



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ**  
**INSTITUTO DE FÍSICA**  
**MANUEL SANDOVAL VALLARTA**

**ESTUDIO ESTRUCTURAL Y ENERGÉTICO DE  
NANOPARTÍCULAS CUASICRISTALINAS**

**TESIS**  
**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:**  
**MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)**

**PRESENTA:**  
**JOSUÉ BENJAMÍN BAUTISTA GASPAR**

**ASESORES DE TESIS**  
**DR. JOSÉ MANUEL CABRERA TRUJILLO**  
**DR. JUAN FAUSTINO AGUILERA GRANJA**

**SAN LUIS POTOSÍ, SAN LUIS POTOSÍ, 2018**



*A mis padres.*



# Agradecimientos

---

Agradezco a mis asesores, al Dr. José Manuel Cabrera Trujillo y al Dr. Juan Faustino Aguilera Granja por la dirección y apoyo en el presente proyecto de tesis, a los maestros y directivos del Instituto de Física a lo largo de mi estadía en este posgrado, y a mi tutor el Dr. Antonio Morelos Pineda.

Doy reconocimiento especial al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), organismo por el cuál he salido avante en el programa de Maestría en Ciencias (Física) con número de becario 605570.



# Declaración de autenticidad

---

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

Josué Benjamín Bautista Gaspar. San Luis Potosí, San Luis Potosí, 2018



# Resumen

---

En el presente documento se abordará el trabajo realizado en torno al estudio de Cuasicristales, específicamente nanopartículas cuasicristalinas, las cuáles son de gran interés en el campo del estado sólido ya que a diferencia de la cristalografía convencional donde el sistema posee orden rotacional y traslacional a largo alcance además de periodicidad, en los cuasicristales se observan estas mismas cualidades, pero no se conserva la periodicidad. Entonces se habla de un orden cuasiperiodico, donde podemos apreciar simetría cinco, ocho o doce, simetrías que antes se creían imposibles para la cristalografía convencional. A continuación, se presenta un estudio sobre las propiedades estructurales así como energéticas de sistemas cuasicristalinos, en específico se presentan dos cúmulos cuasicristalinos, tipo axial y tipo icosaédrico así como resultados y conclusiones.



# Índice general

---

<b>Índice de figuras</b>	<b>XI</b>
<b>Índice de tablas</b>	<b>XIII</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Antecedentes . . . . .	1
1.2. Objetivo . . . . .	2
<b>2. Modelo estructural</b>	<b>3</b>
2.1. Embaldosado de Penrose . . . . .	3
2.2. Reglas de unión, inflación y deflación . . . . .	5
2.3. Método de proyección . . . . .	7
2.4. Nanoestructuras cuasicristalinas . . . . .	8
2.4.1. Cuasicristal axial . . . . .	8
2.4.2. Cuasicristal icosaédrico . . . . .	10
2.5. Modelo atómico de aleación decagonal $Al_{270}Mn_{80}$ . . . . .	11
2.5.1. Capa lisa - F . . . . .	11
2.5.2. Capa rugosa - P . . . . .	12
2.5.3. Cúmulo Al-Mn . . . . .	13
2.6. Modelo atómico de aleación icosaédrica $Al_{96}Mn_{42}$ . . . . .	14
2.7. Modelo atómico de aleación icosaedro $Al_{611}Mn_{233}$ . . . . .	16
<b>3. Estudio energético</b>	<b>17</b>
3.1. Potencial EAM . . . . .	17
3.2. Potencial para fases Al-Pd-Mn . . . . .	18
3.2.1. Modelo de potencial . . . . .	18
3.2.2. Ajuste de potencial . . . . .	19

## ÍNDICE GENERAL

---

3.3. Parametro centro-simétrico . . . . .	20
<b>4. Resultados</b>	<b>23</b>
4.1. Análisis de resultados para modelo decagonal $\text{Al}_{270}\text{Mn}_{80}$ . . . . .	23
4.2. Análisis de resultados para modelo icosaedral . . . . .	23
4.2.1. Cúmulo $\text{Al}_{96}\text{Mn}_{42}$ . . . . .	23
4.2.2. Cúmulo $\text{Al}_{611}\text{Mn}_{233}$ . . . . .	26
<b>5. Conclusiones</b>	<b>29</b>
<b>A. Apéndice</b>	<b>31</b>
A.1. Método de proyección 3D . . . . .	31
<b>Bibliografía</b>	<b>35</b>

# Índice de figuras

---

1.1. Patrón de difracción tomada de “single grain” de una fase icosaédrica (1).	2
2.1. Embaldosado de Penrose en 2D, generado en programa Python. . . . .	4
2.2. Rombo gordo y rombo flaco. . . . .	4
2.3. Oblato (izquierda) y prolato (derecha). . . . .	5
2.4. Rombo flaco y gordo con reglas de unión. . . . .	6
2.5. Rombo gordo y flaco con patrón de cometa y dardo. . . . .	6
2.6. Oblato(izq) y prolato(der) con reglas de unión. . . . .	7
2.7. Imagen TEM (Transmission electron microscopy) de Prisma decagonal observado en AlCuCo (2). . . . .	9
2.8. Apilamientos en estructura decagonal AlCoCu (2). . . . .	9
2.9. Imagen TEM de cuasicristal icosaédrico de Al-Cu-Li, triacontaédrico. . .	10
2.10. Decorado para rombos de la capa lisa. Círculos blancos aluminio, grises manganeso. . . . .	12
2.11. Decorado para rombos de la capa lisa. Círculos blancos aluminio, grises manganeso. . . . .	12
2.12. (a) y (b) correspondientes a capa lisa (L) y capa lisa invertida (L’). (c) y (d), capa rugosa (R) y rugosa invertida (R’). . . . .	13
2.13. Cluster decagonal cusicristalino de Al-Mn . . . . .	14
2.14. Construcción de clúster icosaédrico. . . . .	15
2.15. Cúmulo icosaédrico cuasicristalino de $Al_{96}Mn_{42}$ . . . . .	15
2.16. Cúmulo icosaédrico cuasicristalino de $Al_{611}Mn_{233}$ . . . . .	16
4.1. Cúmulo cuasicristalino de $Al_{96}Mn_{42}$ . . . . .	24
4.2. Grafica de relación CS y $E_{pot}$ . $Al_{96}Mn_{42}$ . . . . .	25
4.3. Cúmulo cuasicristalino de $Al_{611}Mn_{233}$ . . . . .	26
4.4. Grafica de relación CS y $E_{pot}$ . $Al_{611}Mn_{233}$ . . . . .	27



# Índice de tablas

---

3.1. Funciones de potencial a pares y de transferencia . . . . .	19
--	----



---

## Capítulo 1

# Introducción

---

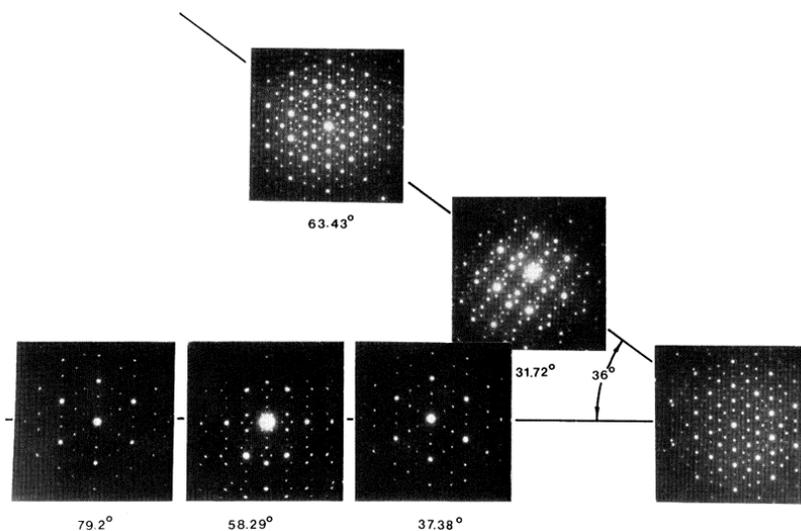
### 1.1. Antecedentes

Las nanopartículas, específicamente cúmulos metálicos se han estudiado extensivamente en las últimas décadas por medio de modelos atomísticos que han precedido o antecedido a los resultados experimentales. Los modelos atomísticos aceptados hasta el momento contienen átomos de superficie distribuidos en facetas con texturas cristalinas hkl bien definidas. Los modelos también contienen átomos bulk, generalmente en un estado cristalino óptimo, esto es, átomos con energía potencial cercana o igual a la que tendrían en el cristal. La excepción son los átomos bulk en los modelos que contienen ejes de simetría prohibidos por la cristalografía convencional. En este caso los átomos bulk generalmente presentan fallas de empaquetamiento, entre otros defectos(3).

En 1984 Schechtman et al. reportó muestras de una aleación templada rápidamente con una composición aproximada de  $\text{Al}_6\text{Mn}$  donde se encontró exhibida en la difracción una simetría icosaédrica (1), ver figura 1.1.

La explicación ofrecida para este material fue la de un material no cristalino en el sentido convencional, pero puede ser “cuasicristalino”.

Los cuasicristales tienen un grupo espacial especial de simetría, como los cristales, pero son incompatibles con un orden traslacional periódico (por ejemplo exhibiendo ejes de simetría 5, 8 o 12).



**Figura 1.1:** Patrón de difracción tomada de “single grain” de una fase icosaédrica (1).

El concepto físico de cuasicristales formulado en 1984 fue motivado por el descubrimiento del embaledado de Penrose una década antes. En principio el embaledado de Penrose era de interés solamente matemático y a raíz del descubrimiento de los cuasicristales se convirtió en un objeto de estudio físico y matemático. Este será nuestro punto de partida para el desarrollo de este tema.

## 1.2. Objetivo

Nuestro objetivo principal es obtener nanopartículas cuasicristalinas, que serán cúmulos de dos tipos los cuales se construirán dada la teoría y las técnicas de ensamblado y decorado mencionadas en la literatura, para después hacer un estudio energético de las mismas y obtener resultados concluyentes sobre estas estructuras.

---

## Capítulo 2

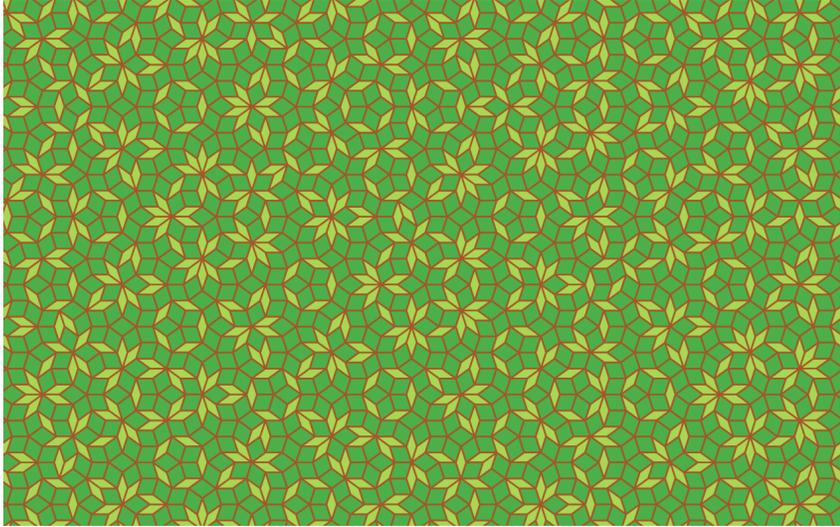
# Modelo estructural

---

### **2.1. Embaldosado de Penrose**

Como se mencionó en el capítulo uno, el punto de partida de los cuasicristales y la motivación para su estudio surge a partir del embaldosado que formulo Roger Penrose diez años antes del descubrimiento de los cuasicristales (4).

Para fines de este estudio utilizaremos los embaldosados de Penrose en dos y tres dimensiones para construir las estructuras cuasicristalinas.



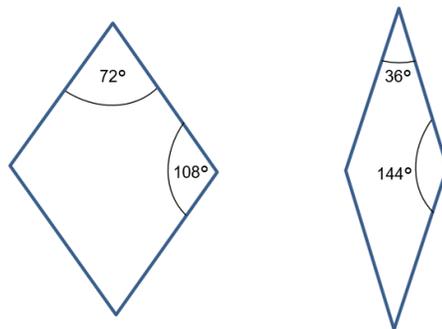
**Figura 2.1:** Embaldosado de Penrose en 2D, generado en programa Python.

De la figura 2.1 podemos encontrar en el embaldosado de Penrose dos tipos de romboïdes, que para fines prácticos nos referimos a estos como rombo flaco y rombo gordo (ver figura 2.2), cuyas áreas obedecen a la relación:

$$A_g = a^2[(5 + \sqrt{5})/8]^{1/2}, \quad (2.1)$$

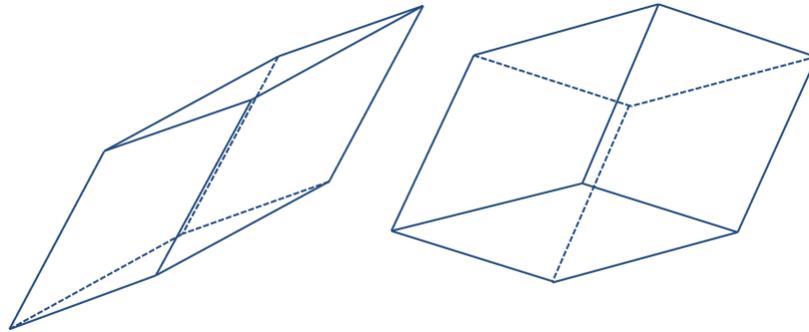
$$A_f = \frac{1}{\tau} A_g, \quad (2.2)$$

donde  $\tau = \frac{1+\sqrt{5}}{2}$  es la razón dorada o "golden ratio"(4).



**Figura 2.2:** Rombo gordo y rombo flaco.

El embaldosado en tres dimensiones es similar al de dos dimensiones, con dos tipos de cuerpos geométricos, dos romboedros a los que llamaremos oblato y prolato, análogo a rombo flaco y rombo gordo.



**Figura 2.3:** Oblato (izquierda) y prolato (derecha).

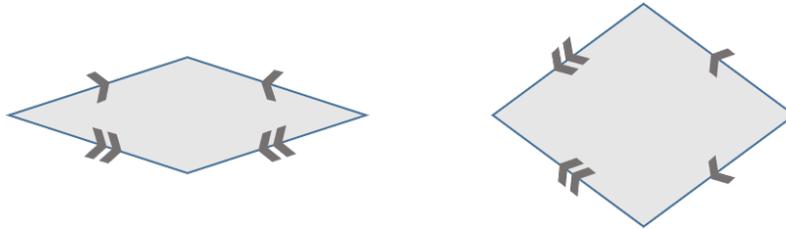
En la literatura podemos encontrar algunos métodos para construir los embaldosados de Penrose, entre los más usados están el método de proyección (el cuál se abordará brevemente) y de reglas de unión, método en el que nos enfocaremos en el presente trabajo. Cabe mencionar que las reglas de unión ya sean para el caso 2D o 3D del embaldosado de Penrose, surgen como resultado de generar estos mismos a partir del método de proyección puesto que es una teoría más general (5).

## 2.2. Reglas de unión, inflación y deflación

Las reglas de unión determinan cómo dos celdas unitarias pueden ser empaquetadas. Para el caso del embaldosado de Penrose en 2D, tenemos concretamente una decoración para cada uno de los dos tipos de rombos que lo componen. Esta decoración corresponde a pintar sobre las aristas una flecha individual y una flecha doble (figura 2.4), donde la condición para unir estos rombos simplemente es hacer coincidir estas flechas (6).

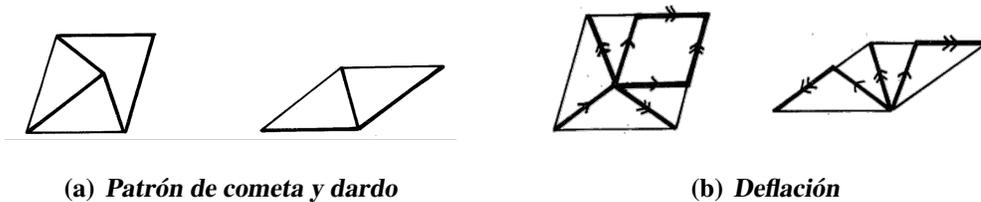
## 2. MODELO ESTRUCTURAL

---



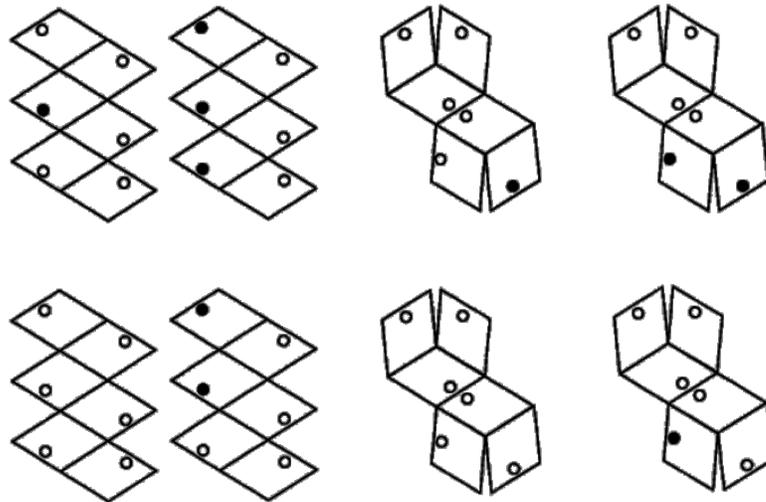
**Figura 2.4:** Rombos flaco y gordo con reglas de unión.

De estas mismas celdas podemos obtener patrones con forma de “cometa y dardo”. Cada rombo gordo nos da un “cometa” y dos “medias flechas”, cada rombo flaco nos proporciona de dos “medias flechas” como se muestra en la figura 2.5. Podemos seguir dividiendo estos patrones para generar nuevamente rombos flacos y gordos más pequeños que el original y repitiendo el proceso obtendremos nuevamente estos patrones de cometa y dardo. A este proceso se le llama deflación, donde las piezas resultantes son más pequeñas como  $-\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{5}$  con respecto al original. El proceso contrario se llama inflación, donde las piezas son  $\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{5}$  más grandes con respecto al original (6).



**Figura 2.5:** Rombos gordo y flaco con patrón de cometa y dardo.

Para un embaldosado de Penrose 3D también existen reglas de unión, 4 decoraciones distintas para oblato y 4 más para prolato como se puede ver en la figura 2.6, al igual que en el caso 2D los romboedros se ensamblan de tal manera que coincidan, para este caso, el decorado de las caras (7).



**Figura 2.6:** Oblato(izq) y prolato(der) con reglas de unión.

## 2.3. Método de proyección

El método de proyección, conocido más generalmente como *Generalized dual method* o GDM es una técnica que ha sido discutida y desarrollada por Bruijn(6), con el cual uno puede obtener estructuras cuasicristalinas con una simetría orientacional arbitraria. En primera instancia un *grid* es cualquier conjunto contablemente infinito de curvas infinitas no intersecantes o superficies en tres dimensiones. En dos dimensiones, un  $N$ -grid es un conjunto de  $N$  grids tal que cada curva en el  $i$ -ésimo grid interseca cada curva en el  $j$ -ésimo exactamente en un punto para cada  $i \neq j$ . En tres dimensiones, un  $N$ -grid es un conjunto de  $N$  grids tal que un triplete de superficies en el  $i$ -ésimo,  $j$ -ésimo y  $k$ -ésimo intersecan en exactamente un punto. Asociado con un grid tenemos un vector estrella,  $e_i$ , el cual juega un papel importante en la construcción dual.

Ahora una *cuasired* es un conjunto de puntos tendidos en la intersección de una clase especial de  $N$ -grids el cual tiene las siguientes propiedades: (a) simetría traslacional cuasiperiódica, (b) un infinito número de celdas tipo Voronoi.

Para una  $N$ -grid arbitraria, cada curva o superficie puede ser indexada por un numero

## 2. MODELO ESTRUCTURAL

---

entero correspondiente a su posición en el grid. Cada región abierta entre líneas del grid (o planos) es caracterizada por  $N$  enteros,  $k_i$ : Para cada  $i \leq N$ , una región abierta se mantiene entre las curvas de grid (o superficies) asociados con la dirección  $e_i$  en que están indexadas  $k_i$  y  $k_i + 1$ . La transformación *dual* asocia con cada punto de la región abierta el punto en el espacio dual (8).

$$\mathbf{t} = \sum_{i=1,N} k_i \mathbf{e}_i, \quad (2.3)$$

El conjunto de puntos,  $\mathbf{t}$ , se mantienen en los vértices de un cuasicristal completo armado con celdas unitarias rómbicas con simetría orientacional correspondiente a los vectores estrella  $\mathbf{e}_i$ .

Se deja un ejemplo particular de este método en el apéndice.

## 2.4. Nanoestructuras cuasicristalinas

Gracias al descubrimiento de los embaldosados de Penrose es posible modelar y estudiar estructuras cuasicristalinas, sin embargo aún falta mucho por entender sobre estas estructuras debido a su complejidad y al desorden químico que presentan. Para el presente trabajo se construyeron cúmulos cuasicristalinos a partir de los embaldosados de Penrose, en particular dos tipos de cúmulos; axial e icosaédrico.

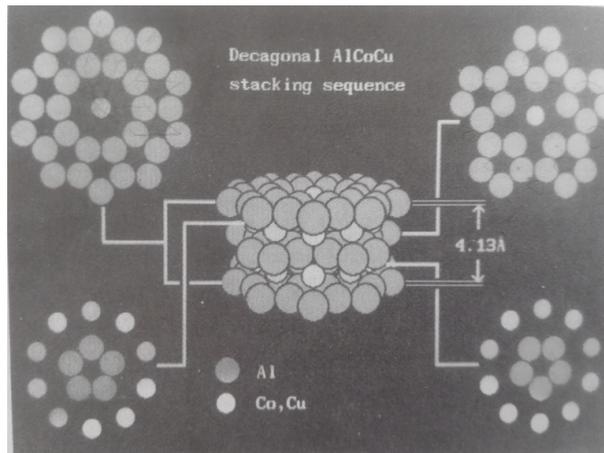
### 2.4.1. Cuasicristal axial

Para este tipo de estructuras, entre las más comunes encontramos estructura decagonal, dodecagonal y octagonal, además de que pueden ser sistemas ternarios, binarios e incluso de una sola componente. Se entiende por axial, que estas estructuras poseen cuasiperiodicidad en un plano y periodicidad perpendicular a este plano (9), como ejemplo ver la figura 2.7.



**Figura 2.7:** Imagen TEM (Transmission electron microscopy) de Prisma decagonal observado en AlCuCo (2).

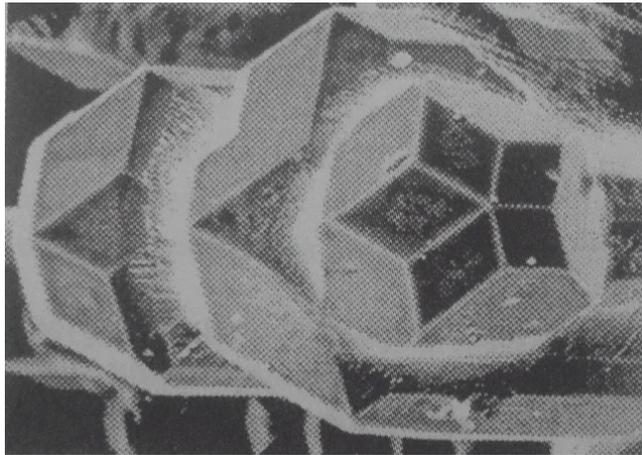
En estas tenemos apilamientos, donde cada una de las capas apiladas conforman un embañosado de Penrose en 2D y separados por una distancia específica, como podemos ver en la figura 2.8.



**Figura 2.8:** Apilamientos en estructura decagonal AlCoCu (2).

### 2.4.2. Cuasicristal icosaédrico

Generalmente para este tipo de estructuras se entiende que son estructuras las cuales son cuasiperiodicas en todas las direcciones. Al igual que las estructuras tipo axial, estos también pueden ser ternarios y binarios (9).



**Figura 2.9:** Imagen TEM de cuasicristal icosaédrico de Al-Cu-Li, triacontaédrico.

Los cuasicristales icosaédricos (iQCs por sus siglas en inglés) son estructuras ordenadas de largo alcance donde destaca orden rotacional de simetría 5 o pentagonal. Los modelos atomísticos no se comprenden del todo debido al desorden químico que muestran las iQCs ternarias mas estables (10).

Los iQCs tienen varias estructuras con diferentes grupos espaciales. Se clasifican aproximadamente por una constante de red  $a$  y su grupo espacial especial (11).

- El primero reportado, Al-Mn tiene  $a = 0.46\text{nm}$  y grupo espacial especial Pm35.
- Un segundo tipo tiene una doble constante de red  $a$  y un grupo espacial Fm35, donde encontramos aleación de Al-Pd-Mn.
- Y un tercer tipo que tiene una constante de red  $2\tau$  veces mayor que  $a$  y con grupo espacial Pm35.

De estos hay poca información para sistemas binarios, excepto para las estructuras que contienen Cadmio(Cd-Ca y Cd-Yb) (12).

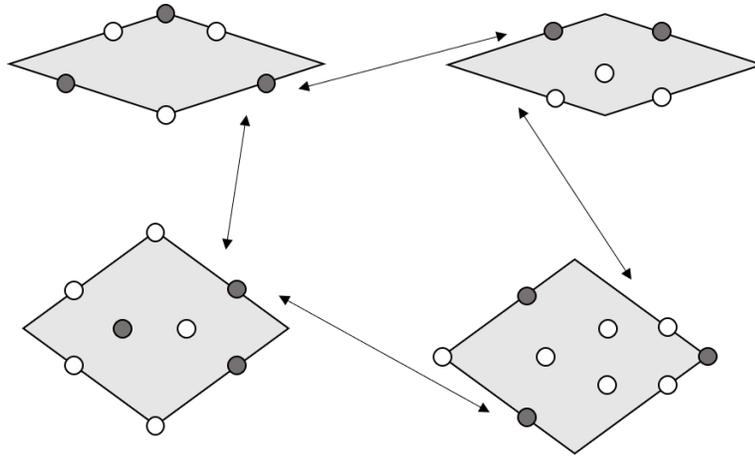
## 2.5. Modelo atomístico de aleación decagonal $Al_{270}Mn_{80}$

En el año de 1991 X. Z. LI y K. H. Kuo encontraron una fase decagonal para una aleación rápidamente solidificada de Al-Mn, este modelo es acorde a estudios experimentales con rayos X para un cuasicristal decagonal.

El modelo atomístico consiste de apilamientos de capas donde cada capa puede ser modelado por un embaldosado de Penrose en 2D. La separación entre cada capa es de 2.1Å. Para este modelo decagonal tenemos 6 capas las cuales se apilan periódicamente y estas pueden ser de dos tipos dependiendo de la decoración: lisas (ver figura 2.10 o rugosas (ver figura 2.11), por sus siglas en inglés F (flat) y P (puckered) respectivamente. Además de variantes las cuales podemos llamar lisa invertida (F') y rugosa invertida (P'), que consiste solamente en rotar el decorado 180°. Las 6 capas se apilan de acuerdo con la secuencia P F P P' F' P' (13).

### 2.5.1. Capa lisa - F

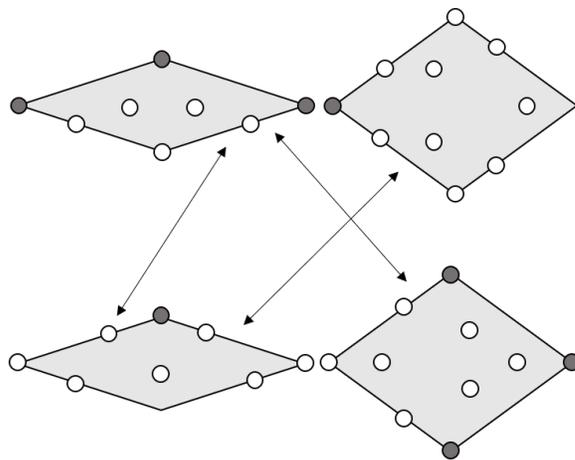
En el embaldosado de Penrose en 2D tenemos reglas de unión para el rombo gordo y rombo flaco, así también tenemos estas reglas de unión junto con el decorado atomístico, donde para esta capa lisa tenemos cuatro decoraciones diferentes, dos para rombo flaco y dos para rombo gordo.



**Figura 2.10:** Decorado para rombos de la capa lisa. Círculos blancos aluminio, grises manganeso.

### 2.5.2. Capa rugosa - P

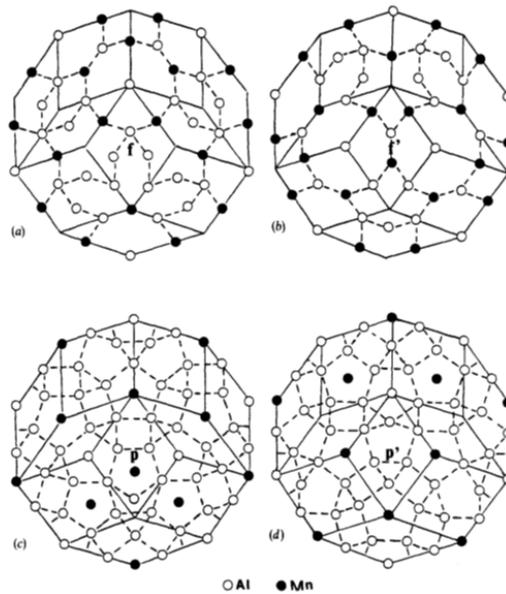
Se presenta el mismo caso para la capa rugosa, cuatro decorados distintos, dos para cada tipo de rombo.



**Figura 2.11:** Decorado para rombos de la capa lisa. Círculos blancos aluminio, grises manganeso.

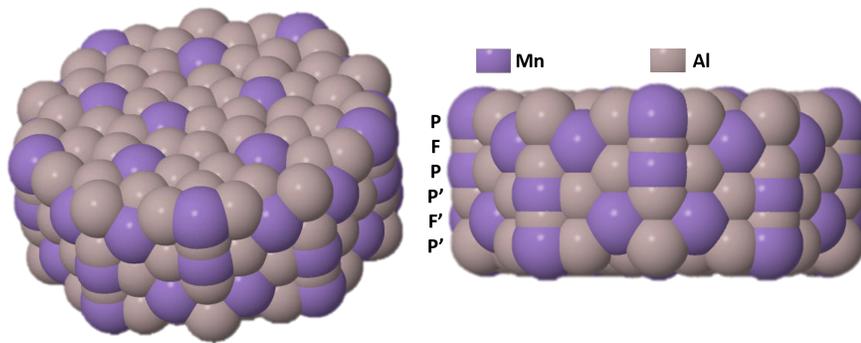
### 2.5.3. Cúmulo Al-Mn

Existe ambigüedad con respecto al orden en que van ensamblados los rombos, ya que tenemos dos decoraciones distintas para cada uno de los rombos, y debido a esto solo definimos el cúmulo presentado en la literatura por X. Z. Li, *et al.* (13).



**Figura 2.12:** (a) y (b) correspondientes a capa lisa (L) y capa lisa invertida (L' ). (c) y (d), capa rugosa (R) y rugosa invertida (R').

En la figura 2.13 podemos ver finalmente el cúmulo decagonal con las 6 capas siguiendo la secuencia P F P P' F' P'.

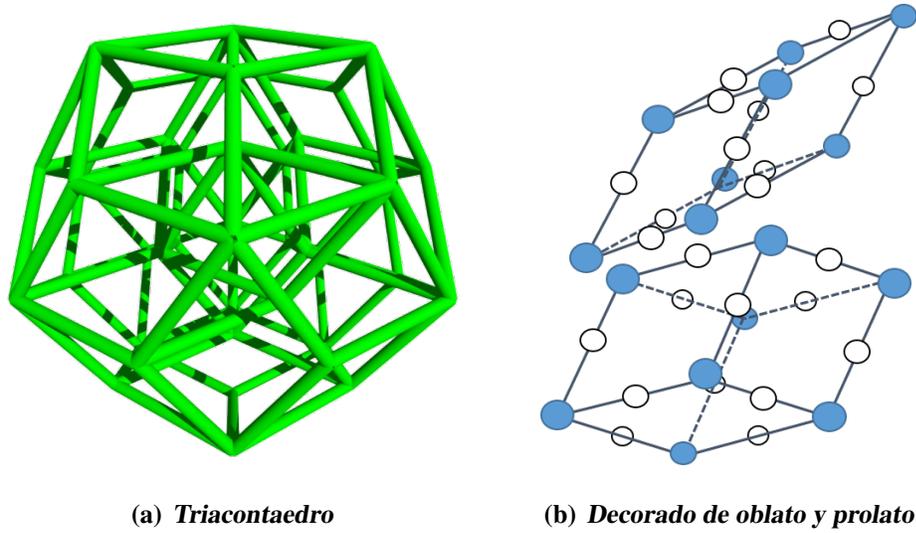


**Figura 2.13:** Cluster decagonal cusicristalino de Al-Mn

### 2.6. Modelo atómico de aleación icosaédrica $Al_{96}Mn_{42}$

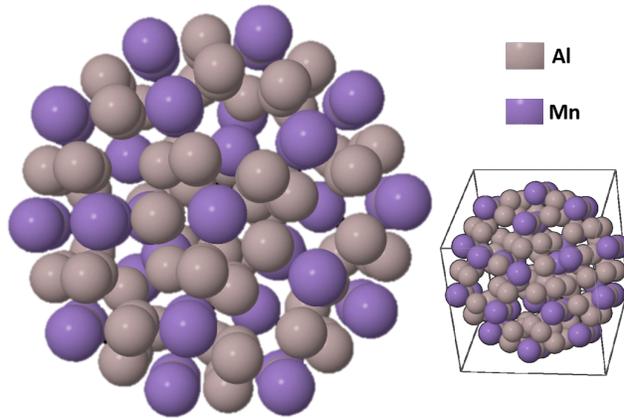
Como se ha mencionado anteriormente, existe un análogo para el embaledado de Penrose de 2D a 3D, que resulta de la proyección de una red cúbica en espacio de dimensión 6 a uno de dimensión 3. A raíz de eso podemos obtener dos tipos de cuerpos geométricos que forman todo el embaledado, un oblato y un prolato, análogo a rombo flaco y rombo gordo (figura 2.3). Con estos podemos construir cúmulos ensamblando oblatos y prolatos, asignándoles una decoración atómica especial.

Como caso particular, definimos un cúmulo de manera que sea lo más próximo a una esfera. Se ensamblan 9 oblatos y 10 prolatos dando lugar a un triacontaedro (figura 2.14). Para el decorado se propone Aluminio, ubicado en el centro de cada arista y Manganeso, ubicado en cada uno de los vértices (14).



**Figura 2.14:** Construcción de clúster icosaédrico.

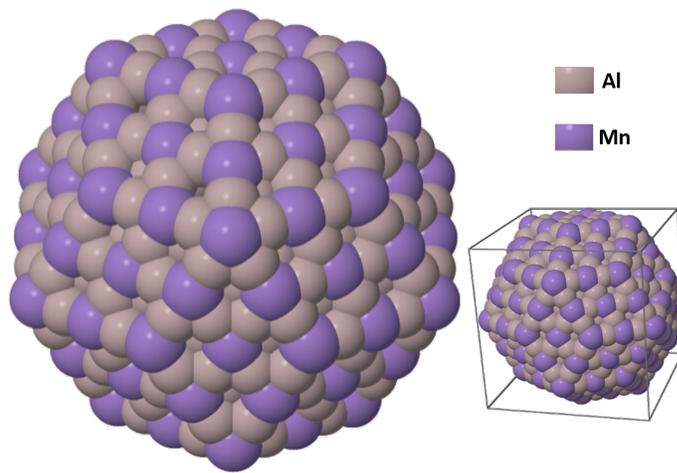
Finalmente obtenemos el cúmulo icosaédrico como se puede ver en la figura 2.15.



**Figura 2.15:** Cúmulo icosaédrico cuasicristalino de  $\text{Al}_{96}\text{Mn}_{42}$

## 2.7. Modelo atómico de aleación icosaedral $\text{Al}_{611}\text{Mn}_{233}$

Este modelo se ensambla y se decora igual que el modelo anterior, es decir, es una versión más grande del cluster de  $\text{Al}_{96}\text{Mn}_{42}$  el cual está conformado por 80 oblatos y 80 prolatos.



**Figura 2.16:** Cúmulo icosaédrico cuasicristalino de  $\text{Al}_{611}\text{Mn}_{233}$

---

## Capítulo 3

# Estudio energético

---

El siguiente paso en este estudio sobre nanoestructuras cuasicristalinas, es el estudio de la energía. Utilizando técnicas de dinámica molecular con el programa LAMMPS y potenciales EAM recientes se pretende optimizar los clúster generados en el capítulo 2 y minimizar las energías de cada clúster, para después hacer el análisis y ver los efectos que se producen en el clúster. Todo esto con el fin de determinar qué tipo de estructura se obtiene al minimizar las energías, comprobar la geometría resultante y concluir sobre estas.

### 3.1. Potencial EAM

*Embedded Atom Method* (EAM), es un método que trata a cada átomo dentro de una red que está formada por los demás átomos, es decir que la energía está en función de la separación de un átomo y sus vecinos. Esto nos permite cálculos utilizando una densidad electrónica definida además de un tratamiento realista de impurezas en estructuras que incluyen grietas y superficies.

Hohenberg y Kohn demostraron que la energía es un funcional de la densidad, y el potencial se determina dentro de una constante aditiva por su densidad electrónica.

Stott y Zaremba probaron un útil corolario, que la energía de una impureza en una región es un funcional de la densidad electrónica de esa región no perturbada (*i.e.*, sin la impureza). Esto es,  $E = \mathcal{F}_{Z,R}[\rho_H]$ , donde  $\rho_H(r)$  es la densidad electrónica de la región no perturbada, y  $Z$  y  $R$  son el tipo y posición de la impureza.

El funcional  $\mathcal{F}$  es universal, independiente de la región. Su forma es desconocida y probablemente complicada. Una aproximación simple asume que la energía incrustada depen-

### 3. ESTUDIO ENERGÉTICO

---

de sólo del entorno inmediato alrededor de la impureza, podemos decir que la impureza experimenta una densidad electrónica localmente uniforme. Esto puede verse como una aproximación local o como el término de orden más bajo que implica gradientes sucesivos de la densidad. Entonces el funcional  $\mathcal{F}$  es aproximada por una función de la densidad electrónica en el sitio de la impureza más una interacción electrostática, y la energía es:

$$E = F_i(\rho_i(r_{ij})) + \frac{1}{2} \sum_j \varphi(r_{ij}), \quad (3.1)$$

donde  $\rho_i$  es la densidad electrónica de la región sin el átomo  $i$ , y  $\varphi$  es un potencial electrostático a pares de corto alcance.

La energía total es la suma sobre todas las contribuciones individuales (15).

$$E = \sum_i F_i(n_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \varphi(r_{ij}), \quad (3.2)$$

$$\text{con } n_i = \sum_j \rho_j(r_{ij}). \quad (3.3)$$

## 3.2. Potencial para fases Al-Pd-Mn

El modelo de potencial a utilizar para el análisis energético de las estructuras del capítulo 2, será un potencial EAM para fases de Al-Pd-Mn desarrollado en el año 2012 por Daniel Schopf *et al.*(16).

### 3.2.1. Modelo de potencial

De la ecuación 3.2 el segundo término representa la interacción a pares entre átomos  $i$  y  $j$  en una distancia  $r_{ij} = |r_j - r_i|$ . Del primer término la función  $F_i(\rho_j(R_i))$  es la energía incrustada de un átomo  $i$  en la región de densidad  $\sum_j \rho_j(r_{ij})$ . Esta densidad es la suma sobre todas las contribuciones desde los átomos vecinos, con  $\rho_j$  siendo la función de transferencia del átomo  $j$ . Para las partes a pares y de transferencia hay tres diferentes combinaciones de funciones analíticas como modelos de potencial.

- Potencial I. Tiene oscilaciones en el potencial a pares pero no en la función de transferencia.

- Potencial II. Oscilaciones sólo en la función de transferencia.
- Potencial III. Oscilaciones en ambas funciones.

Función	$\varphi(R_{ij})$	$\rho_i(R_i)$
Modelo I	$\Psi\left(\frac{r-r_c}{h}\right)\left[\frac{C_1}{r^{\eta_1}} + \frac{C_2}{r^{\eta_2}} \cos(kr + \varphi)\right]$	$\alpha e^{-\beta r}$
Modelo II	$\Psi\left(\frac{r-r_c}{h}\right) D_e[(1 - e^{-a(r-r_c)})^2 - 1]$	$\Psi\left(\frac{r-r_c}{h}\right) \left[\frac{1+a_1 \cos(ar)+a_2 \sin(ar)}{r^\beta}\right]$
Modelo III	$\Psi\left(\frac{r-r_c}{h}\right)\left[\frac{C_1}{r^{\eta_1}} + \frac{C_2}{r^{\eta_2}} \cos(kr + \varphi)\right]$	$\Psi\left(\frac{r-r_c}{h}\right) \left[\frac{1+a_1 \cos(ar)+a_2 \sin(ar)}{r^\beta}\right]$

**Tabla 3.1: Funciones de potencial a pares y de transferencia** - Se muestran los valores correspondientes a estas funciones dependiendo el modelo de potencial.

Tenemos ahora la embedding function  $F(n)$  adoptada y ajustada de la ecuación general de estado de Rose *et al.* (17).

$$F(n) = F_0[1 - q \ln n]n^q + F_1 n. \quad (3.4)$$

Para toda función a pares y de transferencia tenemos un parámetro adicional  $h$  para la función de corte  $\Psi$ . Y el radio de corte  $r_c$  se mantiene ajustada en 7 Å.

$$\Psi(x) = \frac{x^4}{1+x^4}; x < 0, \quad (3.5)$$

$$\Psi(x) = 0; x \geq 0.$$

La ecuación 3.5 garantiza que las funciones de potencial, así como sus derivadas hasta segundo orden tiendan a cero en el radio de corte  $r_c$ .

### 3.2.2. Ajuste de potencial

Todos los parámetros libres de las funciones analíticas fueron ajustadas de una base de datos *ab initio* que contienen estructuras relajadas ( $T = 0$ ) de aleaciones binarias (Al-Mn) y ternarias (Al-Mn-Pd) (Ver tablas I y II de ref. (16)). Los cálculos *ab initio* fueron desarrollados con VASP (Vienna *Ab Initio* Simulation Package) usando el gradiente de

### 3. ESTUDIO ENERGÉTICO

---

aproximación generalizada (GGA) y el método de proyector de onda aumentado (PAW.) Se minimiza la suma de los módulos al cuadrado definidos por

$$Z = \sum w_E |\Delta E|^2 + \sum |\Delta F|^2 + \sum w_S |\Delta S|^2, \quad (3.6)$$

donde  $\Delta E$ ,  $\Delta F$  y  $\Delta S$  son la energía, fuerza y tensión residuales. Estas desviaciones son calculadas como la diferencia de los valores *ab initio* y de EAM.

$$\Delta E = E_{EAM} - E_{abinitio} \quad (3.7)$$

Para el presente trabajo utilizaremos el Modelo III de potencial, el cual trata oscilaciones en ambas funciones (transferencia e interacción a pares), ya que ambas oscilaciones están presentes en modelos estructurales de envoltura convexa como los son los clúster cuasicristalinos que estamos presentando.

### 3.3. Parametro centro-simétrico

Para mayor comprensión de los cúmulo nos hemos apoyado en el análisis del parámetro centro-simétrico o *centrosymetry* (CS), el cual nos permite conocer detalles de estas nanoestructuras mediante su energía en relación con su posición en el cúmulo. En principio para el cálculo de dicho parámetro se toma en cuenta la red FCC, el cual es la red más compacta con 12 primeros vecinos (18).

Para calcular el parámetro CS tomamos de cada átomo en la red un par con enlaces iguales y con direcciones opuestas de sus primeros vecinos. Cuando el material tiene cierto desorden, estos enlaces pueden cambiar de dirección o longitud, pero seguirán siendo iguales y opuestos. Si el material es centro-simétrico bajo cualquier deformación, entonces el parámetro CS es cero. El parámetro CS para cada átomo se define como

$$P = \sum_{i=1,6} |\mathbf{R}_i + \mathbf{R}_{i+6}|^2, \quad (3.8)$$

donde  $\mathbf{R}_i$  y  $\mathbf{R}_{i+6}$  son los vectores o enlaces correspondientes a los seis pares de vecinos opuestos en la red fcc. Se genera entonces un conjunto análogo de 12 vectores para cada átomo en una red desordenada  $\mathbf{R}_i$  encontrando estos vecinos en la red desordenada con los vectores más cercanos en distancia. Es posible que este conjunto contenga duplicados o vecinos no cercanos si un átomo tiene menos de 12 vecinos cercanos o si el entorno local está muy desordenado.

Cada par *igual y opuesto* de vectores se añade a la suma, entonces la suma de los módulos de estos seis vectores es calculada. El número que resulta viene a ser una medida de la desviación de la centro-simetría en la vecindad inmediata de cualquier átomo dado y es usado para determinar si el átomo está cerca de un defecto.

En el año 2015, J. M. Cabrera *et al.*(19) demostraron que los datos de CS y energía potencial están ordenados en grupos de átomos bien definidos, *i.e.*, equivalentes, en términos de simetría estructural y de energía.



---

## Capítulo 4

# Resultados

---

### 4.1. Análisis de resultados para modelo decagonal $\text{Al}_{270}\text{Mn}_{80}$

Este modelo ha colapsado en el proceso de minimización de la energía potencial. Para este cúmulo cuasicristalino los cálculos arrojan una solución, pero no aceptable físicamente, debido a que se viola el principio de exclusión de Pauli, ya que el resultado final presenta solapamientos entre átomos de aluminio. Sin más que agregar a este modelo, se analizaran los resultados del cúmulo icosaédrico.

### 4.2. Análisis de resultados para modelo icosaedro

Se presentan ahora los resultados y el análisis hecho para los cúmulos desarrollados en el capítulo 2. Se analizan las energías apoyándonos en el parámetro CS descrito en el capítulo 3.

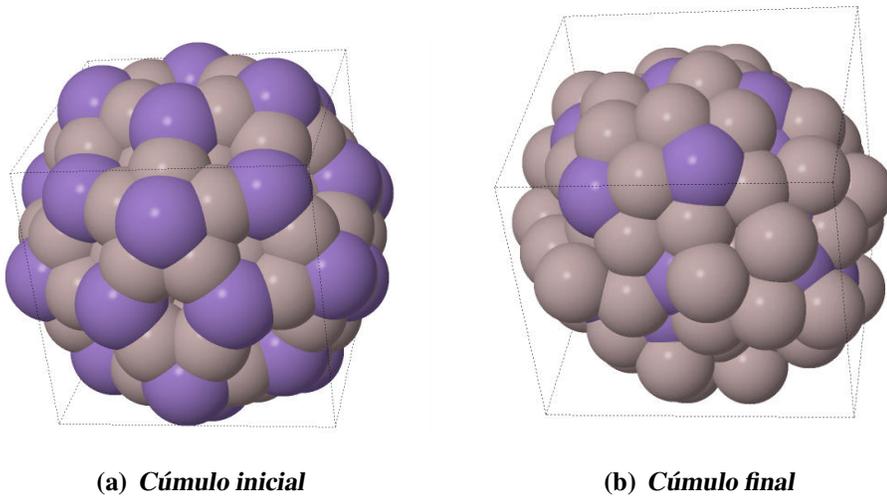
#### 4.2.1. Cúmulo $\text{Al}_{96}\text{Mn}_{42}$

A diferencia del modelo decagonal, esta nanoestructura tiene un mejor comportamiento energética y estructuralmente. Para la estructura inicial (antes de la relajación) obtuvimos una energía promedio de  $-4.1946$  eV por átomo en una temperatura de  $273^\circ\text{K}$ , aunque las energías se establecen en un rango que va desde  $-9.5$  eV por átomo hasta  $-2.0$  eV por átomo como podemos observar en la figura [4.2\(a\)](#), además podemos ver que el

## 4. RESULTADOS

---

cúmulo inicialmente tiene 65 sitios inequivalentes, el cual es un número aceptable debido a que es una estructura cuasiperiódica.

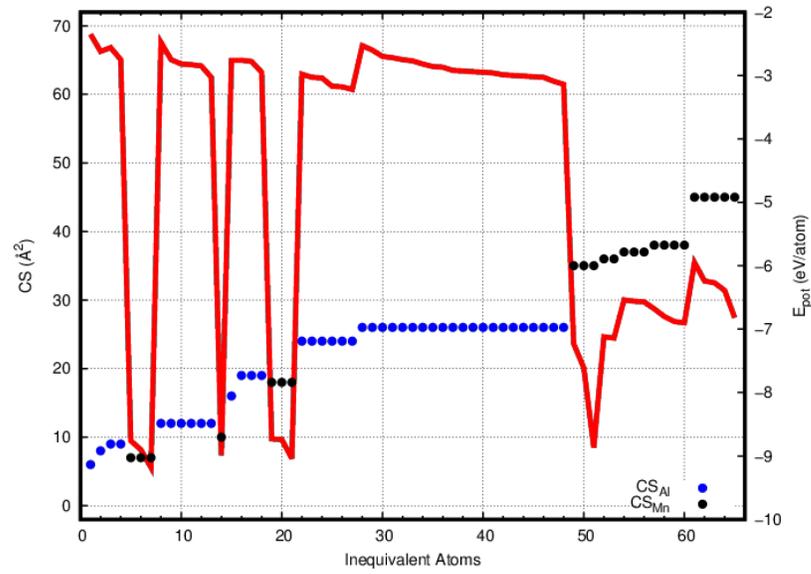


**Figura 4.1:** Cúmulo cuasiristalino de  $\text{Al}_{96}\text{Mn}_{42}$

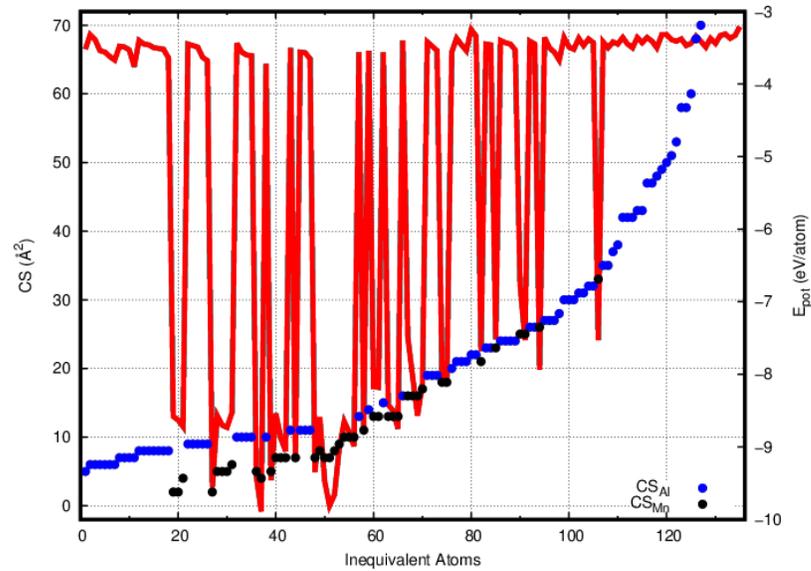
Como se puede apreciar en la figura 4.1(a) el cúmulo sufre deformaciones una vez relajada la estructura y minimizada la energía. Podemos decir que como resultado tenemos una estructura amorfa y esto se puede apreciar con más detalle en la gráfica mostrada en la figura 4.2(b) ya que se muestran una cantidad mayor de sitios inequivalentes a tal grado en que casi a cada átomo le corresponde un sitio en el cúmulo totalmente diferente al de los demás.

Una vez relajada la estructura y minimizada la energía, encontramos una energía promedio de  $-5.0298$  eV por átomo, tenemos ahora una diferencia  $\Delta E = 0.8352$  eV, por lo cual la estructura relajada, aunque amorfa, es más estable que la estructura inicial.

## 4.2 Análisis de resultados para modelo icosaedral



(a)

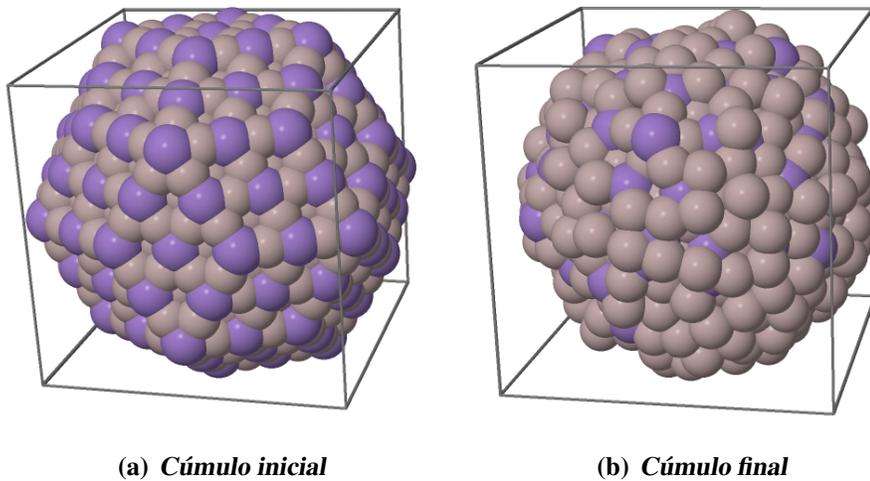


(b)

**Figura 4.2:** Grafica de relación CS y  $E_{pot}$ .  $Al_{96}Mn_{42}$  - Línea roja representa la energía por átomo, puntos azules corresponden a sitios para aluminio y negro para sitios con manganeso.

### 4.2.2. Cúmulo $\text{Al}_{611}\text{Mn}_{233}$

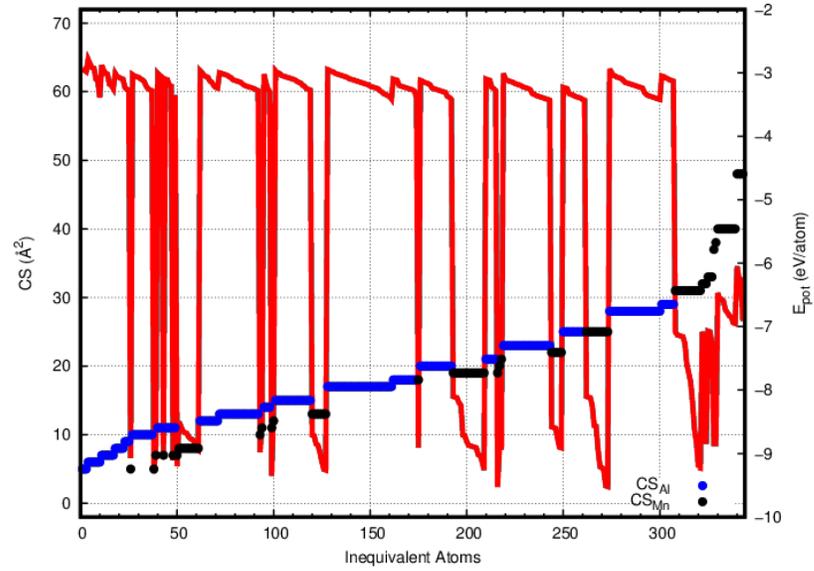
Para este cúmulo de mayor tamaño tenemos resultados similares al cúmulo pequeño, con una energía inicial (antes de la relajación) de  $-4.5289$  eV en promedio por átomo y una vez minimizada la energía obtuvimos una energía promedio por átomo de  $-5.1238$  eV, teniendo para este cúmulo  $\Delta E = 0.5949$  eV. Igual que el caso anterior podemos ver de la figura 4.3 que la estructura relajada con menor energía es amorfa.



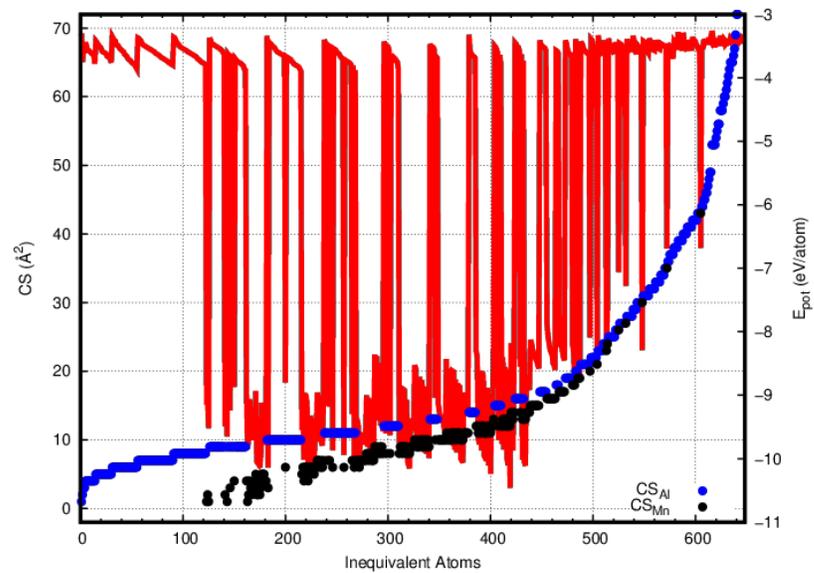
**Figura 4.3:** Cúmulo cuasiristalino de  $\text{Al}_{611}\text{Mn}_{233}$

De nuevo hacemos un análisis de la energía potencial por átomo de este cúmulo y las relacionamos con el parámetro CS obteniendo así las gráficas de la figura 4.4. En la gráfica 4.4(a) podemos ver más de 300 átomos inequivalentes, esto debido a que este es un cúmulo cuasiperiódico, y en la gráfica 4.4(b) como en el caso anterior podemos ver que los átomos inequivalentes se duplican teniendo más de 600 átomos inequivalentes, pero cabe resaltar que este número se reduce en proporción al tamaño del cúmulo, donde cerca de dos terceras partes del total de átomos en el cúmulo son inequivalentes.

## 4.2 Análisis de resultados para modelo icosaedral



(a)



(b)

**Figura 4.4: Grafica de relación CS y  $E_{pot}$ .  $Al_{611}Mn_{233}$  - Línea roja representa la energía por átomo, puntos azules corresponden a sitios para aluminio y negro para sitios con manganeso**



---

## Capítulo 5

# Conclusiones

---

Primeramente, es importante decir que los modelos estructurales aquí presentados son propuestas que surgen a partir de observaciones experimentales, por ejemplo, micrografías TEM, que aun hoy en día no se han comprendido completamente y cabe mencionar que hay mucho trabajo por delante en este nuevo campo de la física del estado sólido.

Así también se requiere de un estudio más profundo para la parte que conlleva todo lo relacionado con las propiedades energéticas de estas nanoestructuras cuasicristalinas, ya que como hemos podido ver con el modelo de clúster decagonal, el modelo de potencial no dió resultados aceptables físicamente por el simple hecho de violar el principio de exclusión de Pauli. En principio el modelo de potencial es parametrizado para pequeños cúmulos cuasicristalinos de Al-Mn-Pd con una geometría de tipo icosaédrica, y en cuanto al modelo decagonal la geometría es completamente diferente y este puede ser un factor muy importante por el cual el potencial no ha funcionado en este modelo en particular. Otro factor importante tiene que ver con el tamaño del cúmulo, ya que en un cúmulo pequeño predominan los efectos de la superficie sobre el bulk o kernel del cúmulo, como lo fue para este cúmulo decagonal.

Para los modelos de cúmulos icosaédricos se obtuvieron resultados aceptables energéticamente. Se encontraron energías mínimas de  $-5.0298$  eV y  $-5.1238$  eV para los modelos de aleación  $\text{Al}_{96}\text{Mn}_{42}$  y  $\text{Al}_{611}\text{Mn}_{233}$  respectivamente. Encontramos también que  $\Delta E_{\text{Al}_{96}\text{Mn}_{42}} > \Delta E_{\text{Al}_{611}\text{Mn}_{233}}$  y también los átomos inequivalentes en proporción al tamaño del cúmulo es mayor para el cúmulo de  $\text{Al}_{96}\text{Mn}_{42}$ . Con estos resultados podemos concluir que efectivamente el tamaño del cúmulo es un factor importante en el estudio de estas nanoestructuras ya que los efectos de superficie en ambos casos predominan sobre los átomos en el bulk, pero predominan más en el clúster más pequeño.



---

## Apéndice A

# Apéndice

---

### A.1. Método de proyección 3D

Como adicional incorporamos a este trabajo las bases para construir nanoestructuras cuasicritalinas mediante el método de proyección. Aclarando que el método que a continuación se describe es un caso particular del método de proyección, puesto que usara como base un conjunto de coordenadas cúbico muy específico tal como lo indica J. W. Cahn *et al.*(20).

Consideramos un espacio de posiciones con índices de la forma

$$(H, K, L), \tag{A.1}$$

donde  $H = h + \tau h'$ ,  $K = k + \tau k'$ ,  $L = l + \tau l'$ ; con  $h, h', k, k', l, l'$  siendo par y enteros. Reescribiendo la expresión A.1 con 6 índices tenemos lo siguiente

$$(h/h'k/k'l/l'). \tag{A.2}$$

Se construye ahora una *cuasired*  $\mathbf{Q}_3$  en el espacio recíproco de tres dimensiones donde cada sitio se produce como una suma de múltiplos enteros de un numero infinito de vectores (mayor que 3).

$$\mathbf{Q}_3 = \sum_{i=1,6} n_i \mathbf{q}_i. \tag{A.3}$$

A continuación se establece la base como un conjunto de 6 vectores en espacio 3-dimensional con eje de simetría 5, a su vez estos vectores vienen a ser base de un oblato y un prolato tal como lo indica J. W. Cahn *et al.* (20).

$$\begin{aligned}
 q_1 &= (1, \tau, 0), \\
 q_2 &= (\tau, 0, 1), \\
 q_3 &= (0, 1, \tau), \\
 q_4 &= (-1, \tau, 0), \\
 q_5 &= (\tau, 0, -1), \\
 q_6 &= (0, -1, \tau).
 \end{aligned} \tag{A.4}$$

Existen alrededor de 384 maneras de escoger las  $q_i$ 's, todas con resultados equivalentes. Rescribiendo ahora [A.4](#) en notación 6-dimensional tenemos:

$$\begin{aligned}
 q_1 &= (1/00/10/0), \\
 q_2 &= (0/10/01/0), \\
 q_3 &= (0/01/00/1), \\
 q_4 &= (-1/00/10/0), \\
 q_5 &= (0/10/0 - 1/0), \\
 q_6 &= (0/0 - 1/00/1).
 \end{aligned} \tag{A.5}$$

Sustituyendo ahora [A.5](#) en [A.3](#)

$$\mathbf{Q} = [(n_1 - n_4)/(n_2 + n_5), (n_3 - n_6)/(n_1 + n_4), (n_2 - n_5)/(n_3 + n_6)], \tag{A.6}$$

el conjunto de números  $n_i$  representan entonces un vector posición en una red cúbica en un espacio de dimensión 6, esto es,  $\mathbf{Q}_6$ . Este conjunto  $\mathbf{Q}_6$  proyecta en el espacio físico  $\mathbf{Q}_3$  con las componentes

$$\begin{aligned}
 h + \tau h' &= (n_1 - n_4) + \tau(n_2 + n_5), \\
 k + \tau k' &= (n_3 - n_6) + \tau(n_1 + n_4), \\
 l + \tau l' &= (n_2 - n_5) + \tau(n_3 + n_6).
 \end{aligned} \tag{A.7}$$

A partir de la ecuación [A.7](#) se puede generar un código de programa en lenguaje Python para generar las coordenadas en espacio 3D proyectadas de la red cubica en 6D. A continuación se presenta un extracto del código.

```
import numpy as np

nx=1
tau=1.618033989

for n1 in range(-nx,nx+1):
    for n2 in range(-nx,nx+1):
        for n3 in range(-nx,nx+1):
            for n4 in range(-nx,nx+1):
                for n5 in range(-nx,nx+1):
                    for n6 in range(-nx,nx+1):

                        xpr=(n1-n4)+tau*(n2+n5)
                        ypr=(n3-n6)+tau*(n1+n4)
                        zpr=(n2-n5)+tau*(n3+n6)

                        print(xpr,ypr,zpr)
```



# Bibliografía

---

- [1] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, and J. W. Cahn. Metallic phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry. *Phys. Rev. Lett.*, 53:1951–1954, 1984. [xi](#), [1](#), [2](#)
- [2] D. P. DiVincenzo and P. J. Steinhardt. *Quasicrystals: The State Of The Art*. WORLD SCIENTIFIC, 1991. [xi](#), [xi](#), [9](#)
- [3] F. Baletto and R. Ferrando. Structural Properties of Nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects. *Rev. Mod. Phys.*, 77:427–430, 2015. [1](#)
- [4] C. L. Henkey. Sphere packings and local environments in Penrose tilings. *Phys. Rev. B.*, 34:617–650, 1986. [3](#), [4](#)
- [5] J. E. S. Socolar and P. J. Steinhardt. Quasicrystals II. Unit-cell configurations. *Phys. Rev. B.*, 34:329–339, 1986. [5](#)
- [6] N. G. de Bruijn. Algebraic theory of Penrose’s non-periodic tilings of the plane. I, II. *Indagationes Mathematicae*, 43:39–66, 1981. [5](#), [6](#), [7](#)
- [7] A. Katz. Theory of Matching Rules for the 3-Dimensional Penrose Tilings. *Commun. Math. Phys.*, 118:263–288, 1988. [6](#)
- [8] D. Levine and P. J. Steinhardt. Quasicrystals I. Definition and structure. *Phys. Rev. B*, 34:596–616, 1986. [8](#)
- [9] P. F. Damasceno, S. C. Glotzer, and M. Engel. Non-Close-Packed Three-Dimensional Quasicrystals. *J. Phys.: Condensed Matter*, 29:234005, 2017. [8](#), [10](#)
- [10] H. Takakura, C. P. Gómez, A. Yamamoto, M. D. Boissieu, and A. P. Tsai. Atomic structure of the binary icosahedral yb-cd quasicrystal. *Nature*, 6:58–63, 2006. [10](#)

## BIBLIOGRAFÍA

---

- [11] A. Yamamoto, H. Takakura, and A. P. Tsai. Six-dimensional model of icosahedral Al-Pd-Mn quasicrystals. *Phys. Rev. B*, 68:094202, 2003. [10](#)
- [12] J. Q. Guo, E. Abe, and A. P. Tsai. Stable icosahedral quasicrystals in binary Cd-Ca and Cd-Yb systems. *Phys. Rev. B*, 62:R14605, 2000. [10](#)
- [13] X. Z. Li and K. H. Kuo. The structural model of Al-Mn decagonal quasicrystal based on a new Al-Mn approximant. *Phil. Mag. B*, 65:525–533, 1992. [11](#), [13](#)
- [14] A. Yamamoto and K. Hiraga. Structure of an icosahedral Al-Mn quasicrystal. *Phys. Rev. B*, 37:6207, 1988. [14](#)
- [15] M. S. Daw and M. I. Baskes. Semiempirical, Quantum Mechanical Calculation of Hydrogen Embrittlement in Metals. *Phys. Rev. Lett.*, 50:1285–1288, 1983. [18](#)
- [16] D. Schopf, P. Brommer, B. Frigan, and H. R. Trebin. Embedded atom method potentials for al-pd-mn phases. *Phys. Rev. B*, 85:0542011–0542018, 2012. [18](#), [19](#)
- [17] J. H. Rose, J. R. Smith, F. Guinea, and J. Ferrante. Universal features of the equation of state of metals. *Phys. Rev. B*, 29:2963–2969, 1984. [19](#)
- [18] C. L. Kelchner, S. J. Plimpton, and J. C. Hamilton. Dislocation nucleation and defect structure during surface indentation. *Phys. Rev. B*, 58:11085–11088, 1998. [20](#)
- [19] J. M. Cabrera, J. M. Montejano, F. Aguilera, and A. Posada. Theoretical study of the thermally induced structural fluctuations in sub-nanometre size gold clusters. *The European Physical Journal D*, 69:167, 2015. [21](#)
- [20] J. W. Cahn, D. Shechtman, and D. Gratias. Indexing of icosahedral quasiperiodic crystals. *J. Mater. Res.*, 1:13–26, 1986. [31](#)