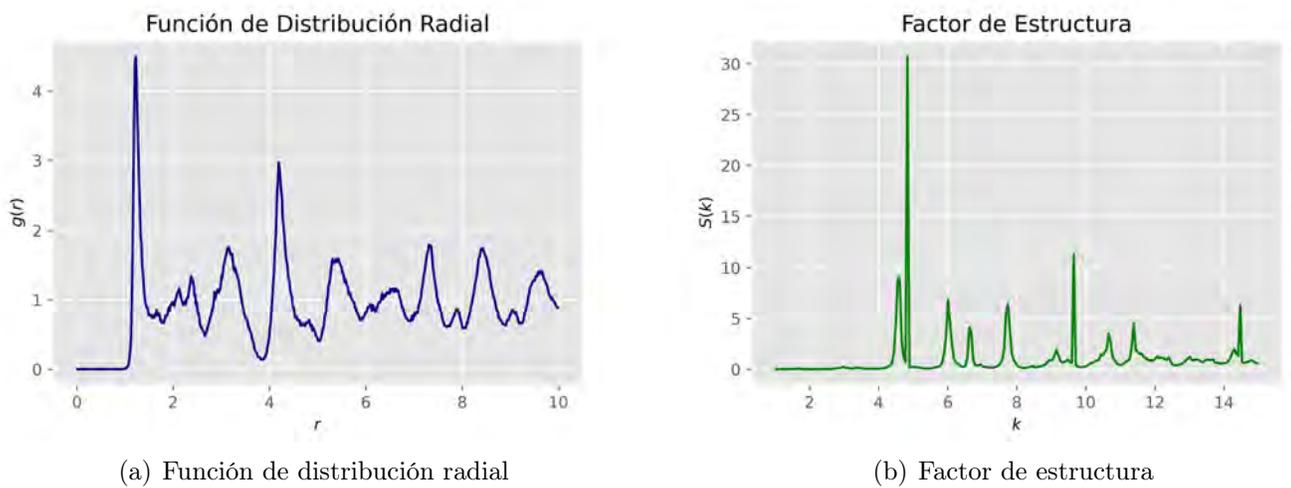
Al analizar la simetría de la figura 6.8 se puede observar que la simetría de orden 4, sin embargo, se empiezan a formar un nuevo tipo de estructuras que rodean pentágonos irregulares, esto se aprecia en los enlaces y diagramas de Voronoi mostrados en la figura 6.9



(a) Enlaces de Voronoi

(b) Diagrama de Voronoi

Figura 6.9: Voronoi

6.1.5. Densidad de  $\rho = 0.59$ Figura 6.10: Caracterización del sistema ( $\rho = 0.59$ )

La función de distribución radial junto con su factor de estructura muestran un sistema estructurado (figura 6.10) que empieza a presentar a una distancia aproximada de 2.1 dos picos indicando que comienzan a formarse clusters de partículas. El patrón de difracción para la correspondiente estructura se muestra en la figura 6.11;

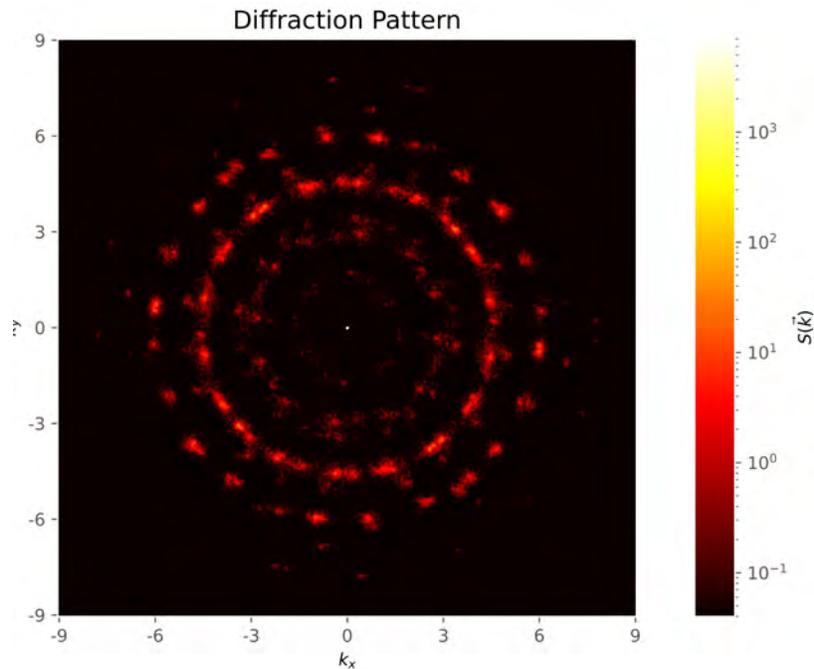


Figura 6.11: Patrón de Difracción mostrando una simetría de orden 2

Al analizar la simetría de la figura 6.11 se puede observar que la simetría de orden

2, sin embargo, los pentágonos comienzan a ser más regulares (no en su totalidad), esto se analiza en los enlaces y diagramas de Voronoi mostrados en la figura 6.12

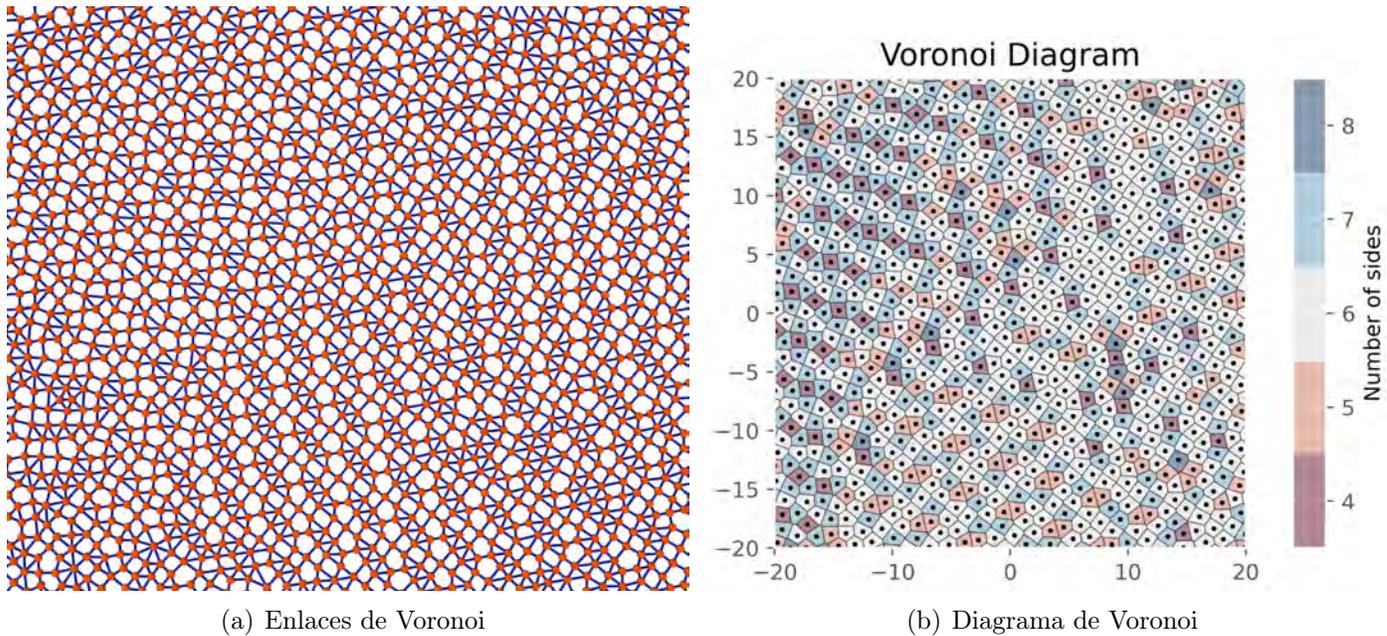


Figura 6.12: Voronoi

### 6.1.6. Densidad de $\rho = 0.60$

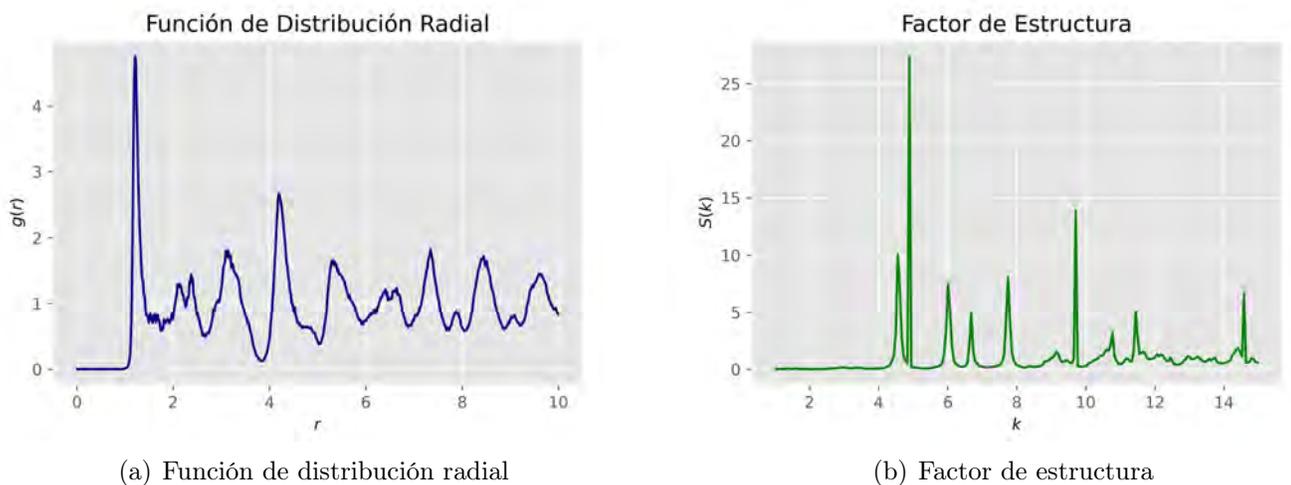


Figura 6.13: Caracterización del sistema ( $\rho = 0.60$ )

La función de distribución radial junto con su factor de estructura muestran un sistema estructurado (figura 6.13) que presenta en la función de distribución radial a una distancia aproximada de 2.1 dos picos definidos indicando la formación de clusters

de partículas. El patrón de difracción para la correspondiente estructura se muestra en la figura 6.14;

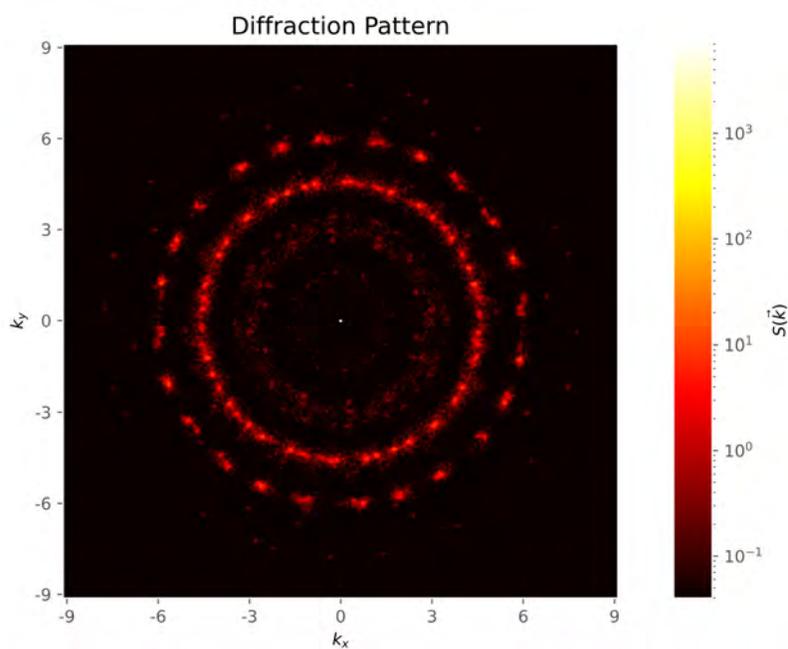


Figura 6.14: Patrón de Difracción mostrando una simetría de orden 24

Al analizar la simetría de la figura 6.14 se puede observar que la simetría de orden 24, la cual se complementa con los enlaces y diagramas de Voronoi mostrados en la figura 6.15 los cuales muestran pentágonos regulares que comienzan a rodearse por otras partículas.

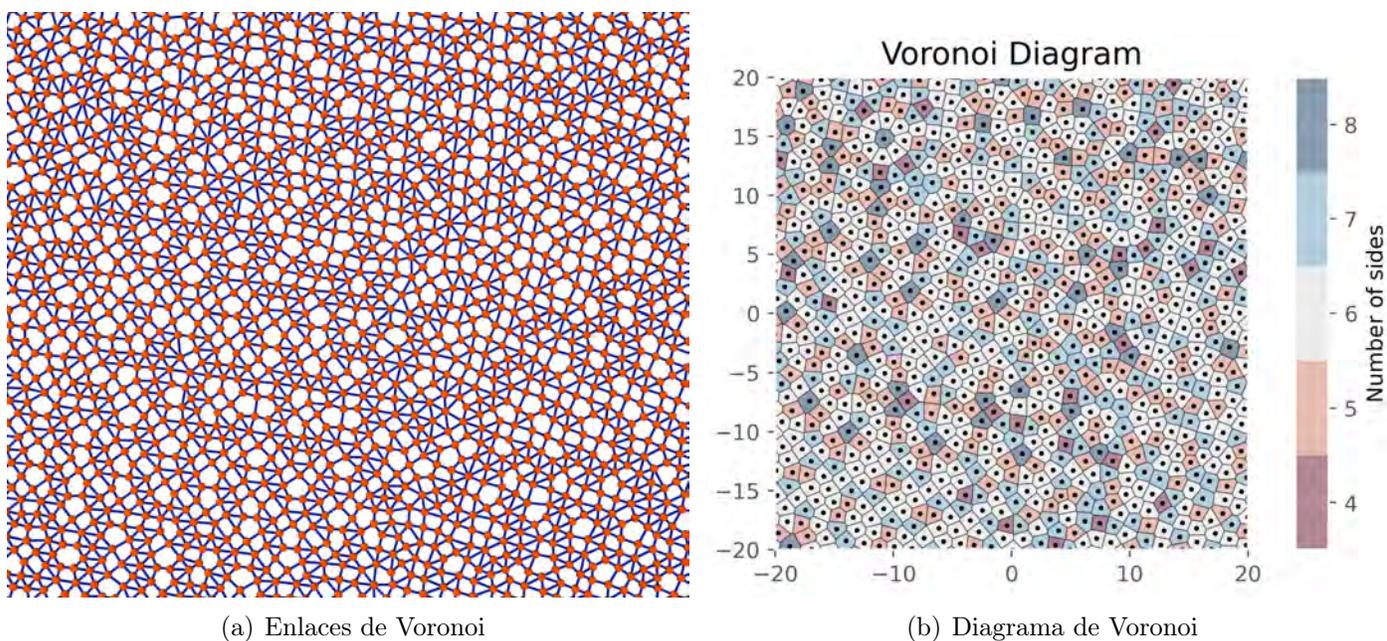
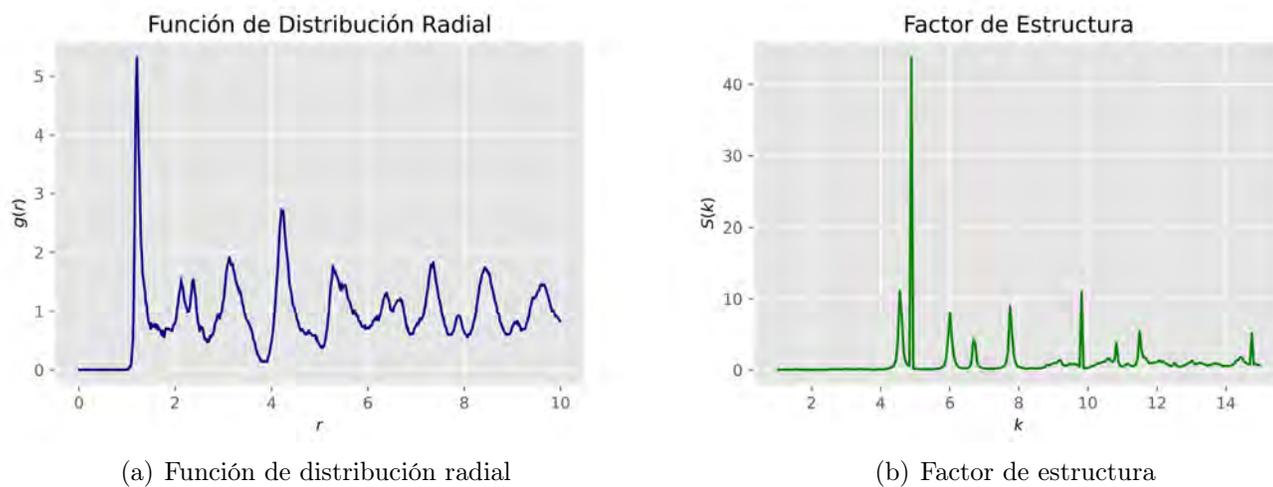


Figura 6.15: Voronoi

### 6.1.7. Densidad de $\rho = 0.61$

Figura 6.16: Caracterización del sistema ( $\rho = 0.61$ )

La función de distribución radial junto con su factor de estructura muestran un sistema estructurado (figura 6.16) que confirman la formación de cluster al relacionarlos con el patrón de difracción (figura 6.17)

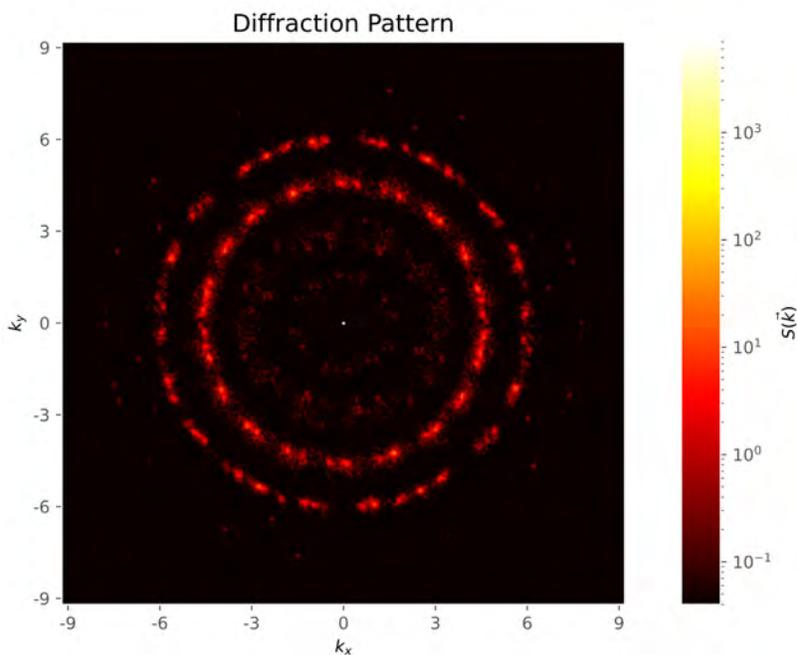
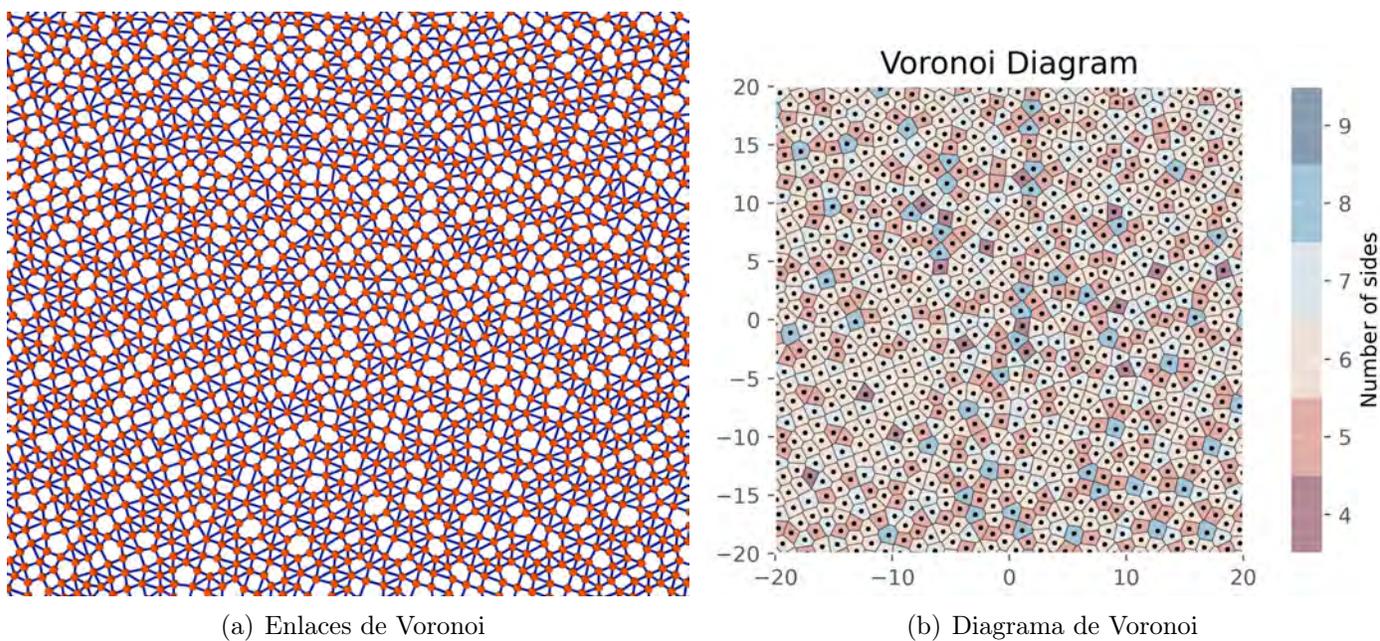


Figura 6.17: Patrón de Difracción mostrando una simetría de orden 18

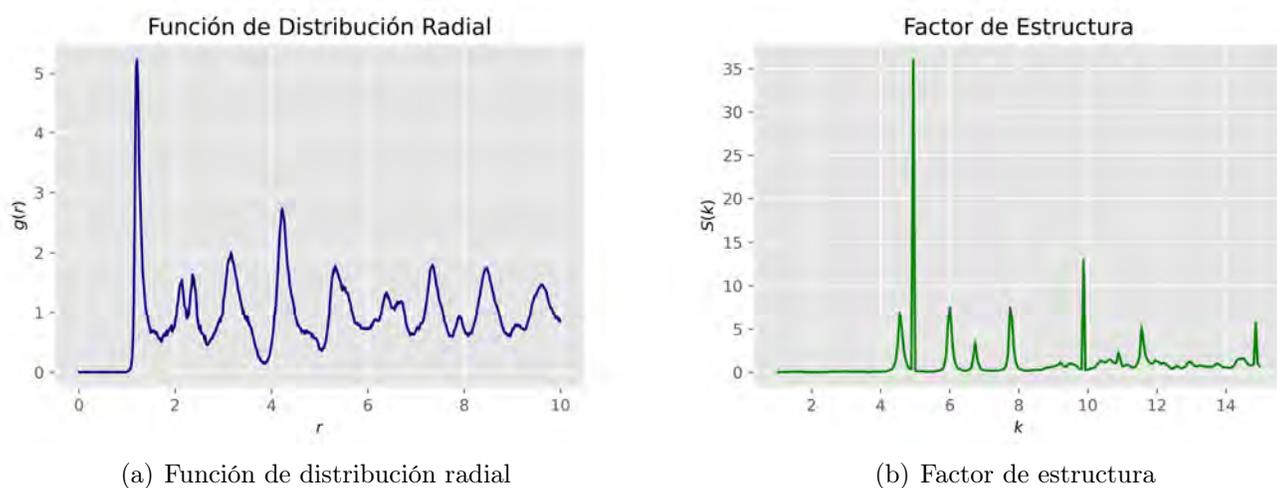
Al analizar la simetría de la figura 6.17 se puede observar que la simetría de orden 18, la cual se complementa con los enlaces y diagramas de Voronoi mostrados en la figura 6.18 los cuales muestran pentágonos regulares rodeados por otras partículas.



(a) Enlaces de Voronoi

(b) Diagrama de Voronoi

Figura 6.18: Voronoi

6.1.8. Densidad de  $\rho = 0.62$ Figura 6.19: Caracterización del sistema ( $\rho = 0.62$ )

La función de distribución radial junto con su factor de estructura muestran un sistema estructurado (figura 6.19) que confirman la formación de cluster al relacionarlos con el patrón de difracción (figura 6.20)

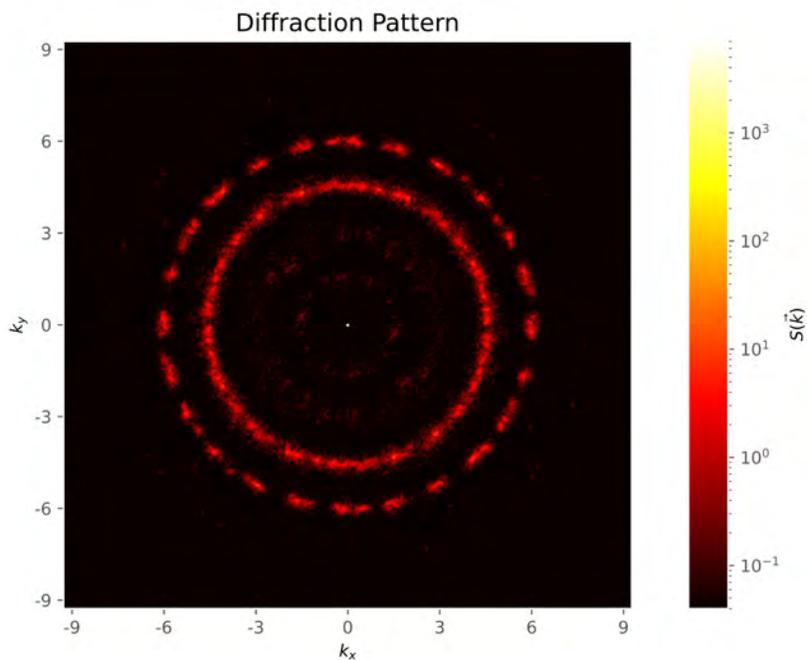


Figura 6.20: Patrón de Difracción de simetría 24

Al analizar el patrón de la figura 6.20 se aprecia que el sistema presenta la formación de clusters en los puntos del patrón de difracción en el anillo exterior, lo cual

se comprueba con los enlaces y diagramas de Voronoi mostrados en la figura 6.21 los cuales muestran pentágonos regulares encerrados por triángulos regulares.

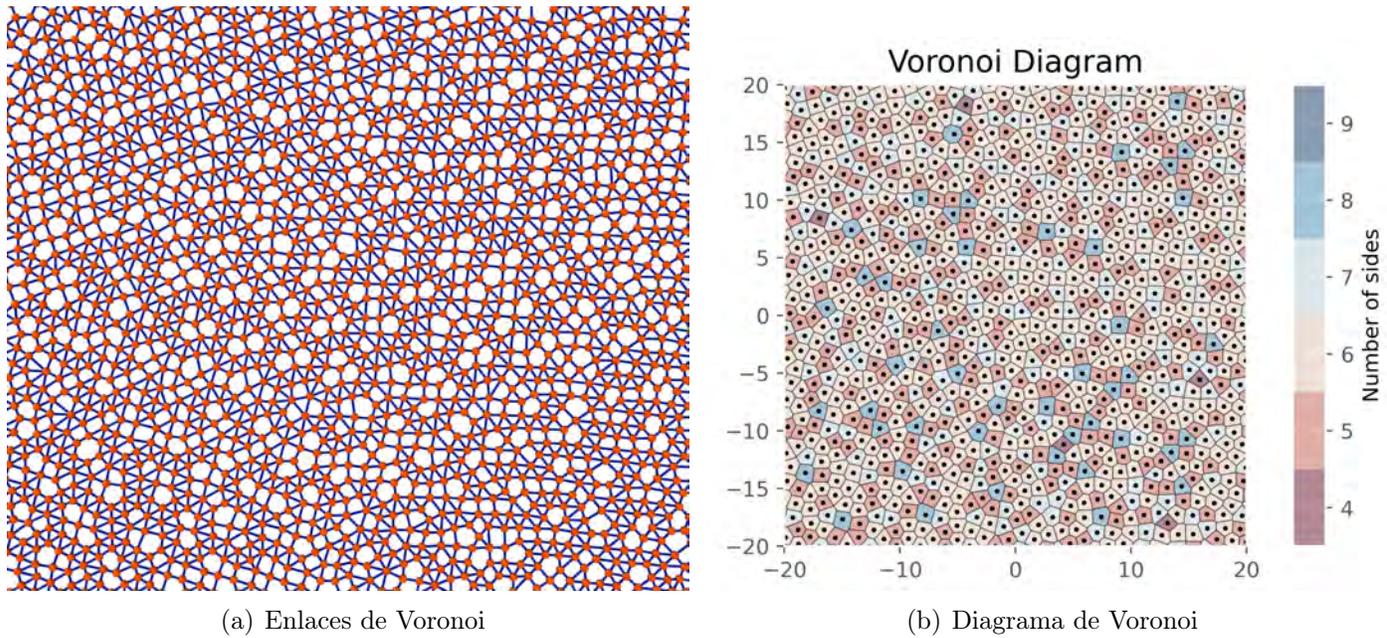


Figura 6.21: Voronoi

### 6.1.9. Densidad de $\rho = 0.63$

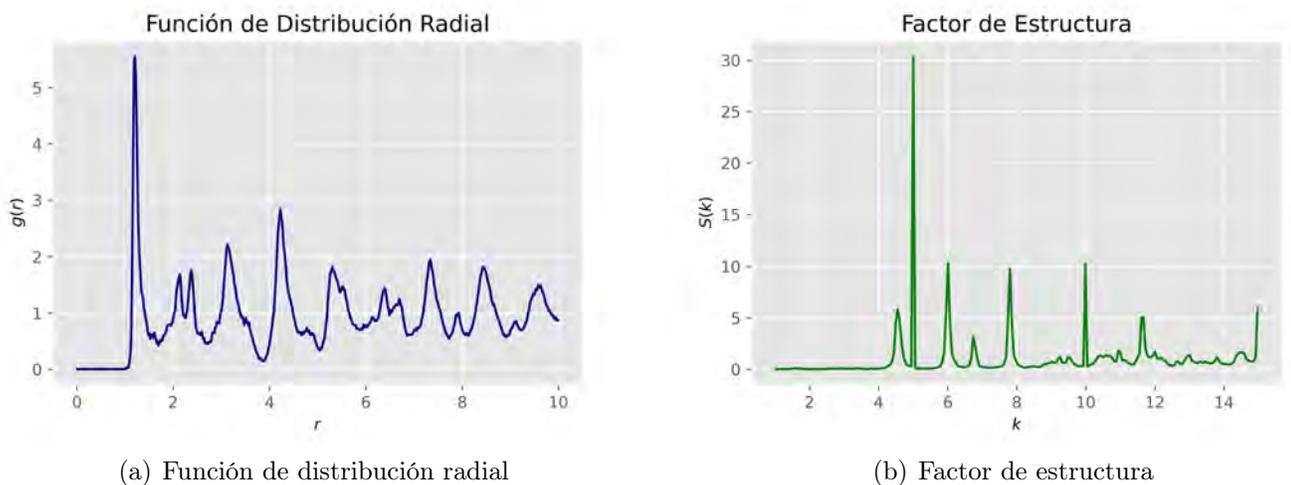


Figura 6.22: Caracterización del sistema ( $\rho = 0.63$ )

La función de distribución radial junto con su factor de estructura muestran un sistema acomodado (figura 6.22) que confirman la formación de cluster al relacionarlos con el patrón de difracción (figura 6.23)

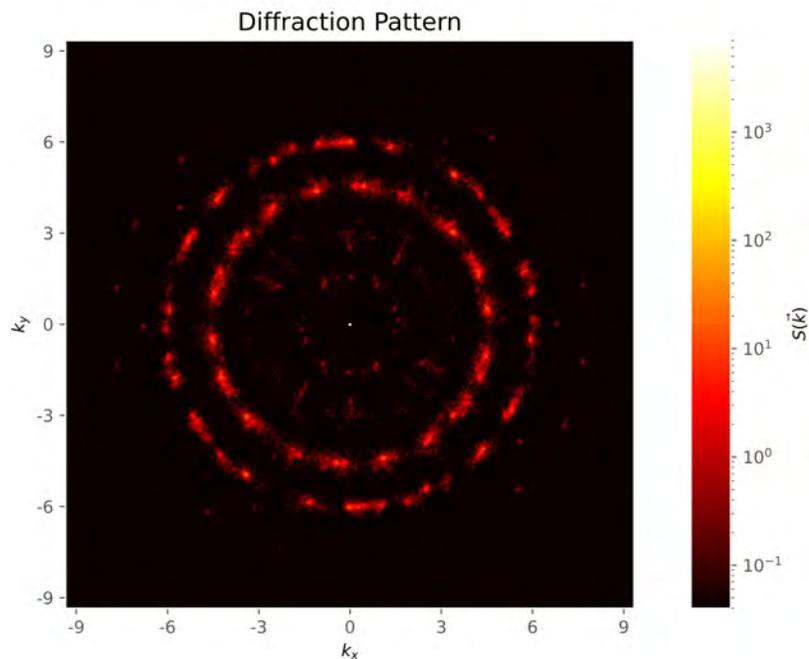
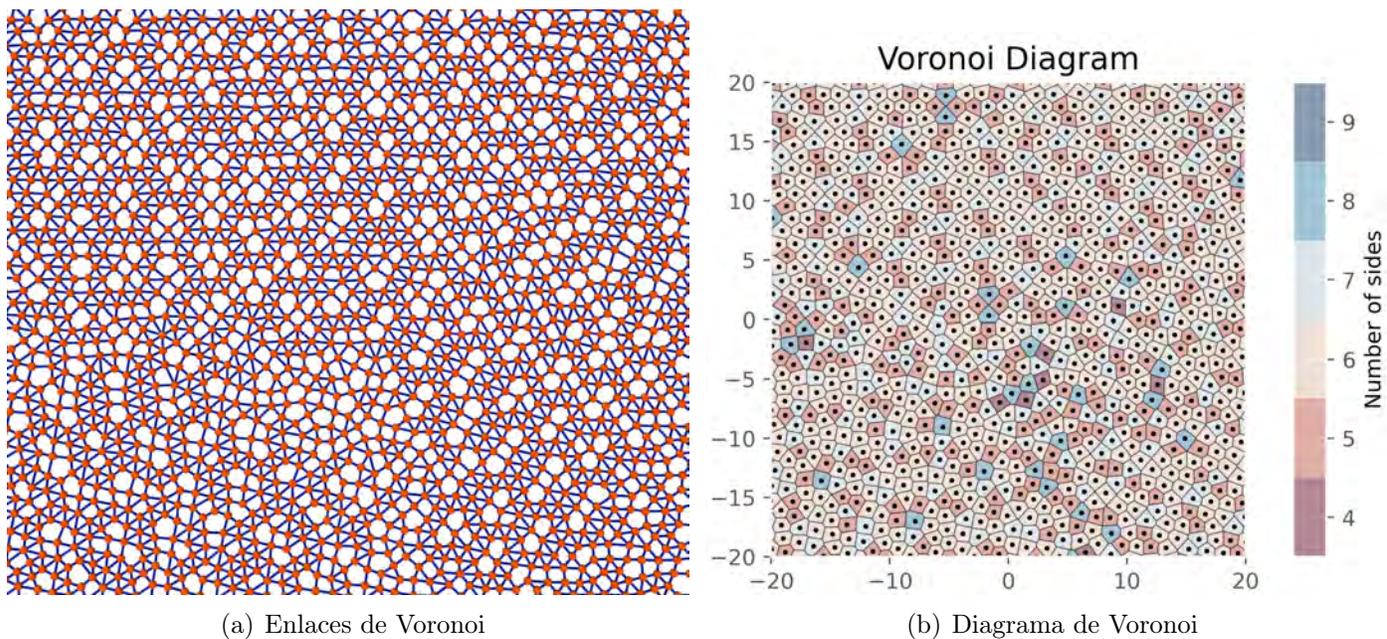


Figura 6.23: Patrón de Difracción de orden 18

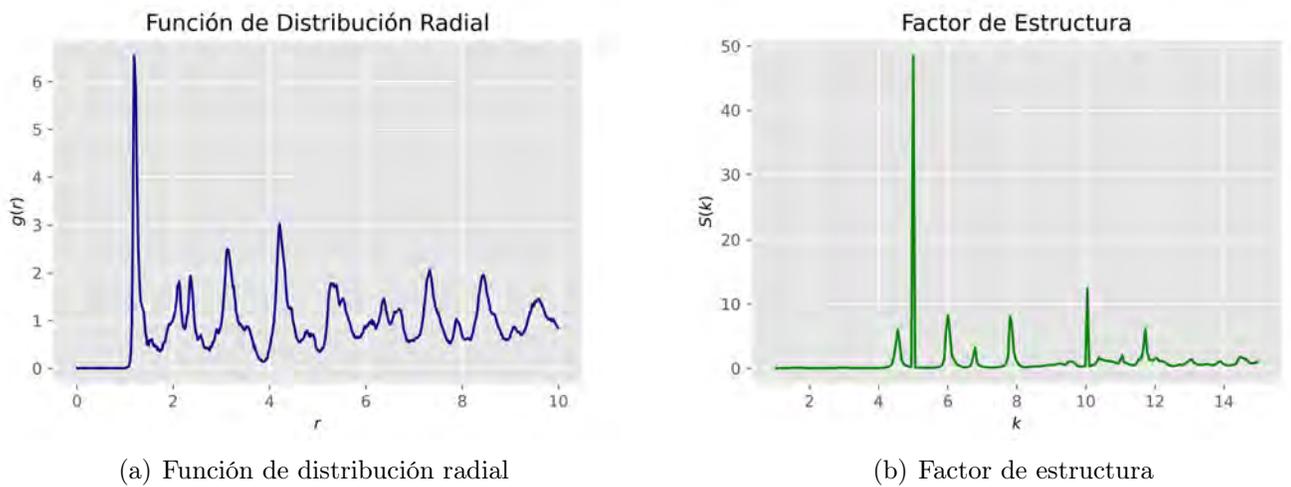
Al analizar el patrón de la figura 6.23 se aprecia que el sistema presenta la formación de clusters en los puntos del patrón en el anillo interior, la cual se comprueba con los enlaces y diagramas de Voronoi mostrados en la figura 6.24 los cuales muestran pentágonos regulares encerrados por triángulos regulares.



(a) Enlaces de Voronoi

(b) Diagrama de Voronoi

Figura 6.24: Voronoi

6.1.10. Densidad de  $\rho = 0.64$ Figura 6.25: Caracterización del sistema ( $\rho = 0.64$ )

La función de distribución radial junto con su factor de estructura muestran un sistema ordenado (figura 6.25) que presenta la formación de cluster en el anillo interior del patrón de difracción (figura 6.26)

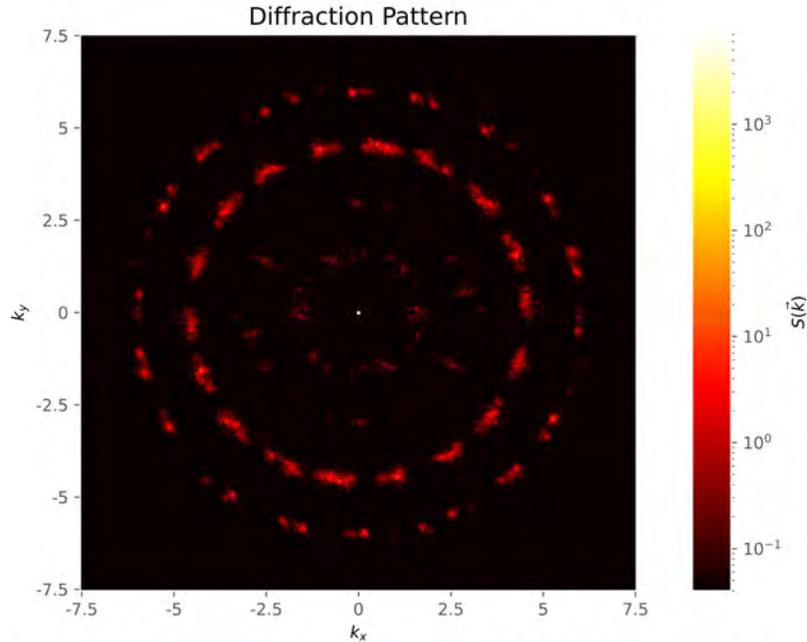


Figura 6.26: Patrón de Difracción de orden 18

Al analizar el patrón de la figura 6.26 se aprecia la simetría rotacional de orden 18, la cual se confirma con los enlaces y diagramas de Voronoi mostrados en la figura 6.27 los cuales muestran pentágonos regulares encerrados por triángulos regulares.

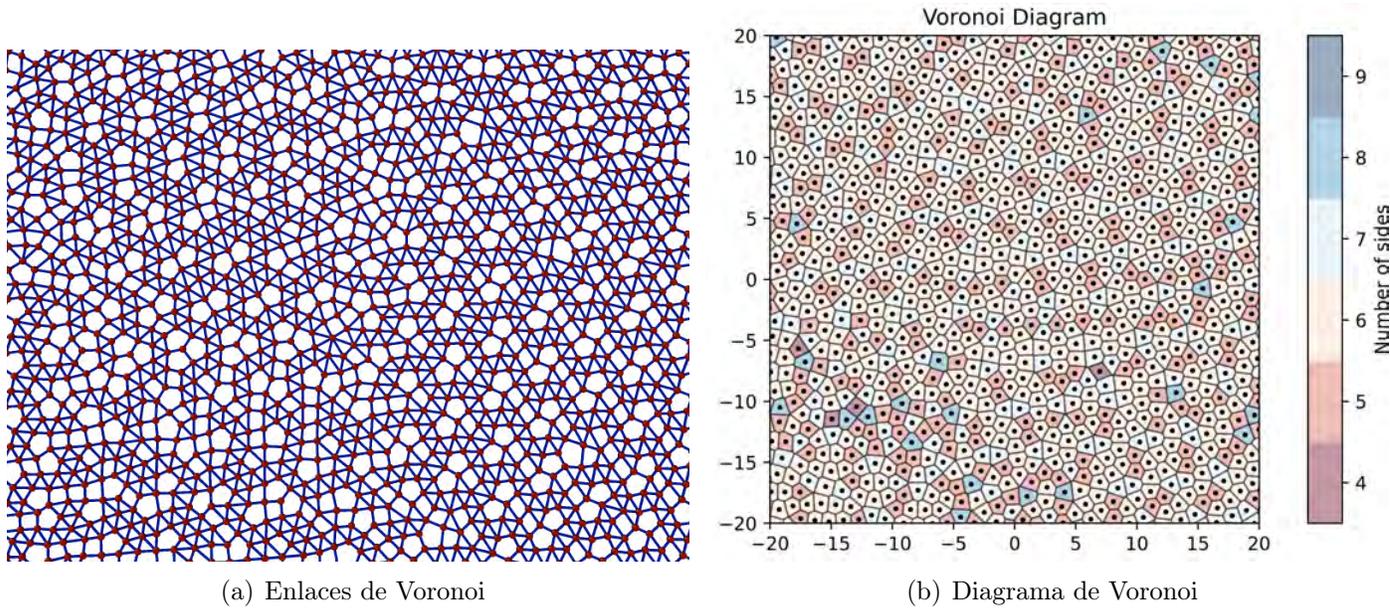
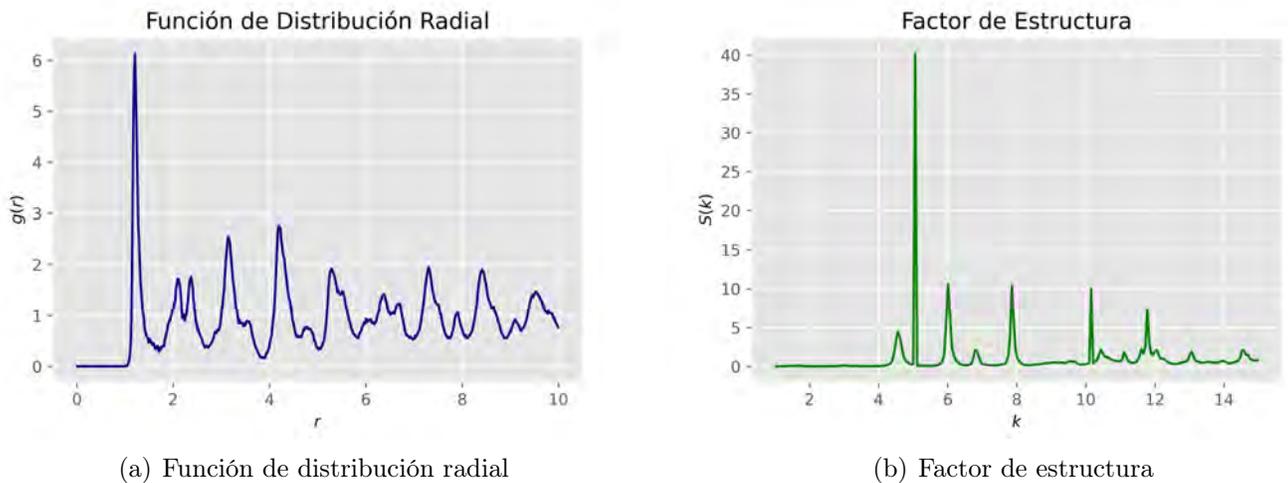


Figura 6.27: Voronoi

Como se observa en la figura 6.27 (a) los enlaces de Voronoi muestran el ambiente local del sistema, principalmente conformados por teselaciones circulares como las reportadas por [80],[83],[88], estos diagramas muestran pentágonos centrales encerrados por simetrías cuadradas y triangulares características de los cuasicristales. Mientras que la figura 6.27 (b) muestra las regiones de Voronoi, ilustrando las diferentes regiones que se formaron en esta densidad.

### 6.1.11. Densidad de $\rho = 0.65$

Figura 6.28: Caracterización del sistema ( $\rho = 0.65$ )

La función de distribución radial junto con su factor de estructura muestran un sistema estructurado (figura 6.28).

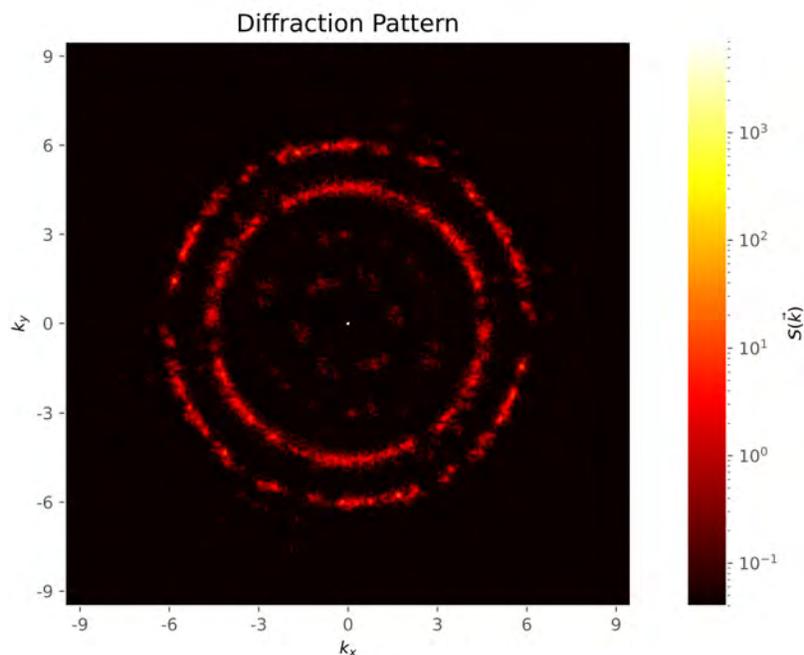
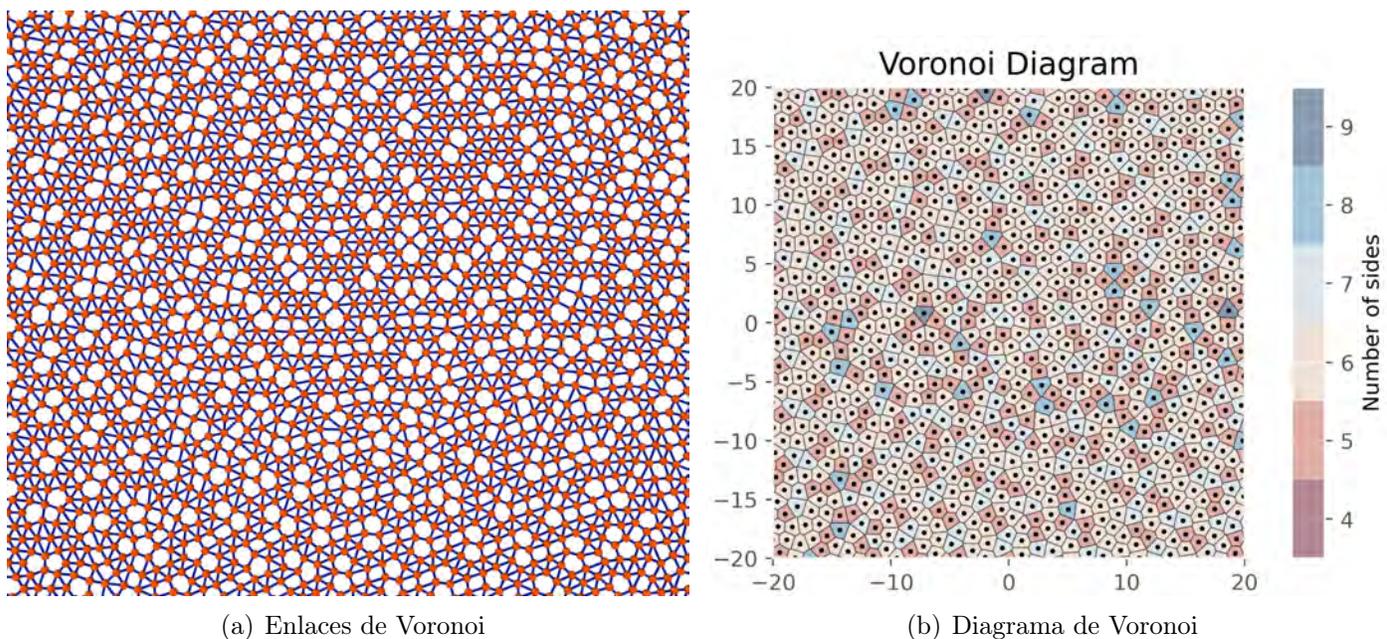


Figura 6.29: Patrón de Difracción de orden 4

Al analizar el patrón de la figura 6.29 se aprecia la simetría rotacional de orden 4.



(a) Enlaces de Voronoi

(b) Diagrama de Voronoi

Figura 6.30: Voronoi

Los enlaces de Voronoi (figura 6.31) muestran a los pentágonos regulares rodeados

por estructuras triangulares en forma de escudo característicos de sistemas cuasicristalinos [4].

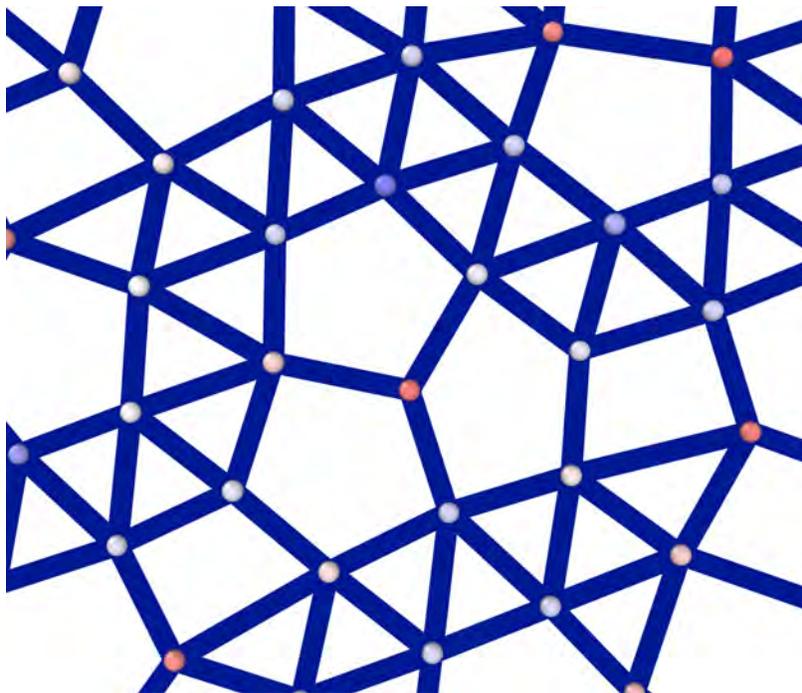


Figura 6.31: Teselación propuesta, similar al artículo de Chen [4]

### 6.1.12. Densidad de $\rho = 0.66$

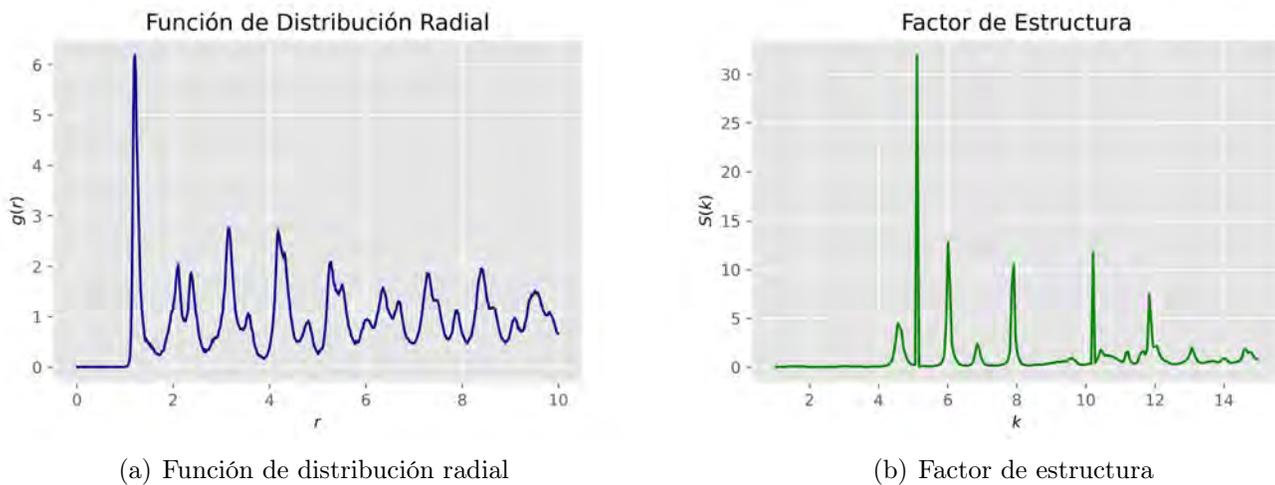


Figura 6.32: Caracterización del sistema ( $\rho = 0.66$ )

La función de distribución radial junto con su factor de estructura muestran un sistema ordenado (figura 6.32).

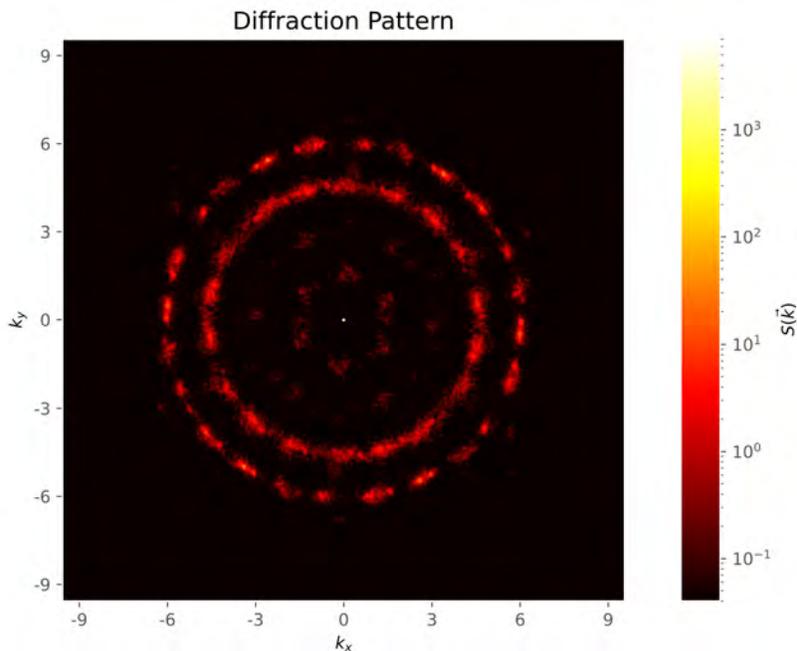


Figura 6.33: Patrón de Difracción de orden 6

Al analizar el patrón de la figura 6.33 se aprecia la simetría rotacional de orden 6 en el anillo interno del patrón.

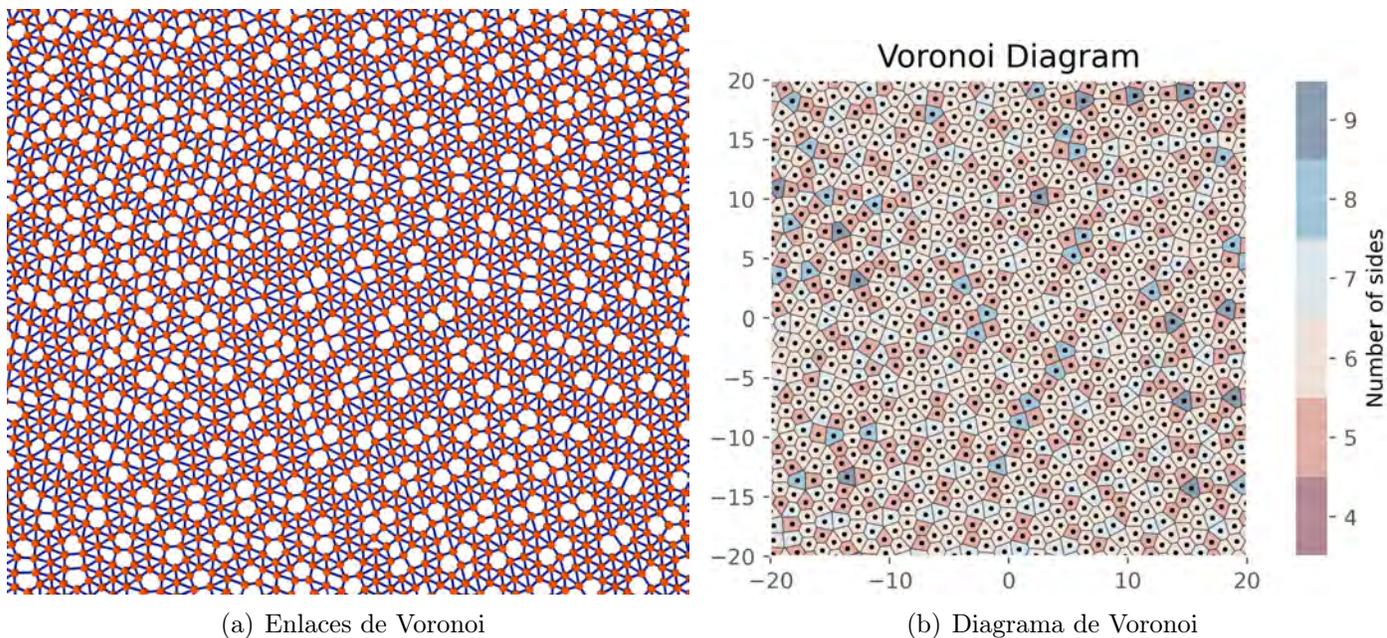
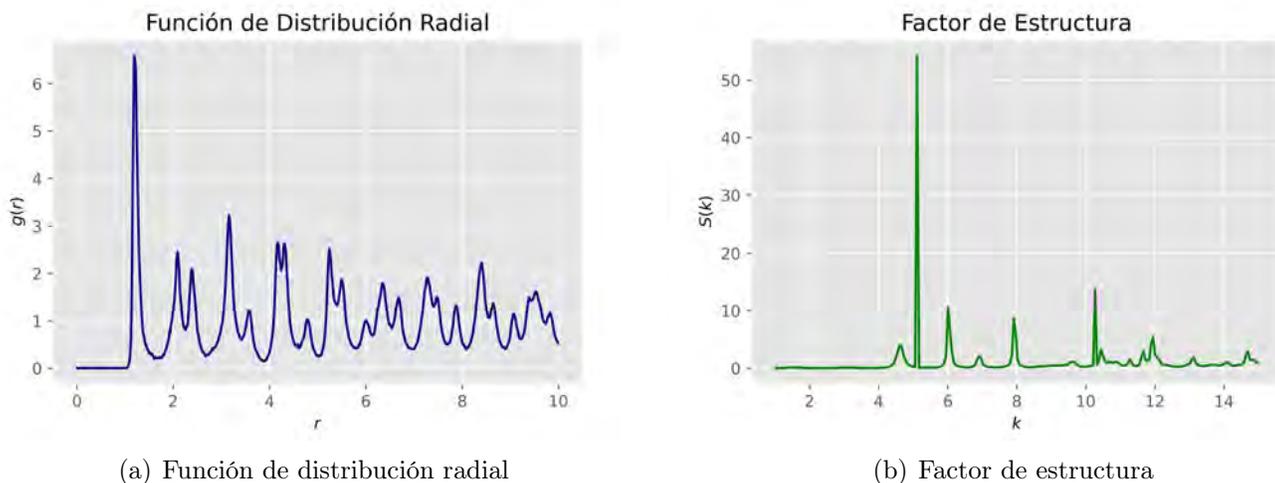


Figura 6.34: Voronoi

Al estudiar los enlaces de Voronoi se puede observar como los ambientes de escudo desaparecieron y las regiones pentagonales comienzan a unirse, indicando que la simetría cuasicristalina comienza a desvanecerse.

6.1.13. Densidad de  $\rho = 0.67$ Figura 6.35: Caracterización del sistema ( $\rho = 0.67$ )

La función de distribución radial junto con su factor de estructura muestran un sistema ordenado (figura 6.35), sin embargo se puede apreciar como la formación de cluster empieza a desvanecerse.

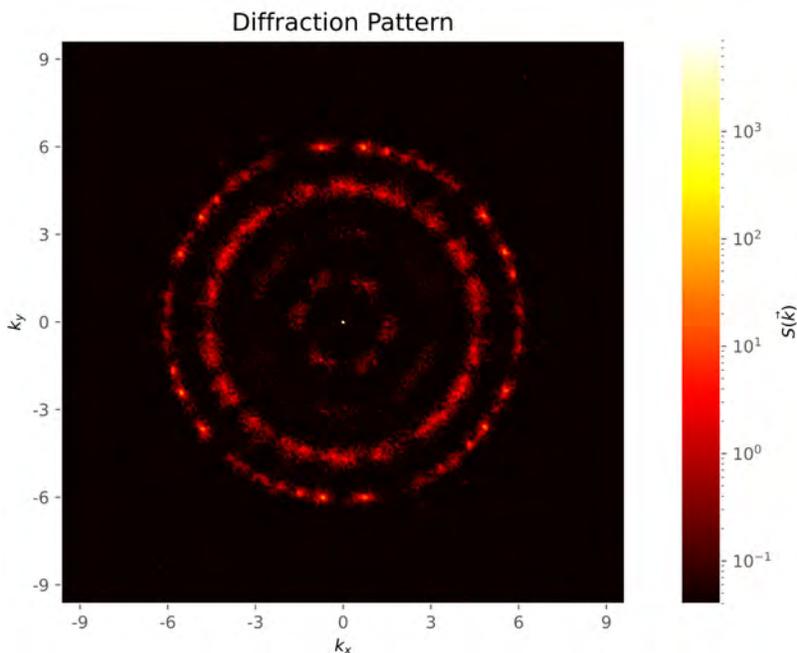


Figura 6.36: Patrón de Difracción de orden 6

Al analizar el patrón de la figura 6.36 se aprecia la simetría rotacional de orden 6 en el anillo interno del patrón.

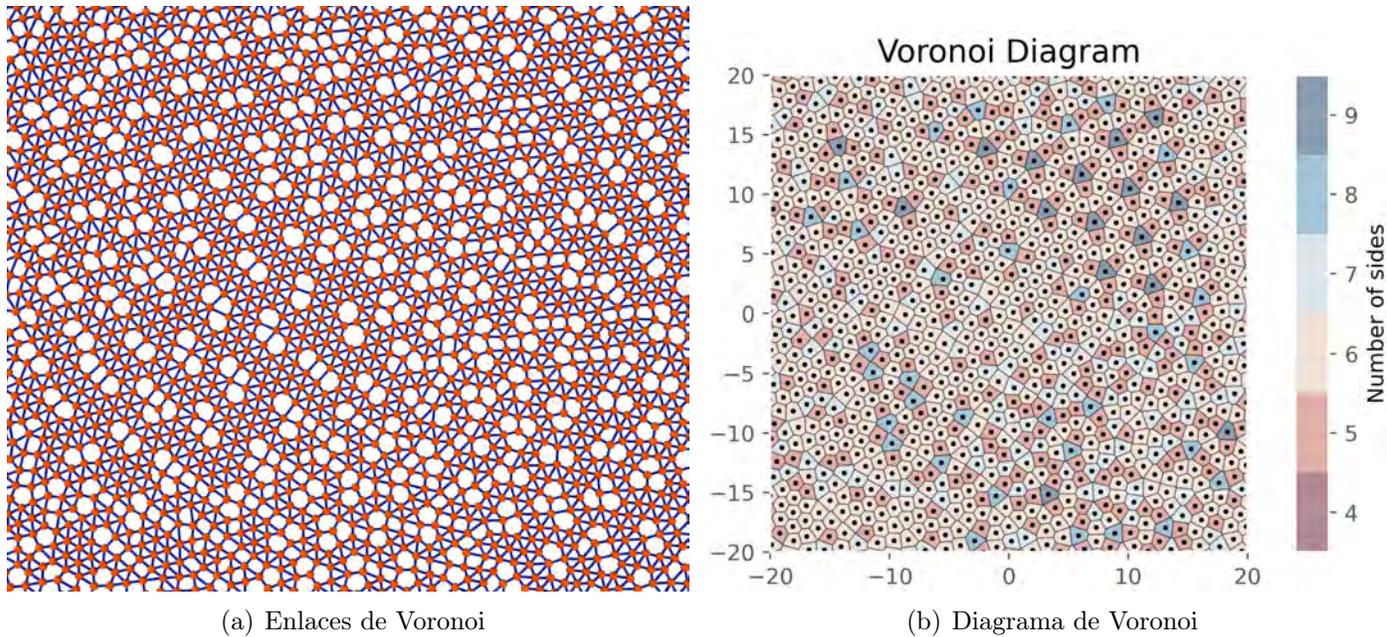
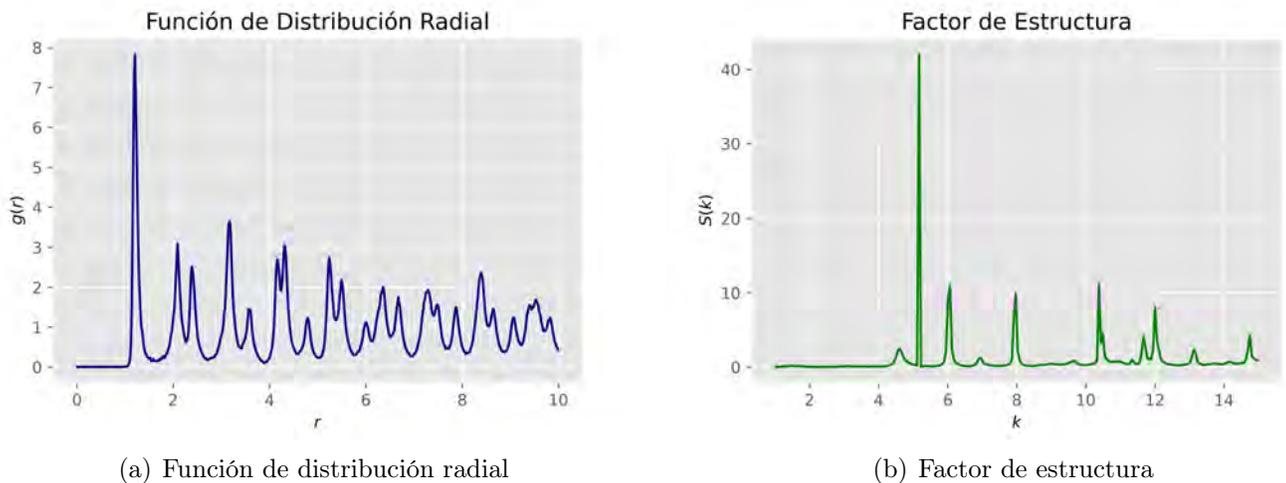


Figura 6.37: Voronoi

Al estudiar los enlaces de Voronoi se puede observar como los ambientes de escudo desaparecieron y las regiones pentagonales comienzan a unirse, indicando que la simetría cuasicristalina comienza a desvanecerse.

#### 6.1.14. Densidad de $\rho = 0.68$

Figura 6.38: Caracterización del sistema ( $\rho = 0.68$ )

La función de distribución radial junto con su factor de estructura muestran un sistema ordenado (figura 6.38), sin embargo se puede apreciar como la formación de

cluster se perdió y el primer pico de la función de distribución radial alcanza una intensidad debajo de 8.

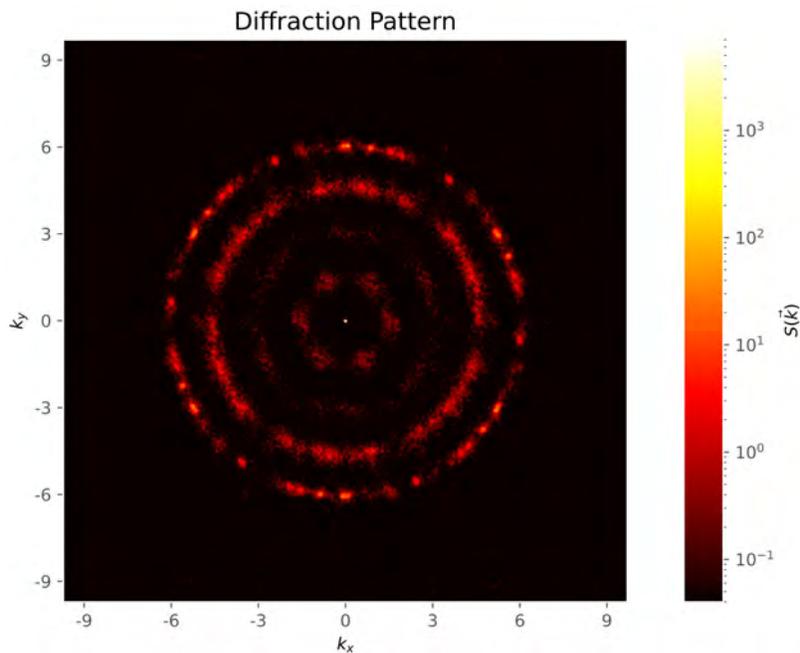
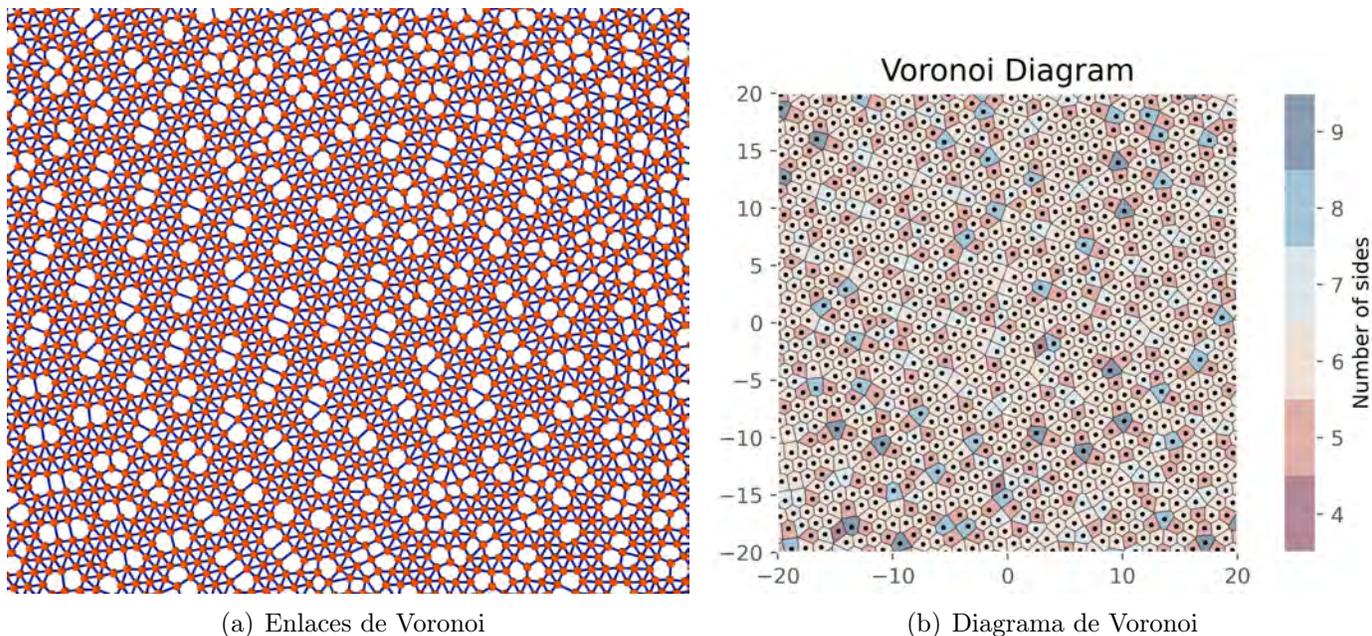


Figura 6.39: Patrón de Difracción de orden 6

Al analizar el patrón de la figura 6.39 se aprecia la simetría rotacional de orden 6 en el anillo interno del patrón mostrando una especie de flor indicando la simetría hexagonal.



(a) Enlaces de Voronoi

(b) Diagrama de Voronoi

Figura 6.40: Voronoi

Al estudiar los enlaces de Voronoi se puede concluir que las estructuras pentagonales se están desvaneciendo y ahora se forman estructuras hexagonales en algunos lugares.

### 6.1.15. Densidad de $\rho = 0.69$

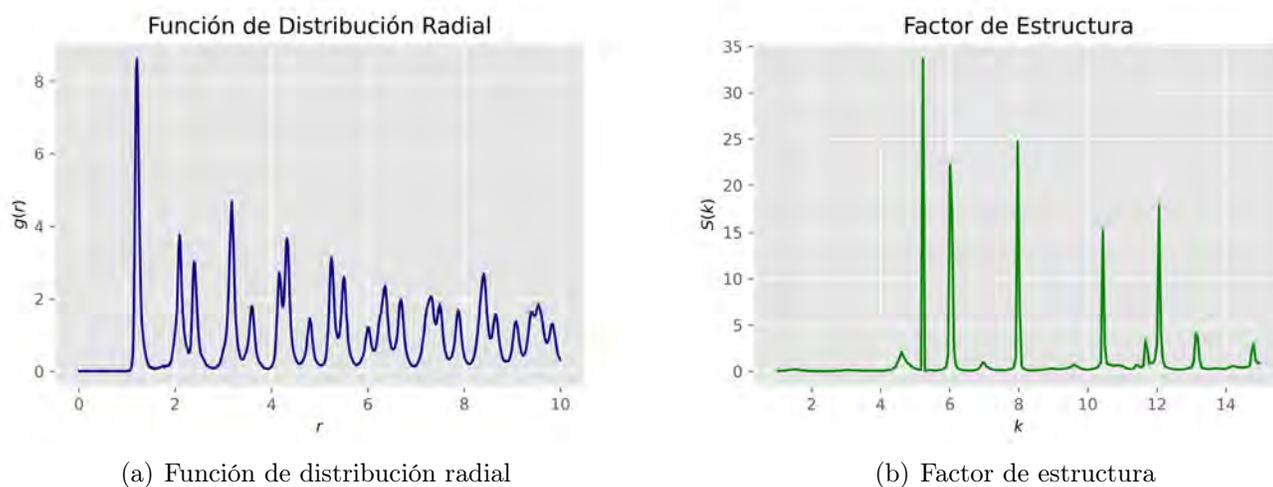


Figura 6.41: Caracterización del sistema ( $\rho = 0.69$ )

La función de distribución radial junto con su factor de estructura muestran un sistema ordenado (figura 6.41) y el primer pico de la función de distribución radial alcanza una intensidad encima de 8.

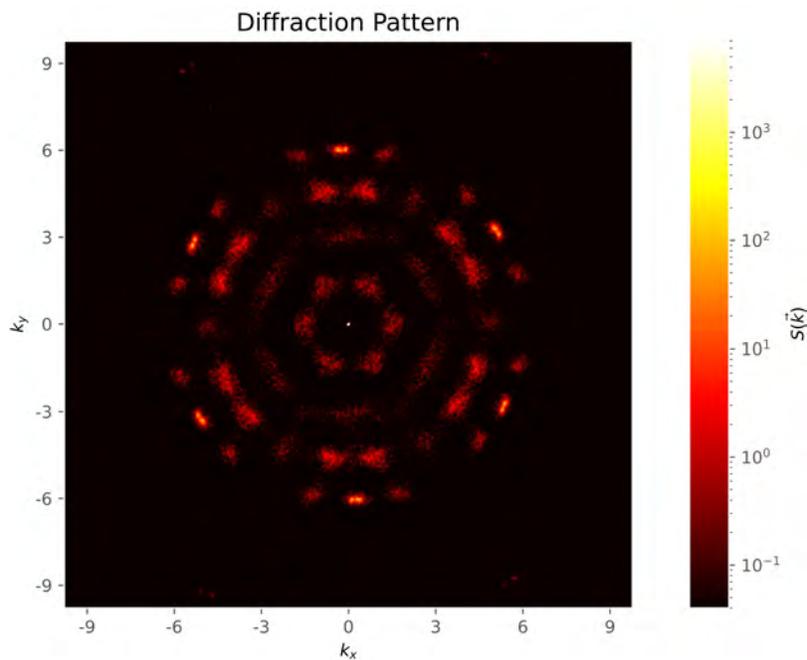


Figura 6.42: Patrón de Difracción de orden 6

Al analizar el patrón de la figura 6.42 se aprecia la simetría rotacional de orden 6.

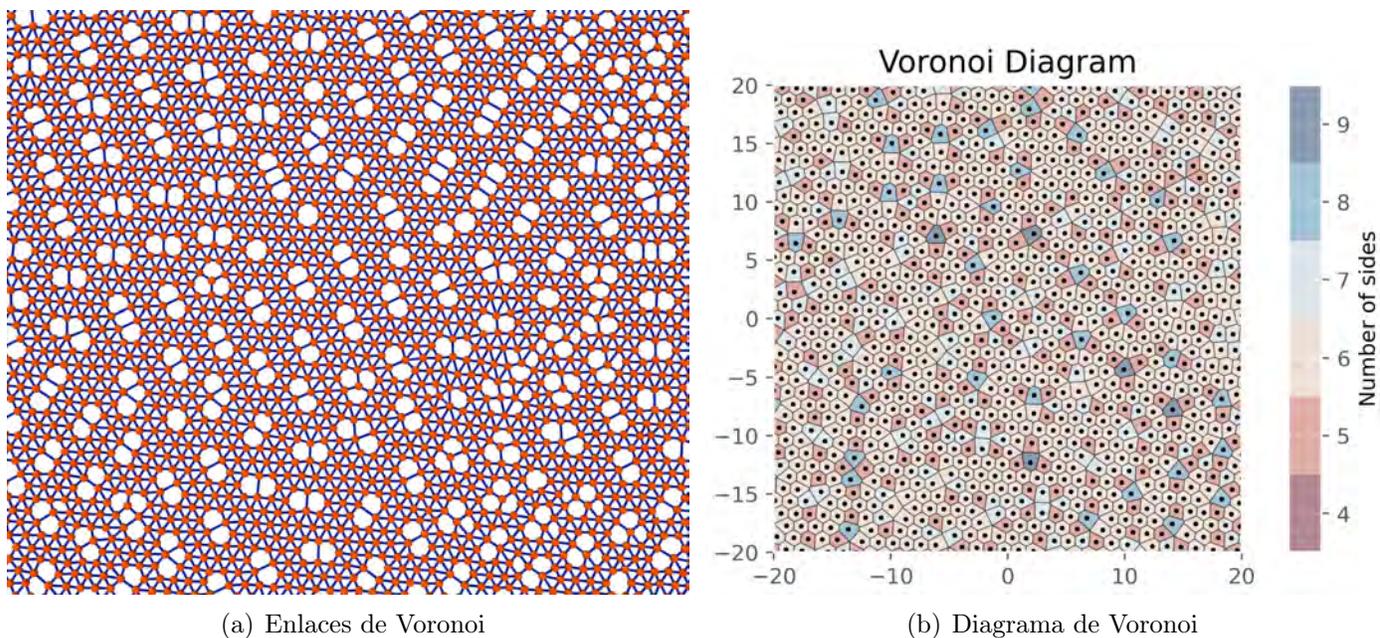
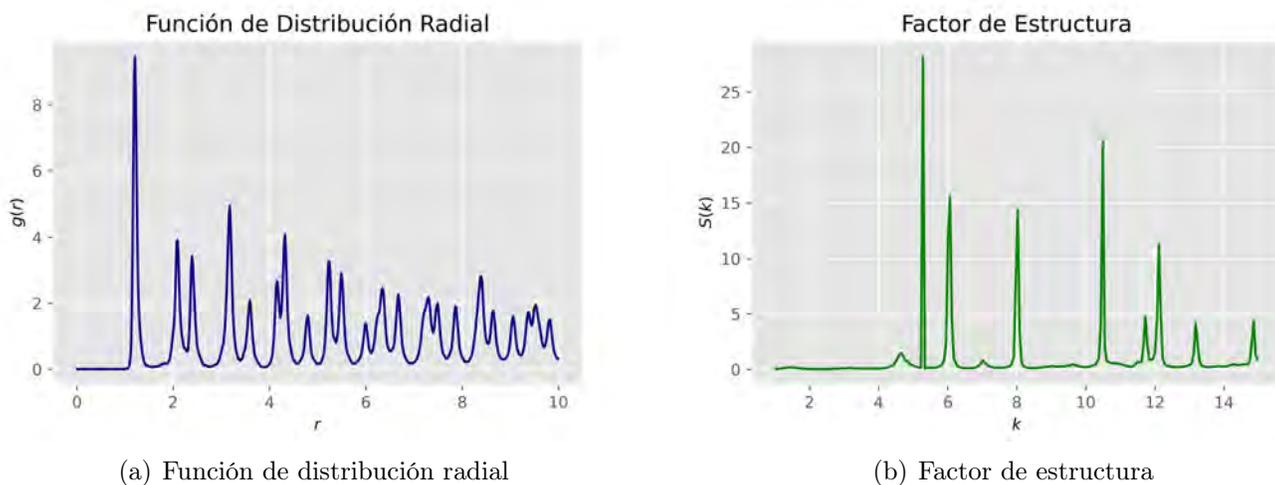


Figura 6.43: Voronoi

Al estudiar los enlaces de Voronoi se puede concluir que las estructuras pentagonales regulares se desvanecieron dando pie a un nuevo tipo de estructuras.

6.1.16. Densidad de  $\rho = 0.70$ Figura 6.44: Caracterización del sistema ( $\rho = 0.70$ )

La función de distribución radial junto con su factor de estructura muestran un sistema ordenado (figura 6.44).

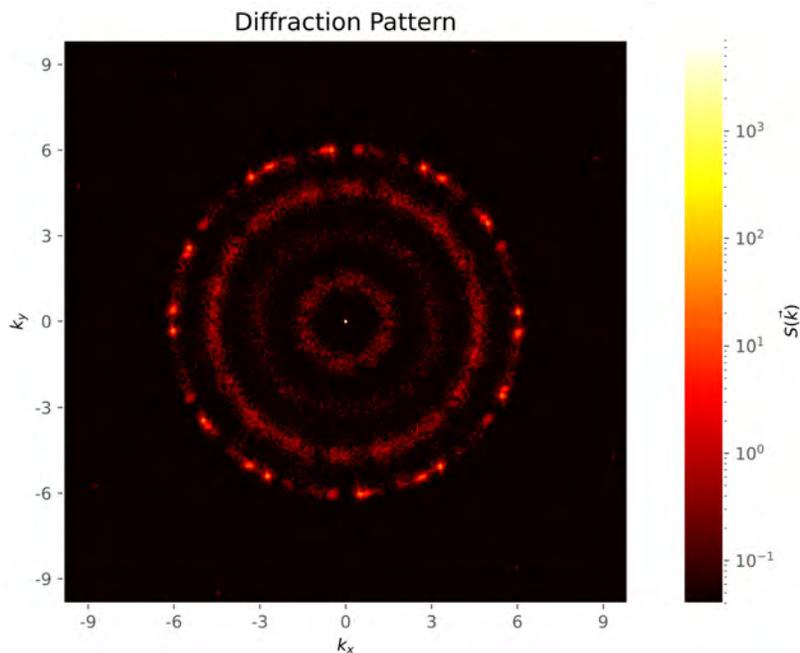


Figura 6.45: Patrón de Difracción de orden 6

Al analizar el patrón de la figura 6.45 se aprecia la simetría rotacional de orden 6 en el anillo exterior del sistema.

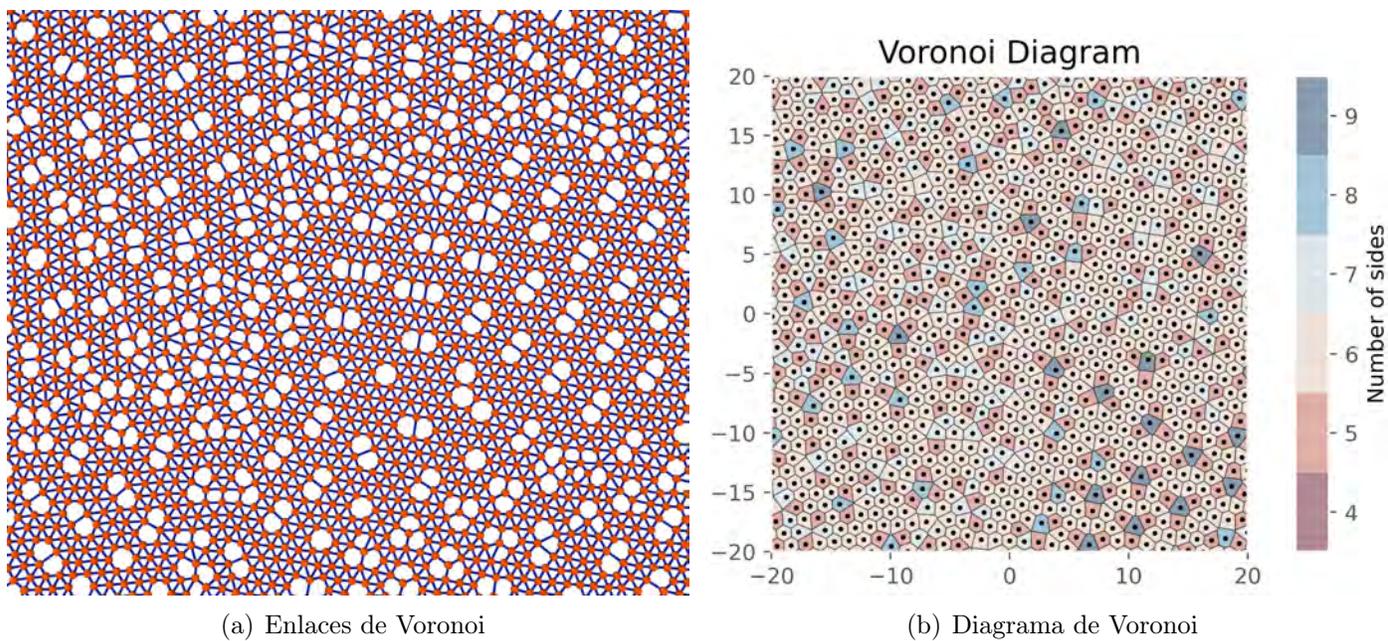


Figura 6.46: Voronoi

Al estudiar los enlaces de Voronoi se puede observar que las estructuras pentagonales regulares se desvanecieron dando pie a un nuevo tipo de estructuras hexagonales irregulares.

### 6.1.17. Ecuación de estado

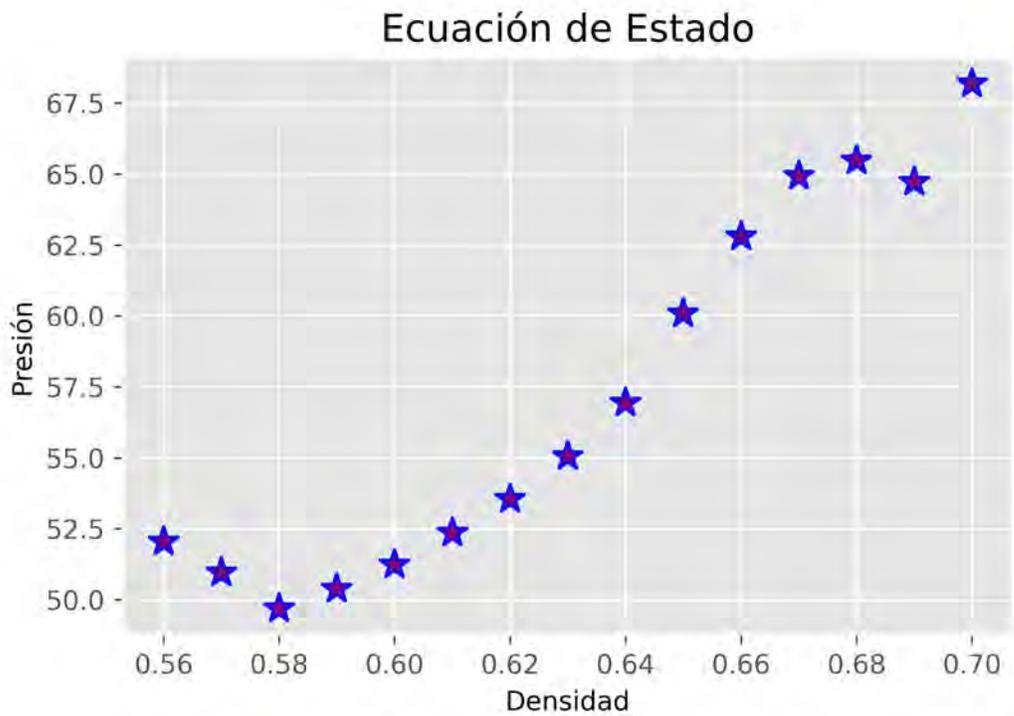


Figura 6.47: Ecuación de estado del sistema en 2D

La figura 6.47 muestra el comportamiento del sistema a medida que la densidad aumenta, mostrando dos saltos; el primero a una densidad de 0.58 que corrobora como la simetría de orden 2 se rompe (figura 6.8), el segundo a una densidad de 0.69 que muestra como la simetría hexagonal deja de existir (figura 6.42)

### 6.1.18. Coeficientes de difusión

Los coeficientes de difusión (tabla 6.1) fueron calculados para todas las densidades a tiempos largos, mostrando valores  $D > 0$ , indicando que los sistemas se encuentran en el régimen difusivo.

Densidad(U.R.)	Coefficiente de difusión(U.R.)
$\rho = 0.56$	9.0699
$\rho = 0.57$	79.1920
$\rho = 0.58$	22.1346
$\rho = 0.59$	78.4321
$\rho = 0.60$	66.8597
$\rho = 0.61$	40.7400
$\rho = 0.62$	50.2775
$\rho = 0.63$	42.3194
$\rho = 0.64$	23.8283
$\rho = 0.65$	8.3909
$\rho = 0.66$	10.9656
$\rho = 0.67$	32.0329
$\rho = 0.68$	3.8572
$\rho = 0.69$	14.2950
$\rho = 0.70$	18.2523

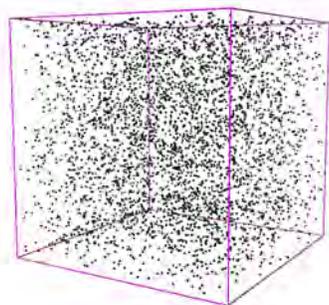
Tabla 6.1: Coeficientes de difusión para el sistema 2D

## 6.2. Sistema en 3D

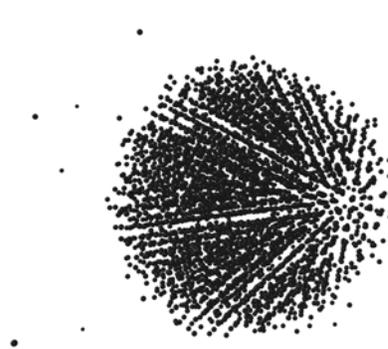
### 6.2.1. Comportamiento general del sistema

Se realizaron diferentes corridas en el ensamble canónico variando la temperatura con el propósito de estudiar la forma en la que se autoensambla el sistema, explorando inicialmente para una corrida de cincuenta millones de pasos y posteriormente se hizo para una de cien millones de pasos. Una vez definida la cantidad de pasos para obtener estructuras cuasicristalinas definidas, se hizo una nueva simulación con una rampa ( $T_i = 0.25$ ,  $T_f = 0.20$ ) buscando condensar la mayor cantidad de partículas sin perder la estructura cuasicristalina.

La figura 6.48 muestra la configuración inicial del sistema en estado gaseoso y después del tiempo de simulación ( $50e6/100e^3$ ) se muestra la estructura condensada que forma el sistema.



(a) Estado inicial del sistema



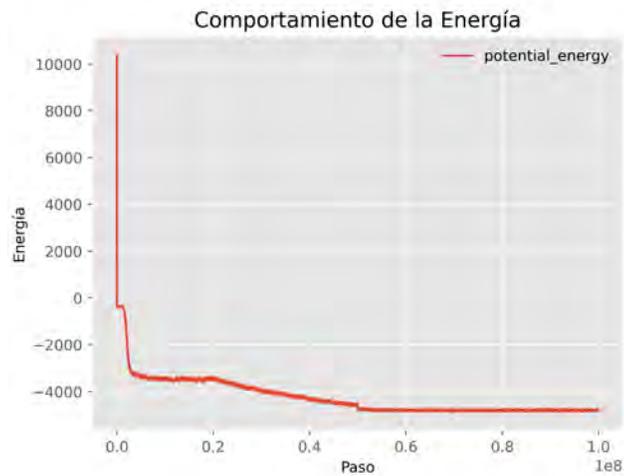
(b) Estado final del sistema

Figura 6.48: Conducta del sistema en 3D

La figura 6.49 muestra el sistema con la rampa enfriamiento, se inicio el sistema en una temperatura  $T_i = 0.25$  y se enfrió en cincuenta millones de pasos hasta una temperatura final  $T_f = 0.20$  y se dejó equilibrar otros cincuenta millones de pasos.



(a) Temperatura del sistema



(b) Minimización de la energía potencial

Figura 6.49: Comportamiento del sistema

### 6.2.2. Caracterización

#### Función de distribución radial

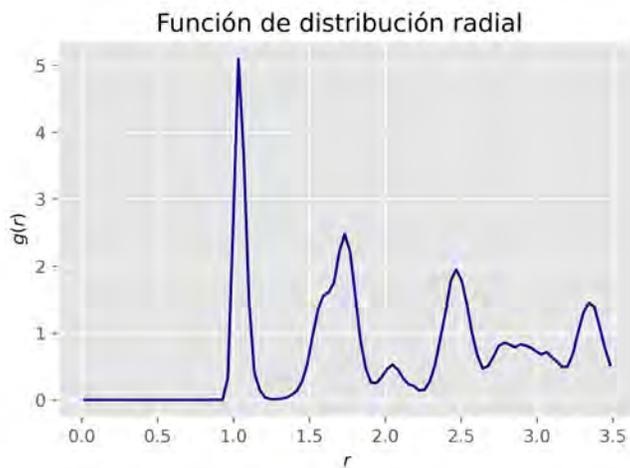


Figura 6.50: Función de distribución radial

La figura 6.50 muestra la función de distribución radial del sistema en 3D, indicando el ordenamiento del sistema. Al comparar la función de distribución radial con el potencial, se puede observar como las distancias interatómicas del sistema están dadas por los pozos del potencial de interacción los cuales se alinean perfectamente con los picos de la función de distribución radial (figura 6.51).

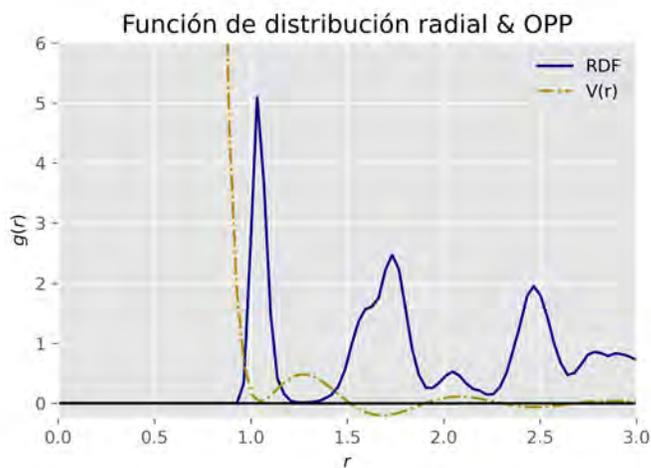


Figura 6.51: Función de distribución radial y el potencial oscilatorio

### Factor de estructura

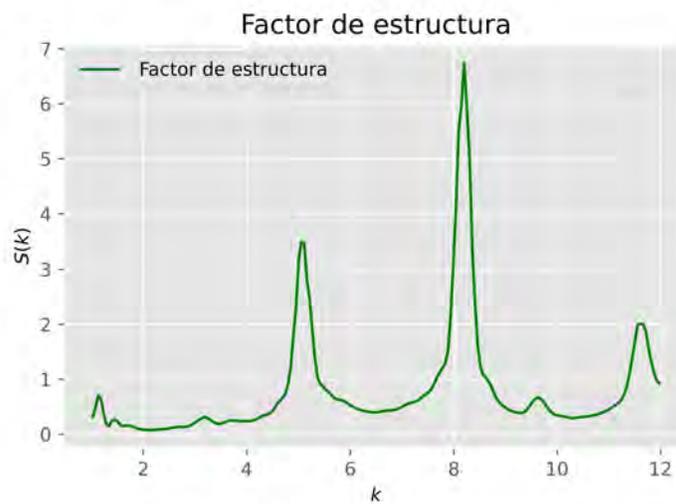


Figura 6.52: Factor de estructura

El factor de estructura (figura 6.52) muestra el sistema ordenado en 3D

### Patrón de difracción

Para este sistema se realizó un barrido para encontrar los planos que presentaran la simetría icosaedral del sistema.

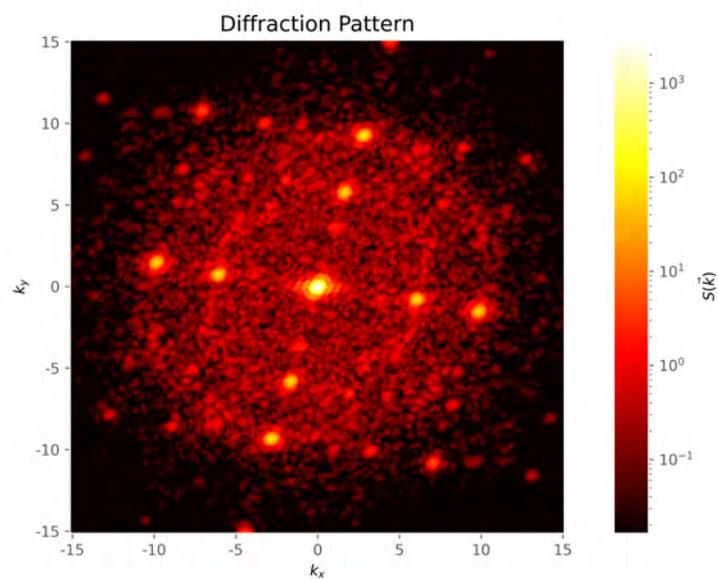


Figura 6.53: Patrón de difracción con simetría rotacional de orden 2

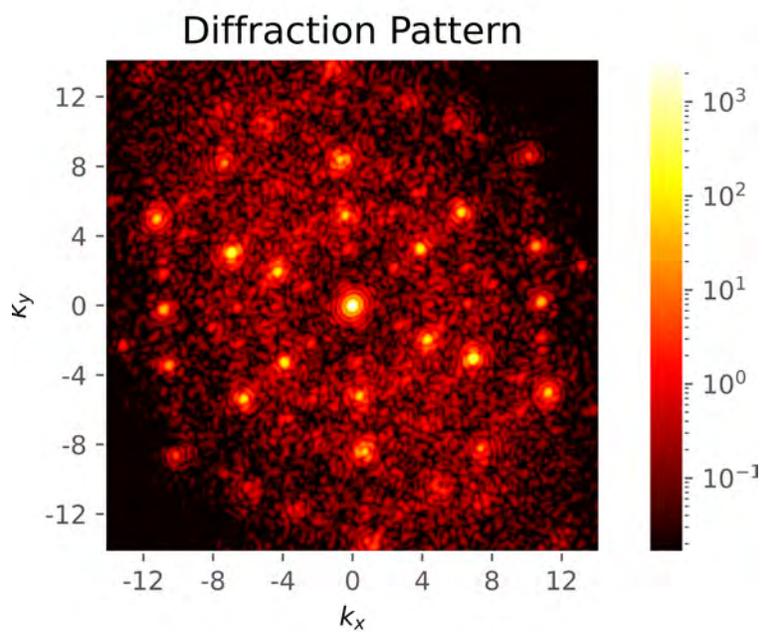


Figura 6.54: Patrón de difracción con simetría rotacional de orden 3

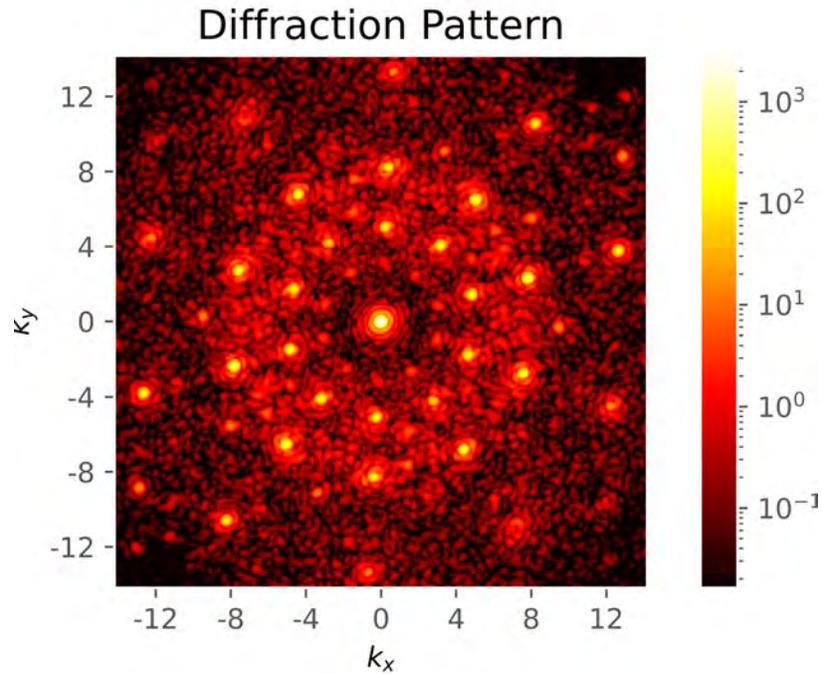


Figura 6.55: Patrón de difracción con simetría rotacional de orden 5

Las figuras 6.53, 6.54 y 6.55 muestran las simetrías rotacionales de orden 2, 3 y 5 indicando que la estructura tiene simetría icosaedral, lo cual confirma la presencia cuasicristalina.

### 6.2.3. Capacidad calorífica

Se calculó la capacidad calorífica de acuerdo con la siguiente expresión:

$$C_v = \frac{1}{k_\beta T^2} * (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2) \quad (6.1)$$

Tomando los últimos veinte millones de pasos de equilibrio para las corridas en las que no se implementó rampa. Obteniendo la siguiente gráfica;

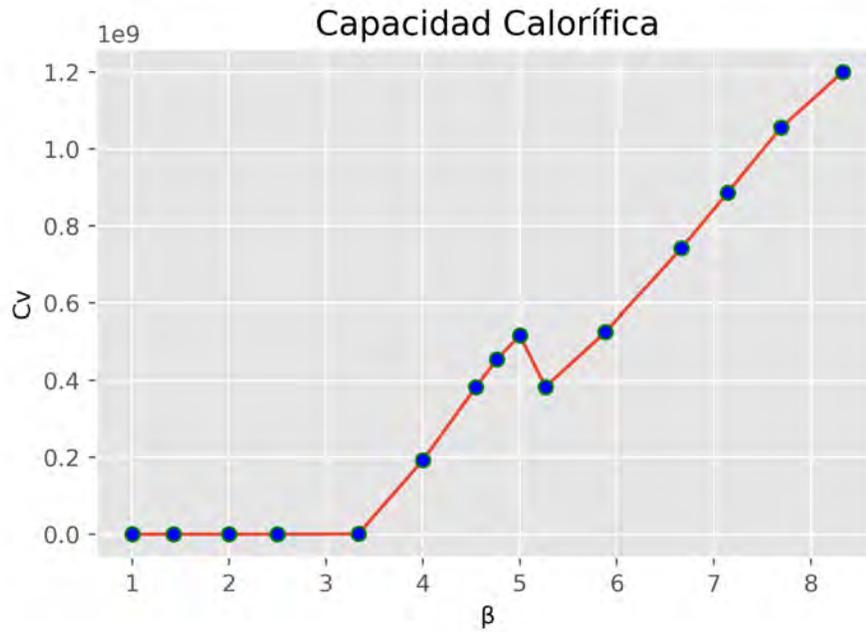


Figura 6.56: Capacidad calorífica

Como lo muestra la figura 6.56 la estructura presenta una transición de fase para  $\beta = 5$ , mostrando un comportamiento similar al reportado por Bekku [103]. Para valores por debajo del valor  $\beta = 5$  ya no se presentan fases cuasicristalinas, mostrando que el sistema es termodinámicamente inestable.

#### 6.2.4. Coeficiente de difusión

Se calculó el coeficiente de difusión para el sistema en 3D a partir del desplazamiento cuadrático medio y a través de la relación de Einstein se encontró un valor de  $D = 167.3500$ , indicando que el sistema se encuentra en el régimen difusivo.

# Capítulo 7

## Conclusión

Se comprobó la hipótesis del trabajo respecto a los valores de densidad para el sistema en 2D, confirmando la presencia de estructuras cuasicristalinas en forma de clusters utilizando un potencial estructurado para coloides de una sola especie del tipo core-corona mostrando la presencia de fases cuasicristalinas a densidades intermedias y altas; indicando que para los valores de una corona entre  $2 < \lambda < 5$  se presentan estructuras cuasicristalinas.

Respecto al sistema 3D se mostró la presencia de estructuras cuasicristalinas para un potencial intermetálico de una sola especie mostrando fases termodinámicas inestables, planteando la posibilidad de crear un material cuasicristalino a través del control de las distancias de crecimiento del sistema tal como refleja el potencial oscilatorio. También se mostró la transición de fase que presenta el sistema para un valor de  $\beta = 5$  mostrando que por debajo de ese valor el sistema ya no se encuentra estructurado y por lo tanto el sistema es termodinámicamente inestable. En ambos sistemas se muestra que hay difusividad pues el coeficiente de difusión  $D > 0$ .

Las perspectivas a futuro que desprenden de este trabajo involucran cálculos de parámetro de orden para ambos sistemas.

# Apéndices

## 7.1. Código LAMMPS

```
1 #code to study QC in 2D
2
3 variable t index      0.58 # change this variable to change the
   density in your system
4 #package              gpu 1
5 dimension             2
6 units                lj
7 atom_style           atomic
8
9 neighbor 2.0 bin
10
11 lattice              sq $t
12 region              box block 0 100 0 100 -0.5 0.5
13 create_box          1 box
14 create_atoms        1 box
15 mass                1 1.0
16 velocity all create 1.0 87287
17
18 pair_style          table linear 1000
19 pair_coeff 1 1 CG.table CGpotential 10
20
21 variable            k equal 100*$t
22 #Calentar al sistema
23 fix                 1 all enforce2d
24 fix                 2 all nve
25 fix                 3 all langevin 1.0 1.0 1.0 123452
26
27 thermo             10000
28 timestep           0.001
29 run                10000000
30
31 unfix              2
32 unfix              3
33 #Etapa de enfriamiento
34 fix                2 all nvt temp 1.0 0.1 0.1
35
36 #dump              2 all atom 20000 dump.$t
37
38
39 thermo            10000
```

```

40 timestep    0.005
41 run        30000000
42
43 unfix              2
44 #Equilibration and characterization
45 fix              2 all nvt temp 0.1 0.1 1.0
46 # Compute DP and SF
47 dump             3 all custom 100000 diffraction$k.xyz x y z ix iy
   iz
48 #para encontrar el facto de estructura
49 dump             4 all custom 10000 out$k.xyz x y z ix iy iz
50 dump             5 all atom 10000 dump$k.cluster
51
52 #Radial distribution function
53 compute          RDF all rdf 500 cutoff 10
54 fix              RDF_OUT all ave/time 1 1000 100000 c_RDF[*] file
   rdf$k.out mode vector
55
56 #Diffusion Coefficient file
57 thermo          10000
58 timestep        0.005
59 run             12000000
60
61 # Snapshots
62 write_data      cluster$t.data
63 clear
64
65 next t
66 jump in.cluster

```

## 7.2. Código para tabular el potencial en LAMMPS

```

1 #include <stdio.h>
2 #include <math.h>
3 #include <time.h>
4 #define itera 0
5 #define zero 0
6 #define one 1
7 #define two 2
8 #define three 3
9
10
11 int main( )
12 {
13
14     int i,j,niter,kiter,citer,iter,iter2,jiter,m,nn,p;
15     FILE *cfPtr;
16     FILE *lec,*lec2;
17     char AAA;
18     int N=1000,n=1000;
19     double l1,l2,sigma1,sigma2;
20     double l12,sigma12;

```

```

21     double a,b,h,h2,h3,k,r1,r2,r6,Uo=1.0;
22     double  x[N],U[N];
23     double  X[N],u[N],du[N];
24     int A, B;
25
26     /*****Particles diameters and Corona lenghts
        *****/
27     sigma1=1.0;
28     sigma2=1.0;
29     l1=4;
30     l2=3;
31
32     l12=0.5*(l1+l2);
33     sigma12=0.5*(sigma1+sigma2);
34
35     /*****Grid
        *****/
36     b=11.0;
37     a=0.8;
38     k=3.0;
39     h=(b-a)/N;
40
41     /*****Potential and Force Fields
        partilce 1*****/
42     for(i=0;i<N;i++)
43     {
44     x[i]=a+i*h;
45     u[i]=0.0;
46     du[i]=0.0;
47     }
48
49
50     for(i=0;i<N;i++)
51     {
52
53     r1=sigma1/x[i];
54     r2=r1*r1;
55     r6=r2*r2*r2;
56
57     u[i]= Uo*(4*r6*r6 +0.5*(1.0-tanh(k*(x[i]-l1))));
58
59     h2=cosh(k*(x[i]-l1))*cosh(k*(x[i]-l1));
60     h3=1.0/h2;
61
62     du[i]=Uo*( 48*(1.0/sigma1)*(r6*r6*r1)+0.5*k*h3);
63     }
64
65     if((cfPtr= fopen("CG.table1","w"))==NULL)
66         printf("File could not be opened.\n");
67     else
68     {
69
70     fprintf(cfPtr,"#Tabular CG potential for three length scales l=1,2,3
        hyperbolic-tangent\n\n");

```

```

71 fprintf(cfPtr,"CGpotential1 \n");
72 fprintf(cfPtr," N %d \n\n",N);
73 for(j=0;j<N;j++)
74 {
75 fprintf(cfPtr,"%d % 1.39e % 1.39e % 1.39e \n ",j+1,x[j],u[j],du[j])
76   ;
77 }
78 fclose(cfPtr);
79 }
80
81 /*****Potential and Force Fields
      particle 2*****/
82 for(i=0;i<N;i++)
83 {
84 x[i]=a+i*h;
85 u[i]=0.0;
86 du[i]=0.0;
87 }
88
89
90 for(i=0;i<N;i++)
91 {
92
93 r1=sigma2/x[i];
94 r2=r1*r1;
95 r6=r2*r2*r2;
96
97 u[i]= Uo*(4.0*r6*r6 +0.5*(1.0-tanh(k*(x[i]-12))));
98
99 h2=cosh(k*(x[i]-12))*cosh(k*(x[i]-12));
100 h3=1.0/h2;
101
102 du[i]=Uo*( 48*(1.0/sigma2)*(r6*r6*r1)+0.5*k*h3);
103 }
104
105 if((cfPtr= fopen("CG.table2","w"))==NULL)
106   printf("File could not be opened.\n");
107 else
108 {
109
110 fprintf(cfPtr,"#Tabular CG potential for three length scales l=1,2,3
      hyperbolic-tangent\n\n");
111 fprintf(cfPtr,"CGpotential2 \n");
112 fprintf(cfPtr," N %d \n\n",N);
113 for(j=0;j<N;j++)
114 {
115 fprintf(cfPtr,"%d % 1.39e % 1.39e % 1.39e \n ",j+1,x[j],u[j],du[j])
116   ;
117 }
118 fclose(cfPtr);
119 }
120

```

```

121
122 /*****Potential and Force Fields
    partilce 1-2*****/
123 for(i=0;i<N;i++)
124 {
125 x[i]=a+i*h;
126 u[i]=0.0;
127 du[i]=0.0;
128 }
129
130
131 for(i=0;i<N;i++)
132 {
133
134 r1=sigma12/x[i];
135 r2=r1*r1;
136 r6=r2*r2*r2;
137
138 u[i]= Uo*(4*r6*r6 -0.5*(1.0-tanh(k*(x[i]-l12))));
139
140 h2=cosh(k*(x[i]-l12))*cosh(k*(x[i]-l12));
141 h3=1.0/h2;
142
143 du[i]=Uo*( 48*(1/sigma12)*(r6*r6*r1)-0.5*k*h3);
144 }
145
146
147
148
149 if((cfPtr= fopen("CG.table12","w"))==NULL)
150     printf("File could not be opened.\n");
151 else
152 {
153
154 fprintf(cfPtr,"#Tabular CG potential for three length scales l=1,2,3
    hyperbolic-tangent\n\n");
155 fprintf(cfPtr,"CGpotential12 \n");
156 fprintf(cfPtr," N %d \n\n",N);
157 for(j=0;j<N;j++)
158 {
159 fprintf(cfPtr,"%d % 1.39e % 1.39e % 1.39e  \n ",j+1,x[j],u[j],du[j])
    ;
160 }
161
162 fclose(cfPtr);
163 }
164
165
166
167
168
169 }
170

```

## 7.3. Código HOOMD

El código para estudiar el sistema en 3D fue tomado y modificado de [99] para implementar la rampa de temperatura.

```

1 import hoomd
2 import hoomd.md as md
3 import math
4 from hoomd import *
5 from hoomd import deprecated
6
7 particleNumber = 4096
8 numberDensity = 0.03
9 temperature = 0.40
10 potential_k = 8.00
11 potential_phi = 0.53
12 timeSteps = 100e6
13
14
15
16 def determineRange(k, phi):
17     r = 0.5
18     extremaNum = 0
19     force1 = OPP(r, 0, 0, k, phi)[1]
20     while (extremaNum < 6 and r < 5.0):
21         r += 1e-5
22         force2 = OPP(r, 0, 0, k, phi)[1]
23         if (force1 * force2 < 0.0):
24             extremaNum += 1
25             force1 = force2
26     return r
27
28 def OPP(r, rmin, rmax, k, phi):
29     cos = math.cos(k * (r - 1.25) - phi)
30     sin = math.sin(k * (r - 1.25) - phi)
31     V = pow(r, -15) + cos * pow(r, -3)
32     F = 15.0 * pow(r, -16) + 3.0 * cos * pow(r, -4) + k * sin * pow(
33         r, -3)
34     return (V, F)
35 hoomd.context.initialize('--mode=gpu')
36 system = deprecated.init.create_random(N = particleNumber, phi_p =
37     numberDensity)
38 nl = hoomd.md.nlist.cell()
39 range = determineRange(potential_k, potential_phi)
40 table = md.pair.table(width = 1000, nlist=nl)
41 table.pair_coeff.set('A', 'A', func = OPP, rmin = 0.5, rmax = range,
42     coeff = dict(k = potential_k, phi = potential_phi))
43
44 filename = "quasicrystal_k" + str(potential_k) + "_phi" + str(
45     potential_phi)

```

```

45 logger = analyze.log(filename = filename + ".log", period =
    timeSteps * 1e-4, quantities = ['time', 'temperature', '
    potential_energy', 'pressure'])
46 hoemd.dump.gsd("trajectory.gsd", period = timeSteps * 1e-4, group =
    group.all(), overwrite = True, dynamic=['momentum'])
47 md.integrate.mode_standard(dt = 0.01)
48 T0 = hoemd.variant.linear_interp(points = [(0, 0.25), (10e6, 0.25)])
49 nvt1 = md.integrate.nvt(group = group.all(), tau = 1.0, kT = T0)#
    temp 0.25
50 run(10e6)
51 nvt1.disable()
52
53 T1 = hoemd.variant.linear_interp(points = [(10e6, 0.25), (50e6,
    0.20)])
54 nvt2 = md.integrate.nvt(group = group.all(), tau = 1.0, kT = T1)
55 run(40e6)
56 nvt2.disable()
57
58 nvt3 = md.integrate.nvt(group = group.all(), tau = 1.0, kT = 0.20)
59 run(50e6)
60

```

## 7.4. Caracterización

```

1 #####Script that calcualtes the RDF
    and the DP using gsd hoemd files#####3
2 import freud
3 import gsd.hoemd
4 import rowan
5 import numpy as np
6 import matplotlib.pyplot as plt
7 import math
8 from scipy import ndimage
9 import matplotlib
10 #####Radial Distribution Function
    #####
11 traj = gsd.hoemd.open('lasframe.gsd', 'rb')
12
13
14 #####OPP#####
15 def f(r_ij):
16     phi = 0.53
17     k = 8.00
18     coseno=math.cos(k*(r_ij-1.25)-phi)
19     # print("coseno igual", coseno)
20     return (1/r_ij**15)+((1/r_ij**3)*coseno)
21 r_ij = np.linspace(0.1, 4, 100)
22
23 """"PLOT ONLY THE RDF """"
24 rdf = freud.density.RDF(bins=100, r_max=3.5, normalize=True)
25 for frame in traj:
26     rdf.compute(system=frame, reset=False)

```

```

27
28 scale_factor = 1/100
29 matplotlib.style.use('ggplot')
30 plt.plot(rdf.bin_centers, rdf.rdf *scale_factor, label = "RDF",
          color='navy')
31 plt.title("RDF  ")
32 plt.xlabel("$r$")
33 plt.ylabel("$g(r)$")
34 plt.savefig("RDF.png",dpi=600)
35 plt.show()
36
37
38
39 """PLOT THE RDF & THE OPP"""
40 scale_factor = 1/100
41 matplotlib.style.use('ggplot')
42 plt.plot(rdf.bin_centers, rdf.rdf *scale_factor, label = "RDF",
          color='navy')
43 plt.title("RDF & OPP")
44 plt.xlabel("$r$")
45 plt.ylabel("$g(r)$")
46 opp = np.vectorize(f)
47 plt.plot(r_ij, opp(r_ij), label="V(r)",color='darkgoldenrod',
          linestyle='dashdot')
48 plt.ylim(-0.25,6)
49 plt.xlim(0.0,3.0)
50 plt.legend()
51 plt.axhline(0,color='black')
52 plt.savefig("RDF&OPP.png",dpi=600)
53 plt.show()
54
55
56 """PLOT THE STATIC STRUCTURE FACTOR """
57 sf = freud.diffraction.StaticStructureFactorDirect(bins=210, k_max
          =12, k_min=1)
58
59 for frame in traj:
60     sf.compute(system=frame, reset=False)
61 matplotlib.style.use('ggplot')
62 plt.plot(sf.bin_centers, sf.S_k, color='green',label=" Factor de
          estructura")
63 plt.title("Factor de estructura")
64 plt.xlabel("$k$")
65 plt.ylabel("$S(k)$")
66 matplotlib.style.use('ggplot')
67 plt.legend()
68 plt.savefig("SK3D.png",dpi=600)
69 plt.show()
70
71 """Compute the Difraccion pattern """
72 for frame in traj:
73     dp = freud.diffraction.DiffractionPattern(grid_size=1200)
74     fig, ax = plt.subplots(figsize=(10, 10), dpi=400)
75     dp.compute(system=frame, view_orientation=[ -0.7175752 ,

```

```
-0.12023954 , 0.58021135, 0.36603699], peak_width=15)
76 plt.grid(False)
77 dp.plot(ax, cmap='hot')
78 plt.savefig("DP.png", dpi=600)
79 plt.show()
80
```

# Bibliografía

- [1] D. Gratias and M. Quiquandon, “Discovery of quasicrystals: The early days,” *Comptes Rendus Physique*, vol. 20, pp. 803–816, Nov. 2019.
- [2] A. L. Mackay, “Crystallography and the penrose pattern,” *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 114, pp. 609–613, Aug. 1982.
- [3] A. Verma, S. Mavinkere Rangappa, S. Ogata, and S. Siengchin, eds., *Forcefields for Atomistic-Scale Simulations: Materials and Applications*, vol. 99 of *Lecture Notes in Applied and Computational Mechanics*. Singapore: Springer Nature Singapore, 2022.
- [4] J.-H. Chen, C. Cai, and X.-J. Fu, “Decagonal and Dodecagonal Quasicrystals Obtained by Molecular Dynamics Simulations \*,” *Chinese Physics Letters*, vol. 36, p. 036101, Mar. 2019.
- [5] E. M. Barber, *Quasicrystals: fundamentals and applications*. Boca Raton: CRC Press, 2022. OCLC: 1338683381.
- [6] W. Steurer, “Why are quasicrystals quasiperiodic?,” *Chemical Society Reviews*, vol. 41, no. 20, p. 6719, 2012.
- [7] A. P. Thompson, H. M. Aktulga, R. Berger, D. S. Bolintineanu, W. M. Brown, P. S. Crozier, P. J. In ’t Veld, A. Kohlmeyer, S. G. Moore, T. D. Nguyen, R. Shan, M. J. Stevens, J. Tranchida, C. Trott, and S. J. Plimpton, “LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales,” *Computer Physics Communications*, vol. 271, p. 108171, Feb. 2022.
- [8] J. A. Anderson, J. Glaser, and S. C. Glotzer, “HOOMD-blue: A Python package for high-performance molecular dynamics and hard particle Monte Carlo simulations,” *Computational Materials Science*, vol. 173, p. 109363, Feb. 2020.
- [9] *Crystal Structure Determination*. Cham: Springer International Publishing. OCLC: 1158182589.
- [10] T. Janssen, G. Chapuis, and M. d. Boissieu, *Aperiodic crystals: from modulated phases to quasicrystals : structure and properties*. Oxford: Oxford University Press, second edition ed., 2018. OCLC: 1051245142.

- [11] K. Tapp, *Symmetry: A Mathematical Exploration*. Texts for Quantitative Critical Thinking, Cham: Springer International Publishing, 2021.
- [12] T.-Y. Fan, *Mathematical Theory of Elasticity of Quasicrystals and Its Applications*, vol. 246 of *Springer Series in Materials Science*. Singapore: Springer Singapore, 2016.
- [13] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, and J. W. Cahn, “Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry,” *Physical Review Letters*, vol. 53, pp. 1951–1953, Nov. 1984.
- [14] D. Levine and P. J. Steinhardt, “Quasicrystals: A New Class of Ordered Structures,” *Physical Review Letters*, vol. 53, pp. 2477–2480, Dec. 1984.
- [15] J.-B. Suck, M. Schreiber, P. Häussler, R. Hull, R. M. Osgood, J. Parisi, and A. Zunger, eds., *Quasicrystals: An Introduction to Structure, Physical Properties and Applications*, vol. 55 of *Springer Series in Materials Science*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2002.
- [16] A. E. Madison, “Atomic structure of icosahedral quasicrystals: stacking multiple quasi-unit cells,” *RSC Advances*, vol. 5, no. 97, pp. 79279–79297, 2015.
- [17] P. J. Steinhardt and S. Ostlund, *The physics of quasicrystals*. Singapore New Jersey Hong Kong: World scientific, 1987.
- [18] K. Barkan, M. Engel, and R. Lifshitz, “Controlled Self-Assembly of Periodic and Aperiodic Cluster Crystals,” *Physical Review Letters*, vol. 113, p. 098304, Aug. 2014.
- [19] G. Van Tendeloo and S. Amelinckx, “Electron Microscopy of Fullerenes and Related Materials,” in *Characterization of Nanophase Materials* (Z. L. Wang, ed.), pp. 353–393, Wiley, 1 ed., Nov. 1999.
- [20] F. H. C. Crick and J. D. Watson, “Structure of Small Viruses,” *Nature*, vol. 177, pp. 473–475, Mar. 1956.
- [21] A. Klug, J. Finch, and R. E. Franklin, “The structure of turnip yellow mosaic virus: X-ray diffraction studies,” *Biochimica et Biophysica Acta*, vol. 25, pp. 242–252, Jan. 1957.
- [22] A. Klug, “From Virus Structure to Chromatin: X-ray Diffraction to Three-Dimensional Electron Microscopy,” June 2010. Archive Location: world Publisher: Annual Reviews.
- [23] A. Janner, “Towards a classification of icosahedral viruses in terms of indexed polyhedra,” *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography*, vol. 62, pp. 319–330, Sept. 2006.
- [24] “(IUCr) 1999 Report of the Commission on Aperiodic Crystals.”

- [25] J. W. Cahn, “A celebration of the pioneering work on quasicrystals in France and the expansion of crystallography,” *Comptes Rendus Physique*, vol. 15, pp. e1–e5, Jan. 2014.
- [26] G. S. Girolami, *X-ray crystallography*. Mill Valley, CA: University Science Books, 2016.
- [27] M. Senechal, “Sphere packings as stem cells,” *Structural Chemistry*, vol. 28, pp. 27–31, Feb. 2017.
- [28] T. Janssen, “Fifty years of aperiodic crystals,” *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography*, vol. 68, pp. 667–674, Nov. 2012.
- [29] N. D. Mermin, “The space groups of icosahedral quasicrystals and cubic, orthorhombic, monoclinic, and triclinic crystals,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 64, pp. 3–49, Jan. 1992.
- [30] S. Walter and S. Deloudi, *Crystallography of Quasicrystals: Concepts, Methods and Structures*, vol. 126 of *Springer Series in Materials Science*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009.
- [31] W. Steurer, “Quasicrystals – A Paradigm Shift in Crystallography?,” *CHIMIA*, vol. 68, p. 45, Feb. 2014.
- [32] D. S. Rokhsar, N. D. Mermin, and D. C. Wright, “Rudimentary quasicrystallography: The icosahedral and decagonal reciprocal lattices,” *Physical Review B*, vol. 35, pp. 5487–5495, Apr. 1987.
- [33] P. Solokha, R. A. Eremin, T. Leisegang, D. M. Proserpio, T. Akhmetshina, A. Gurskaya, A. Saccone, and S. De Negri, “New Quasicrystal Approximant in the Sc–Pd System: From Topological Data Mining to the Bench,” *Chemistry of Materials*, vol. 32, pp. 1064–1079, Feb. 2020.
- [34] T. Ishimasa, “Icosahedral quasicrystal, 1/1 and 2/1 approximants in Zn-based ternary alloys containing Au and Yb/Tb,” *Philosophical Magazine Letters*, vol. 99, pp. 351–359, Oct. 2019.
- [35] J. Pham, F. Meng, M. J. Lynn, T. Ma, A. Kreyssig, M. J. Kramer, A. I. Goldman, and G. J. Miller, “From Quasicrystals to Crystals with Interpenetrating Icosahedra in Ca–Au–Al: In Situ Variable-Temperature Transformation,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 140, pp. 1337–1347, Jan. 2018.
- [36] E. Maciá and M. de Boissieu, “Properties of CMAs: Theory and Experiments,” in *Complex Metallic Alloys* (J. Dubois and E. Belin-Ferré, eds.), pp. 41–115, Wiley, 1 ed., Nov. 2010.
- [37] J. Dolinšek and A. Smontara, “Anisotropic Physical Properties of Complex Metallic Alloys,” in *Complex Metallic Alloys* (J. Dubois and E. Belin-Ferré, eds.), pp. 117–153, Wiley, 1 ed., Nov. 2010.

- [38] G. Burlak, A. Díaz-de Anda, R. S. Salgado, and J. P. Ortega, “Narrow transmittance peaks in a multilayered microsphere with a quasiperiodic left-handed stack,” *Optics Communications*, vol. 283, pp. 3569–3577, Oct. 2010.
- [39] T. Yamada, H. Takakura, H. Euchner, C. Pay Gómez, A. Bosak, P. Fertey, and M. de Boissieu, “Atomic structure and phason modes of the Sc–Zn icosahedral quasicrystal,” *IUCrJ*, vol. 3, pp. 247–258, July 2016.
- [40] T.-Y. Fan, *Generalized Dynamics of Soft-Matter Quasicrystals*, vol. 260 of *Springer Series in Materials Science*. Singapore: Springer Singapore, 2017.
- [41] L. S. Hirst, *Fundamentals of soft matter science*. Boca Raton: CRC Press, Taylor and Francis Group, second edition ed., 2020.
- [42] M. Kléman and O. D. Lavrentovich, *Soft matter physics: an introduction*. Partially ordered systems, New York: Springer, 2003.
- [43] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*. Burlington, MA: Academic Press, 3rd ed ed., 2011. OCLC: ocn656213150.
- [44] G. R. Strobl, *The physics of polymers: concepts for understanding their structures and behavior*. Berlin ; New York: Springer, 3rd. rev. and expanded ed ed., 2007.
- [45] T. Dotera, T. Oshiro, and P. Zihlerl, “Mosaic two-lengthscale quasicrystals,” *Nature*, vol. 506, pp. 208–211, Feb. 2014.
- [46] I. W. Hamley, *Introduction to soft matter: synthetic and biological self-assembling materials*. Chichester, England ; Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, rev. ed ed., 2007. OCLC: ocn145379842.
- [47] R. G. Larson, *The structure and rheology of complex fluids*. Topics in chemical engineering, New York: Oxford University Press, 1999.
- [48] P. W. Atkins, J. De Paula, and J. Keeler, *Atkins’ Physical chemistry*. Oxford, United Kingdom ; New York, NY: Oxford University Press, eleventh edition ed., 2018.
- [49] R. Chang and W. College, *Química*. México: McGraw-Hill, 7<sup>a</sup> ed ed., 2005. OCLC: 912397361.
- [50] L. D. Landau, E. M. Lifshits, L. P. Pitaevskii, and L. D. Landau, *Electrodynamics of continuous media*. No. v. 8 in Pergamon international library of science, technology, engineering, and social studies, Oxford [Oxfordshire] ; New York: Pergamon, 2nd ed., rev. and enl ed., 1984.
- [51] C. YUNUS, *TERMODINAMICA*. Place of publication not identified: MCGRAW-HILL, 2012. OCLC: 1028791272.

- [52] M. W. Zemansky, *Calor y termodinámica*. México: MacGraw-Hill, 6a. ed ed., 1990. OCLC: 638311171.
- [53] D. V. Schroeder, *An introduction to thermal physics*. New York, NY: Oxford University Press, 2021.
- [54] B. Fultz, *Phase transitions in materials*. Cambridge, United Kingdom ; New York: Cambridge University Press, 2014.
- [55] A. F. Agudelo Santamaría and O. J. Restrepo Baena, “TERMODINÁMICA Y DIAGRAMAS DE FASE,” *DYNA*, vol. 72, pp. 13–21, Mar. 2005. Publisher: 2006, Revista DYNA.
- [56] M. O. Steinhauser, *Computational multiscale modeling of fluids and solids: theory and applications*. Berlin ; New York: Springer, 2008. OCLC: ocn173239486.
- [57] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*. No. 1 in Computational science series, San Diego: Academic Press, 2nd ed ed., 2002.
- [58] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*. Oxford, United Kingdom: Oxford University Press, second edition ed., 2017.
- [59] T. Mackoy, “Tools for understanding static structure factors and their application to simulations of liquids,”
- [60] K. Ohno, K. Esfarjani, and Y. Kawazoe, *Computational Materials Science*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2018.
- [61] D. C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. Cambridge University Press, 2 ed., Apr. 2004.
- [62] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, and K. R. Wilson, “A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 76, pp. 637–649, Jan. 1982.
- [63] I. H. Hutchinson, *A student’s guide to numerical methods*. Cambridge: Cambridge University Press, 2015.
- [64] A. Gezerlis, *Numerical Methods in Physics with Python*. Cambridge University Press, 1 ed., Aug. 2020.
- [65] D. V. Ragone, *Thermodynamics of materials*. MIT series in materials science and engineering, New York: Wiley, 1995.
- [66] E. Villafuerte, *Obtención del diagrama de fases de un cristal líquido quiral modelado con el potencial de Gay-Berne mediante Dinámica Molecular*. PhD thesis, Universidad Autónoma de Querétaro, 2021.

- [67] R. Lustig, “Statistical thermodynamics in the classical molecular dynamics ensemble. I. Fundamentals,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 100, pp. 3048–3059, Feb. 1994.
- [68] R. Lustig, “Statistical analogues for fundamental equation of state derivatives,” *Molecular Physics*, vol. 110, pp. 3041–3052, Dec. 2012.
- [69] P. Ströker, R. Hellmann, and K. Meier, “Systematic formulation of thermodynamic properties in the  $N p T$  ensemble,” *Physical Review E*, vol. 103, p. 023305, Feb. 2021.
- [70] S. Nosé, “A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 81, pp. 511–519, July 1984.
- [71] G. J. Martyna, D. J. Tobias, and M. L. Klein, “Constant pressure molecular dynamics algorithms,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 101, pp. 4177–4189, Sept. 1994.
- [72] J. Cao and G. J. Martyna, “Adiabatic path integral molecular dynamics methods. II. Algorithms,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 104, pp. 2028–2035, Feb. 1996.
- [73] W. G. Hoover, “Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions,” *Physical Review A*, vol. 31, pp. 1695–1697, Mar. 1985.
- [74] D. J. Evans and B. L. Holian, “The Nose–Hoover thermostat,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 83, pp. 4069–4074, Oct. 1985.
- [75] D. Beckedahl, E. O. Obaga, D. A. Uken, A. Sergi, and M. Ferrario, “On the configurational temperature Nosé–Hoover thermostat,” *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 461, pp. 19–35, Nov. 2016.
- [76] J. Hafner, *From Hamiltonians to phase diagrams: the electronic and statistical-mechanical theory of sp-bonded metals and alloys*. Berlin: Springer-Verlag, 1987. OCLC: 574808722.
- [77] J. A. Moriarty and M. Widom, “First-principles interatomic potentials for transition-metal aluminides: Theory and trends across the 3 d series,” *Physical Review B*, vol. 56, pp. 7905–7917, Oct. 1997.
- [78] M. S. Daw, “Model for energetics of solids based on the density matrix,” *Physical Review B*, vol. 47, pp. 10895–10898, Apr. 1993.
- [79] E. Clementi and C. Roetti, “Roothaan-Hartree-Fock atomic wavefunctions,” *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, vol. 14, pp. 177–478, Sept. 1974.
- [80] G. Malescio and G. Pellicane, “Stripe phases from isotropic repulsive interactions,” *Nature Materials*, vol. 2, pp. 97–100, Feb. 2003.

- [81] D. Salgado-Blanco and C. I. Mendoza, “Non-additive simple potentials for pre-programmed self-assembly,” *Soft Matter*, vol. 11, no. 5, pp. 889–897, 2015.
- [82] H. Pattabhiraman and M. Dijkstra, “Phase behaviour of quasicrystal forming systems of core-corona particles,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 146, p. 114901, Mar. 2017.
- [83] G. R. Pérez-Lemus, J. C. Armas-Pérez, A. Mendoza, J. Quintana-H, and A. Ramírez-Hernández, “Hierarchical complex self-assembly in binary nanoparticle mixtures,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 31, p. 475102, Nov. 2019.
- [84] V. N. Ryzhov, E. E. Tareyeva, Y. D. Fomin, and E. N. Tsiok, “Complex phase diagrams of systems with isotropic potentials: results of computer simulations,” *Physics-Uspokhi*, vol. 63, pp. 417–439, Aug. 2020.
- [85] G. Das, N. Gnan, F. Sciortino, and E. Zaccarelli, “Unveiling the complex glassy dynamics of square shoulder systems: Simulations and theory,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 138, p. 134501, Apr. 2013.
- [86] L. A. Padilla, A. A. León-Islas, J. Funkhouser, J. C. Armas-Pérez, and A. Ramírez-Hernández, “Dynamics and phase behavior of two-dimensional size-asymmetric binary mixtures of core-softened colloids,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 155, p. 214901, Dec. 2021.
- [87] Y. D. Fomin, N. V. Gribova, V. N. Ryzhov, S. M. Stishov, and D. Frenkel, “Quasibinary amorphous phase in a three-dimensional system of particles with repulsive-shoulder interactions,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 129, p. 064512, Aug. 2008.
- [88] G. O. Ibáñez-García, “Core-corona colloidal Quasicrystals via Long-range purely repulsive interactions: the Soft Core Shoulder potential I,” 2022. Publisher: Unpublished.
- [89] D. E. Dudalov, E. N. Tsiok, Y. D. Fomin, and V. N. Ryzhov, “Effect of a potential softness on the solid-liquid transition in a two-dimensional core-softened potential system,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 141, p. 18C522, Nov. 2014.
- [90] A. Barros De Oliveira, P. A. Netz, T. Colla, and M. C. Barbosa, “Thermodynamic and dynamic anomalies for a three-dimensional isotropic core-softened potential,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 124, p. 084505, Feb. 2006.
- [91] E. Salcedo, N. M. Barraza, and M. C. Barbosa, “Relation between occupation in the first coordination shells and Widom line in core-softened potentials,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 138, p. 164502, Apr. 2013.

- [92] H. Pattabhiraman and M. Dijkstra, “On the formation of stripe, sigma, and honeycomb phases in a core–corona system,” *Soft Matter*, vol. 13, no. 25, pp. 4418–4432, 2017.
- [93] G. O. Ibáñez-García, “Supplementary material: Self-Assembly of coarse grain colloidal particles: the core-corona BEL model,” 2022. Publisher: Unpublished.
- [94] G. O. Ibáñez-García, “Molecular Dynamics Simulations of core-corona self-assembling: clustering in the low density regime,” 2022. Publisher: Unpublished.
- [95] G. O. Ibáñez-García, “Cluster Pattern Formation of core-corona particles with non-homogeneous shell coronas: cluster mesophases in the low density regime,” 2022. Publisher: Unpublished.
- [96] M. Mihalkovič and C. L. Henley, “Empirical oscillating potentials for alloys from *ab initio* fits and the prediction of quasicrystal-related structures in the Al-Cu-Sc system,” *Physical Review B*, vol. 85, p. 092102, Mar. 2012.
- [97] M. Mihalkovič, W. J. Zhu, C. L. Henley, and R. Phillips, “Icosahedral quasicrystal decoration models. II. Optimization under realistic Al-Mn potentials,” *Physical Review B*, vol. 53, pp. 9021–9044, Apr. 1996.
- [98] D. G. Pettifor, *Bonding and structure of molecules and solids*. Oxford : New York: Clarendon Press ; Oxford University Press, 1995.
- [99] M. Engel, P. F. Damasceno, C. L. Phillips, and S. C. Glotzer, “Computational self-assembly of a one-component icosahedral quasicrystal,” *Nature Materials*, vol. 14, pp. 109–116, Jan. 2015.
- [100] B. Dice, V. Ramasubramani, E. Harper, M. Spellings, J. Anderson, and S. Glotzer, “Analyzing Particle Systems for Machine Learning and Data Visualization with *freud*,” (Austin, Texas), pp. 27–33, 2019.
- [101] V. Ramasubramani, B. D. Dice, E. S. Harper, M. P. Spellings, J. A. Anderson, and S. C. Glotzer, “*freud*: A software suite for high throughput analysis of particle simulation data,” *Computer Physics Communications*, vol. 254, p. 107275, Sept. 2020.
- [102] A. Stukowski, “Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool,” *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol. 18, p. 015012, Jan. 2010.
- [103] S. Bekku, P. Ziherl, and T. Dotera, “Origin of 18-fold quasicrystal,” *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 809, p. 012003, Feb. 2017.