



Deformación y propiedades mecánicas de vidrios metálicos vía redes complejas

Tesis entregada a la Universidad de Chile

En cumplimiento parcial de los requisitos para optar al grado de

Doctor en Ciencias con mención en Física

Facultad de Ciencias

por

Fernando Andrés Corvacho Gallardo

Santiago de Chile

Abril, 2024

Director de tesis: **Dr. Gonzalo Gutiérrez Gallardo**

Codirector de tesis: **Dr. Víctor Muñoz Gálvez**

FACULTAD DE CIENCIAS

UNIVERSIDAD DE CHILE

INFORME DE APROBACIÓN

TESIS DE DOCTORADO

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Doctorado presentada por el candidato

Fernando Andrés Corvacho Gallardo

Ha sido aprobada por la comisión de Evaluación de la tesis como requisito para optar al grado de Doctor en Ciencias con mención en Física, en el examen de Defensa Pública de Tesis rendido el día 09 de Abril de 2024.

Directores de Tesis:

Dr. Gonzalo Gutiérrez Gallardo

Dr. Víctor Muñoz Gálvez

Comisión de Evaluación de la Tesis:

Dra. Denisse Pastén

Dr. Fernando Lund

Dr. Eduardo Bringa

Resumen

En este trabajo de tesis proponemos una metodología basada en la teoría de grafos y redes complejas para estudiar las propiedades mecánicas y la deformación plástica en vidrios metálicos. Nuestra estrategia se basa en asociar las configuraciones atómicas del vidrio metálico con una red formada por aristas y vértices que interactúan. Proponemos dos modelos de crecimiento de redes, en los cuales estudiamos métricas topológicas, tales como el grado, el coeficiente de clustering y centralidades, incluyendo distribuciones grado para analizar la naturaleza de las redes.

A partir de las redes construidas, calculamos las métricas antes mencionadas las cuales han permitido determinar la transición elasto-plástica, localización de bandas de corte, fallo del material, entre otras propiedades de interés relacionadas con la deformación en vidrios metálicos. Mediante el cálculo de distribuciones de grado, hemos determinado que estas obedecen una ley de Poisson, al menos hasta cuando se supera el límite elástico. Lo anterior es prueba de que durante el régimen elástico, existe un carácter aleatorio en la formación de eventos plásticos, lo que impide tener un grado de predictibilidad sobre la localización de banda de corte.

Además, realizamos un análisis estadístico de eventos atómicos, llamados elongaciones, los cuales hemos definido como desplazamientos secuenciales vía transformación afín. Hemos estudiado estos eventos mediante densidades de probabilidad, de las cuales hemos encontrado que, previo a la localización de banda de corte, las elongaciones siguen una estadística tipo ley de potencia, transitando a una estadística tipo

exponencial una vez el material ha fallado. Por último, realizamos un estudio estadístico de descriptores físicos, tales como, esfuerzo de corte, deformación de corte, deformación volumétrica y desplazamiento no afín. Hemos calculado las distribuciones de estos descriptores en función de la deformación y hemos construido la serie de tiempo de su correspondiente coeficiente de Gini. Esta métrica ha registrado resultados interesantes respecto a los estados mecánicos que adopta el material bajo la deformación. Estos análisis nos han permitido mejorar nuestra comprensión sobre la deformación plástica de vidrios metálicos, así como también la determinación de los parámetros que definen nuestras redes complejas.

Abstract

In this thesis we propose a methodology based on graph theory and complex networks to study mechanical properties and plastic deformation in metallic glass. Our strategy is based on associating the atomic configurations of metallic glass with a network formed by edges and vertices that they interact. We propose two network growth models, in which we study topological metrics, such as the degree, the clustering coefficient and centralities, including degree distributions to analyze the nature of networks.

From the networks, we computed the metrics previously mentioned which have allowed us to determine the elasto-plastic transition, location of shear bands, material failure, among other properties of interest related to deformation in metallic glasses. By calculating of degree distributions, we have determined that these obey a Poisson law, at least until the elastic limit is exceeded. The above is proof that during the elastic regime, there is a random character in the formation of plastics events, which prevents having a degree of predictability about the location of shear band.

In addition, we perform a statistical analysis of atomic events, called elongations, which we have defined as sequential displacements via affine transformation. We have studied these events using probability density functions, of which we have found that, prior to locating the shear band, the elongations follow a power law statistic, transitioning to an exponential statistic once the material has failed. Finally, we carried out a statistical study of physical descriptors, such as shear stress, shear strain,

volumetric strain and non-affine displacement. We have calculated the distributions of these descriptors based on the deformation and we have constructed the time series of its corresponding Gini coefficient. This metric has recorded interesting results regarding the mechanical states that the material adopts under deformation. These analyzes have allowed us to improve our understanding of the plastic deformation of metallic glasses, as well as the determination of the parameters that define our complex networks.

Agradecimientos

Quiero partir dando las gracias a ANID, por haberme otorgado la beca de Doctorado Nacional (ANID-PFCHA/Doctorado Nacional/2020-2121991), así como la extensión para redacción. La ayuda económica resultó ser de gran apoyo durante los 4 años que fui acreedor de este beneficio.

Mis mayores agradecimientos son para mi pareja Astrid que me ha estado acompañando durante todo este proceso y que ha formado parte importante de mi vida. Gracias a su motivación, cariño y paciencia, he podido sacar estos estudios adelante. En esos momentos de soledad y angustia por no rendir lo suficiente, ella estaba ahí apoyándome y confiando en mí. Por su amor incondicional a pesar de la distancia, por su compromiso de verme feliz, y por darme tranquilidad de que todo saldrá bien. Gracias por todo amor. Este trabajo está dedicado para usted.

Quiero continuar agradeciendo a mis padres y familia. A pesar de tenerlos lejos, siempre han sido un apoyo constante. A mis profesores tutores, al profesor Gonzalo Gutiérrez, un gran maestro que desde que tomé el curso de Mecánica con él, no ha dejado de apoyarme con mis metas personales y académicas. Muchas gracias profe Gonzalo. Quiero agradecer igualmente al profesor Víctor, por su paciencia, compromiso y dedicación durante los años que trabajamos juntos. A mi buen amigo Matías Sepúlveda, a quien conozco desde la Licenciatura y que desde esas épocas me ha ayudado con mi tema de investigación. Matías ha sido de gran ayuda y debo darle mis infinitos agradecimientos por su tiempo y compromiso por aprender más de lo que

investigo. Gracias profesores por confiar en mí. Una mención especial a la profesora Denisse Pasten que igual tuvo una participación importante en mi formación como investigador, dándome de sus conocimientos y experiencia. Y no puedo olvidar a mis queridos profesores del departamento de Física, a Don Miguel Kiwi, Juan Alejandro Valdivia, José Rogan, Felipe Torres, Max Ramirez, y más. Muchas gracias por educarme durante toda mi formación, además de darme la posibilidad de trabajar con ustedes en docencia. Una de mis mejores experiencias en el departamento de Física de la Universidad de Chile.

Para terminar, dar las gracias a todos mis compañeros y amigos cercanos, con los cuales he compartido la mayor parte de mi tiempo durante este proceso de formación. A mi buen amigo Edgar con quien he compartido muy buenos momentos dentro y fuera de la Universidad, por esas largas conversaciones motivacionales, por esas escapadas a la feria, por esas sesiones de estudio, todo siendo un excelente aporte a mi salud mental. También a mis compañeros de oficina, Abiam (Don Tamburro), Jacinto, Vivianne y Bea. Que buenas horas de almuerzo hemos compartido siempre con su cafecito motivador. Muchas gracias

También quisiera agradecer a toda la comunidad de Callampero Store. Recibí muchos mensajes de apoyo y preocupación, lo cual me fortaleció bastante a la hora de la redacción de tesis.

A mi familia y a mi querida Astrid ♡

Tabla de Contenido

1. Introducción	1
1.1. Motivación y antecedentes	1
1.2. Esquema de la tesis	4
2. Vidrios Metálicos	6
2.1. Proceso de formación de un vidrio metálico	7
2.2. Vidrios metálicos a gran escala	9
2.3. Propiedades y comportamiento mecánico	11
2.4. Termodinámica de vidrios metálicos	13
3. Simulaciones Computacionales	15
3.1. Dinámica Molecular	16
3.2. Cálculo de propiedades	18
3.2.1. Función de distribución radial	19
3.2.2. Curva Esfuerzo-Deformación	20
3.2.3. Deformación de von Mises	21
4. Teoría de Grafos y Redes Complejas	23
4.1. ¿Qué es un grafo?	24

4.1.1.	Representación matemática de un grafo	26
4.1.2.	Métricas topológicas	27
4.2.	Redes complejas	34
4.2.1.	Redes aleatorias: Modelo de Erdős-Rényi	36
4.2.2.	Redes libres de escala: Modelo de Barabási-Albert	38
5.	Deformación del vidrio metálico CuZr: Análisis estadístico de eventos atómicos y descriptores físicos	41
5.1.	Introducción	42
5.2.	Preparación de la muestra, deformación de corte y cálculo de propiedades	44
5.3.	Estudio de los defectos estructurales de la deformación plástica vía eventos de elongación	50
5.3.1.	Eventos de elongación	50
5.3.2.	Estadística de elongaciones bajo transformación afín	52
5.4.	Análisis estadístico de descriptores físicos	60
5.5.	Conclusiones	72
6.	Uso de redes complejas en la descripción de las propiedades mecánicas de vidrios metálicos	74
6.1.	Introducción	75
6.2.	El modelo de red compleja	77
6.2.1.	Cálculo de métricas topológicas	80

6.2.2.	Distribuciones de grado y naturaleza de las redes complejas	90
6.2.3.	Redes complejas y distribución espacial de métricas topológicas	95
6.3.	Nuevas simulaciones de la deformación de corte	98
6.4.	Nuevas características para el modelo de red compleja	104
6.5.	Cálculo de métricas topológicas	107
6.5.1.	Grado	108
6.5.2.	Coefficiente de Clustering	114
6.6.	Conclusiones	115
7.	Conclusiones y discusión	119
Apéndice A.	Simulaciones Computacionales	123
A.1.	Deformación de von Mises	123
Apéndice B.	Teoría de Grafos y Redes Complejas	128
B.1.	Aplicaciones de la matriz Laplaciana	128
B.2.	Distribución de grado para una red aleatoria	130
B.3.	Distribución de grado para una red libre de escala	132
Apéndice C.	Deformación del vidrio metálico CuZr: Análisis estadístico de eventos atómicos y descriptores físicos	134
C.1.	Curva esfuerzo-deformación y termalización	134
C.2.	Método de regresión lineal	135
C.3.	Resultados del método de regresión lineal	136
C.4.	¿Cómo determinar la elongación crítica?	138
C.5.	Estadística del esfuerzo atómico	139

C.6. Estudio del bin para las distribuciones de probabilidad	142
C.7. Cálculo de las curvas de Lorenz	145
C.8. Análisis estadístico de otras cantidades físicas	146
Apéndice D. Redes complejas en la descripción de las propiedades mecánicas de vidrios metálicos	149
D.1. Distribuciones de Shear Stress	149
Bibliografía	151

Índice de Ilustraciones

2.1. Melt spinning	9
2.2. Transición vítrea	14
3.1. Dinámica Molecular	17
3.2. Función de distribución radial $g(r)$	20
4.1. Grafos	25
4.2. Representación gráfica de métricas topológicas	35
4.3. Red aleatoria de Erdős-Rényi	37
4.4. Red libre de escala de Barabási-Albert	40
5.1. Visualización del vidrio metálico CuZr	46
5.2. Función de distribución radial $g(r)$	47
5.3. Curva esfuerzo-deformación y deformación atómica local η^{Mises}	48
5.4. Densidad de probabilidad de eventos de elongación	53
5.5. Representación log-log de las distribuciones de elongación	54
5.6. Representación semi-log de las distribuciones de elongación	54
5.7. Error relativo de las pendientes	56
5.8. Pendiente e intercepto de las tendencias lineales	58
5.9. Serie temporal de la elongación crítica d_c	59

5.10. Distribución espacial de los descriptores: σ^{Mises} , η^{Mises} , η^{Vol} y \mathcal{D}^2 . . .	62
5.11. Densidad de probabilidad de los descriptores: σ^{Mises} , η^{Mises} , η^{Vol} y \mathcal{D}^2	63
5.12. Skewness y kurtosis	66
5.13. Curvas de Lorenz	68
5.14. Coeficiente de Gini en función de la deformación	70
6.1. Representación gráfica del modelo de red compleja	80
6.2. Métrica: Grado promedio - γ	83
6.3. Métrica: Grado promedio - γ (Casos extremos)	84
6.4. Métrica: Clustering y square clustering promedio - γ	87
6.5. Métrica: Betweenness y closeness centrality - γ	89
6.6. Distribuciones de grado $P(k)$	91
6.7. Ajuste distribuciones de grado por distribuciones de Poisson $P(\lambda, k)$.	93
6.8. Error ajuste $S(\lambda)$ / Grado promedio $\lambda - \gamma$	94
6.9. Visualización de las redes	96
6.10. Distribución espacial de métricas topológicas vía red compleja	97
6.11. Curvas esfuerzo-deformación y temperatura-deformación	99
6.12. Curvas esfuerzo-deformación (altas temperaturas T_0)	101
6.13. Distribución espacial η^{Mises} : Semilla Langevin s	101
6.14. Distribución espacial η^{Mises} : Bajas temperaturas T_0	102
6.15. Distribución espacial η^{Mises} : Altas temperaturas T_0	102
6.16. Engrillado y representación del modelo de red compleja	106
6.17. Grado para diferentes particiones y sistemas termalizados	109
6.18. Número de vértices y aristas para diferentes grafos termalizados . . .	110
6.19. Distribuciones de grado $P(k)$	111

6.20. Dependencia del error $S(\lambda_{\text{mín}})$ entre los umbrales y particiones (1) . . .	112
6.21. Dependencia del error $S(\lambda_{\text{mín}})$ entre los umbrales y particiones (2) . . .	113
6.22. Dependencia del error $S(\lambda_{\text{mín}})$ entre temperaturas y umbrales	113
6.23. Clustering para diferentes particiones y sistemas termalizados	115
B.1. Algoritmo para representar un grafo	129
C.1. Curva S-S y temperatura en función de la deformación	135
C.2. Resultados de la regresión lineal sobre algunas distribuciones log-log .	137
C.3. Resultados de la regresión lineal sobre algunas distribuciones semi-log	137
C.4. PDF de σ_{xy} e σ^{Mises}	139
C.5. PDF de σ_{xy} e σ^{Mises} en representación log-log y semi-log	140
C.6. Error relativo σ_{ϵ} de las tendencias lineales	141
C.7. Pendiente $\epsilon(\gamma)$ e intercepto $\alpha(\gamma)$ de las tendencias lineales.	142
C.8. Estudio del bin para la construcción de distribuciones	144
C.9. Distribuciones de las componentes del tensor de esfuerzo	146
C.10. Distribuciones de las componentes del tensor de deformación	147
C.11. Promedio distribuciones: Componentes del tensor de esfuerzo y tensor de deformación	148
D.1. Distribuciones de <i>Shear Stress</i>	150

Capítulo 1

Introducción

1.1. Motivación y antecedentes

Los vidrios metálicos (*metallic glasses*, MG), son materiales amorfos conocidos por presentar una estructura atómica desordenada, la cual les otorga propiedades únicas y un gran interés a la comunidad de ciencia de materiales. El primer vidrio metálico fue fabricado en el año 1960 cuando se intentaba enfriar una muestra de $\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$, mediante un método experimental de extracción rápida de calor [1], obteniendo así un sistema amorfo. A partir de ese hallazgo, decenas de científicos se han interesado en estudiar este tipo de materiales ya que exhiben propiedades físicas, químicas y magnéticas muy interesantes para su aplicación en el campo de la ingeniería y el desarrollo de nuevas tecnologías [2–4].

Los MG son fabricados mediante un método de solidificación rápida donde una aleación metálica en estado líquido es sometida a una extracción de calor con el propósito de enfriarla lo suficientemente rápido para que los átomos no tengan el tiempo de organizarse y cristalizar, obteniendo así un sistema amorfo [5, 6]. Uno de los requisitos fundamentales para alcanzar altas tasas de enfriamiento durante el proceso de formación es que la muestra tenga un espesor del orden los micrómetros, haciendo que

la conducción de calor sea veloz. Debido a esta limitación, las aplicaciones prácticas de MG se vieron restringidas, por lo cual surgió la necesidad de sintetizar vidrios metálicos a gran escala (*bulk metallic glasses*, BMG) [7], los cuales se caracterizan por tener espesores del orden de los milímetros, y de esta manera se han podido abordar los estudios e investigaciones sobre la estructura y propiedad de estas aleaciones amorfas [3, 4].

Comparados con la mayoría de materiales que se conocen en la naturaleza, los MG han sido descubiertos no hace muchos años, por lo cual aún hace falta mucho para comprenderlos y estudiarlos. Su estructura atómica desordenada, su estado mecánico a temperatura ambiente, su composición, su forma de preparación, etc., los hacen materiales ricos en investigación, donde la comunidad de ciencia de materiales continúa desarrollando estudios para potenciar su uso y aplicación. La importancia que han adquirido los MG para su aplicación en la industria, ha sido mérito de sus excelentes propiedades físicas y mecánicas [7, 8]. Entre ellas destacamos su gran resistencia mecánica, alto límite elástico [9, 10] (superior a su contraparte cristalina), su excelente resistencia a la corrosión, entre otras notables propiedades químicas [11] y magnéticas [12], las cuales les otorgan un gran potencial para el desarrollo de nuevas tecnologías. Sin embargo, su limitada ductilidad [13] y su dificultad para deformarse, los han convertido en un material frágil, incidiendo negativamente en sus aplicaciones prácticas.

La descripción del comportamiento mecánico de los MG es un tema que aún no se ha desarrollado por completo. En los avances recientes, se proponen modelos teóricos que intentan explicar cómo es la respuesta mecánica de estos materiales cuando son expuestos a deformación. Estos modelos se basan en una descripción microscópica de la aleación amorfa, donde se explican los cambios de densidad por medio de un modelo de volumen libre, las zonas de transformación de corte (análogo

a las dislocaciones para el caso de un cristal) como las causantes de la deformación plástica, las bandas de corte como las responsables de originar el fallo del material cuando es deformado, etc. [9, 10].

Las simulaciones computacionales y la mecánica estadística han sido algunas de las herramientas teóricas que han permitido la descripción de propiedades de MG. Sin embargo, los modelos teóricos formulados para explicar la plasticidad de estos materiales aún resultan insatisfactorios [7]. En las últimas décadas, la disciplina conocida como redes complejas (*complex networks*, CN) ha mostrado ser una excelente herramienta para el estudio de problemas físicos. Se han publicado una serie de trabajos donde estas redes son utilizadas para entender distintos procesos y fenómenos involucrados en diversos sistemas. Uno de los primeros estudios conocidos sobre el uso de CN es desarrollado por Stanly Milgram, sociólogo que caracterizó una red de contacto entre personas como una red de mundo pequeño [14], dado el pequeño número de personas que es necesario para conectar dos personas arbitrarias de la red. Por otro lado, se han encontrado leyes de escala sobre dinámica de sismos [15, 16], llamaradas solares [17, 18], etc, utilizando abstracciones de dichos sistemas basadas en CN.

El estado del arte de las CN en ciencia de materiales aún es incipiente. Algunas investigaciones han dado las primeras contribuciones sobre esta metodología, entre ellos la aplicación a materiales granulares [19] y metales [20]. Bajo esta dirección, estamos interesados en presentar las CN como una herramienta teórica complementaria para describir propiedades físicas y mecánicas de materiales aparte de lo que conocemos con la mecánica estadística. Así mismo, en esta tesis proponemos el estudio de las propiedades mecánicas de MG (CuZr en particular), con el objetivo de describir y comprender los fenómenos involucrados en el régimen elasto-plástico mediante simulaciones computacionales. Proponemos un modelo de red compleja en MG que nos permita investigar cómo es la formación de las zonas de transformación de corte y

cómo interactúan previo a la localización de bandas de corte. Por medio de simulaciones de dinámica molecular, desarrollamos pruebas de deformación para estudiar el comportamiento mecánico de estos materiales, el cual es caracterizado a nivel atómico mediante técnicas de redes complejas vía cálculo de métricas topológicas, donde los objetivos específicos son hallar leyes que describan cuáles son los mecanismos que generan su plasticidad.

1.2. Esquema de la tesis

En esta sección se resume brevemente cómo se organiza esta tesis y cómo se distribuyen los distintos capítulos donde presento mi trabajo de investigación. Iniciamos en el Capítulo (2) donde introducimos el tema de vidrios metálicos, formación, estructura, propiedades y teoría de la deformación plástica en este tipo de materiales.

En los Capítulos (3) y (4) presentamos, respectivamente, las simulaciones computacionales y la teoría de grafos junto a las redes complejas, que usaremos durante este trabajo. Se presentan algunos antecedentes históricos de cada tema, introduciendo cada una de las herramientas. En el apéndice se incluyen algunos detalles de los desarrollos teóricos extras que pueden resultar interesantes para el lector.

Una vez introducido el tema de investigación, en el Capítulo (5) y (6) se presenta el trabajo de tesis propiamente tal. En el Capítulo (5) desarrollamos un análisis estadístico de descriptores físicos involucrados en el proceso de deformación de corte del vidrio metálico CuZr. También introducimos un concepto de evento atómico, que definimos como elongación y que nos sirve como material de estudio para describir las leyes estadísticas que obedecen los eventos plásticos.

En el Capítulo (6) implementamos el uso de técnicas de redes complejas para el análisis microscópico de la deformación de corte de un vidrio metálico. Aquí pro-

ponemos una metodología basada en redes complejas para estudiar las propiedades físicas de vidrios metálicos mediante el cálculo de métricas topológicas. Presentamos dos modelos diferentes basados en un mapeo de las configuraciones atómicas del vidrio a un grafo formado por vértices y aristas. Terminamos este trabajo de tesis con las conclusiones y el trabajo futuro.

Durante todo el texto, usaremos términos en idioma inglés, pues hay algunos conceptos que es habitual llamarlos en ese idioma y/o no hay una traducción consensuada al español. Finalizamos con todas las referencias utilizadas. La mayoría de las citas, para el caso de la versión digital, tienen un hipere enlace que lo redirige al paper en cuestión. Basta con presionar el título del paper para ser redirigido.

Capítulo 2

Vidrios Metálicos

Los vidrios metálicos (MG) son materiales no cristalinos, constituidos por elementos metálicos y caracterizados por tener una configuración atómica desordenada a temperatura ambiente. Gracias a esta naturaleza, los MG poseen propiedades únicas con respecto a su contraparte cristalina, generando gran impacto en el campo científico e industrial. Fue en 1960, cuando Pol Duwez y sus colaboradores en el California Institute of Technology (Caltech) sintetizaron el primer compuesto vítreo en base a oro y silicio [1], dando origen a este nuevo campo de estudio sobre la formación, diseño, estructura y aplicación de MG [2–4].

Los elementos metálicos son bien conocidos por estar en fase cristalina en condiciones normales de presión y temperatura, es decir, los átomos se configuran de manera ordenada, generando estructuras periódicas y regulares. Pol Duwez revolucionó este concepto cuando sintetizó la primera aleación metálica en estado vítreo mediante solidificación rápida [5, 6], con una tasa de enfriamiento del orden de un millón de grados por segundo. Dichas tasas de enfriamiento son alcanzadas mediante la extracción rápida de calor entre la aleación en estado líquido y un sustrato que posea una alta conductividad térmica. Dependiendo de la naturaleza y del grosor del fundido, es posible obtener tasas de enfriamiento que van desde 10^4 hasta 10^{10} K/s. Es

posible confirmar la naturaleza amorfa de estos materiales mediante métodos como: microscopía de transmisión electrónica [21], difracción electrónica [22] o difracción de rayos X.

Por otra parte, sabemos que si un material posee una configuración atómica desordenada, usualmente es llamado material amorfo, vidrio o sencillamente, sistema no cristalino. Para evitar ambigüedades, daremos las definiciones usadas para cada caso. Si un material no posee ninguna cristalinidad o estructuras periódicas a nivel atómico, es llamado *material no cristalino*. Ahora, la formación de dicha estructura no cristalina es posible mediante diversos métodos: uno de ellos es el de sobreenfriamiento continuo o solidificación rápida desde el estado líquido. Si un material no cristalino es formado por este método, lo denominaremos *vidrio*, sin embargo, si es formado por otro método, distinto al ya mencionado, será llamado *amorfo*, lenguaje utilizado por Suryanarayana e Inoue [7] y siendo este el que emplearemos.

2.1. Proceso de formación de un vidrio metálico

La preparación de un MG inicia con una muestra metálica en estado líquido, a la cual se le extrae energía en forma de calor, lo suficientemente rápido para que los átomos no puedan formar estructuras cristalinas y así asegurar un estado amorfo para el sistema. Los primeros MG eran producidos en formas de cintas delgadas (espesor del orden de los $50 \mu\text{m}$) a tasas de enfriamiento alrededor de los $10^5 - 10^6 \text{ K/s}$. Para alcanzar estos valores para la tasa de enfriamiento, era necesario restringir una de las dimensiones del fundido metálico, es decir, el espesor estaba limitado al orden de los micrómetros, ya que era la única forma de conseguir que la conducción de calor sea veloz una vez haga contacto con el sustrato que ejecute el proceso de solidificación, además de que la conductividad térmica sea lo más alta posible.

Basándose en observaciones experimentales, se ha planteado que la tasa de enfriamiento R es inversamente proporcional al cuadrado del espesor de la capa de metal fundido x mediante la relación $R = A/x^2$, donde A es un valor propio de cada material, el cual ronda los valores de $\sim 10^3 \text{ m}^2\text{Ks}^{-1}$ bajo las condiciones de perfecta conducción de calor. Estos modelos empíricos han permitido desarrollar diferentes métodos de fabricación de vidrios metálicos [6, 23], haciendo posible su estudio más extensivo.

El método que emplea un proceso de solidificación rápida más utilizado por los investigadores de MG es el hilado por fusión (*melt-spinning*, en su traducción al inglés) [24], técnica que se ha empleado desde los años 70 para fabricar cintas delgadas con la garantía de obtener cintas de MG con sección transversal uniforme. En este método (presentado en la Figura (2.1)) se vierte el fundido metálico a alta presión sobre una rueda giratoria, representando al sustrato de alta conductividad térmica, consiguiendo así la solidificación al contacto. Sin embargo, la fragilidad de estos materiales dadas las características estructurales, limitan su utilidad para el estudio de sus propiedades físicas. Esto generó una necesidad de fabricarlos con espesores del orden de los milímetros y fue aquí que nacieron lo que se conocen como BMG o vidrios metálicos a gran escala.

Por otro lado, materiales no cristalinos también han sido sintetizados con otras técnicas experimentales. Entre ellas destacamos la *aleación mecánica* (*mechanical alloying*) [25], métodos de irradiación, proceso de deposición de vapor, aplicación de altas presiones [26], entre otras. A diferencia del método de solidificación rápida, estas técnicas parten o del estado sólido o del estado gaseoso para inducir la amorfización de la muestra. Las cualidades que guardan en común es que todas ellas son técnicas de procesamiento en ausencia de equilibrio termodinámico, las cuales abordan un proceso de *energización* y *congelación* según Turnbull [27].

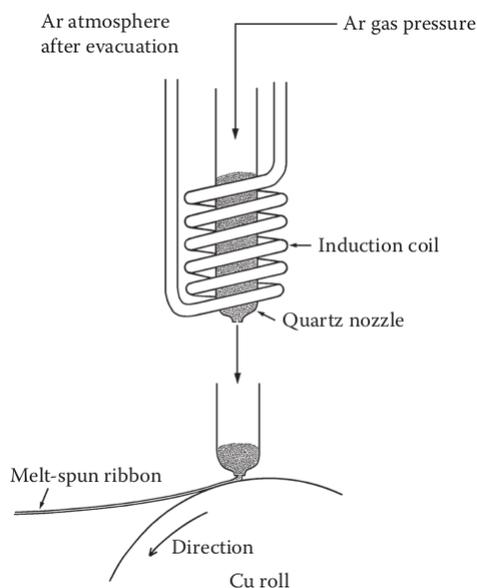


Figura 2.1: Proceso de hilado por fusión (imagen extraída de [7]). El metal es fundido mediante unas bobinas de inducción para luego ser empujado a través de un pequeño orificio bajo la presión de un gas de Ar. Este fundido hace contacto con una rueda giratoria donde es enfriado a alta velocidad para así producir una cinta de MG.

2.2. Vidrios metálicos a gran escala

A partir de la fabricación del primer MG, surgieron nuevas composiciones de estos vidrios, reportándose diversos sistemas, entre ellos MG metal-metal y metal-metaloide [28]. Comúnmente, un MG es una aleación binaria entre elementos metálicos y/o metaloides. Esto es así, ya que para fabricar el material, uno de los requisitos es que los átomos del fundido no cristalicen cuando se procede a la solidificación. Si la aleación fuese unicomponente (solo un tipo de átomo), al sistema no le costaría trabajo cristalizar y se necesitarían tasas de enfriamiento aún más altas, sin embargo, si la aleación tuviese al menos dos tipos de átomos diferentes, la diferencia entre el tamaño atómico, cualidades electrónicas, etc., ayudaría a que los átomos no alcancen los sitios de nucleación y no se efectúe la cristalización. También existen aleaciones multicomponente, correspondientes a los vidrios metálicos a gran escala, tema que abordaremos brevemente en esta sección del capítulo.

Los BMG son materiales no cristalinos formados mediante procesos de solidificación rápida caracterizados por tener un espesor del orden de los milímetros. Para obtener dicho espesor, es necesario utilizar tasas de enfriamiento del orden de los 10^3 K/s, siendo el *water quenching* [29–31] uno de los métodos convencionales que se usan para alcanzar tales valores. Comparados con los MG, la solidificación en BMG es más lenta, llegando a la conclusión de que la tasa de enfriamiento decrece a medida que se aumenta el espesor de la muestra a vitrificar. No obstante, alcanzar tasas de enfriamiento lentas no es el problema, sino el hallar una aleación con las composiciones apropiadas para producir el vidrio a esa tasa. A saber, la tasa de enfriamiento más baja reportada, con la cual se formó un BMG, es de 0,067 K/s [32].

El origen de estos materiales se remonta a 1974 con la contribución de Chen [33], quién reportó la formación de vidrios con espesor del orden de los 1-3 mm empleando tasas de enfriamiento menores que 10^3 K/s. Por otro lado, tenemos a Drehman [34], quién reportó en 1982 que mediante la eliminación de heterogeneidades en la superficie del líquido, era posible obtener un BMG con espesor de 6 mm y tasas de enfriamiento de 1,4 K/s. Luego, en 1984 Kui [35], usando una técnica de flujo, la cual consistía en agregar un flujo de B_2O_3 al fundido metálico $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$, era posible eliminar completamente los sitios de nucleación heterogéneos y por consiguiente, formar un vidrio del orden de los 10 mm.

Una observación importante acerca de este tipo de materiales es que no es posible asegurar la ausencia de cristalinidad. Claramente, todo sistema no cristalino es aquel que no posee estructuras periódicas o regulares en su configuración atómica. Sin embargo, debido al tamaño que tienen los BMG es posible que se generen pequeñas fracciones de volúmenes con estructuras cristalinas (del orden de los nanómetros), las cuales no son detectadas con la resolución de los métodos de microscopía o difracción de rayos X. Dichos materiales son llamados bulk metallic glasses composites.

2.3. Propiedades y comportamiento mecánico

Se ha demostrado que los MG (y en general, todos los sistemas no cristalinos) exhiben fluctuaciones de densidad debido a su estructura desordenada, produciendo un empaquetamiento atómico irregular. En algunas regiones la densidad es menor que la media, y como consecuencia, los átomos tienen más *volumen libre*. Esta heterogeneidad estructural conduce a lo que se denomina heterogeneidad dinámica, que genera una dependencia entre la dinámica de los átomos con la densidad del entorno atómico.

Esta heterogeneidad dinámica es responsable de la respuesta mecánica del vidrio, de la transición vítrea y sus propiedades. Por ejemplo, al aplicar un esfuerzo mecánico, algunas regiones del sistema se deforman elásticamente (proceso reversible) y otras de forma plástica (irreversible). Lo anterior es parte de la teoría de la deformación plástica en este tipo de materiales, donde se justifica la plasticidad mediante el concepto de zonas de transformación de corte, análogas a las dislocaciones que se conocen para los cristales.

Uno de los mayores defectos de estos materiales es que bajo elevados esfuerzos de cizalle, se forman bandas de corte producto de altas concentraciones de deformación en zonas muy localizadas. La localización de estas deformaciones se origina inicialmente por la aparición de las zonas de transformación de corte (unidad fundamental de la plasticidad con forma de pequeños grupos de átomos empaquetados aleatoriamente, que espontáneamente y cooperativamente se reorganizan bajo la acción de un esfuerzo aplicado [36, 37]), que interactúan y coalescen formando finalmente la banda de corte [38, 39]. Estas concentraciones generan altas temperaturas por las roturas de enlaces, ocasionando la fundición del material en dicha zona [40]. Además, estas bandas de corte provocan que los vidrios metálicos sean poco resistentes a la fatiga,

convirtiéndolos en materiales frágiles en comparación con su versión cristalina.

La fragilidad de estos materiales se debe a que no poseen bordes de grano, una propiedad que sí presentan los sistemas policristalinos y que corresponde a una interfaz que separa dos configuraciones cristalinas diferentes. Como en un vidrio no hay ningún tipo de periodicidad en su configuración atómica, entonces no existen los bordes de grano. Esta ausencia, favorece la rotura frágil ya que cuando se rompe, no es a causa de un proceso de acumulación de esfuerzos (como ocurre en los cristales), sino que estos romperán debido a que la estructura atómica no es capaz de mantenerse unida [13]. Trabajos experimentales recientes sugieren que el problema de la fractura catastrófica por propagación de bandas de corte, puede corregirse adaptando inclusiones microscópicas a diferentes escalas con el objetivo de conseguir una deformación plástica homogénea [10, 41] y por ende, un incremento en la ductilidad del material. En general, para mejorar la ductilidad de estos sistemas BMG, se introducen precipitados cristalinos en la matriz del vidrio, formando así un BMG composite [42–44].

Sabemos que en un material, ya sea cristalino o amorfo, existe un rango de deformaciones donde todos los cambios estructurales son reversibles. Independiente de la estructura del material, la ley de Hooke es válida bajo ciertas condiciones de temperatura, presión y/o composición de la muestra.

Experimentalmente, las deformaciones elásticas pueden ser medidas usando técnicas de scattering. El uso de esta técnica en materiales cristalinos es bien conocida, donde se relacionan los máximos de difracción con los espacios entre planos de la red cristalina, tal como se expresa en la Ley de Bragg [45]. Poulsen *et al.* fueron los primeros en reportar que esta técnica también podía ser aplicada a MG [46]. Una manera de medir las deformaciones elásticas en amorfos es usar los datos de scattering para medir los cambios de posición del máximo en la curva de intensidad $I(q)$ (donde q

es la magnitud del vector de scattering). Así, la deformación la calculamos como

$$\epsilon = \frac{d_\sigma - d_0}{d_0} = \frac{q_0}{q_\sigma} - 1 \quad (2.1)$$

donde d_0 y q_0 son el promedio de la distancia interatómica y la posición del máximo de intensidad respectivamente cuando el sistema está libre de deformación, y d_σ y q_σ son los correspondientes valores cuando el sistema está sujeto a un esfuerzo σ . En definitiva, la relación esfuerzo-deformación en (2.1) permite determinar el comportamiento y las propiedades mecánicas del sólido deformado.

2.4. Termodinámica de vidrios metálicos

Un MG se forma cuando la aleación fundida es enfriada desde el estado líquido al estado sólido suprimiendo la formación de cristales. Cuando el líquido pasa por la temperatura de fusión T_m sin cristalizar se le llama líquido superenfriado. La dinámica del sistema puede ser descrita en términos de la viscosidad η , la cual se incrementa a medida que disminuye la temperatura. Al seguir bajando la temperatura, llega un punto en donde la estructura se congela y se forma el vidrio, proceso definido como transición vítrea. La vitrificación del sistema ocurre a una temperatura T_g , la cual depende de la velocidad de enfriamiento.

En la Figura (2.2) se presenta un esquema de cómo cambia el volumen específico de un fundido metálico en función de distintas tasas de enfriamiento R , alcanzando así diferentes temperaturas de vitrificación. Si la tasa de enfriamiento es suficientemente baja, los átomos tienen el tiempo suficiente para cristalizar y a T_m el sistema se solidificaría. Sin embargo, si aumentamos la tasa de enfriamiento, obtenemos un fundido sobreenfriado, vitrificándose a una temperatura $T_g(R)$.

Algunos de los requisitos que se necesitan para que un fundido alcance el estado de

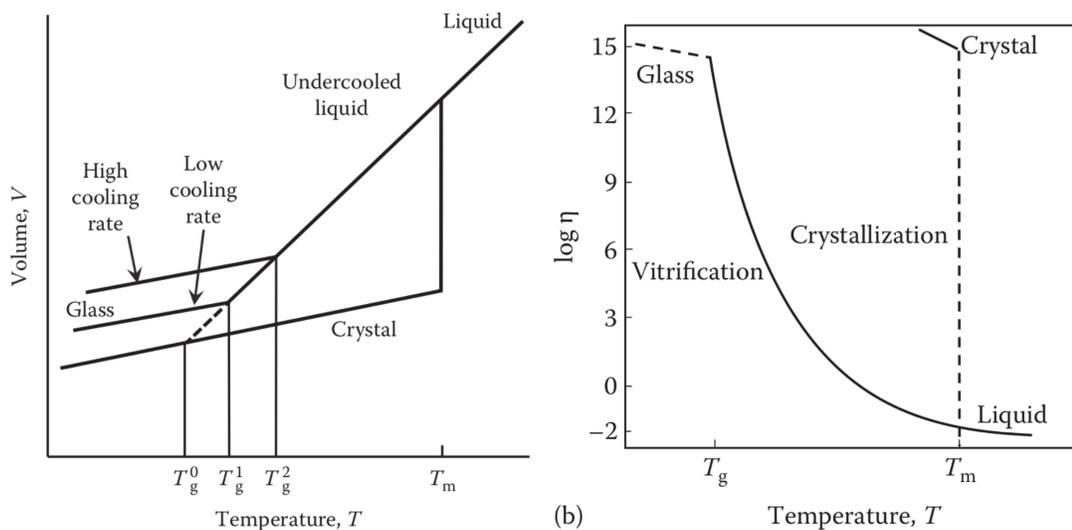


Figura 2.2: (a) Variación del volumen específico V (volumen por unidad de masa) y de (b) la viscosidad η respecto a la temperatura para un fundido apto para formarse en un vidrio. Imágenes extraídas de [7].

líquido superenfriado son: la tasa de enfriamiento, la composición del fundido (lo cual viene sujeto a su eficiencia para generar nucleación), la viscosidad inicial y otras cualidades que de igual forma definen el intervalo $[T_g, T_m]$ propio de cada fundido.

Es importante notar que cualquier vidrio (MG en particular) no se encuentra en un estado termodinámicamente estable (en equilibrio). Desde un punto de vista físico, los vidrios son un estado excitado, tal que, a cierta temperatura, existe un tiempo de relajación suficientemente largo para que eventualmente termine en su estado cristalizado. La pregunta que surge ahora es si es posible aplicar los principios termodinámicos en estos sistemas fuera del equilibrio y la respuesta es afirmativa, como lo justifican en [47, 48]. Aquí utilizan el argumento de que, al ser los tiempos de nucleación suficientemente largos, la fase líquida aún puede explorar todos los posibles estados de energía, de modo que uno puede definir la entropía y otras funciones termodinámicas. Debido a esta condición metaestable para el líquido sobreenfriado la teoría de la termodinámica que conocemos es aplicable para los vidrios.

Capítulo 3

Simulaciones Computacionales

Las simulaciones computacionales son herramientas teóricas multidisciplinarias que permiten modelar sistemas complejos y predecir su comportamiento bajo diferentes condiciones [49]. En el área de física de materia condensada, es aplicada para la resolución numérica de ecuaciones diferenciales que modelan el comportamiento de un sistema a nivel atómico, empleando diferentes métodos matemáticos en función del problema que se intenta resolver. Hay problemas que se requiere resolver con Mecánica Clásica, otros con Mecánica Cuántica, con Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) e incluso con Mecánica Estadística, donde cada uno de ellos aborda el problema de manera diferente. Si estamos interesados en modelar un sistema formado por átomos que interactúan mediante un potencial clásico, ocupamos lo que se conoce como Dinámica Molecular Clásica [49–51] y si estamos interesados en determinar la estructura electrónica de un material, ocupamos simulaciones de Primeros Principios basados en cálculos de Mecánica Cuántica y DFT [52, 53].

Una de las grandes ventajas del uso de las simulaciones computacionales es que permiten estudiar un sistema a escala microscópica y en escalas temporales de los nanosegundos, algo que no se puede hacer con extrema precisión en trabajos experimentales. Es por esto que esta herramienta se ha convertido en un gran complemento

para la investigación de muchos sistemas experimentales donde ciertas variables físicas y termodinámicas no se pueden controlar, haciendo posible validar modelos y predicciones.

Algunos de los softwares más importantes y conocidos en el área de ciencias de materiales son VASP y Quantum Espresso [53, 54], programas que resuelven la estructura electrónica mediante simulaciones ab initio. Para esta tesis, utilizaremos LAMMPS [55], programa que desarrolla dinámica molecular para estudiar las propiedades de materiales a nivel atómico.

3.1. Dinámica Molecular

Dinámica molecular (*molecular dynamics*, MD) es una técnica de simulación computacional que se utiliza para estudiar las propiedades físicas y mecánicas de materiales o sistemas formados por átomos y/o moléculas [51, 56].

Su objetivo es resolver numéricamente las ecuaciones de movimiento de Newton para cada uno de los átomos que conforman el material, átomos que interactúan mediante un potencial clásico, que considera los efectos cuánticos de manera efectiva. Gracias a la resolución de la ecuación de Newton, es posible determinar la posición y la velocidad en un tiempo t para cada átomo. De esta forma, podemos conocer el comportamiento del sistema a escala microscópica, y con el uso de la Mecánica Estadística, se pueden determinar sus propiedades macroscópicas. En la práctica, las simulaciones de MD resultan ser un método muy práctico para estudiar sistemas a escala atómica y tener una comprensión de cómo se comportan los átomos bajo fuerzas externas, campos eléctricos, en procesos de difusión, cuando son sometidos a cambios de temperatura, entre otros procesos físicos.

El arte de la MD se centra en hallar las trayectorias en el espacio de fase para cada

átomo, bajo un determinado ensamble que permite controlar las variables termodinámicas del sistema. Por ejemplo, el ensamble NVE mantiene constante el número de partículas N , el volumen V y la energía E , el ensamble NPT mantiene constante el número de partículas N , la presión P y la temperatura T , etc. Con esto y la aplicación de la Mecánica Estadística, es posible determinar y predecir propiedades macroscópicas para luego ser contrastadas con los resultados experimentales.

En la Figura (3.1) se presenta un mapa conceptual con los pasos más importantes para la implementación del algoritmo.

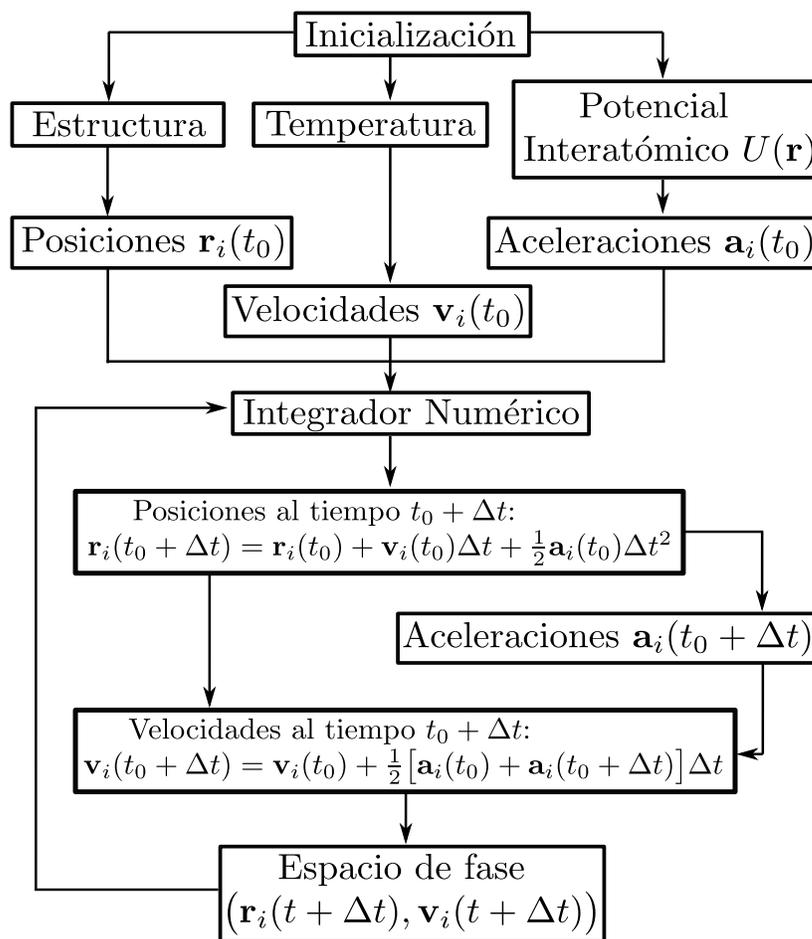


Figura 3.1: Mapa conceptual que resume el procedimiento para calcular las trayectorias de los átomos usando MD.

Si queremos emplear MD, debemos acudir a algún software que realice los cálculos numéricos para resolver las ecuaciones de movimiento. Katharina Vollmayr-Lee [56] nos enseña a implementar un código sencillo de MD, así como también a usar algunas herramientas de análisis como funciones de distribución radial y desplazamiento cuadrático medio. Si buscamos hacer análisis de estructuras más complejas, podemos usar LPMD (Las Palmeras Molecular Dynamics) [57], software de MD que ofrece más herramientas para estudiar este tipo de sistemas. Sin embargo, existe un software que lidera en el campo de las simulaciones conocido como LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [55]. Este simulador de Dinámica Molecular es utilizado para modelar sistemas de partículas como sólidos, líquidos, proteínas y otras variedades de sistemas moleculares complejos. Gracias a su arquitectura, LAMMPS sirve para estudiar diversos fenómenos físicos tales como deformaciones, reacciones químicas, impactos, rupturas, difusiones, etc. Puede simular sistemas a gran escala abarcando miles y millones de átomos, haciéndolo una herramienta poderosa para la investigación hoy en día.

Esta tesis se concentra en el uso exclusivo de LAMMPS para el desarrollo de las simulaciones, así como también de OVITO, una herramienta de visualización muy útil para monitorear la evolución y comportamiento de las muestras simuladas [58].

3.2. Cálculo de propiedades

A continuación, discutimos algunas herramientas de análisis y cálculo de propiedades vía simulaciones de MD. En primer lugar tenemos la función de distribución radial, una herramienta muy útil para caracterizar la estructura interna de un material. Además, y por propósitos de esta tesis, hablaremos de la curva esfuerzo-deformación y la deformación atómica local para estudiar propiedades mecánicas.

3.2.1. Función de distribución radial

La función de distribución radial (RDF, por sus siglas en inglés) o función de distribución de pares $g(r)$ es una herramienta utilizada para analizar la estructura y la organización espacial de un conjunto de partículas en función de sus distancias relativas, así como para obtener información sobre cómo se distribuyen y sobre su simetría.

Esta función es una medida de la densidad de partículas j a distancia r de una partícula i , es decir, describe la probabilidad de encontrar un par de partículas separadas por una distancia r . Para un sistema binario, se define como [50]

$$g_{\alpha\alpha}(r) = \frac{V}{N_\alpha(N_\alpha - 1)} \left\langle \sum_{i=1}^{N_\alpha} \sum_{j=1}^{N_\alpha} \delta(r - |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right\rangle,$$
$$g_{AB}(r) = \frac{V}{N_A N_B} \left\langle \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} \delta(r - |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right\rangle,$$

donde $\alpha = \{A, B\}$ es el índice de cada especie. La delta de Dirac es la densidad de número que permite contar los pares de partículas a distancia r , y el término fuera del promedio normaliza la función de distribución. En la Figura (3.2) se presenta un ejemplo de esta función para un sistema sólido y líquido.

Para materiales amorfos, el orden de corto y mediano alcance se manifiesta en la función $g(r)$. La información de la estructura se puede rescatar en los máximos que adquiere esta función. Cuando se trata de sistemas desordenados, la primera capa de vecinos contribuye al primer máximo, constituyendo el orden de corto alcance, mientras que las características estructurales pasado este máximo corresponden a la región de mediano alcance.

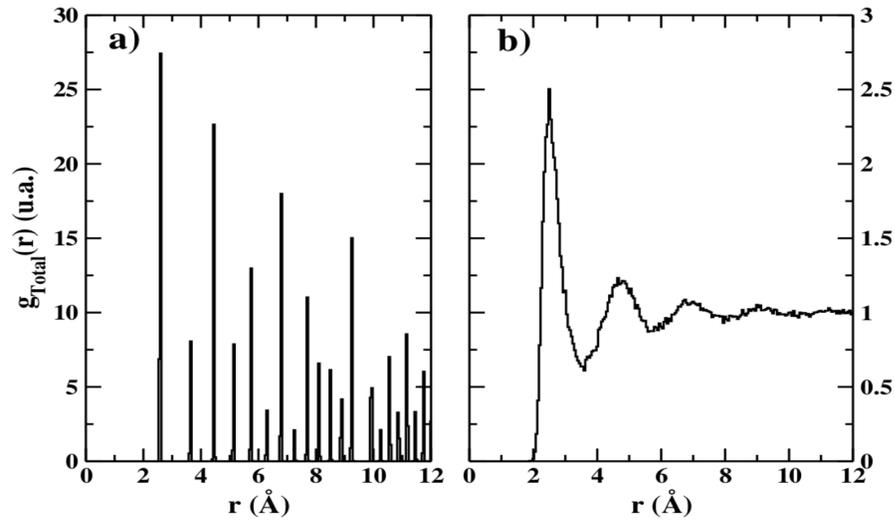


Figura 3.2: Función de distribución radial $g(r)$ para una muestra de cobre (a) en estado sólido cristalino y para la misma muestra (b) en estado líquido a $T = 2000$ K. Imagen extraída de [7].

3.2.2. Curva Esfuerzo-Deformación

La curva esfuerzo-deformación es una de las herramientas de estudio más utilizadas en ciencia de materiales, que sirve para analizar la respuesta mecánica de sólidos que son expuestos a deformación. Dependiendo del rango de deformación al que es sometido un material, este puede exhibir deformaciones elásticas y/o plásticas, por lo cual la curva puede informar todo el proceso de deformación, incluso hasta cuando existan posibilidades de fallo o fractura. Sin embargo, no existe una forma funcional explícita para esta curva. El motivo de esto es porque cada material es diferente a nivel mecánico, a nivel de estructura, incluso siendo dependiente de la tasa de deformación.

El único intervalo de deformación donde existe conocimiento de cómo será la respuesta mecánica de un material es en el régimen de deformaciones elásticas, donde la forma funcional de la curva está regida por la ley de Hooke, que establece que hay una proporción directa entre la deformación y el esfuerzo del sistema, siendo el

módulo de elasticidad el que media aquella proporción. La formulación general de esta ley se expresa como

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,\ell} C_{ijkl} \epsilon_{kl}, \quad (3.1)$$

donde σ_{ij} y ϵ_{kl} son los tensores de esfuerzo y deformación, respectivamente y C_{ijkl} son las constantes de elasticidad representadas matemáticamente por un tensor. Para el caso unidimensional, se obtiene la expresión clásica $\sigma = E\epsilon$.

Para construir numéricamente la curva esfuerzo-deformación, debemos calcular el esfuerzo de la muestra para determinado estado de deformación. En simulaciones, la deformación se determina con la aplicación de una transformación afín a todos los átomos. Esta transformación consiste en un desplazamiento tal que si aplicamos la transformación inversa, los átomos regresan a su posición inicial. Por su parte, el esfuerzo es calculado como

$$\sigma_{\alpha\beta} = -\frac{1}{V} \sum_{i,j} \left(m_i v_i^\alpha v_j^\beta + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} r_{ij}^\alpha F_{ij}^\beta \right), \quad (3.2)$$

donde V es el volumen del sistema, m_i la masa del átomo i , mientras que α y β representan las componentes cartesianas. Además \mathbf{v} es la velocidad, \mathbf{r}_{ij} es la distancia entre los átomo i y j , y \mathbf{F}_{ij} la fuerza entre ellos. De esta manera, cada componente del tensor de presiones/esfuerzo puede ser calculado para cada estado de deformación y así es posible calcular la curva.

3.2.3. Deformación de von Mises

Para la visualización de las zonas de transformación de corte y bandas de corte en MG, se utiliza la deformación atómica local, caracterizada por el invariante von Mises strain η^{Mises} para cada átomo. El cálculo de esta medida requiere dos configuraciones

atómicas, la configuración de referencia, que habitualmente es la configuración del sistema no deformado, y la configuración a analizar (sistema deformado). Con estas dos configuraciones atómicas, buscamos una transformación tensorial \mathbf{J} que mejor mapee la relación

$$\{\mathbf{d}_{ji}^0\} \rightarrow \{\mathbf{d}_{ji}\}, \quad (3.3)$$

donde \mathbf{d} son los vectores distancia entre los átomos j e i y el superíndice 0, indica la configuración de referencia sin deformar. Así, esta transformación la podemos determinar minimizando la sumatoria

$$\sum_{j \in N_i^0} |\mathbf{d}_{ji}^0 \mathbf{J}_i - \mathbf{d}_{ji}|^2, \quad \text{y así } \mathbf{J}_i = \left(\sum_{j \in N_i^0} \mathbf{d}_{ji}^{0T} \mathbf{d}_{ji}^0 \right)^{-1} \left(\sum_{j \in N_i^0} \mathbf{d}_{ji}^{0T} \mathbf{d}_{ji} \right), \quad (3.4)$$

donde N_i^0 es el conjunto de los vecinos más cercanos al átomo i en la configuración de referencia. Aquella minimización permite darle una expresión a la transformación tensorial \mathbf{J} , la cual es conocida en la literatura como el tensor gradiente de deformación. De esta manera, se determina el tensor de deformación η_i como la matriz Lagrangiana de deformación local,

$$\eta_i = \frac{1}{2} (\mathbf{J}_i \mathbf{J}_i^T - \mathbf{I}), \quad (3.5)$$

del cual deriva el von Mises strain

$$\eta^{\text{Mises}} = \sqrt{\eta_{xy}^2 + \eta_{xz}^2 + \eta_{yz}^2 + \frac{(\eta_{xx} - \eta_{yy})^2 + (\eta_{xx} - \eta_{zz})^2 + (\eta_{yy} - \eta_{zz})^2}{6}}.$$

Para revisar los detalles de cómo se calcula esta cantidad, revisar el Apéndice (A.1).

Capítulo 4

Teoría de Grafos y Redes Complejas

La teoría de grafos es un área de la matemática que estudia las propiedades topológicas de los grafos [59]. Estos grafos son representaciones abstractas de un sistema complejo que ayudan a su estudio e interpretación. Múltiples herramientas matemáticas, tales como combinatoria, probabilidades, geometría y topología son la base que sustenta esta teoría.

La teoría de grafos se originó en el siglo XVIII con el problema de los puentes de Königsberg, que consistía en encontrar un camino que cruzara cada uno de los siete puentes de la ciudad una sola vez. El matemático Leonhard Euler resolvió este problema en 1736, mediante la creación de un grafo que representaba la ciudad y sus siete puentes. Euler demostró que no era posible encontrar un camino que cruzara cada uno de los siete puentes de la ciudad una sola vez sin volver a pasar por el mismo puente dos veces. Para ello, Euler mostró que es posible recorrer cualquier grafo sin pasar dos veces por la misma arista si todos los vértices están unidos a un número par de aristas, o si bien dos vértices están unidos a un número impar de aristas. Con esta solución, Euler da origen a la teoría de grafos, y el inicio de una nueva herramienta matemática.

A continuación introducimos algunos conceptos y métricas fundamentales de la teoría de grafos, para luego cerrar este tópico con los conceptos de redes como herramienta fundamental para el estudio de la complejidad en sistemas físicos.

4.1. ¿Qué es un grafo?

Un grafo es un objeto matemático formado por elementos llamados vértices unidos por aristas que permiten representar relaciones y/o interacciones entre elementos de un sistema complejo. La notación que utilizamos para definir un grafo es $G = (\mathcal{V}, \mathcal{E})$, donde \mathcal{V} es el conjunto de vértices y \mathcal{E} es el conjunto de aristas que conectan los vértices. En base a esto, el *orden* es el número de vértices N y el *tamaño* es el número de aristas M .

Para un grafo $G = (\mathcal{V}, \mathcal{E})$, el conjunto de aristas se define como $\mathcal{E} = \{\{i, j\} \mid i, j \in \mathcal{V}\}$. El par $\{i, j\}$ representa la conexión entre los vértices i, j del conjunto \mathcal{V} . Estos vértices y aristas pueden tener múltiples propiedades en función de lo que se desee representar, obteniendo así una variedad de tipos de grafos. En la Figura (4.1) presentamos solo algunos grafos, del extenso catálogo que podemos encontrar en la literatura [59, 60].

- **Grafo simple:** Es un grafo $G = (\mathcal{V}, \mathcal{E})$ formado solo por vértices y aristas equivalentes entre si.
- **Grafo ponderado:** Es un grafo $G = (\mathcal{V}, \mathcal{E}, \mathcal{W}_\mathcal{V}, \mathcal{W}_\mathcal{E})$ donde los vértices y aristas tiene un peso asociado. El conjunto $\mathcal{W}_\mathcal{V}$ contiene los pesos a los vértices y el conjunto $\mathcal{W}_\mathcal{E}$ contiene los pesos a las aristas. Para un grafo simple, los pesos ω_i y $\omega_{i,j}$ de los vértices y aristas, respectivamente, son igual a 1.
- **Multigrafo:** Es un grafo $G = (\mathcal{V}, \mathcal{E})$ formado por vértices, aristas, multiaristas y autoconexiones. Una multiarista es un conjunto de aristas $\{i, j\}$ que unen a

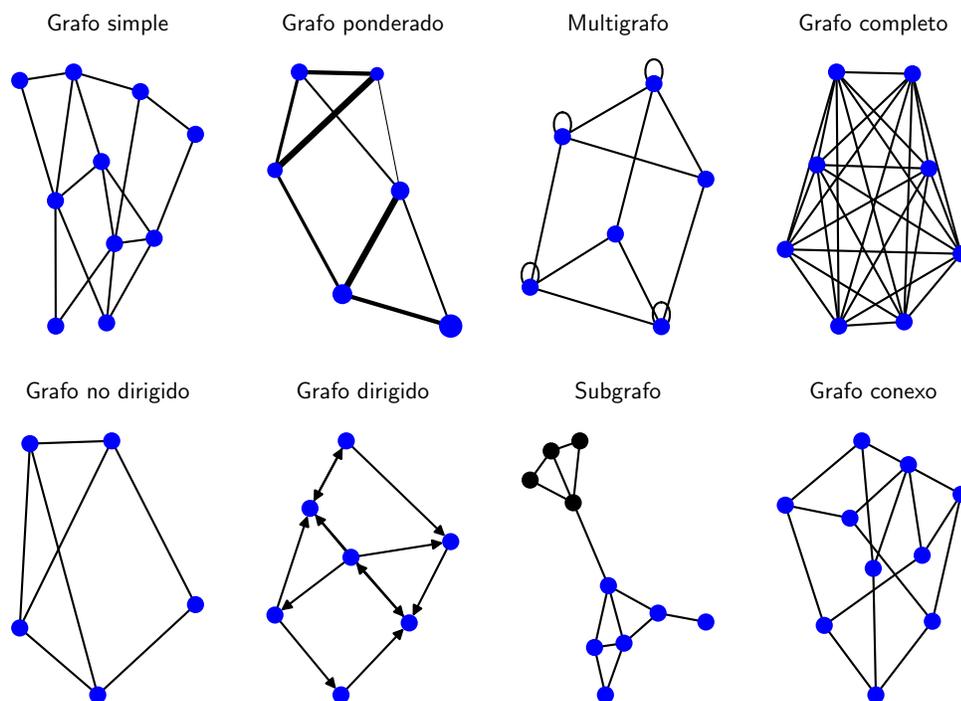


Figura 4.1: Representación gráfica de algunos grafos conceptualmente importante.

los mismos vértices i y j . Una autoconexión es una arista $\{i, i\} \in \mathcal{E}$.

- **Grafo completo:** Es un grafo $G = (\mathcal{V}, \mathcal{E})$ que contiene todas las posibles aristas que conectan a los N vértices.
- **Grafo no dirigido:** Es un grafo $G = (\mathcal{V}, \mathcal{E})$ donde las aristas no tienen orientación o sentido. Esto implica que se cumple la propiedad de simetría $\{i, j\} = \{j, i\}$. Si consideramos un grafo no dirigido simple completo, tendremos que su tamaño sería $N(N - 1)/2$.
- **Grafo dirigido:** Es un grafo $G = (\mathcal{V}, \mathcal{E})$ donde las aristas tienen una orientación. Esto implica que se pierde la propiedad de simetría ya que si $\{i, j\} \in \mathcal{E}$, no necesariamente $\{j, i\} \in \mathcal{E}$. Para este caso, si consideramos un grafo dirigido completo, tendremos que su tamaño sería $N(N - 1)$.
- **Subgrafo:** Es un grafo $G' = (\mathcal{V}', \mathcal{E}')$ contenido en un grafo $G = (\mathcal{V}, \mathcal{E})$, donde

$\mathcal{V}' \subseteq \mathcal{V}$ y $\mathcal{E}' \subseteq \mathcal{E}$. De esto se cumple que todos los vértices y aristas de G' pertenecen a G , pero no todos los vértices y aristas de G pertenecen a G' .

- **Grafo conexo:** Es un grafo $G = (\mathcal{V}, \mathcal{E})$ en que todos sus vértices están conectados por un camino (sucesión de aristas). A partir de un vértice arbitrario $i \in \mathcal{V}$, es posible encontrar un camino que una a i con cualquier otro vértice $j \in \mathcal{V}$. Si un grafo no es conexo, este se denomina desconexo. Un grafo es doblemente o triplemente conexo si cada par de vértices está conectado por al menos dos o tres caminos disjuntos respectivamente.

4.1.1. Representación matemática de un grafo

Un grafo $G = (\mathcal{V}, \mathcal{E})$ es un elemento matemático formado por vértices y aristas. Estos vértices se unen a través de *líneas* en base a una regla de asignación ψ , definida como

$$\psi : \mathcal{E} \rightarrow \{i, j\} \mid i, j \in \mathcal{V}.$$

Lo que hace esta regla de asignación es tomar una *línea* $a \in \mathcal{E}$ y ubicar en cada uno de sus extremos, un vértice. De esta aplicación se obtienen las aristas $a_{ij} = \{i, j\}$.

Para representar matemáticamente un grafo, se puede utilizar la *matriz de adyacencia*, una matriz cuadrada de $N \times N$, que indica los pares de vértices adyacentes (que están o no están conectados) en el grafo. Esta matriz se expresa como

$$A_{ij} = \begin{cases} \omega_{ij} & \text{si } a_{ij} \in \mathcal{E} \\ 0 & \text{si } a_{ij} \notin \mathcal{E} \end{cases}$$

donde a_{ij} representa una arista (con peso ω_{ij}) que une al vértice i con j . Si i esta conectado con j , a la componente A_{ij} se le asigna el valor del peso de la arista (si el grafo es ponderado). En caso contrario, si i no está conectado con j , $A_{ij} = 0$. Si el grafo no es ponderado, entonces $\omega_{ij} = 1$ y por tanto, G es representado por

una matriz binaria. Algunas propiedades que adquiere esta matriz dependen de las características del grafo.

1. Si G es no dirigido, A es una matriz simétrica.
2. Si G es dirigido, A no siempre es una matriz simétrica ya que no necesariamente $\omega_{ij} = \omega_{ji}$.
3. Si G acepta autoconexiones, la diagonal de A es distinta de cero y específicamente toma el valor $2\omega_{ii}$ si el grafo es ponderado.

Ahora, si ya tenemos construido un grafo simple no dirigido, podemos representar sus propiedades estructurales con una matriz llamada *matriz Laplaciana* de $N \times N$, la cual viene definida como

$$L_{ij} = \begin{cases} k_i & \text{si } i = j, \\ -1 & \text{si } i \neq j \text{ y } a_{ij} \in \mathcal{E}, \\ 0 & \text{otro caso,} \end{cases}$$

donde k_i es el grado del vértice i . Otra manera de escribir esta matriz sería $L_{ij} = k_i\delta_{ij} - A_{ij}$, donde A_{ij} es un elemento de la matriz de adyacencia y δ_{ij} es la delta de Kronecker. Así, matricialmente $\mathbf{L} = \mathbf{D} - \mathbf{A}$, donde \mathbf{D} es una matriz diagonal con el grado de los vértices en su diagonal. En el Apéndice (B.1) presentamos un ejemplo interesante sobre esta matriz.

4.1.2. Métricas topológicas

Las métricas topológicas en teoría de grafos son medidas que se emplean para analizar la estructura y las propiedades de los grafos. Estas métricas son útiles para identificar

patrones y características importantes de la red. Algunas de las métricas topológicas más conocidas son:

- **Distancias:** En teoría de grafos, el concepto de distancia entre dos vértices corresponde al número de aristas que forman el camino más corto entre ellos. A este camino se le conoce como geodésica [61]. Dependiendo de la topología de cada grafo, el concepto de geodésica sigue siendo el mismo pero es evaluado de diferentes formas. Para un grafo dirigido, la geodésica que separa al vértice i del j no es la misma que separa a j de i . En este caso hablamos de *camino dirigido más corto*. Para grafos ponderados, la distancia geodésica no solo corresponde al mínimo número de aristas, sino que acá se consideran los pesos asociados. Para esta topología, la geodésica sería la mínima suma de los pesos de las aristas que separan a dos vértices.

Existen algoritmos que determinan los caminos más cortos entre dos vértices arbitrarios. El más famoso es el algoritmo de Dijkstra [62] que encuentra esta ruta para grafos ponderados. Este algoritmo exige que los pesos de las aristas no tomen valores negativos, sin embargo, otra variante como el algoritmo de Bellman-Ford es capaz de abordar este problema [63].

Existen otras medidas topológicas que derivan del concepto de geodésica [61], indicando la importancia que estas tienen en diferentes problemas de grafos.

- a) **Excentricidad:** Es una medida propia de cada vértice en un grafo. Se define como el máximo valor de todas las geodésicas que unen a un vértice i con un vértice j . Si pensamos en un grafo conexo, sabemos que existe al menos un camino que une dos vértices. Uno de esos caminos es una geodésica, la cual denotamos como $d(i, j)$, por tanto, para todo $j \in \mathcal{V}$, existe una geodésica diferente, y de esta manera, la excentricidad sería

$$\epsilon(i) = \max_{j \in V} \{d(i, j)\}.$$

Para el caso de un grafo desconexo, no todos los pares de vértices están unidos por un camino. Esto implica que no hay una distancia que los separe. Por convención, se establece que su geodésica sería $d(i, j) = \infty$. Como la excentricidad se evalúa sobre geodésicas finitas, aquellos vértices j que no están unidos a i por un camino, son omitidos para el cálculo.

- b) Radio: Es una medida de un grafo G , la cual se define como el mínimo valor de excentricidad de algún vértice en el grafo. Matemáticamente

$$r(G) = \min_{i \in V} \{\epsilon(i)\} = \min_{i \in V} \left\{ \max_{j \in V} \{d(i, j)\} \right\}.$$

- c) Diámetro: Es una medida de un grafo G , la cual se define como el máximo valor de excentricidad de algún vértice en el grafo. Matemáticamente

$$d(G) = \max_{i \in V} \{\epsilon(i)\} = \max_{i \in V} \left\{ \max_{j \in V} \{d(i, j)\} \right\}.$$

- d) Periferia: Es un subconjunto del conjunto de vértices de G ($\mathcal{V}_p \subseteq \mathcal{V}$). Este subconjunto contiene todos los vértices de G con excentricidad igual a su diámetro. Es decir,

$$\mathcal{V}_p = \{i \in \mathcal{V} \mid \epsilon(i) = d\}.$$

- e) Centro: Es un subconjunto del conjunto de vértices de G ($\mathcal{V}_c \subseteq \mathcal{V}$). Este subconjunto contiene todos los vértices de G con excentricidad igual a su radio. Es decir,

$$\mathcal{V}_c = \{i \in \mathcal{V} \mid \epsilon(i) = r\}.$$

- **Grado:** Para un grafo $G = (\mathcal{V}, \mathcal{E})$, el grado de un vértice i (denotado como

k_i) se define como el número de vértices adyacentes a i . Equivalentemente, el número de vecinos de un vértice i sería el grado de i . En términos de conjuntos, la vecindad de i sería $\mathcal{N}_i = \{j \in \mathcal{V} \mid \{i, j\} \in \mathcal{E}\}$.

El grado de un vértice es una métrica muy interesante, ya que puede proporcionar información sobre la estructura del grafo. Por ejemplo, un vértice con un grado alto puede indicar un vértice central importante, mientras que un vértice con un grado bajo, puede ser un vértice periférico o menos importante (Figura (4.2)).

El grado adopta distintas formas dependiendo del tipo de grafo. Si $G = (\mathcal{V}, \mathcal{E})$ es un grafo no dirigido, se cumple que

$$\sum_{i \in \mathcal{V}} k_i = 2M. \quad (4.1)$$

Este resultado postula que la suma del grado de todos los vértices es igual al doble del número de aristas de G . Ahora, si queremos evaluar el grado promedio del grafo, el resultado de (4.1) lo promediamos por el número de vértices $|\mathcal{V}|$.

Si, en caso contrario, $G = (\mathcal{V}, \mathcal{E})$ fuese un grafo dirigido, se debe introducir el concepto de grado entrante k^- y grado saliente k^+ . Debido a la orientación de las aristas, el grado entrante de i son todas las aristas que ingresan a i y su grado saliente son todas las aristas que salen de él. Así, el resultado (4.1) tiene su versión para grafos dirigidos

$$\sum_{i \in \mathcal{V}} k_i^+ = \sum_{i \in \mathcal{V}} k_i^- = |\mathcal{E}|. \quad (4.2)$$

Un vértice con $k = 0$ es un vértice aislado. Un grafo formado exclusivamente por vértices aislados es un *grafo vacío*. Un grafo donde todos los vértices tienen el mismo grado es un *grafo regular*, y un grafo no dirigido de N vértices en que todos los vértices tienen grado $N - 1$ es un *grafo completo*.

- **Coefficiente de clustering:** Es una métrica que cuantifica el grado de agrupamiento de los vértices en un grafo. Específicamente, se relaciona con la probabilidad de encontrar que dos vecinos de un vértice i estén conectados. Fue introducido por Watts y Strogatz [64] con el propósito de estudiar su modelo de redes de mundo pequeño.

Considerando un grafo $G = (\mathcal{V}, \mathcal{E})$ y un vértice arbitrario i , su vecindad viene dada por el set de vértices $\mathcal{N}_i = \{j \in \mathcal{V} \mid \{i, j\} \in \mathcal{E}\}$. El coeficiente de clustering de i es la proporción entre el número de aristas que unen a los vecinos de i y el número máximo de aristas que pueden conectar a todos los vecinos. Esta medida adopta diferentes expresiones dependiendo de si G es dirigido o no dirigido:

- Sean G un grafo dirigido y un vértice i con grado k_i . En términos del grado, el número máximo de aristas que conecta a toda la vecindad es $k_i(k_i - 1)$. Por tanto, el coeficiente de clustering es

$$C_i = \frac{|\mathcal{M}_i|}{k_i(k_i - 1)}, \quad \text{donde } \mathcal{M}_i = \{j, m \in \mathcal{N}_i \mid \{j, m\} \in \mathcal{E}\}. \quad (4.3)$$

- Sean G un grafo no dirigido y un vértice i con grado k_i . En términos del grado, el número máximo de aristas que conecta a toda la vecindad es $\frac{k_i(k_i-1)}{2}$. Por tanto, el coeficiente de clustering es

$$C_i = \frac{2|\mathcal{M}_i|}{k_i(k_i - 1)}, \quad \text{donde } \mathcal{M}_i = \{j, m \in \mathcal{N}_i \mid \{j, m\} \in \mathcal{E}\}. \quad (4.4)$$

Otras métricas similares que también cuantifican agrupamientos, tenemos a:

- a) Transitividad: Es una medida que cuantifica la cantidad de triángulos cerrados con respecto a los triángulos posibles. Si definimos una triada

como una combinación de 3 vértices, donde al menos 2 de ellos están conectados, entonces una forma de expresar la proporción de triángulos cerrados en el grafo es:

$$T = 3 \frac{\#\text{triángulos}}{\#\text{triadas}}. \quad (4.5)$$

Esta métrica es útil para entender cuán densamente están conectados los vértices, refiriéndose al grado de agrupamiento. Un alto valor de transitividad indica que los vértices están fuertemente conectados, mientras que un bajo valor indica que la estructura de la red es más dispersa.

- b) Coeficiente de clustering cuadrático: Métrica asociada con el grado de compactamiento de los vértices, que determina la probabilidad de que 2 vecinos del vértice i , compartan a un vecino en común diferente a i . A esta medida se le conoce como square clustering [65, 66] y su definición matemática es

$$C_4(i) = \frac{\sum_{j=1}^{k_i} \sum_{m=j+1}^{k_i} q_i(j, m)}{\sum_{j=1}^{k_i} \sum_{m=j+1}^{k_i} [r_i(j, m) + q_i(j, m)]}, \quad (4.6)$$

donde $q_i(j, m)$ es el número de vecinos comunes de los vértices j y m , y

$$r_i(j, m) = (k_j - (1 + q_i(j, m) + A_{jm})) + (k_m - (1 + q_i(j, m) + A_{jm})),$$

donde A es la matriz de adyacencia.

El square clustering se utiliza comúnmente para analizar la estructura de grafos complejos. En este contexto puede proporcionar información sobre la presencia de grupos altamente conectados que pueden representar comunidades o subredes en el grafo, así como también la identificación de vértices importantes.

- **Centralidad:** Es una métrica que cuantifica la importancia y/o relevancia de los vértices de un grafo $G = (\mathcal{V}, \mathcal{E})$. Se entiende por importancia de un vértice al peso que este tiene sobre la robustez o estructura del grafo. ¿Qué tanto influye en las propiedades estructurales y/o dinámicas, si eliminamos un vértice? ¿En qué grado afecta a la conectividad y robustez del grafo si sacamos algunos vértices? Dependiendo del enfoque, la importancia de los vértices puede ser cuantificada de distintas maneras.

- a) Degree Centrality: Centralidad de grado es una métrica que mide la importancia de un vértice en base a la cantidad de aristas que lo unen a otros vértices. Los vértices con más conexiones tienden a tener un mayor degree centrality. Para un grafo no dirigido se define como $C_D(i) = k_i$, donde k_i es el grado del vértice i . La definición de esta métrica se extiende para grafos dirigidos con las definiciones de grado saliente y entrante.
- b) Betweenness Centrality: Centralidad de intermediación es una métrica que mide la importancia de un vértice en términos de cuántas veces actúa como puente a lo largo de geodésicas o caminos más cortos entre otros vértices. Los vértices que se encuentran en muchas geodésicas tiene un alto betweenness centrality. Esta métrica se define como la suma de la fracción de todos los pares de caminos más cortos que pasan por un vértice i

$$C_B(i) = \frac{x}{(N-1)(N-2)} \sum_{j,m \in \mathcal{V}} \frac{\sigma(j,m|i)}{\sigma(j,m)}, \quad (4.7)$$

donde $\sigma(j,m)$ es el número de caminos más cortos que unen a los vértices j y m , y $\sigma(j,m|i)$ es el número de caminos más cortos que pasan por el vértice i y que unen a los vértices j y m . Si $j = m$, $\sigma(j,m) = 1$, y si $i = \{j,m\}$ entonces $\sigma(j,m|i) = 0$. El término que antecede a la sumatoria

es el factor que normaliza a la métrica, donde $x = 2$ si el grafo es no dirigido y $x = 1$ si es dirigido.

- c) Closeness Centrality: Centralidad de cercanía es una métrica que mide la distancia promedio desde un vértice dado hacia todos los demás vértices siguiendo las geodésicas. Mientras mayor sea la distancia entre dos vértices, menor será la cercanía entre estos. Por tanto, la cercanía se define como el inverso multiplicativo de la lejanía entre dos vértices. Para grafos dirigidos y no dirigidos, se define como

$$C_C(i) = \frac{N - 1}{\sum_{j \in \mathcal{V}} d(i, j)}, \quad (4.8)$$

donde $d(i, j)$ es la distancia geodésica entre los vértices i y j , y $N - 1$ son todas las posibles conexiones que puede tener el vértice i y que sirve para normalizar la métrica.

Estas métricas topológicas pueden ser útiles en diversas aplicaciones, como el análisis de redes sociales [68] y la modelización de sistemas complejos.

4.2. Redes complejas

Una red compleja es un grafo, cuyo número de vértices y aristas es suficientemente grande para que las propiedades topológicas locales den origen a propiedades globales emergentes. Su comportamiento se rige por ciertas leyes que siguen modelos estocásticos o deterministas, resultando en un gran desafío predecir sus propiedades en el tiempo [69]. Algunos ejemplos de sistemas físicos que pueden ser representados a través de una red compleja son las redes tecnológicas como el internet, una red física donde los computadores son los vértices y las aristas son los cables de con-

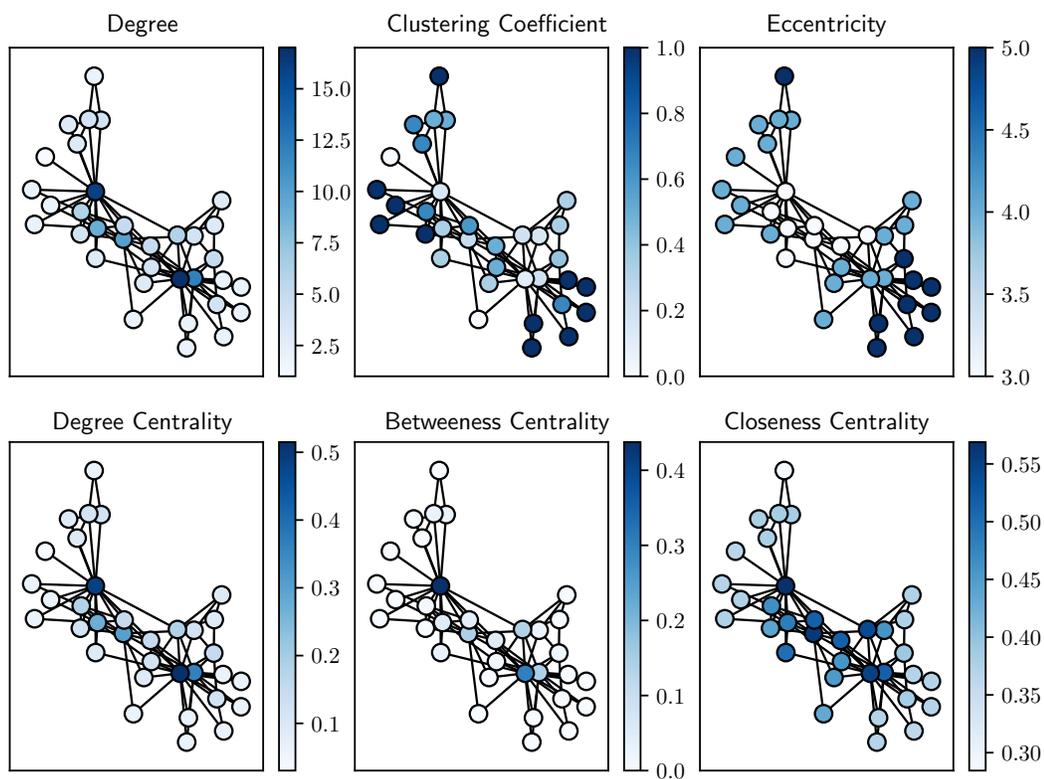


Figura 4.2: Representación gráfica de métricas topológicas. Los átomos son coloreados en relación al valor de cada métrica. El grafo del club de karate de Zachary [67] es usado como ejemplo.

xión, fibra óptica, etc., redes de información como el World Wide Web donde los páginas de internet son los vértices y los links las aristas, redes de citas en publicaciones científicas, redes biológicas, redes tróficas y muchas otras que pueden ser caracterizadas por un elemento en común, la complejidad.

Como se ha revisado en la Sección (4.1.2), existen varias métricas que permiten caracterizar a un grafo, entre las cuales destacamos el grado, coeficiente de clustering y centralidad. Estas métricas describen la naturaleza y topología de los grafos, donde podemos responder preguntas como, ¿cuál es el mecanismo de formación de una red?, ¿cómo se agrupan los vértices?, ¿cuán robusta o vulnerable es la red si eliminamos algún vértice o arista?, etc. Estas preguntas pueden ser respondidas usando teoría de grafos para así obtener alguna conclusión o una propiedad física del sistema complejo.

Con el objetivo de entender la dinámica y el comportamiento de los sistemas complejos en la naturaleza, se han desarrollado diferentes modelos de construcción y/o crecimiento de redes para ver con cuál se asemejan. Una de las formas de comparar una red compleja real con un grafo construido bajo un determinado modelo de crecimiento es comparando sus distribuciones de grado. A continuación se presentan los modelos de Erdős-Rényi y Barabási-Albert, los dos modelos más conocidos en el contexto de redes complejas [69].

4.2.1. Redes aleatorias: Modelo de Erdős-Rényi

El modelo de Erdős-Rényi es un modelo para generar grafos simples aleatorios, introducido por los matemáticos Paul Erdős y Alfréd Rényi [70]. Como su nombre lo dice, es un modelo que construye un grafo de forma aleatoria, dado un número de vértices, un número de aristas y/o un parámetro p que representa la probabilidad de que dos vértices estén conectados. En base a esta premisa, el modelo propone 2 protocolos para la construcción de grafos aleatorios

- 1) En el primer protocolo se inicia con N vértices y m aristas, donde $m \leq \frac{N(N-1)}{2}$. Estas aristas son escogidas aleatoriamente entre el total de todas las aristas que acepta el grafo. De este procedimiento se obtiene un grafo $G(N, m)$. Dado que $m \leq \frac{N(N-1)}{2}$, existe un número $C_{N(N-1)/2}^m$ maneras de crear un grafo con N vértices y m aristas, existiendo un espacio de configuraciones donde cada grafo $G(N, m)$ es equiprobable de construir.
- 2) En el segundo protocolo se inicia con N vértices y una probabilidad p que tienen los vértices de estar unidos por una arista. La probabilidad puede tomar los valores $0 \leq p \leq 1$, siendo el caso extremo $p = 1$ el en que el grafo acepta todas las aristas posibles, que son en total $m = \frac{N(N-1)}{2}$. De este procedimiento se

obtiene un grafo $G(N, p)$ donde ahora el número de aristas m es una variable aleatoria, lo cual implica que la probabilidad de construir un grafo con N vértices y m aristas sigue una distribución binomial

$$P(m) = C_{N(N-1)/2}^m p^m (1-p)^{\frac{N(N-1)}{2}-m}.$$

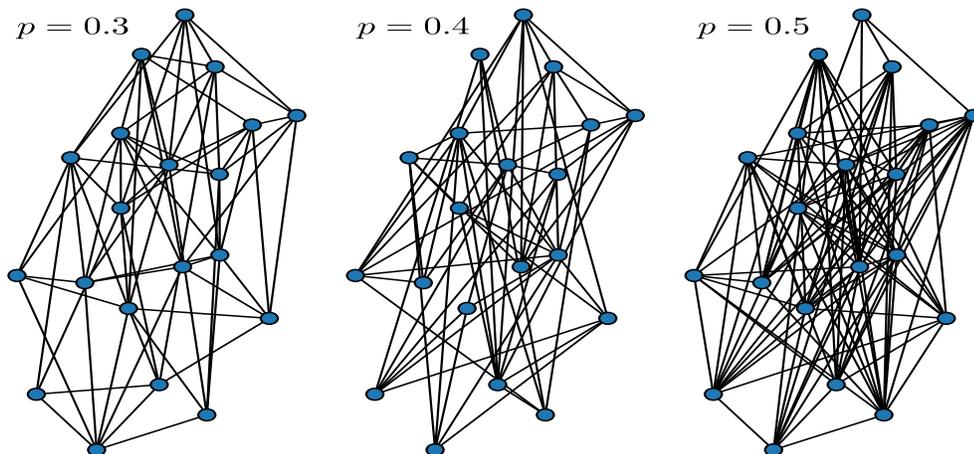


Figura 4.3: Erdős-Rényi para distintos valores de p .

Ahora, la pregunta que surge es, ¿cuál es la probabilidad de hallar un vértice con grado k ? Primero, sabemos que un vértice acepta un máximo de $N - 1$ conexiones. Sabemos que la probabilidad de que un vértice este conectado con 1 vértice y no con el resto sería $p(1-p)^{N-2}$, para que este conectado con 2 vértices y no con el resto sería $p^2(1-p)^{N-3}$ y así para que este conectado con k vértices y no con el resto sería $p^k(1-p)^{N-1-k}$. Dado que esta probabilidad solo considera una determinada configuración de aristas, es necesario considerar todas las posibilidades de cómo combinar k conexiones entre el total de $N - 1$ posibles. Todas estas configuraciones las considera el factor C_{N-1}^k , obteniendo así la distribución binomial para determinar la probabilidad de hallar un vértice con un grado k para una red de N vértices construida de manera aleatoria

$$P(k) = C_{N-1}^k p^k (1-p)^{N-1-k} = \frac{(N-1)!}{k!(N-1-k)!} p^k (1-p)^{N-1-k}. \quad (4.9)$$

Si tomamos el límite $N \rightarrow \infty$ en la ecuación (4.9), k se puede considerar como una variable continua y la nueva distribución de grado es la distribución de Poisson

$$P(k) = \frac{e^{-\lambda} \lambda^k}{k!} = \frac{e^{-pN} (pN)^k}{k!} = \frac{e^{-\langle k \rangle} \langle k \rangle^k}{k!}, \quad (4.10)$$

donde λ es grado promedio de grafo $G(N, p)$. Para revisar los detalles sobre la deducción de (4.10), ver el Apéndice (B.2)

4.2.2. Redes libres de escala: Modelo de Barabási-Albert

El modelo de Barabási-Albert es un algoritmo que genera redes aleatorias libres de escala. Este modelo emplea dos ingredientes para la formación de estas redes: el crecimiento y la conexión preferencial (*preferential attachment*). La característica más destacable de estas redes es que poseen una distribución de grado tipo ley de potencia, distribuciones que han sido fuente de estudio dado que muestran similitud estadística con muchas redes del mundo real. Una de ellas es la red de conexiones de sitios de internet, red en particular donde Barabási y Albert desarrollaron y popularizaron su modelo [71].

El primer acercamiento a las redes libres de escala, se le atribuye al estudio de la red de citas en trabajos científicos, desarrollado en 1965 por Derek de Solla Price [72]. En este estudio se demostró que el número de enlaces entre trabajos científicos (citas) sigue una *heavy-tailed distribution*, una distribución de Pareto o una ley de potencia, siendo así una red libre de escala. Posteriormente, Price propuso un mecanismo para explicar la ocurrencia de leyes de potencia en la red de citas, la cual llamó *cumulative advantage* [73], la cual hoy en día es más conocida como *preferential attachment*.

No fue hasta 1999 cuando Albert-László Barabási desarrolló sus primeros estudios sobre la topología de la red de internet del World Wide Web, hallando vértices altamente conectados (los cuales llamó hubs) y determinando que dicha red presenta una distribución en el número de links tipo ley de potencia. Barabási acuñó a este tipo de redes como redes libres de escala [71, 74].

Matemáticamente, decimos que una ley de potencia es una distribución con *heavy-tail*. Este tipo de distribución se suele expresar como $P(k) \sim k^{-\gamma}$, donde γ es un parámetro cuyo valor está en el rango $2 < \gamma < 3$ para redes de sistemas reales, y con la propiedad de no tener una escala característica.

Respecto al modelo de Barabási-Albert, comenzamos la construcción de la red con N vértices iniciales en $t = 0$, los cuales están conectados aleatoriamente bajo la condición de que todos tengan una conexión ($k = 1$). En $t = 1$ se procede a agregar un vértice con m aristas ($m < N$). La probabilidad de que este nuevo vértice se conecte con otros m vértices, dependerá exclusivamente de la cantidad de conexiones que tengan los vértices ya existentes. Esto quiere decir que aquellos vértices con un grado mayor, tienen más probabilidad de recibir una nueva conexión del nuevo vértice que ingresa a la red. En términos matemáticos, esta probabilidad se expresa como

$$p(k_i, t) = \left(\sum_{n=1}^{N(t)} k_n(t) \right)^{-1} k_i(t), \quad (4.11)$$

donde $k_i(t)$ es el grado del vértice i en el tiempo t . Esta proporción directa entre el grado y la probabilidad de conexión es lo que llamamos como *preferential attachment*, a diferencia del modelo de Erdős-Rényi, donde la probabilidad de conexión p es un valor constante. Este tipo de crecimiento preferencial le otorga a la red libertad de escala por medio de una ley de potencia para la distribución de grado.

Se ha postulado un protocolo de conexión más general llamado *non-linear preferential attachment*, el cual propone que la probabilidad de conexión para nuevos vértices es

$$p(k_i, t) = \left(\sum_{n=1}^{N(t)} k_n^\alpha(t) \right)^{-1} k_i^\alpha(t), \quad (4.12)$$

donde α es una constante positiva. Krapivsky *et al.* [75] propusieron esta probabilidad de enlace no lineal para ver si es posible generalizar los valores para el exponente de la ley de potencia resultante del modelo de Barabási-Albert. Los autores demostraron que la naturaleza libre de escala de la red es destruida cuando la conexión preferencial obedece una regla no lineal. Analizando casos interesantes, si $0 < \alpha < 1$, el protocolo es referido como sub-lineal y la distribución de grado para la red resultante tiende a una *stretched exponential distribution* de la forma $f_\beta(x) = e^{-x^\beta}$. Por otro lado, si $\alpha > 1$, el protocolo es referido como super-lineal, y la libertad de escala es destruida. Aún así, no deja de ser un tratamiento interesante para la construcción de redes bajo diferentes protocolos de conexión.

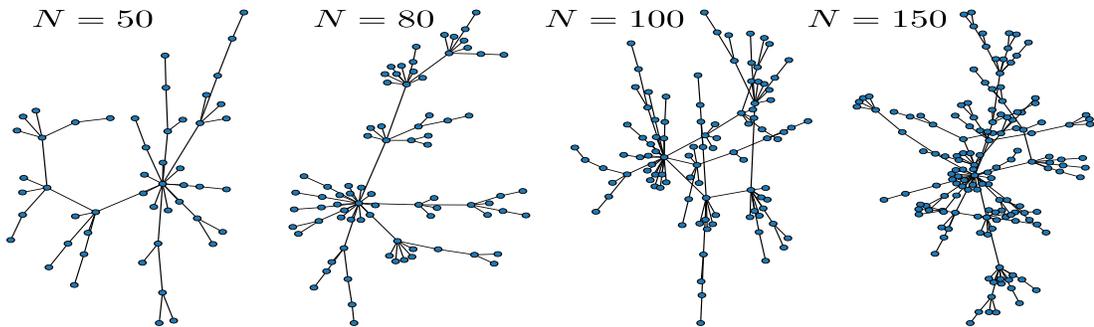


Figura 4.4: Redes libre de escala construidas con el modelo de Barabási-Albert, utilizando distintas cantidades de vértices N .

El modelo de *preferential attachment* propuesto por Barabási y Albert es una descripción matemática sencilla pero poderosa para explicar la formación de redes complejas, y se ha probado que es capaz de generar redes con características similares a las que se encuentran en la mayoría de las redes reales con exponentes $\gamma \sim 3$ [69, 74]. En el Apéndice (B.3) se muestra un breve desarrollo teórico de este modelo.

Capítulo 5

Deformación del vidrio metálico CuZr: Análisis estadístico de eventos atómicos y descriptores físicos

Describir y comprender la complejidad de un sistema físico aún es un desafío. En particular, comprender los fenómenos que ocurren a nivel microscópico en materiales, es un tema muy interesante que ha permitido avances en la ingeniería y el desarrollo de nuevas tecnologías. Sin embargo, no todos los problemas han podido ser resueltos, debido principalmente a la falta de un marco teórico conceptual. Por ejemplo, la deformación plástica en MG es un tema de ardua investigación donde aún se busca entender la fractura frágil, predecir el desarrollo y nacimiento de bandas de corte, la mejora de su ductilidad y potenciar sus propiedades mecánicas. Simulaciones computacionales, la mecánica estadística y resultados experimentales aún no han sido suficientes para dar respuesta a las inquietudes surgidas por los MG.

Motivados por lo anterior y previo a la presentación de nuestra metodología basada en redes complejas, desarrollamos un estudio estadístico de descriptores físicos para caracterizar los estados mecánicos y la deformación macroscópica sobre un MG. En

particular, trabajamos con la aleación CuZr para todas las simulaciones. Una de las propiedades más importantes de esta aleación es que tiene una alta capacidad para vitrificarse o un alto GFA (Glass Forming Ability), lo cual lo hace una de las familias de MG más estudiadas [76], siendo esta una de las razones de su uso en esta tesis. En este capítulo realizamos un análisis estadístico de eventos atómicos que definimos como elongaciones. El objetivo es caracterizar los defectos estructurales producto de la deformación mediante funciones de densidad de probabilidad de estos eventos y determinar la estadística que obedecen. Además, realizamos un análisis de descriptores físicos para identificar los distintos regímenes de deformación. Esto último lo hemos implementado para el desarrollo de nuestro modelo de red compleja que presentamos en el Capítulo (6).

5.1. Introducción

El comportamiento mecánico y la deformación plástica en BMG, aún es un tema que mantiene muy intrigado a científicos e ingenieros. Es bien sabido que cuando una carga es aplicada a una muestra de MG, después de que el límite elástico es alcanzado, inmediatamente sufre falla catastrófica. Así, en contraste con su contraparte cristalina, donde las dislocaciones son las que dominan y desarrollan la plasticidad, en MG no existen debido a la ausencia de bordes de grano, ocasionando que sean materiales con alta resistencia mecánica pero frágiles [7, 77]. Hasta el momento, no existe una teoría que explique la física detrás de estos hechos. Se ha planteado la hipótesis de que este comportamiento puede explicarse mediante la localización de heterogeneidades estructurales y dinámicas denominadas zonas de transformación de corte (*shear transformation zones*, STZ), donde unos pocos átomos ($\approx 8-20$) se reorganizan para adaptarse a la deformación aplicada [36, 78]. Estas STZ se distri-

buyen inicialmente de forma aleatoria a lo largo de la muestra, pero gradualmente comienzan a correlacionarse tanto espacial como temporalmente, fusionándose para dar lugar a las bandas de corte (*shear bands*, SB) [79]. La localización o formación de una SB dominante da como resultado una falla catastrófica, y se cree que la dinámica de este mecanismo es clave para comprender el comportamiento mecánico de los MG [80]. De hecho, varios trabajos experimentales y teóricos se han dedicado al problema de evitar la localización de SB para generar una deformación plástica homogénea en el material, mejorar sus propiedades mecánicas y evitar la fractura [44, 81].

En esta investigación realizamos un estudio microscópico de la deformación plástica de un MG mediante simulaciones computacionales. Utilizando simulaciones clásicas de dinámica molecular (*molecular dynamics*, MD), aplicamos una deformación de cizalle al MG $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ [44, 87]. Motivados por el trabajo *Statistical similarity between the compression of a porous material and earthquakes* [82], propusimos una definición en base a desplazamientos atómicos para estudiar los defectos estructurales producto del cizalle. Lo que hacen en [82] es estudiar la similitud estadística entre la deformación de un material heterogéneo y terremotos. El primer objetivo era encontrar una distribución de eventos ocurridos en el material durante la deformación, para relacionarlos con eventos sísmicos mediante la conocida ley de Gutenberg-Richter. Experimentalmente, se detectaron emisiones acústicas en el material cuando era deformado, sucesos denotados como eventos acústicos, los cuales fueron monitoreados para estudiar su frecuencia de aparición en términos de su intensidad. Se demostró que tales eventos acústicos siguen una distribución de ley de potencia, similar a la ley de Gutenberg-Richter para terremotos con exponente característico.

Siguiendo la idea de los trabajos [82–84], en nuestra investigación desarrollamos un análisis estadístico de eventos atómicos que definimos como elongaciones (desplazamientos atómicos). Monitoreamos estas elongaciones en el tiempo y construimos sus

densidades de probabilidad para estudiar la forma funcional de sus colas. Con esto buscamos entender, desde un punto de vista estadístico, cómo opera la plasticidad y las heterogeneidades estructurales en MG mientras son deformados.

Además, realizamos un estudio estadístico de descriptores físicos relevantes en este problema. Los descriptores considerados fueron el esfuerzo de corte, la deformación de corte, la deformación volumétrica y el desplazamiento no afín. Hemos construido sus densidades de probabilidad y hemos calculado propiedades estadísticas, relacionándolas con los diferentes estados mecánicos que adopta el sistema, así como la determinación de los diferentes fenómenos físicos involucrados durante este proceso de deformación. Este estudio es el inicio al desarrollo de nuestra metodología de red compleja en vidrios metálicos.

Este Capítulo lo organizamos de la siguiente manera: En la Sección (5.2) describimos los detalles de las simulaciones de MD, el proceso de deformación y los observables físicos obtenidos. En la Sección (5.3) desarrollamos nuestro estudio sobre los eventos de elongación. En la Sección (5.4) presentamos el análisis estadístico de descriptores físicos. Calculamos las distribuciones espaciales y la densidad de probabilidad de estos descriptores, así como sus momentos, curvas de Lorenz y coeficiente de Gini. Finalmente, en la Sección (5.5) ilustramos las conclusiones del estudio.

5.2. Preparación de la muestra, deformación de corte y cálculo de propiedades

Ahora que ya hemos introducido el problema y los antecedentes que motivan esta investigación, iniciamos esta sección explicando cada uno de los pasos acerca de la preparación de la muestra y los resultados que registran las simulaciones de MD. Para estudiar los fenómenos microscópicos involucrados en la deformación plástica

de un MG, hemos aplicado una deformación de corte o de cizalle (*shear deformation*, SD) bajo conservación de volumen. Dado que estamos trabajando con un MG en base a cobre y zirconio, hemos utilizado una interacción atómica para el sistema que obedece el *embedded atom model* (EAM), desarrollado por Cheng *et al.* [85]. Para llevar a cabo las simulaciones, los cálculos de trayectorias y propiedades son desarrollados por el software LAMMPS [55]. Esta herramienta computacional nos ha ayudado con toda esta tarea y su uso ha sido fundamental para la representación física del sistema.

A continuación presentamos cada uno de los pasos implementados para la preparación del MG a simular. Iniciamos con un sistema de 145.200 átomos de Cu con estructura cristalina FCC, donde el 50 % de estos átomos son reemplazados por átomos de Zr en posiciones aleatorias. Luego, el sistema es calentado desde una temperatura inicial de 300 K a 2.200 K durante 2 ns (con un paso de integración de $\Delta\tau = 1$ fs) en el ensamble NPT, manteniendo la presión constante a 0 GPa, obteniendo así un metal fundido. El siguiente paso es enfriar la muestra lo suficientemente rápido para evitar la cristalización y el sistema se vitrifique. Para ello, reducimos la temperatura en 10 K seguido del procedimiento propuesto por Wang *et al.* [86]. Luego, los 145.200 átomos en el vidrio se replican en la dirección x e y , seguido por un proceso de relajación en el conjunto NPT para eliminar problemas causados por la replicación. Finalmente, dejamos que la dinámica del sistema evolucione en el ensamble NVE durante 100 ps con una minimización final que asegure que las fuerzas interatómicas sean del orden de 10^{-4} eV·Å⁻¹ y termalizamos la muestra a 10 K mediante el termostato de Langevin, previo al proceso de deformación, siguiendo la metodología descrita por M. Sepúlveda-Macías *et al.* [87, 88]. La muestra de MG resultante se presenta en la Figura (5.1). También presentamos las correspondientes funciones de distribución radial parciales en la Figura (5.2). Acerca de la RDF, que se ha repor-

tado previamente para esta muestra [85, 87], la localización del primer y segundo máximo son señales características de un estado amorfo.

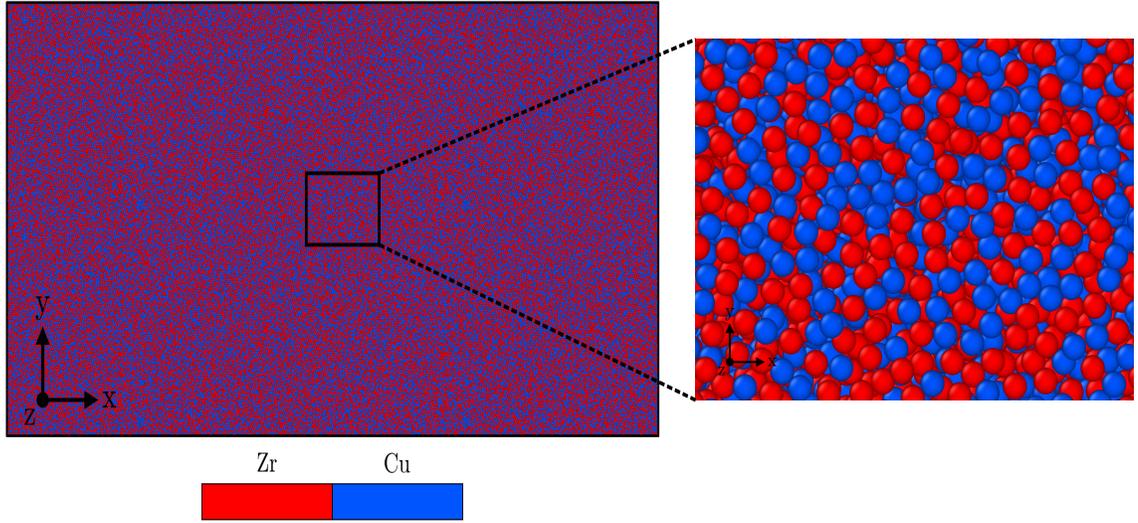


Figura 5.1: Visualización del sistema vidrio metálico $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$. Captura de la muestra una vez finalizada su preparación, incluyendo una pequeña región que permite comprobar el estado amorfo y la ausencia de cristalinidad. Esta figura fue obtenida a través del software OVITO [58].

El material está formado por $N_a = 580.800$ átomos que configuran una estructura amorfa, con un volumen fijo $905 \times 452 \times 24 \text{ \AA}^3$, donde la dirección z representa el espesor del sistema, y es el más angosto respecto al largo y al ancho, para poder facilitar la visualización de las SB cuando se desarrolle la SD en la dirección xy .

Una vez terminada la preparación del MG, iniciamos el desarrollo de la SD con una tasa de deformación constante $\dot{\gamma} = 5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, hasta una deformación máxima de $\gamma = 0,20$. En la Figura (5.3-a) se muestran las curvas S-S obtenidas a partir de cinco simulaciones independientes bajo diferentes condiciones de termalización. El esfuerzo $\langle \sigma_{xy} \rangle$ se calcula como la suma de la componente σ_{xy} del tensor de esfuerzo de todos los átomos promediado sobre el volumen de la celda. Cada una de ellas registra dos regímenes bien definidos: hasta $\gamma \sim 0,035$ el sistema responde elásticamente bajo

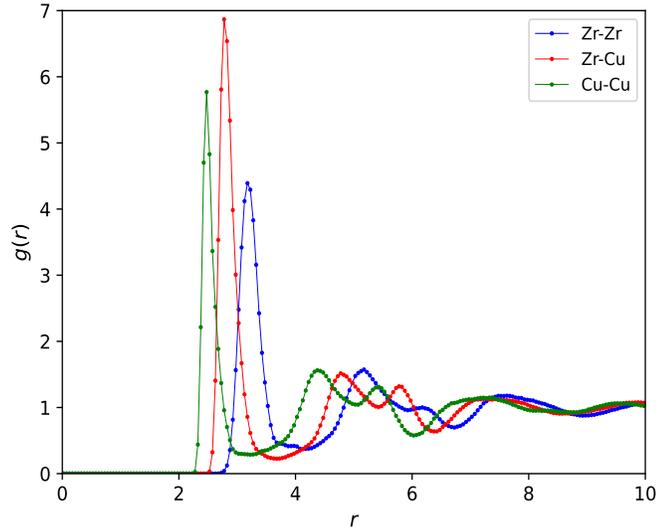


Figura 5.2: Funciones de distribución radial (RDF) parciales para la muestra de MG termalizado a $T = 10$ K. Se revisan las correlaciones Zr-Zr, Zr-Cu y Cu-Cu. La forma de estas curvas indica un buen acuerdo sobre el estado amorfo del sistema.

esfuerzos cortantes. Sin embargo, una vez superado este nivel de deformación (límite elástico), la muestra comienza a presentar deformaciones plásticas e irreversibles, alcanzando su punto de carga máxima (stress drop) $\gamma \sim 0,09$, y más allá de $\gamma \sim 0,14$ eventualmente ocurre la fractura. La simulación tiene una duración completa de 0,4 ns (400.000 pasos de tiempo), cubriendo una deformación máxima de $\gamma = 0,20$ (en el Apéndice (C.1) hemos revisado la curva S-S hasta $\gamma = 0,50$).

Hemos obtenido cinco curvas S-S diferentes para el régimen plástico. El parámetro que diferencia una simulación de la otra es el valor que escogemos para la semilla en la termalización. Este proceso depende de dicha semilla inicial que genera la fuerza aleatoria para los átomos en el modelo teórico del termostato de Langevin. Cada simulación se inicializa con una semilla diferente de forma que a nivel microscópico, cada dinámica es diferente una de otra, pero a nivel macroscópico, el material exhibe el mismo estado mecánico una vez que ocurren los eventos plásticos. Por último,

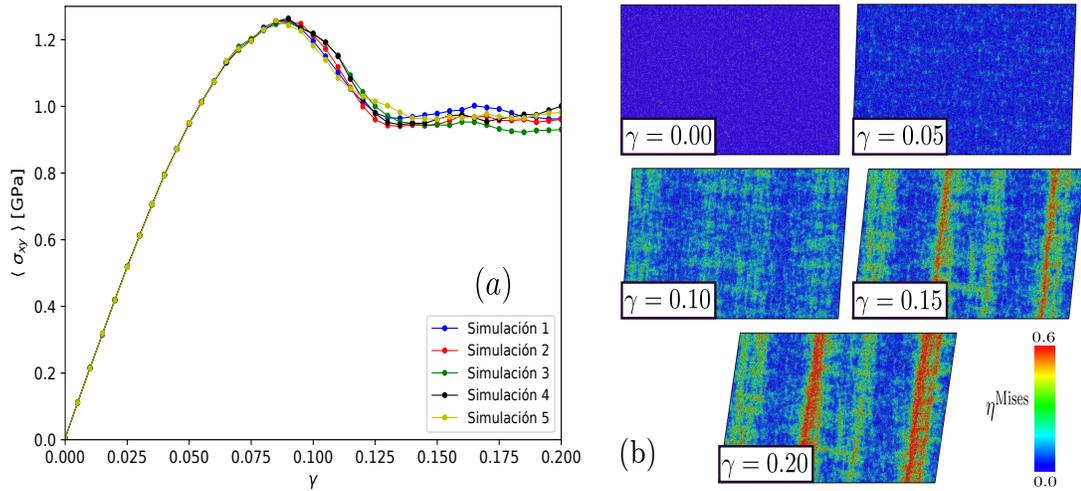


Figura 5.3: (a) Curvas esfuerzo-deformación (*stress-strain*, S-S) obtenidas para cinco simulaciones calculadas hasta un valor de deformación de $\gamma = 0,20$. Estas curvas registran el régimen elasto-plástico, el punto de máxima resistencia (stress drop) cuando se excede el límite elástico y la zona de fluencia para $\langle \sigma_{xy} \rangle \sim 0,95$ GPa. (b) Visualización del sistema $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ para distintos estados de deformación hasta $\gamma = 0,20$. Los átomos son coloreados de acuerdo a su deformación atómica local (von Mises strain, η^{Mises}), la cual es un indicador del grado de deformación que sufren los átomos. Esta medida fue calculada y representada por el software OVITO [58].

la Figura (5.3-b) ilustra la deformación atómica local calculada por medio del von Mises strain η^{Mises} , obtenido a través del tensor de deformación y que fue propuesto por Shimizu *et al.* [79]. Como se puede ver, a medida que aumenta la deformación, eventos plásticos empiezan a aparecer, generando las STZ (zonas de color cian). Estas STZ interactúan y coalescen en las zonas de color verde, formando eventualmente las SB (zonas de color rojo). Una animación de este proceso de deformación y formación de SB, se puede encontrar en el siguiente [Link](#).

Mientras la simulación desarrolla la deformación de cizalle, LAMMPS monitorea algunas cantidades físicas que son empleadas para nuestro estudio estadístico de descriptores y eventos atómicos. El integrador numérico nos entrega por defecto las posiciones y las velocidades de cada uno de los átomos para cada tiempo. Además, en relación a la física que estamos desarrollando, monitoreamos el tensor de esfuerzo

de cada átomo. En el trabajo de Thompson *et al.* [89], se presenta una expresión para el tensor de presiones de un sistema de átomos bajo condiciones de borde periódicas, la cual viene dada por

$$\mathbf{PV} = \left\langle \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i \otimes \mathbf{v}_i + \mathbf{W}(\mathbf{r}^N) \right\rangle, \quad (5.1)$$

donde el primer término corresponde a la contribución de energía cinética y el segundo a la contribución del virial. La expresión (5.1) para el tensor de presiones corresponde a la respuesta mecánica del sistema macroscópico. Para calcular el tensor de esfuerzo para cada átomo, LAMMPS emplea la siguiente definición

$$\sigma_{ab} = -mv_a v_b - W_{ab}, \quad (5.2)$$

donde $\{a, b\} = \{x, y, z\}$ denotan los índices de las coordenadas cartesianas y el signo negativo se interpreta como la dirección opuesta de la presión como respuesta a la deformación. El virial es calculado como

$$\begin{aligned} W_{ab} &= \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{N_p} (r_{1_a} F_{1_b} + r_{2_a} F_{2_b}) + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{N_b} (r_{1_a} F_{1_b} + r_{2_a} F_{2_b}) \\ &+ \frac{1}{3} \sum_{n=1}^{N_a} (r_{1_a} F_{1_b} + r_{2_a} F_{2_b} + r_{3_a} F_{3_b}) + \frac{1}{4} \sum_{n=1}^{N_d} (r_{1_a} F_{1_b} + r_{2_a} F_{2_b} + r_{3_a} F_{3_b} + r_{4_a} F_{4_b}) \\ &+ \frac{1}{4} \sum_{n=1}^{N_i} (r_{1_a} F_{1_b} + r_{2_a} F_{2_b} + r_{3_a} F_{3_b} + r_{4_a} F_{4_b}) + \text{Kspace}(r_{i_a}, F_{i_b}) + \sum_{n=1}^{N_f} r_{i_a} F_{i_b}. \end{aligned}$$

El virial se descompone en varios términos dependiendo de los tipos de interacciones. Para más detalles sobre esta expresión, se recomienda revisar la sección [stress/atom](#) del manual de LAMMPS.

Una vez finalizada la preparación del MG y el desarrollo de la SD, iniciamos el estudio estadístico de eventos atómicos y descriptores físicos.

5.3. Estudio de los defectos estructurales de la deformación plástica vía eventos de elongación

Se entiende por eventos atómicos a cambios que sufre un átomo o un conjunto de átomos en relación a su entorno. Estos eventos podemos identificarlos como desplazamientos, interacciones, deformaciones, vibraciones, difusiones, etc, generando así un cambio microscópico en el sistema. Un conjunto de eventos atómicos puede ayudar a comprender las propiedades y comportamiento de sólidos cuando son expuestos a temperatura, presión, esfuerzo u otras condiciones.

En el trabajo [82] se caracterizaron eventos atómicos como emisiones acústicas ocurridas en un material heterogéneo mientras era deformado. Experimentalmente, una señal $V(t)$ es monitoreada durante todo el proceso. Un evento de emisión acústica inicia a un tiempo t_i cuando la señal cruza un umbral fijo de 26 dB, y termina cuando la señal permanece bajo el umbral al menos por unos 200 μ s. La energía asociada con este evento i es calculada como la integral de $V^2(t)$ durante la duración del evento. Con esta descripción, los autores han relacionado un fenómeno microscópico como los eventos acústicos con liberación de energía, para posteriormente demostrar que existe una similitud estadística entre estos eventos y los sismos tras la obtención de una distribución de eventos acústicos tipo ley de potencia con exponente de escala similar al exponente de la ley de Gutenberg-Richter [90]. En el Apéndice (C.5) incluyo un breve análisis introductorio sobre la estadística del esfuerzo atómico y la metodología para estudiar los eventos de elongación.

5.3.1. Eventos de elongación

Motivados por los resultados obtenidos en [82], así como también de [83], estamos interesados en caracterizar los defectos estructurales generados por la deformación

plástica en el MG mediante un análisis estadístico de eventos atómicos. A partir del desplazamiento de los átomos, hemos definido el concepto de *elongación atómica* como la distancia que se desplaza un átomo cualquiera entre dos instantes consecutivos de la deformación. Sea \mathbf{r}_ℓ el vector posición del átomo ℓ en el tiempo t_s , y \mathbf{r}'_ℓ su vector posición en el tiempo t_{s+1} . Su elongación viene dada por $|\mathbf{r}'_\ell - \mathbf{r}_\ell| = d$. Los valores que puede tomar la elongación d varía según el átomo y el instante de deformación. Hemos llamado evento de elongación, a un cierto conjunto de átomos que sufren un desplazamiento mayor que un valor mínimo d_{\min} , similar a como son detectados los eventos sísmicos. Es razonable pensar que debe haber una mínima magnitud para que un evento sísmico sea detectado. De esta manera, el valor de la elongación adquiere un significado de magnitud.

La definición de elongación, sin embargo, necesita una precisión adicional. Como la muestra está siendo deformada, existe un desplazamiento de los átomos respecto a su posición original que se debe exclusivamente al cambio de geometría de la muestra. Esto no tiene información interesante, ya que se puede explicar simplemente con una transformación afín. Hay mayor información en el desplazamiento adicional de los átomos debido a sus interacciones mutuas, y que se vinculan con el hecho de que distintos átomos están sometidos a diversos niveles de stress, tal como hemos comprobado en la Sección (5.4).

Por lo tanto, para tener una definición útil de evento de elongación, que contenga información nueva a la simple deformación por un efecto geométrico solidario en toda la muestra, debemos considerar la diferencia entre el desplazamiento de un átomo, y el que tendría debido a la transformación afín asociada al grado de deformación de la muestra en un momento dado.

Notemos que la noción de esta transformación afín está asociada también con la reversibilidad del movimiento atómico, ya que al aplicar la transformación inversa,

podemos hacer que el átomo regrese a su posición original. Esto deja de suceder cuando se agregan los desplazamientos debido a las interacciones atómicas.

Si en el tiempo t_s , el vector posición de un átomo ℓ es \mathbf{r}_ℓ , y su vector posición luego de la transformación afín es \mathbf{r}'_ℓ , su desplazamiento sería $|\mathbf{r}'_\ell - \mathbf{r}_\ell| = d$, que representa el desplazamiento respecto a su punto de equilibrio. Luego, para todos aquellos átomos que satisfacen $d_{\min} \leq d$, son contabilizados como los eventos de elongación donde el valor de desplazamiento representa el tamaño o la magnitud del evento.

5.3.2. Estadística de elongaciones bajo transformación afín

Para construir las funciones de densidad de probabilidad de elongaciones bajo transformación afín, necesitamos conocer el vector posición \mathbf{r}_ℓ de todos los átomos para cada valor de deformación γ y la tasa de deformación con la cual es deformado el sistema, para así saber cuánto se desplaza cada átomo conforme al cizalle. En particular, hemos desarrollado la simulación con una tasa de deformación constante $\dot{\gamma} = 5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$.

Las elongaciones calculadas vía transformación afín resultan ser una descripción muy útil para eventos atómicos, ya que con una simple comparación entre posiciones físicas (de dinámica molecular) con posiciones geométricas (transformación afín), es posible detectar la formación de defectos, STZ, cambios de densidades, difusiones, etc. Por ejemplo, en la Figura (5.4) tenemos las distribuciones de elongaciones para todo el intervalo de deformación. Vemos que durante el régimen de deformaciones elásticas, las elongaciones no superan el valor $d = 0,5$, es decir, los átomos se mantienen oscilando en torno a sus puntos de equilibrio, sin embargo, cuando la deformación excede el límite elástico $\gamma > 0,35$, las elongaciones empiezan a tomar valores aún más altos como evidencia de la difusión de algunos átomos, y la aparición de los defectos estructurales propios de la deformación plástica de MG.

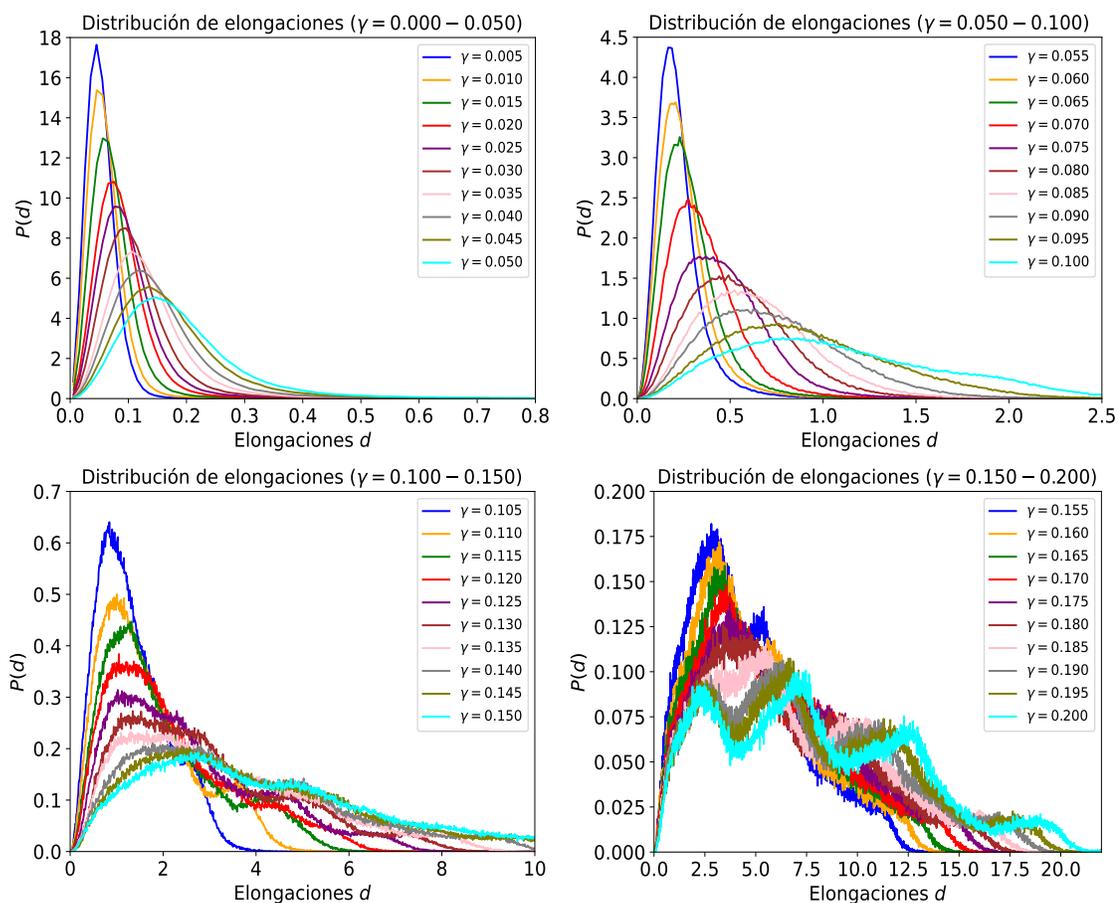


Figura 5.4: Funciones de densidad de probabilidad $P(d)$ de eventos de elongación calculadas vía transformación afín y para todo el intervalo de deformación. Las distribuciones se separan en distintos cuadros, cada uno conteniendo un cierto intervalo de valores de γ , para mostrar con más claridad la evolución de estas curvas.

En este tipo de estudio donde se busca caracterizar eventos atómicos, es interesante entender cómo son las colas de estas distribuciones. La cola de una distribución habla justamente de esos eventos que exhiben mayor magnitud respecto al promedio. Una manera de estudiar estas colas y determinar su forma funcional es calculando la representación log-log y semi-log de las distribuciones.

Tras aplicar el logaritmo a los datos de las distribuciones de la Figura (5.4), obtenemos las representaciones log-log y semi-log en las Figuras (5.5) y (5.6) respectivamente. Vemos que estas nuevas curvas alcanzan un máximo global seguido de una doble

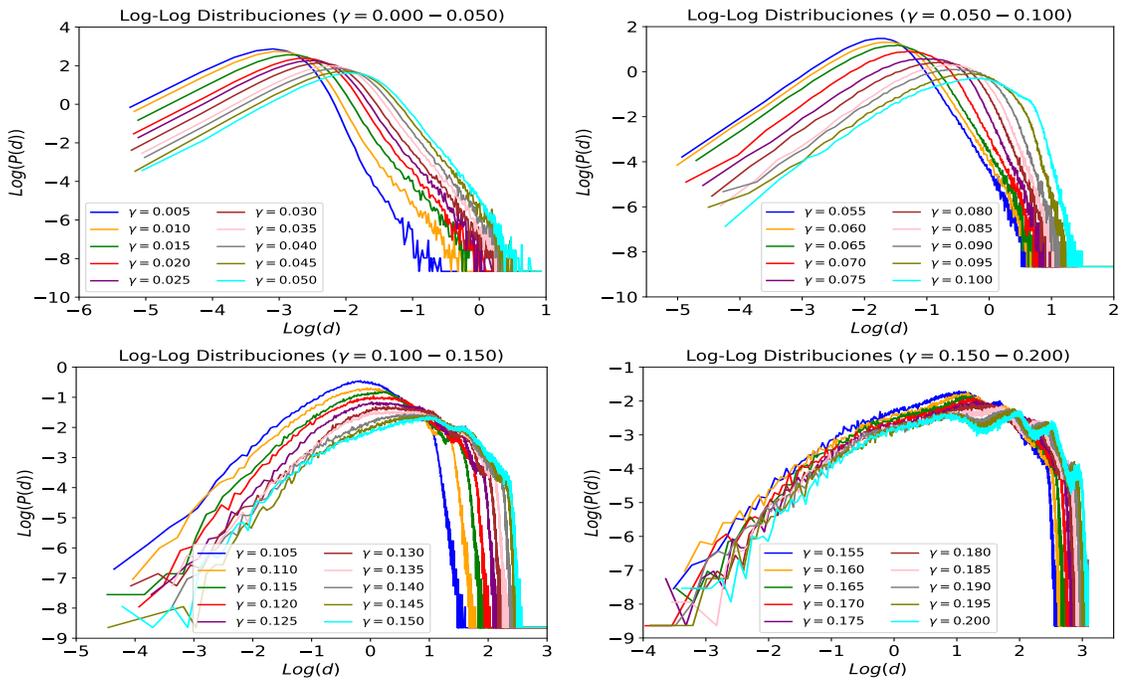


Figura 5.5: Representación log-log de las distribuciones de elongación para los distintos estados de deformación γ .

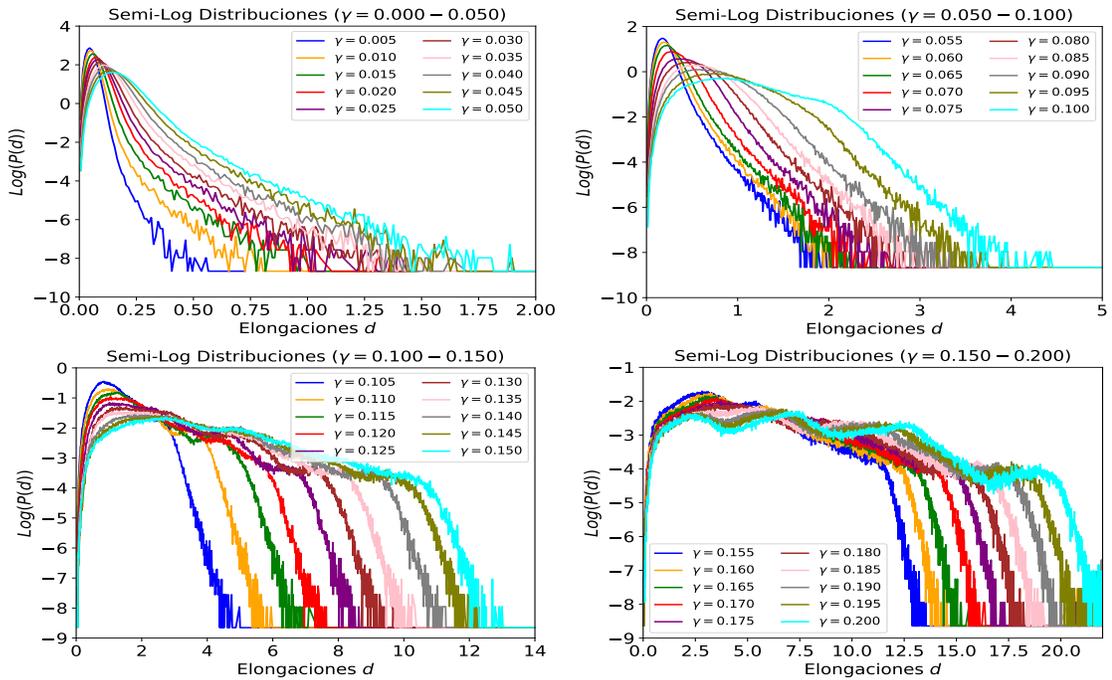


Figura 5.6: Representación semi-log de las distribuciones de elongación para los distintos estados de deformación γ .

tendencia lineal con pendientes e interceptos diferentes, donde aquella transición entre una tendencia lineal y la otra se observa con más claridad para deformaciones más altas. Dicha transición está mediada por un valor crítico de elongación que llamamos d_c . A partir de esto, podemos afirmar que $\epsilon = \epsilon(\gamma, d_c)$ y $\alpha = \alpha(\gamma, d_c)$, con

$$\epsilon = \begin{cases} \epsilon_1(\gamma) & \text{si } d \lesssim d_c, \\ \epsilon_2(\gamma) & \text{si } d \gtrsim d_c, \end{cases} \quad \text{y} \quad \alpha = \begin{cases} \alpha_1(\gamma) & \text{si } d \lesssim d_c, \\ \alpha_2(\gamma) & \text{si } d \gtrsim d_c, \end{cases} \quad (5.3)$$

donde ϵ y α son las funciones pendiente e intercepto, respectivamente, de las tendencias lineales en función de la deformación γ . El valor crítico de elongación d_c es el que separa la distribución en dos regímenes de elongaciones. Cada régimen i está caracterizado por los valores (ϵ_i, α_i) con $i = \{1, 2\}$. Denotamos los regímenes 1 y 2 como los regímenes de pequeñas y grandes elongaciones, respectivamente.

Ahora que sabemos que existe una tendencia lineal en las distribuciones bajo estas representaciones, lo que necesitamos conocer es la forma funcional original de estos datos. Si las colas de las distribuciones en representación log-log se ajustan mejor a una relación lineal que en representación semi-log, esto quiere decir que dichas colas tienen una forma funcional tipo ley de potencia, mientras que si se da el caso contrario, es decir que las colas de las distribuciones en representación semi-log se ajustan mejor a una relación lineal que en representación log-log, entonces dichas colas tienen una forma funcional tipo ley exponencial.

Para determinar cuál es la forma funcional de estas colas, procedemos a realizar un ajuste mediante el método de regresión lineal a los datos de ambas tendencias bajo representación log-log y semi-log. Este procedimiento numérico retorna la pendiente de la curva ϵ , el intercepto α , el error de la pendiente σ_ϵ y el error del intercepto σ_α , cada término en función de la deformación γ . Para más información sobre el método de regresión lineal, revisar el Apéndice (C.2).

En el Apéndice (C.3) mostramos algunas distribuciones en su representación log-log y semi-log junto a las ecuaciones de la recta que indican la tendencia lineal de los datos para el régimen de pequeñas y grandes elongaciones.

Basado en el trabajo de Guiller *et al.* [91], una estrategia para evaluar cuál ha sido el mejor ajuste realizado sobre las colas de las distribuciones es mediante el cálculo del error relativo de algún parámetro que ajuste a dicha curva. En este caso, al tratarse de un ajuste lineal, el parámetro principal es la pendiente de la recta, por tanto, evaluamos su error relativo como $\bar{\sigma}_\epsilon = \sigma_\epsilon/\epsilon$. En la Figura (5.7), hemos calculado este error para el ajuste sobre la primera y segunda tendencia lineal que describen los datos y cada distribución en su representación log-log y semi-log.

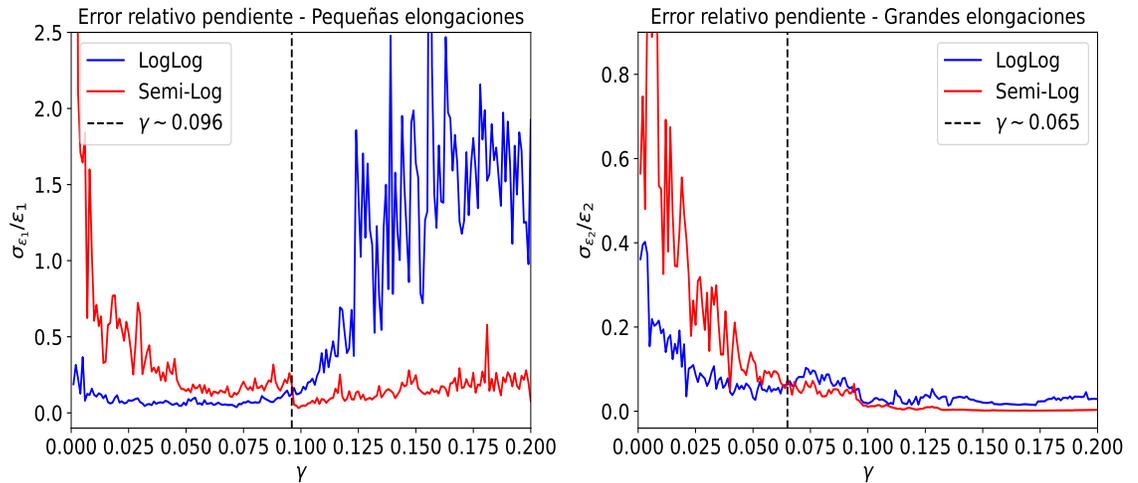


Figura 5.7: Error relativo de la pendiente de las tendencia lineales para la estadística de pequeñas y grandes elongaciones como función de la deformación. La línea negra segmentada indica el cruce entre las curvas de error obtenidas sobre las distribuciones log-log y semi-log.

En cada una de las figuras, se observa que existe un valor de deformación donde se cruzan los errores relativos del ajuste sobre las distribuciones. Este cruce representa una transición en la forma funcional de las colas de las distribuciones de elongaciones. Por ejemplo, para el error relativo sobre el ajuste de la distribución de pequeñas elongaciones (primera tendencia lineal), la estadística de estas elongaciones es controlada

por una ley de potencia hasta un valor de deformación $\gamma \sim 0,096$, transitando a una ley exponencial. Esto ocurre así ya que el menor error relativo hasta $\gamma < 0,096$ se da sobre el ajuste de las distribuciones en representación log-log, y cuando $\gamma > 0,096$, el menor error relativo se da para el ajuste sobre las distribuciones en representación semi-log. Para las distribuciones de grandes elongaciones (segunda tendencia lineal), se repite el mismo resultado anterior, pero ahora la transición de ley de potencia a ley exponencial ocurre aproximadamente para $\gamma \sim 0,065$. En base a esto, podemos plantear la siguiente expresión para la distribución de eventos de elongación

$$P(d, \gamma) = \begin{cases} C_1 d^{\epsilon_1(\gamma)} = e^{\alpha_1(\gamma)} d^{\epsilon_1(\gamma)} & \text{si } d \lesssim d_c(\gamma) \text{ y } \gamma \lesssim 0,096 \\ C_1 e^{\epsilon_1(\gamma)d} = e^{\epsilon_1(\gamma)d + \alpha_1(\gamma)} & \text{si } d \gtrsim d_c(\gamma) \text{ y } \gamma \gtrsim 0,096 \\ C_2 d^{\epsilon_2(\gamma)} = e^{\alpha_2(\gamma)} d^{\epsilon_2(\gamma)} & \text{si } d \lesssim d_c(\gamma) \text{ y } \gamma \lesssim 0,065 \\ C_2 e^{\epsilon_2(\gamma)d} = e^{\epsilon_2(\gamma)d + \alpha_2(\gamma)} & \text{si } d \gtrsim d_c(\gamma) \text{ y } \gamma \gtrsim 0,065 \end{cases} \quad (5.4)$$

Para todo el intervalo de elongaciones y deformaciones, hemos determinado una expresión analítica para la distribución de elongaciones $P(d, \gamma)$, la cual depende del estado de deformación sobre el sistema γ y de un valor de elongación crítico d_c que separa los regímenes de pequeñas y grandes elongaciones. La descripción de este tipo de eventos atómicos es una forma alternativa de caracterizar la deformación plástica del MG. Vemos que para deformaciones elásticas, la estadística de elongaciones sigue una ley de potencia con un exponente de escala característico. Hay muchos eventos de elongación de baja magnitud y pocos de alta magnitud. Sin embargo, cuando se están desarrollando los fenómenos plásticos ($\gamma \sim 0,065$), la estadística de grandes elongaciones se hace presente bajo una ley exponencial al igual que la estadística de pequeñas elongaciones precisamente cuando se localiza la SB ($\gamma \sim 0,096$).

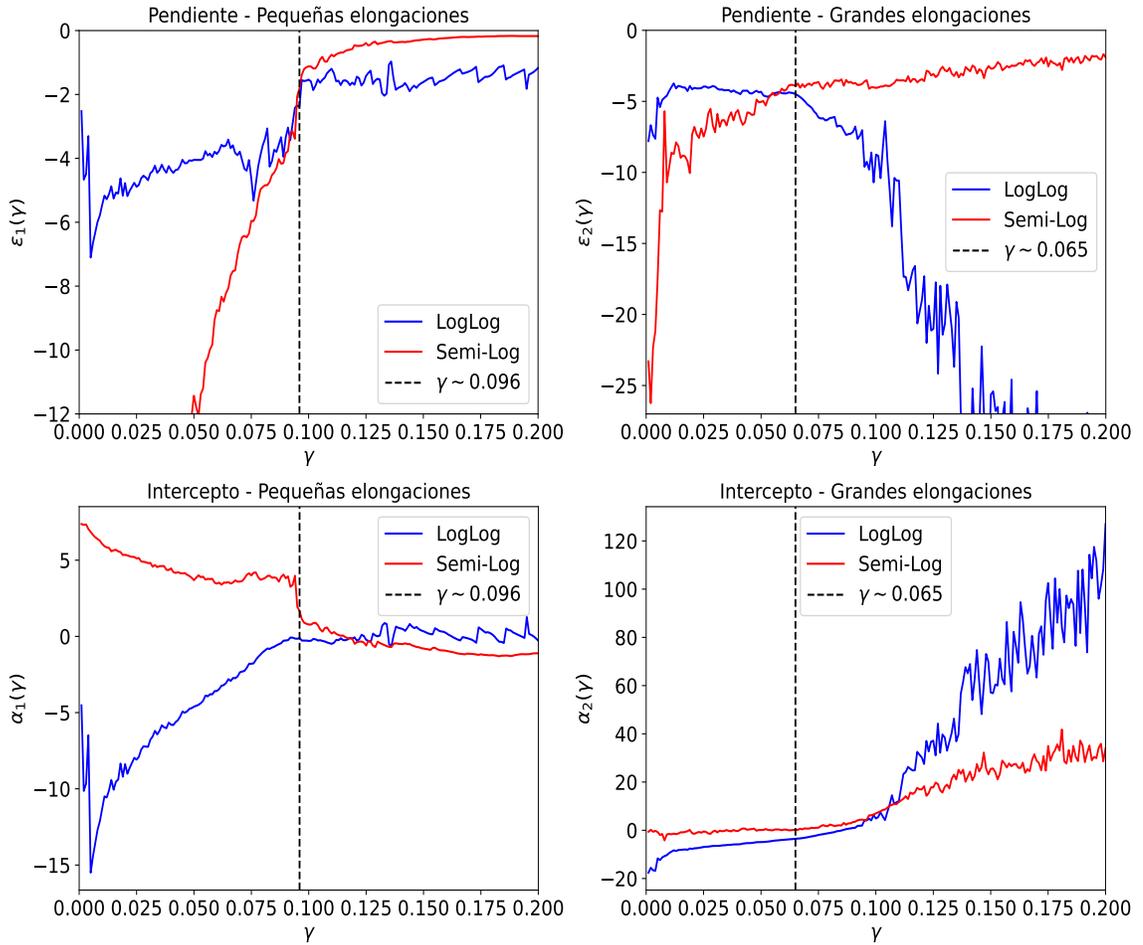


Figura 5.8: Valor de la pendiente ϵ y el intercepto α de las tendencias lineales para la estadística de pequeñas y grandes elongaciones como función de la deformación.

En la Figura (5.8) mostramos cómo cambian las pendientes ϵ_i y los interceptos α_i a medida que aumenta la deformación γ . Vemos que, para las pendientes e interceptos calculadas sobre el régimen de pequeñas y grandes elongaciones, se evidencia un cruce en los parámetros. Este cruce está relacionado precisamente con el estado de deformación γ cuando la distribución de elongaciones transita de una forma funcional tipo ley de potencia a una ley exponencial. En resumen, los valores de los exponentes aumentan en el intervalo $-5 < (\epsilon_1, \epsilon_2) < 0$ como función de la deformación.

Para finalizar el estudio de la distribución de elongaciones, necesitamos determinar el valor de la elongación crítica para todo γ . En la representación log-log, $\log(d_c)$

nos indica el punto aproximado donde ocurre la transición de la tendencia lineal de pequeñas elongaciones (ϵ_1, α_1) a la tendencia lineal de grandes elongaciones (ϵ_2, α_2) , y en la representación semi-log es similar, solo que acá el que marca dicha transición es d_c . Conocer este parámetro para cada valor de deformación γ nos permite, en definitiva, determinar la forma funcional de la distribución de eventos de elongación (5.4). Para más información sobre cómo determinar d_c , revisar el Apéndice (C.4).

Como ya conocemos los valores (ϵ_i, α_i) , calculamos d_c para todo γ :

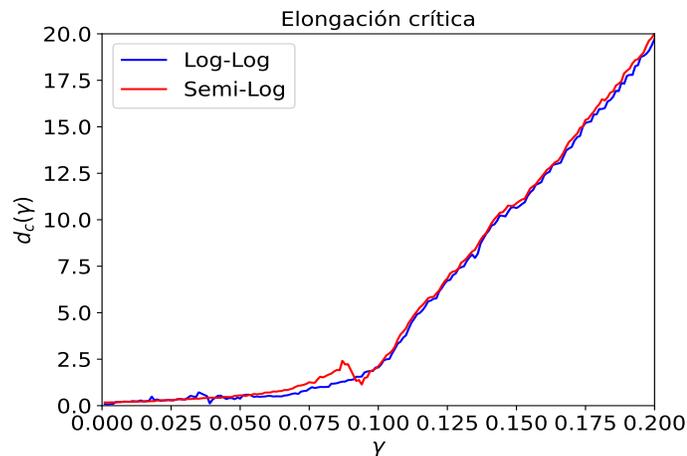


Figura 5.9: Elongación crítica d_c que divide los dos regímenes de elongaciones, como función de la deformación.

Ahora que hemos determinado el valor de la elongación que separa el régimen de pequeñas y grandes elongaciones, la expresión (5.4) para la distribución de elongaciones está completa. Desde un punto de vista físico, el estudio estadístico de este tipo de eventos atómicos basado en elongaciones, nos ha ayudado a mejorar el entendimiento de los fenómenos plásticos que ocurren en un MG cuando es deformado. Sabemos que las STZ, como unidad fundamental de la deformación plástica en sólidos amorfos, son defectos estructurales que se rigen por alguna dinámica para finalmente formar lo que conocemos como SB antes de que se genere el fallo del material, siendo las elongaciones un muy buen descriptor para caracterizarlos.

En relación a los resultados de las Figuras (5.7) y (5.8), en el régimen de deformaciones elásticas e inicio de los eventos plásticos, las pequeñas y grandes elongaciones obedecen una estadística tipo ley de potencia con exponente de escala no universal, con fluctuaciones entre -6 y -4 , caracterizándose como fenómeno libre de escala. Sin embargo, cuando las STZ se activan e interactúan para formar las SB, generando una alta deformación atómica local, la estadística de este fenómeno responde bajo otra regla funcional, siendo una ley exponencial la que domina con un exponente relativamente constante.

5.4. Análisis estadístico de descriptores físicos

Ahora que hemos finalizado el estudio sobre eventos de elongación, iniciamos el análisis estadístico de descriptores físicos. Con este estudio buscamos dar una caracterización macroscópica a la deformación elasto-plástica, que nos ayude a describir las heterogeneidades estructurales, evidenciar el fallo y describir las propiedades del MG. Algunos descriptores que revisamos son: el *Shear Stress*, el *Shear Strain*, el *Volumetric Strain* y el *Non-Affine Displacement*. Los descriptores que presentamos en este análisis, son cantidades físicas que se utilizan con frecuencia en estudios de deformación sobre cristales y materiales amorfos [92].

El *Shear Stress* o esfuerzo de von Mises σ^{Mises} es una cantidad con unidades de presión que calculamos para cada átomo ℓ usando su tensor de esfuerzo mediante la expresión

$$\sigma_{\ell}^{\text{Mises}} = \sqrt{\sigma_{xy}^2 + \sigma_{xz}^2 + \sigma_{yz}^2 + \frac{(\sigma_{xx} - \sigma_{yy})^2 + (\sigma_{xx} - \sigma_{zz})^2 + (\sigma_{yy} - \sigma_{zz})^2}{6}}. \quad (5.5)$$

El *Shear Strain* o deformación de von Mises η^{Mises} es una cantidad adimensional que calculamos para cada átomo ℓ usando su tensor de deformación mediante una

expresión equivalente al *Shear Stress*

$$\eta_{\ell}^{\text{Mises}} = \sqrt{\eta_{xy}^2 + \eta_{xz}^2 + \eta_{yz}^2 + \frac{(\eta_{xx} - \eta_{yy})^2 + (\eta_{xx} - \eta_{zz})^2 + (\eta_{yy} - \eta_{zz})^2}{6}}. \quad (5.6)$$

El *Volumetric Strain* o deformación volumétrica η^{Vol} es una cantidad adimensional que calculamos para cada átomo ℓ usando las componentes diagonales del tensor de deformación mediante la expresión

$$\eta_{\ell}^{\text{Vol}} = \frac{1}{3}(\eta_{xx} + \eta_{yy} + \eta_{zz}). \quad (5.7)$$

Por último, el *Non-Affine Displacement* o desplazamiento no afín \mathcal{D}^2 es una cantidad adimensional que corresponde al mínimo error cuadrático cuando se intenta determinar la mejor transformación tensorial \mathbf{J}_{ℓ} que mapea de una configuración inicial no deformada $\{\mathbf{d}_{j\ell}^0\}$, a una configuración deformada $\{\mathbf{d}_{j\ell}\}$. Este descriptor se expresa como

$$\mathcal{D}_{\ell}^2 = \min_{\mathbf{J}_{\ell}} \left\{ \sum_{j \in N_{\ell}^0} |\mathbf{d}_{j\ell}^0 \mathbf{J}_{\ell} - \mathbf{d}_{j\ell}|^2 \right\}. \quad (5.8)$$

Para más información, revisar la Sección (3.2.3).

Los mapas de la Figura (5.10) muestran la distribución espacial de cada descriptor como función de la deformación. Estos resultados indican un buen acuerdo con los fenómenos relacionados con el fallo y fractura. Por ejemplo, la distribución espacial del η^{Mises} , η^{Vol} y el \mathcal{D}^2 muestran que el desarrollo de la fractura se inicia a través de la aparición de las STZ y SB cuando se alcanza el 10 % y el 15 % de deformación. Sin embargo, la distribución espacial de σ^{Mises} se distribuye homogéneamente por toda la celda independiente de si las deformaciones son elásticas o plásticas. Revisamos la distribución de valores (función densidad de probabilidad) de cada descriptor, algunas de sus propiedades y métricas tales como el coeficiente de Gini.

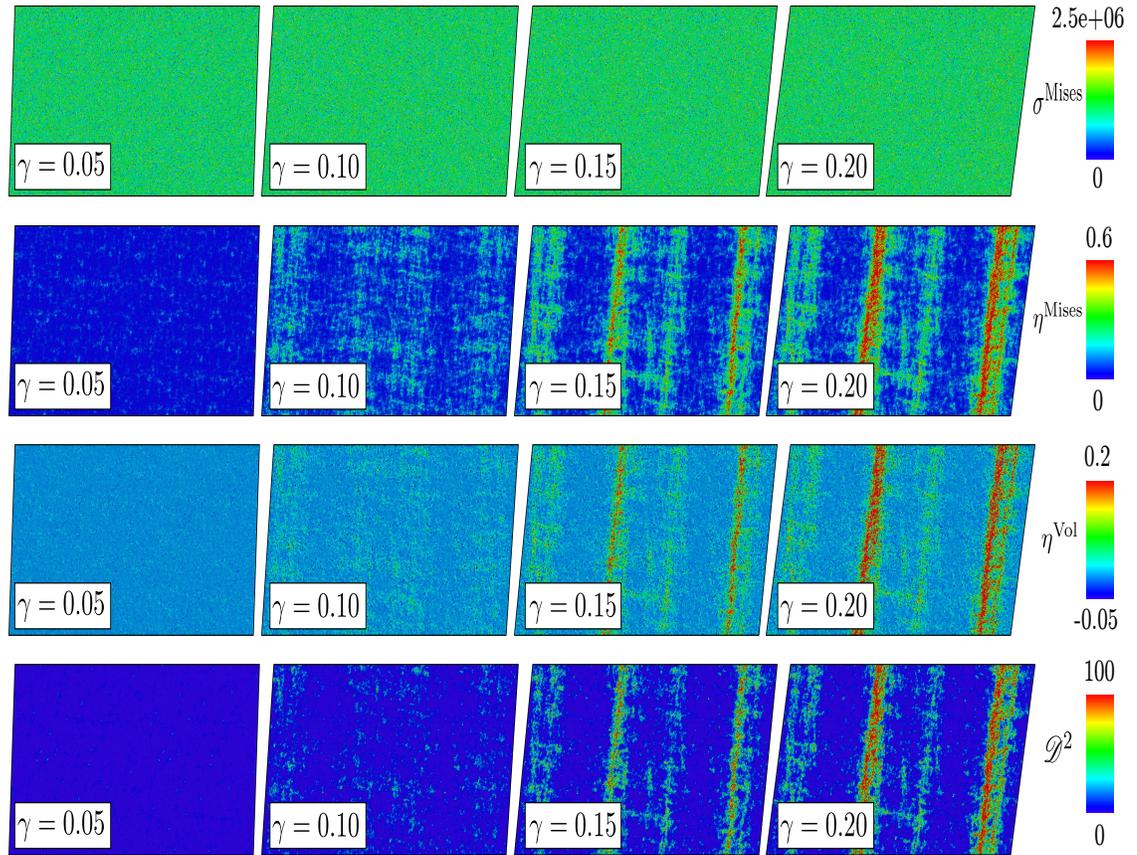


Figura 5.10: Distribución espacial de los descriptores: *Shear Stress* (σ^{Mises}), *Shear Strain* (η^{Mises}), *Volumetric Strain* (η^{Vol}) y el *Non-Affine Displacement* (\mathcal{D}^2). Para los estados de deformación $\gamma = \{0,05, 0,10, 0,15, 0,20\}$, cada uno de los átomos son coloreados en función del valor de su descriptor. La barra de color indica el rango de valores que toma cada uno de los descriptores en donde se halla la mayor concentración.

La distribución espacial de estos descriptores es presentada en la Figura (5.10), la cual nos muestra que son buenos candidatos para el estudio de la deformación. Si bien, la distribución de σ^{Mises} no señala la formación de SB, pensamos que esta puede aportar otro tipo de información sobre el sistema. También tenemos la distribución numérica vía densidad de probabilidad que es presentada en la Figura (5.11), la cual nos muestra cómo se distribuyen los valores entre cada átomo de la celda y para cada valor de deformación. Para el descriptor *Shear Stress*, vemos que sus valores

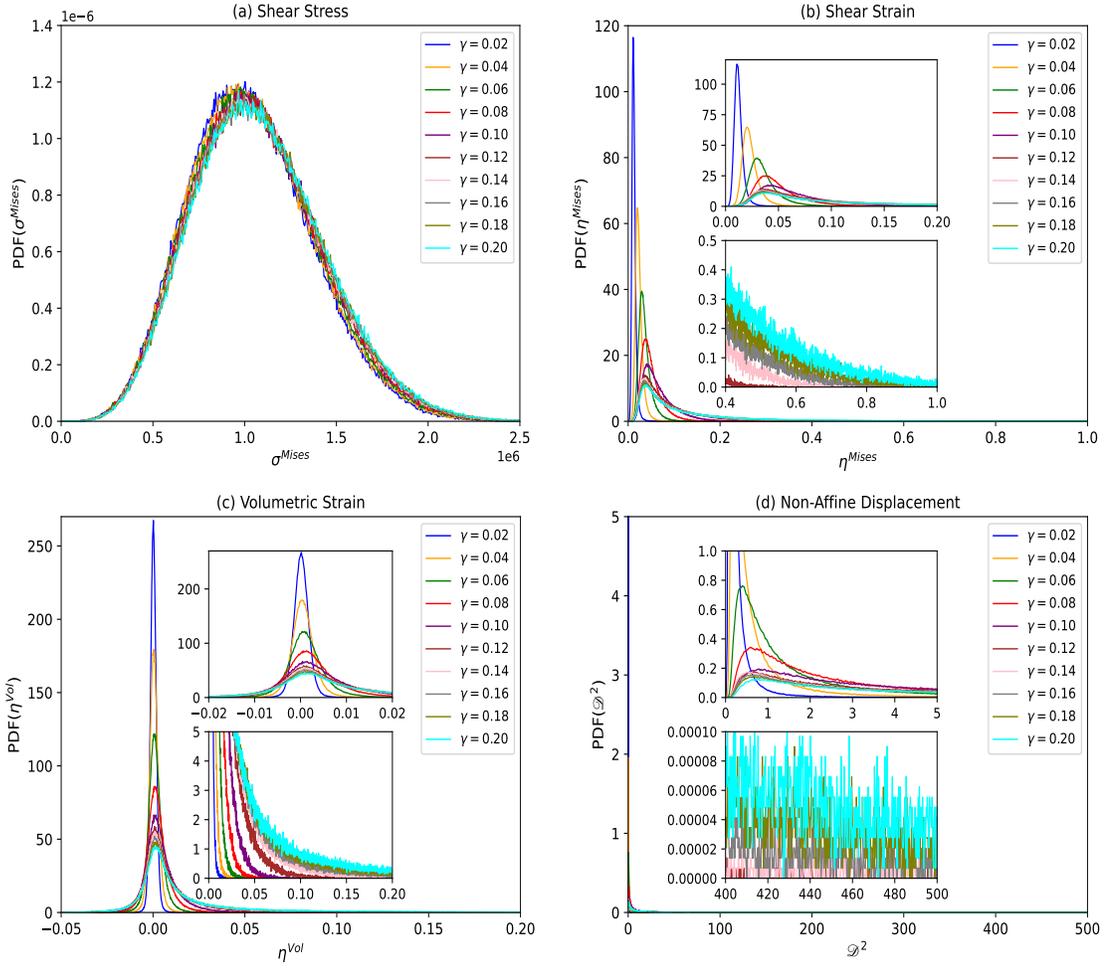


Figura 5.11: Funciones densidad de probabilidad (distribución de valores) de (a) *Shear Stress* σ^{Mises} , (b) *Shear Strain* η^{Mises} , (c) *Volumetric Strain* η^{Vol} y (d) *Non-Affine Displacement* \mathcal{D}^2 , para diferentes estados de deformación γ . Las curvas de las figuras internas en (b), (c) y (d) son un zoom de las mismas distribuciones respectivas. En el Apéndice (C.6) se presenta un pequeño análisis sobre el bin, y de cómo fue seleccionado para la construcción de estas curvas.

siguen aproximadamente una distribución gaussiana, independiente del régimen de deformaciones, a diferencia de los otros, lo cual se correlaciona con la distribución homogénea vista en la Figura (5.10). Para las distribuciones de *Shear Strain* se exhibe una dependencia del estado de deformación, donde para deformaciones elásticas, $0 \leq \eta^{\text{Mises}} \leq 0,1$, y para deformaciones plásticas, $0 \leq \eta^{\text{Mises}} \leq 1$. En este caso, aumenta la desviación estándar de los datos así como el promedio $\langle \eta^{\text{Mises}} \rangle$. Por otro lado,

las distribuciones de *Volumetric Strain* muestran una tendencia gaussiana para todo valor de γ bajo la salvedad que a medida que aumenta la deformación, la desviación estándar de los datos aumenta conservando el promedio $\langle \eta^{\text{Vol}} \rangle$ en torno a 0, lo cual tiene sentido físico ya que el sistema preserva su volumen ante la deformación de cizalle que estamos desarrollando. Por último, las distribuciones de *Non-Affine Displacement* exhiben colas cada vez más largas a medida que aumenta la deformación. Este tipo de distribuciones resultan interesantes de estudiar ya que aparentemente tienen la forma de una ley de potencia. Decenas de sistemas físicos, como terremotos [16], llamaradas solares [17, 93], incluyendo deformación de materiales [82], han reportado leyes de potencia en alguna medida.

La representación visual de estas funciones de densidad solo nos da una idea de cuán frecuente es encontrar un átomo con un determinado valor del descriptor. Para tener una caracterización más cuantitativa de estas distribuciones, procedemos a calcular la serie temporal de los momentos. Desde un punto de vista estadístico, una distribución proporciona información probabilística de una variable aleatoria. Una manera caracterizar el espacio muestral es calculando propiedades como el promedio, varianza, desviación estándar, etc. Podemos calcular estas cantidades a través de los momentos de una distribución. Para este análisis, trabajamos con el momento μ y el momento estandarizado $\hat{\mu} = \bar{\mu}/\sigma$, los cuales se definen como

$$\mu_k = \langle \alpha^k \rangle = \int_{\alpha \in [a,b]} \alpha^k \rho(\alpha) d\alpha, \quad (5.9)$$

$$\hat{\mu}_k = \frac{\langle (\alpha - \mu)^k \rangle}{\sigma^k} = \frac{1}{\sigma^k} \int_{\alpha \in [a,b]} (\alpha - \mu)^k \rho(\alpha) d\alpha, \quad (5.10)$$

donde $\alpha = \{\sigma^{\text{Mises}}, \eta^{\text{Mises}}, \eta^{\text{Vol}}, \mathcal{D}^2\}$ son los descriptores físicos y $\rho(\alpha)$ son las funciones de densidad de probabilidad de la Figura (5.11). Para el caso del momento estandarizado, se trabaja con el momento central, centrado en el promedio $\bar{\mu} = \langle (\alpha - \mu) \rangle$,

y normalizado en la k -ésima potencia de la desviación estándar $\sigma = \sqrt{\langle(\alpha - \mu)^2\rangle}$. Cada una de estas integrales se calcula en el intervalo de valores que toma cada descriptor. En la Figura (5.12) presentamos los resultados obtenidos para el tercer y cuarto momento estandarizado de cada uno de los descriptores. Estos resultados son la serie temporal de la asimetría y la curtosis de las distribuciones. Los momentos estandarizados de orden 1 y 2 no son calculados ya que son 0 y 1 respectivamente para todo el proceso de deformación. Esto pasa porque el momento central de orden 1, al estar centrado en el promedio se cancela, y porque el momento de orden 2, al ser la varianza, el término σ^2 lo normaliza exactamente dando 1 para todo γ .

El momento de tercer orden (skewness) $\hat{\mu}_3$ es un valor que cuantifica la asimetría de una distribución. En relación al signo de este resultado se puede sacar conclusiones sobre la orientación de dicha asimetría. Los resultados presentados en la Figura (5.12) muestran que para todas las distribuciones siempre se tiene un skewness positivo independiente del estado de deformación γ , pero lo que es interesante notar son las variaciones que exhibe esta propiedad. Por ejemplo para el *Shear Stress* su skewness $\hat{\mu}_3 \approx 0,3$, es decir, es casi una gaussiana con una leve asimetría hacia la derecha. Ahora lo relevante aquí es que dicha asimetría muestra cambios en puntos como la transición elasto-plástica y fractura del material. Que la distribución se haga más asimétrica hacia la derecha en el régimen plástico y en el proceso de formación de SB, físicamente nos dice que aparecen átomos con un alto esfuerzo producto de la disipación de energía elástica, resultado muy interesante estadísticamente. Los otros descriptores también muestran variaciones interesantes, por ejemplo para el *Shear Strain* disminuye en el régimen plástico, para el *Volumetric Strain* aumenta drásticamente antes de la fractura y para el *Non-Affine Displacement* inicia muy asimétrica y a medida que aumenta la deformación se atenúa la asimetría.

Por otro lado tenemos el momento de cuarto orden (curtosis) $\hat{\mu}_4$. Esta medida es-

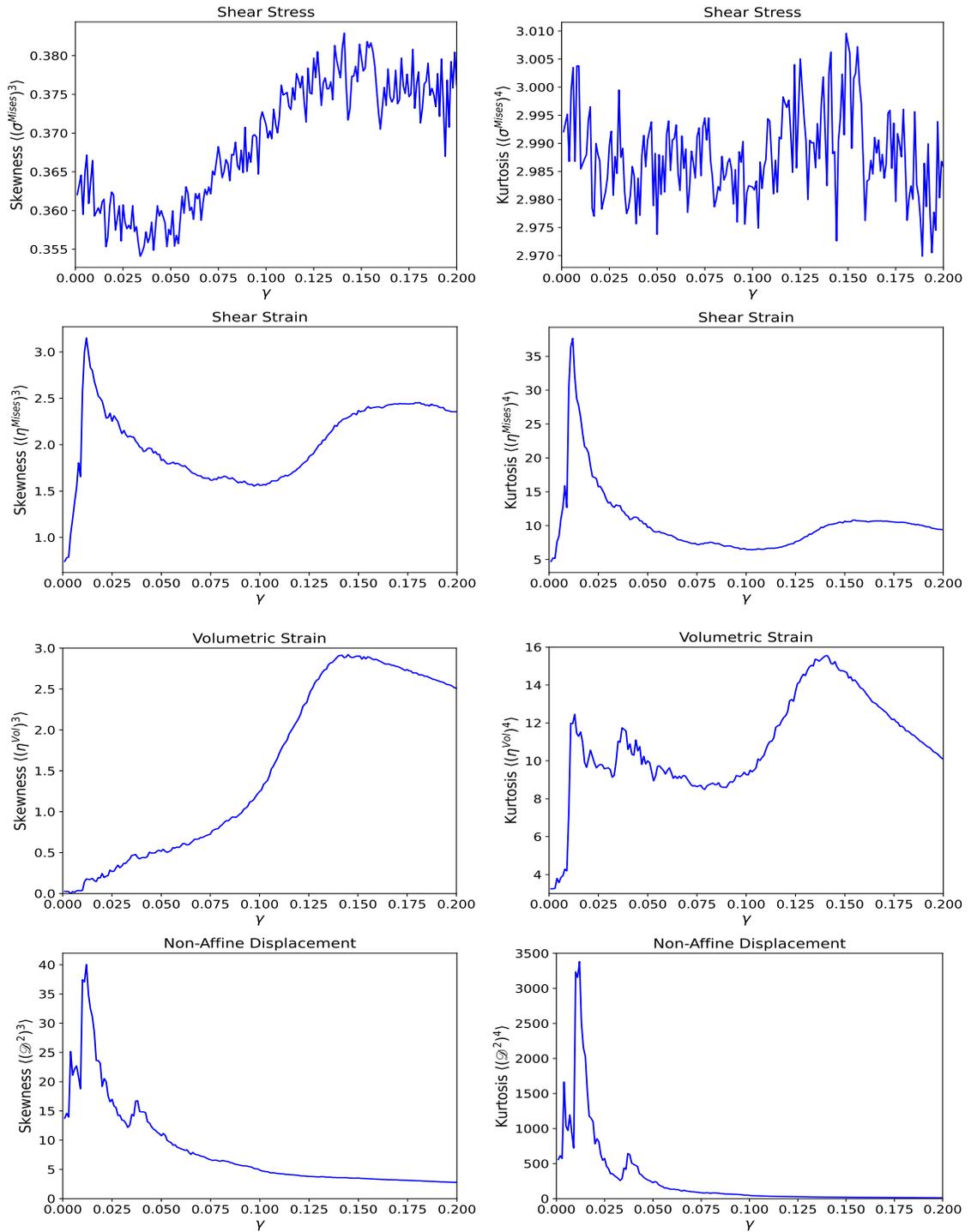


Figura 5.12: Momentos estandarizados de tercer y cuarto orden, de las distribuciones de la Figura (5.11) como función de la deformación y para los descriptores $\alpha = \{\sigma^{Mises}, \eta^{Mises}, \eta^{Vol}, \mathcal{D}^2\}$.

tadística cuantifica el grado de inclinación del máximo y las colas de una distribución respecto a una distribución gaussiana. Para nuestros resultados en la Figura (5.12), la curtosis de cada descriptor es positiva para todo valor de deformación, indicando que existen valores atípicos en las colas. Estos valores atípicos no son más que la presencia de átomos altamente *stressed* y/o deformados. Para el *Shear Stress* es relativamente constante, demostrando que la diferencia con una gaussiana no se altera, y para los otros descriptores, indica cambios en relación al régimen de deformación. Esta caracterización es otro resultado complementario a nuestra interpretación física de los fenómenos que ocurren en el material.

Continuando con el cálculo de propiedades estadísticas de las densidades de probabilidad, seguimos ahora con el coeficiente de Gini. Esta métrica es una medida de desigualdad en una distribución de datos. Normalmente se utiliza para medir la desigualdad en los ingresos (en un país), pero puede usarse para medir cualquier forma de distribución desigual. Este coeficiente es un número entre 0 y 1, donde 0 indica la perfecta igualdad (todos tienen los mismos ingresos) y donde 1 indica la perfecta desigualdad (una persona tiene todos los ingresos y los demás ninguno). Aunque el coeficiente de Gini se utiliza sobre todo para medir la desigualdad en los ingresos, también puede utilizarse para medir la desigualdad en la riqueza. Este uso requiere que nadie disponga de una riqueza neta negativa.

En nuestro caso, estamos interesados en ver cuán desiguales (numéricamente) son los datos de cada descriptor en función de la deformación. Para evaluar este coeficiente, necesitamos calcular lo que se conoce como la curva de Lorenz, que en este contexto representaría la fracción del descriptor acumulado (equivalente a la fracción de riqueza de una población) en función de la fracción de átomos acumulados (equivalente a la fracción de población). Para revisar algunos detalles sobre como calcular estas curvas, ver el Apéndice (C.7).

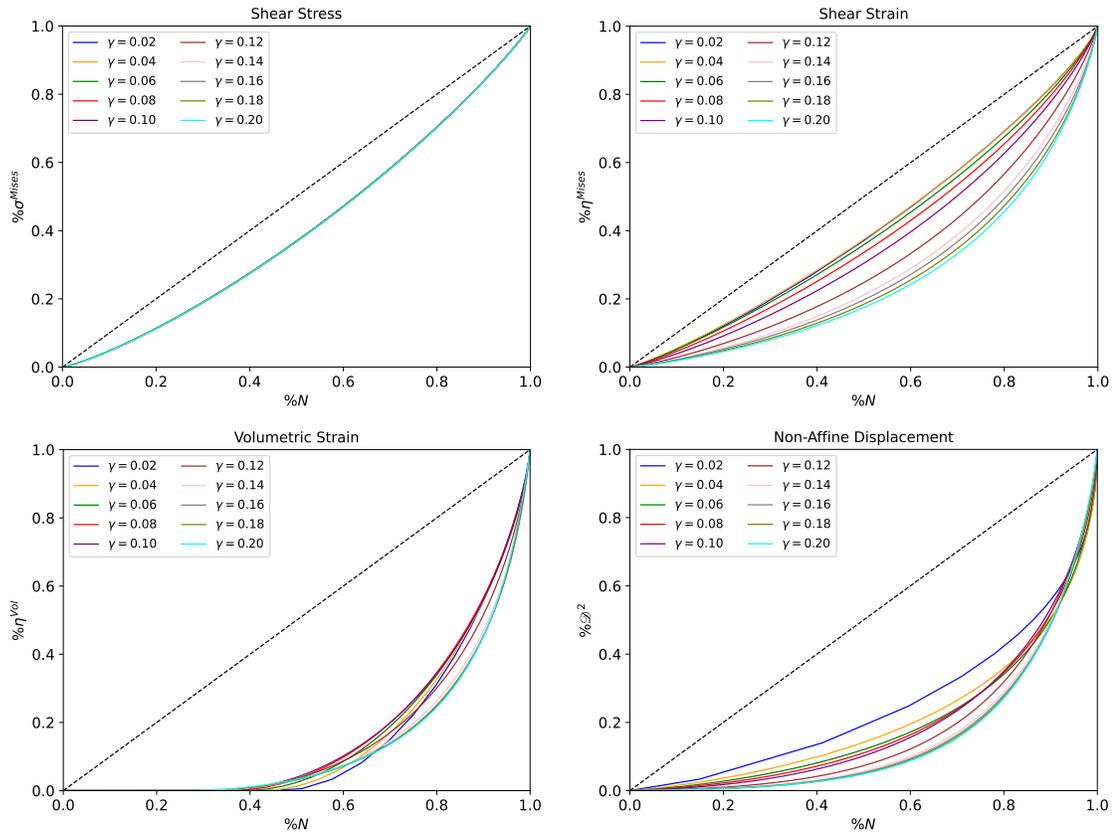


Figura 5.13: Curvas de Lorenz de cada una de las distribuciones de la Figura (5.11) y para diferentes estados de deformación γ . La línea segmentada representa la máxima igualdad que se puede tener en una distribución de valores. Esto quiere decir, que para un mismo porcentaje de población hay un *mismo* porcentaje de riqueza distribuido entre ellos. Todas las curvas bajo la línea segmentada dan cuenta de un grado de desigualdad que exhibe el sistema.

En economía o en cualquier contexto que se aplique, las curvas de Lorenz son una representación visual de cuan desigual es una distribución de datos. Estas curvas toman valores únicamente entre 0 y 1, ya que evalúan la fracción de la riqueza total que posee una fracción de la población completa. Mientras más se aproxime la curva a una tendencia lineal, la distribución de los datos es más igualitaria, ya que para una determinada fracción de la población, le toca la misma cantidad de riqueza. Sin embargo, si la curva toma la forma de una semi-parábola con un mínimo en el cero, indica que existe un grado de desigualdad en los datos en función de las carac-

terísticas de dicha semi-parábola. Revisando la Figura (5.13), vemos que las curvas de Lorenz del *Shear Stress* se aproximan a una recta independiente del régimen de deformaciones, es decir, los datos se distribuyen casi de forma igualitaria sobre el sistema. Lo anterior tiene sentido ya que el *Shear Stress* se distribuye homogéneamente según el mapa de la Figura (5.10). Por otro lado, las curvas de Lorenz del *Shear Strain* y el *Non-Affine Displacement* toman la forma de una semi-parábola aumentando su convexidad a medida que aumenta la deformación. A mayor convexidad, mayor es el nivel de desigualdad. Para el caso del *Volumetric Strain*, al menos un 40% de la población de átomos presenta un valor del descriptor muy diferente a la media, aumentando considerablemente la desigualdad. A pesar de que la densidad de probabilidad del *Shear Stress* y el *Volumetric Strain* se ven como una gaussiana, no necesariamente tendrán las mismas propiedades.

Ahora que ya tenemos una idea de cuán desigual es la distribución de cada descriptor vía curvas de Lorenz, procedemos a cuantificar dicha desigualdad mediante el cálculo del coeficiente de Gini, el cual puede ser calculado de dos maneras distintas:

$$G = \frac{A}{A + B} = \left| 1 - \sum_{k=1}^{n-1} (X_{k+1} - X_k)(Y_{k+1} + Y_k) \right|, \quad (5.11)$$

donde A es el área entre la línea de igualdad perfecta y la curva de Lorenz, y B es el área bajo la curva de Lorenz. Dado que el área bajo la curva de igualdad perfecta es 0,5, es claro ver que $A + B = 0,5$, entonces, una expresión alternativa para este coeficiente sería $G = 1 - 2B$. Por otro lado, tenemos la fórmula de Brown, una expresión que utiliza la *proporción acumulada de la variable población X* y la *proporción acumulada de la variable descriptor Y* , para cuantificar este coeficiente. Para tener un estudio más completo, se presenta ambos resultados para toda la serie temporal del coeficiente de Gini de los cuatro descriptores.

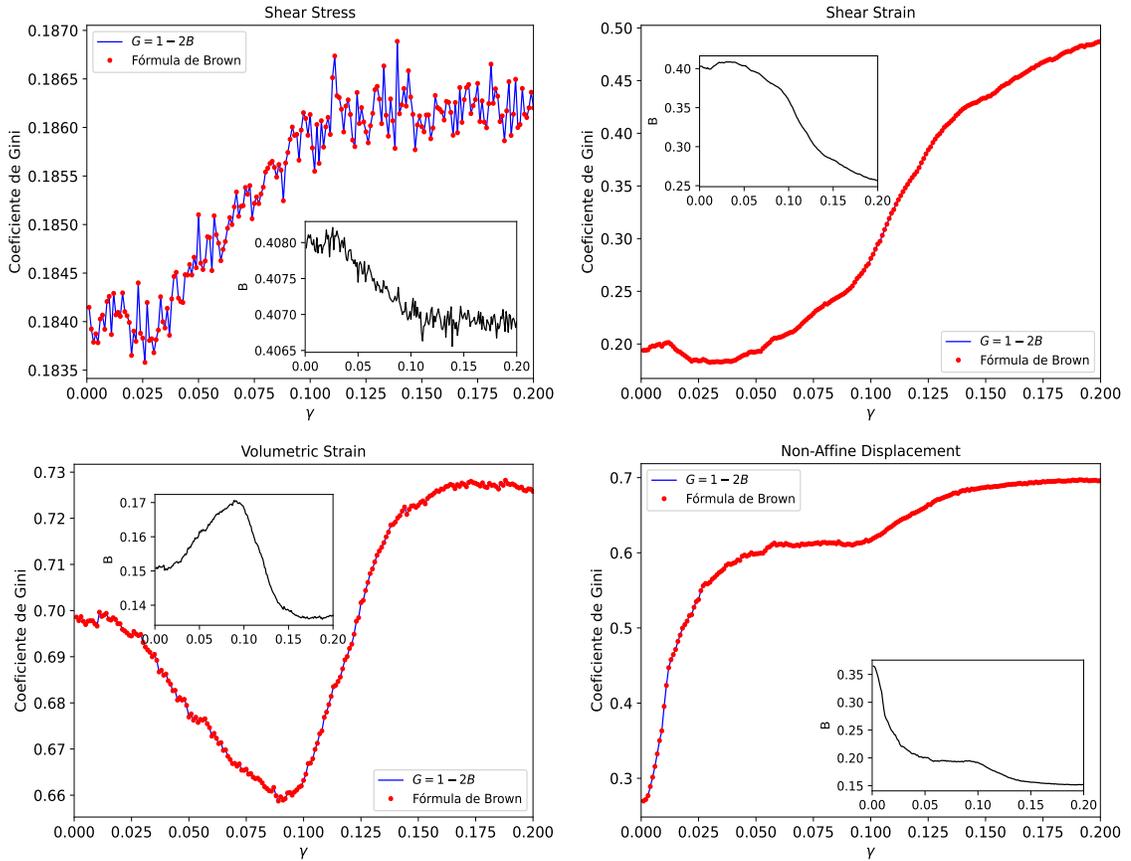


Figura 5.14: Coeficiente de Gini como función de la deformación para cada una de las distribuciones de la Figura (5.11), calculado mediante las expresiones (5.11). Se incluye en el inset, el área bajo la curva de Lorenz en función de la deformación. Todas las curvas muestran un cambio en función del estado de deformación: régimen elástico ($\gamma \leq 0,035$), régimen plástico ($0,035 < \gamma \leq 0,095$) y fluencia plástica ($0,095 < \gamma$).

En relación al análisis hecho sobre las curvas de Lorenz y los resultados obtenidos en la Figura (5.14), vemos que el coeficiente de Gini nos da una mejor precisión para evaluar las desigualdades. Por ejemplo, para el caso del *Shear Stress*, a pesar de que sus curvas de Lorenz reflejaban una relativa igualdad en la distribución de datos, el coeficiente de Gini muestra cómo se pierde lentamente esa relativa igualdad cuando se inician las deformaciones plásticas, saturando hasta el proceso de formación de SB. A pesar de que el rango de valores que toma este coeficiente para este descriptor es de $G \sim 0,18$, es interesante notar que aquella información que no es posible ver con todos

los resultados anteriores. Por otro lado, para los descriptores *Shear Strain* y *Non-Affine Displacement*, su Gini aumenta en función de la deformación, registrándose variaciones de hasta $\Delta G \approx 0,3$ para los datos de *Shear Strain* y $\Delta G \approx 0,45$ para los datos de *Non-Affine Displacement* en todo el proceso de deformación. Esta variación positiva indica que los datos para ambos descriptores se distribuyen con menor igualdad, lo cual hace ver que existen átomos, o cúmulos de átomos que tienen valores más altos de estos descriptores. Para el *Shear Strain*, las variaciones de desigualdad importantes se registran durante las deformaciones plásticas ($\gamma > 0,05$), y cuando la SB se localiza ($\gamma \approx 0,095$), a diferencia del *Non-Affine Displacement*, para el que dichas variaciones importantes se registran para las deformaciones elásticas ($\gamma < 0,035$) y cuando la banda de corte se localiza. Este resultado, es una forma elegante de verificar que los distintos estados mecánicos que adopta el sistema bajo un esfuerzo de corte, presentan múltiples propiedades. Por una parte la deformación atómica local es relativamente igualitaria en el régimen elástico, hasta cuando empieza el régimen plástico, cuando grupos selectos de átomos (aleatorios aparentemente) se llevan gran parte de la deformación atómica local, evidenciándose en la formación de SB de la Figura (5.10). Y por otra parte, el *Non-Affine Displacement* evidencia una creciente desigualdad de la mano con los fenómenos físicos subyacentes, mostrando que un simple resultado de una minimización, revela propiedades macroscópicas.

Por último y no menos importante, el coeficiente de Gini para el descriptor de *Volumetric Strain*, que muestra interesantes variaciones por analizar. El primer punto a destacar es que el descriptor se distribuye con bastante desigualdad por los altos valores que toma el Gini. Podemos ver que para el régimen elasto-plástico ($\gamma < 0,095$), el Gini tiende a disminuir, pero una vez la SB se localiza, inicia su aumento, saturando hasta un valor de $G \approx 0,73$, momento que podemos interpretar como la fractura del material. Es interesante ver cómo la simpleza de una métrica puede registrar estas

transiciones fenomenológicas que ocurren en el material.

Todas las distribuciones que hemos revisado hasta ahora, sólo son una caracterización microscópica de la deformación, pero ahora gracias al Gini, hemos capturado información sobre los estados mecánicos del material, haciendo que este análisis estadístico sea muy útil para cualquier problema físico que se desee resolver. En el Apéndice (C.8) se revisan los tensores de esfuerzo, y deformación, donde se rescatan algunos resultados interesantes mediante este análisis estadístico.

5.5. Conclusiones

Hemos realizado un estudio microscópico de una deformación de corte sobre el vidrio metálico CuZr usando simulaciones computacionales, mediante un análisis estadístico de eventos de elongación atómica y descriptores físicos. Hemos construido la curva esfuerzo-deformación del vidrio hasta un 20 %, abarcando el régimen de deformaciones elásticas, plásticas, fallo del material (stress drop) y eventual fractura (zona de fluencia). A través del von Mises strain η^{Mises} , hemos visualizado la formación de defectos estructurales y nacimiento de banda de corte cuando se alcanza un 10 % de deformación aproximadamente.

Con el propósito de describir el comportamiento de los defectos originados en el material producto de las deformaciones plásticas, realizamos un estudio estadístico de eventos atómicos. Caracterizamos estos defectos mediante desplazamientos atómicos que llamamos elongaciones, los cuales hemos monitoreado durante toda la simulación. Hemos construido las funciones densidad de probabilidad de estos eventos para cada valor de deformación γ . Para el régimen elástico, estas distribuciones señalan que los átomos solo vibran respecto a su posición inicial, mientras que para las distribuciones calculadas para el régimen plástico, los átomos comienzan a difundir, generando

defectos, cambios de densidad y las zonas de transformación de corte.

Estudiando la cola de las distribuciones, hemos determinado que existen dos regímenes de elongaciones que predominan. A estas las hemos llamado pequeñas y grandes elongaciones, donde cada una de ellas obedece una estadística tipo ley de potencia previo a la localización de banda de corte ($\gamma \sim 0,096$), característico de un sistema libre de escala. Luego de ese fenómeno, las elongaciones transitan a una estadística tipo ley exponencial. Con esto hemos determinado desde un punto estadístico como se comportan los defectos estructurales originados en un vidrio metálico producto de la deformación.

Continuamos el estudio con el análisis estadístico de los descriptores físicos $\alpha = \{\sigma^{\text{Mises}}, \eta^{\text{Mises}}, \eta^{\text{Vol}}, \mathcal{D}^2\}$, lo cual ha permitido tener un mejor entendimiento de la física del sistema bajo un proceso de deformación. Las funciones de densidad de probabilidad de estos descriptores se calcularon para comprender mejor la aleatoriedad del proceso de formación de las bandas de corte. Uno de los resultados más notables es la serie temporal del coeficiente de Gini. Esta medida, junto con las curvas de Lorenz, muestra cambios considerables precisamente en regímenes donde ocurre un fenómeno físico. Por ejemplo, en la transición elasto-plástica $\gamma \sim 0,035$, en el régimen plástico $0,035 < \gamma$, en la localización de banda de corte $\gamma \sim 0,095$ y la eventual fractura del material $\gamma \sim 0,130$. Básicamente, el análisis estadístico microscópico de los descriptores ha mostrado lo que ocurre a nivel macroscópico como consecuencia de la deformación.

Este Capítulo ha sido una introducción al desarrollo principal de esta tesis que contempla el uso y aplicación de las técnicas de redes complejas, que se explica en el próximo Capítulo.

Capítulo 6

Uso de redes complejas en la descripción de las propiedades mecánicas de vidrios metálicos

Usualmente, para estudiar las propiedades físicas de los materiales, se utiliza la mecánica estadística a través de las simulaciones atómicas. Sin embargo, nuevas herramientas matemáticas se han empezado a utilizar para estudiar la complejidad y sistemas “discretizables”. Nos referimos a los conceptos de redes y teoría de grafos [74, 94], que se han aplicado en diferentes campos de la ciencia [17, 95–97]. En física, estas herramientas han demostrado ser útiles para describir sistemas complejos, proporcionando una nueva perspectiva para su estudio y revelando características que, de otro modo, serían difíciles de encontrar con métodos tradicionales. Por ejemplo, se ha utilizado con éxito en el estudio de terremotos [16, 97, 98]. Mediante una representación de red compleja de la evolución espacio-temporal de los eventos sísmicos, ha sido posible mostrar características universales de la sismicidad en diferentes zonas geológicas [16], investigar la transición que implica la ocurrencia de un gran terremoto [99] y la relación entre la valor b y acoplamiento en una zona sísmica [100]. Se ha seguido un enfoque similar para la construcción de las redes complejas para

estudiar las erupciones solares [17] y la evolución de la actividad solar medida por la aparición de manchas solares en la fotosfera solar, a lo largo del ciclo solar 23 [93], mostrando así la versatilidad de esta técnica para extraer información valiosa sobre eventos de liberación de energía en sistemas físicos.

Como se discutió en el Capítulo (5), también es interesante notar que los experimentos sobre fractura de materiales heterogéneos han reportado que los eventos generados por deformación, tienen similitudes estadísticas con eventos sísmicos [82, 101]. Esto sugiere una sorprendente relación entre la dinámica de terremotos y las propiedades mecánicas de estos materiales cuando son deformados. En este sentido, parece natural pensar en la aplicación de redes y teoría de grafos para estudiar la dinámica de un MG bajo deformaciones, ya sea tensiones o esfuerzos de corte, donde podemos monitorear diferentes eventos, como el inicio de las STZ, la ubicación de las SB, entre otros fenómenos que emergen en el régimen elasto-plástico. Varios autores han tratado de aplicar algunas métricas de redes complejas para estudiar la reología, el rejuvenecimiento y la estructura local de MG, por ejemplo, calculando el coeficiente de agrupamiento [102–104]. Dado que la teoría del vidrio es todavía un campo poco desarrollado, el análisis de redes complejas puede proporcionar un punto de vista diferente y útil al estudio de la respuesta mecánica de sólidos amorfos.

6.1. Introducción

Mediante la aplicación de una metodología basada en redes complejas, buscamos describir la deformación elasto-plástica, las heterogeneidades estructurales generadas, y el fallo producido en un vidrio metálico sujeto a deformación de corte. Esta metodología consiste en un mapeo de las configuraciones atómicas del sistema a un grafo, obteniendo así una representación abstracta del material, vía aristas y vértices

que interactúan. Para la construcción de estos grafos, hemos propuesto dos métodos que generan una red creciente de vértices y aristas en función de la deformación. La evolución de estos grafos, que es resultado del mapeo de una serie temporal de configuraciones atómicas, da como resultado una red con propiedades estructurales y dinámicas complejas. El primer modelo de red compleja que presentamos considera a los átomos como vértices, mientras que el segundo modelo considera un conjunto de átomos como vértices del grafo. Este conjunto de átomos pertenecen a una pequeña región de la celda de simulación que es producto de una partición del sistema.

Uno de los ingredientes principales para la construcción de la red compleja es la selección de un descriptor físico que usaremos para designar los vértices. La información física de las redes estará contenida en dichos descriptores. Fue en la Sección (5.4) donde realizamos un análisis de algunos descriptores, justamente para seleccionar los más adecuados a la hora de construir los grafos. Los descriptores que hemos escogidos son: el *Shear Stress*, el *Shear Strain* y el *Non-Affine Displacement*.

Utilizando las diferentes herramientas de teoría de grafos, calculamos métricas topológicas sobre las redes resultantes para así tener una descripción alternativa sobre las propiedades macroscópica del sistema. Así como también, calculamos distribuciones de grado para estudiar la naturaleza de los grafos, caracterizar los eventos plásticos y describir el proceso de formación de SB.

Este Capítulo lo organizamos de la siguiente manera: En la Sección (6.2) presentamos el primer modelo de red compleja, donde se detalla el procedimiento que mapea una configuración atómica a un grafo. En la Sección (6.2.1) presentamos los parámetros usados para construir las redes complejas y los resultados de las métricas topológicas. Continuamos en la Sección (6.3) donde realizamos nuevas simulaciones del vidrio metálico introduciendo nuevos parámetros. Luego en la Sección (6.4) presentamos nuestro segundo modelo de red compleja que es el mismo al primer modelo pero con

nuevas características. Terminamos con el cálculo de métricas topológicas y cerramos la investigación con nuestras conclusiones.

6.2. El modelo de red compleja

En este estudio estamos interesados en caracterizar los eventos plásticos que se originan en un MG sujeto a una deformación de corte. Hemos trabajado con el mismo MG del Capítulo (5), vidrio al cual deformamos por cizalle hasta un 20 %. Para más información sobre las simulaciones, revisar la sección (5.2).

Seleccionando inicialmente los descriptores físicos $\alpha = \{\sigma^{\text{Mises}}, \eta^{\text{Mises}}, \mathcal{D}^2\}$ y siguiendo las referencias [93, 99, 100], hemos definido los vértices como los átomos que satisfacen las siguientes condiciones:

$$\sigma_0^{\text{Mises}} < \sigma_{\ell_s}^{\text{Mises}}, \quad (6.1)$$

$$\eta_0^{\text{Mises}} < \eta_{\ell_s}^{\text{Mises}}, \quad (6.2)$$

$$\mathcal{D}_0^2 < \mathcal{D}_{\ell_s}^2, \quad (6.3)$$

donde $\{\sigma_0^{\text{Mises}}, \eta_0^{\text{Mises}}, \mathcal{D}_0^2\}$ son definidos como los umbrales selectores de vértices. Por otro lado, los $\{\sigma_{\ell_s}^{\text{Mises}}, \eta_{\ell_s}^{\text{Mises}}, \mathcal{D}_{\ell_s}^2\}$ son los valores que toma cada descriptor para el átomo ℓ , monitoreado en el tiempo t_s de la simulación. Es decir, si se satisface alguna de las desigualdades anteriores, el átomo ℓ en el tiempo t_s pasa a ser un vértice de la red. Construimos tres tipos de redes, cada una en base a uno de los descriptores. Si estamos trabajando con el *Shear Stress*, basta que se cumpla (6.1) para construir los vértices, si trabajamos con el *Shear Strain*, basta que se cumpla (6.2) y así con el otro. Es importante mencionar que la elección de estos umbrales determina la densidad de vértices que tendrá cada CN.

Luego de haber clasificado los átomos como vértices usando algún descriptor, proce-

demostramos a establecer las aristas entre ellos. Para este modelo en particular, las aristas se establecen entre tiempos consecutivos de la simulación, es decir, que todos los vértices del tiempo t_s se conectan por una arista con todos los vértices del tiempo t_{s+1} . Este es un protocolo similar al que se ha utilizado para los magnetogramas solares en [93]. Notemos que esto permite que un átomo esté conectado con cualquier otro siempre que se satisfaga (6.1–6.3) en tiempos consecutivos. Sin embargo, aunque las aristas no implican causalidad, uno podría argumentar que las conexiones entre átomos son más significativas si ellos están más cerca, dada la localidad de las interacciones que conduce la deformación. Así, agregamos una condición de localidad, la cual establece que una conexión entre dos vértices solo ocurre si se satisface:

$$\sqrt{(x_\ell - x_m)^2 + (y_\ell - y_m)^2 + (z_\ell - z_m)^2} \leq R_0. \quad (6.4)$$

Aquí, $\mathbf{r}_\ell = (x_\ell, y_\ell, z_\ell)$ y $\mathbf{r}_m = (x_m, y_m, z_m)$ son los vectores posición de los vértices ℓ, m respectivamente, y R_0 es el valor del radio de corte que define la vecindad donde las conexiones están permitidas para el vértice ℓ .

Otras reglas que cumplen las conexiones en nuestro modelo y que son consistentes con trabajos previos [93, 99, 100] son:

1. Los grafos son no dirigidos, es decir, las aristas no tienen dirección de conexión.
2. Vértices en el instante inicial t_0 no tienen aristas. Las primeras aristas aparecen al siguiente frame temporal.
3. Supongamos que estamos trabajando con el descriptor *Shear Stress*. Un vértice existente en el tiempo t_s permanecerá en la red a lo largo de la simulación aunque en tiempos posteriores no se satisfaga la condición $\sigma_0^{\text{Mises}} < \sigma_{\ell p}^{\text{Mises}}$ con $t_s < t_p$. La única consecuencia de esto es que dicho vértice no recibirá conexiones en t_p . Lo anterior aplica para el resto de descriptores.

4. Multiaristas y autoconexiones no están permitidas.
5. La condición de localidad (6.4) respeta las condiciones de borde periódicas, es decir, es posible que dos vértices estén conectados aun así se encuentren en los extremos opuestos de la celda.

En el modelo que proponemos, cada configuración atómica del MG es mapeada a un set de vértices, proporcionando información instantánea sobre el sistema. Luego, los vértices son conectados a medida que transcurre la simulación. Cuando esto es llevado a cabo durante un cierto intervalo de tiempo, se espera que la red resultante contenga información relevante sobre los eventos microscópicos vía cálculo de métricas topológicas.

Interesados en el estudio de la plasticidad y de eventos microscópicos generados en el MG, hemos desarrollado una deformación de cizalle hasta un 20 % con una tasa de deformación de $\dot{\gamma} = 5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$. Esto implica que debemos simular durante 0,4 ns (400.000 pasos de tiempo). Cada 2 ps (2.000 pasos de tiempos), monitoreamos las posiciones, velocidades y los tensores asociados a la deformación de todos los átomos para actualizar el crecimiento de la red. Esto implica que los tiempos en los cuales la red recibe nuevos vértices y aristas son $t_s = 2s \text{ ps}$ y con su correspondiente estado/valor de deformación $\gamma_s = 0,001s$ para s entero, con $0 \leq s \leq 200$.

En la Figura (6.1) ilustramos el proceso de construcción de la red, mostrando cómo las aristas conectan pares de vértices en tiempos consecutivos de la simulación. En particular y sin pérdida de generalidad, hemos considerado los primeros cuatro tiempos (6 ps igual a 6.000 pasos de tiempo). Al inicio, solo hay vértices. Después de 2 ps, nuevos vértices se agregan a la red y las primeras aristas hacen las conexiones, y así hasta que concluye la dinámica.

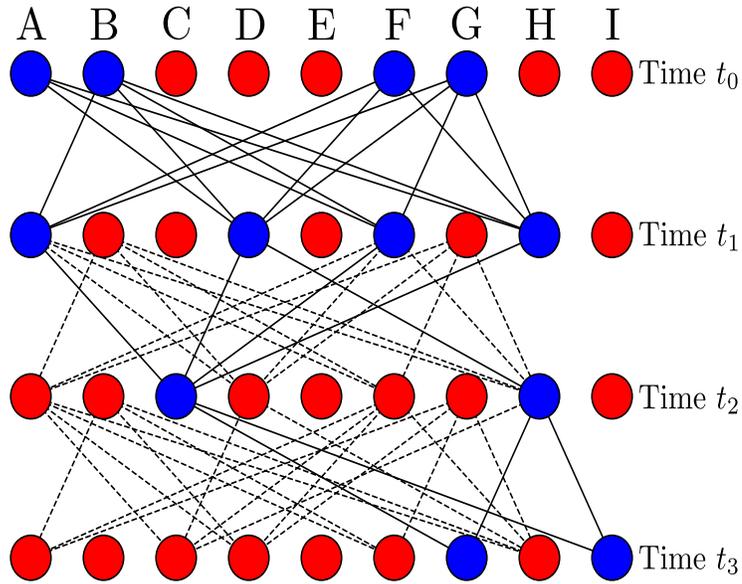


Figura 6.1: Representación del modelo de red compleja. Diagrama que ilustra el protocolo para fijar las aristas entre pares de vértices mientras la simulación desarrolla la deformación de corte. Cuatro instantes consecutivos y nueve átomos fueron considerados. Los átomos azules son identificados como los vértices de la red y los rojos son los átomos que no han cumplido la condición del umbral. Vértices en el tiempo t_s son conectados con todos los vértices en el tiempo t_{s+1} (exceptuando las auto y multiconexiones). El grafo crece en el tiempo, por tanto el número de aristas de cada vértice está sujeto a cambios. Las líneas sólidas y segmentadas representan aristas nuevas y pasadas respectivamente. Para este caso en particular, hemos seleccionado una vecindad R_0 suficientemente grande para permitir todas las conexiones.

6.2.1. Cálculo de métricas topológicas

Iniciamos la construcción de las CN seleccionando algunos valores de prueba para el umbral de selección de vértices de los tres descriptores de estudio. Recordamos que la selección de estos umbrales no puede ser completamente arbitraria, ya que la densidad de vértices de los grafos depende justamente de estos valores. Para umbrales muy bajos, la densidad de nodos aumenta, haciendo insostenible el cálculo numérico de las CN, pero para umbrales más altos, la densidad de vértices disminuye, y por tanto tendremos redes despobladas para el estudio. Otro parámetro que debemos seleccionar es el radio de corte que define la vecindad donde están permitidas las

conexiones. La selección de este parámetro influye en la densidad de conexiones que tendrá la CN, entonces y en vista de las dimensiones de la celda de simulación, para nuestro estudio hemos seleccionado los radios $R_0 = \{10, 20, 30, 40, 50\}$ Å.

Antes de proceder con la construcción de las redes y el cálculo de las métricas, presentamos los datos de todos los umbrales que hemos usado para el desarrollo de esta metodología. El objetivo es hacer un análisis previo para decidir cuál/es es/son el/los umbral/es más adecuado/s para el estudio.

Shear Stress [GPa·Å ³ /V]				Shear Strain			
$[\sigma_0^{\text{Mises}}]_1$	2250000	$[\sigma_0^{\text{Mises}}]_{11}$	2560000	$[\eta_0^{\text{Mises}}]_1$	0,5649	$[\eta_0^{\text{Mises}}]_{11}$	0,7524
$[\sigma_0^{\text{Mises}}]_2$	2280000	$[\sigma_0^{\text{Mises}}]_{12}$	2590000	$[\eta_0^{\text{Mises}}]_2$	0,5837	$[\eta_0^{\text{Mises}}]_{12}$	0,7711
$[\sigma_0^{\text{Mises}}]_3$	2310000	$[\sigma_0^{\text{Mises}}]_{13}$	2620000	$[\eta_0^{\text{Mises}}]_3$	0,6024	$[\eta_0^{\text{Mises}}]_{13}$	0,7899
$[\sigma_0^{\text{Mises}}]_4$	2340000	$[\sigma_0^{\text{Mises}}]_{14}$	2650000	$[\eta_0^{\text{Mises}}]_4$	0,6212	$[\eta_0^{\text{Mises}}]_{14}$	0,8086
$[\sigma_0^{\text{Mises}}]_5$	2370000	$[\sigma_0^{\text{Mises}}]_{15}$	2690000	$[\eta_0^{\text{Mises}}]_5$	0,6399	$[\eta_0^{\text{Mises}}]_{15}$	0,8273
$[\sigma_0^{\text{Mises}}]_6$	2400000	$[\sigma_0^{\text{Mises}}]_{16}$	2720000	$[\eta_0^{\text{Mises}}]_6$	0,6587	$[\eta_0^{\text{Mises}}]_{16}$	0,8461
$[\sigma_0^{\text{Mises}}]_7$	2430000	$[\sigma_0^{\text{Mises}}]_{17}$	2750000	$[\eta_0^{\text{Mises}}]_7$	0,6774	$[\eta_0^{\text{Mises}}]_{17}$	0,8648
$[\sigma_0^{\text{Mises}}]_8$	2470000	$[\sigma_0^{\text{Mises}}]_{18}$	2780000	$[\eta_0^{\text{Mises}}]_8$	0,6961	$[\eta_0^{\text{Mises}}]_{18}$	0,8836
$[\sigma_0^{\text{Mises}}]_9$	2500000	$[\sigma_0^{\text{Mises}}]_{19}$	2810000	$[\eta_0^{\text{Mises}}]_9$	0,7149	$[\eta_0^{\text{Mises}}]_{19}$	0,9023
$[\sigma_0^{\text{Mises}}]_{10}$	2530000	$[\sigma_0^{\text{Mises}}]_{20}$	2840000	$[\eta_0^{\text{Mises}}]_{10}$	0,7336	$[\eta_0^{\text{Mises}}]_{20}$	0,9211

Non-Affine Displacement							
$[\mathcal{D}_0^2]_1$	632	$[\mathcal{D}_0^2]_6$	791	$[\mathcal{D}_0^2]_{11}$	949	$[\mathcal{D}_0^2]_{16}$	1107
$[\mathcal{D}_0^2]_2$	664	$[\mathcal{D}_0^2]_7$	822	$[\mathcal{D}_0^2]_{12}$	980	$[\mathcal{D}_0^2]_{17}$	1139
$[\mathcal{D}_0^2]_3$	696	$[\mathcal{D}_0^2]_8$	854	$[\mathcal{D}_0^2]_{13}$	1012	$[\mathcal{D}_0^2]_{18}$	1170
$[\mathcal{D}_0^2]_4$	727	$[\mathcal{D}_0^2]_9$	885	$[\mathcal{D}_0^2]_{14}$	1044	$[\mathcal{D}_0^2]_{19}$	1202
$[\mathcal{D}_0^2]_5$	759	$[\mathcal{D}_0^2]_{10}$	917	$[\mathcal{D}_0^2]_{15}$	1075	$[\mathcal{D}_0^2]_{20}$	1234

Tabla 6.1: Valores de los umbrales que mapean a un átomo de la celda a un vértice del grafo para los descriptores: *Shear Stress* σ^{Mises} , *Shear Strain* η^{Mises} y *Non-Affine Displacement* \mathcal{D}^2 . Se escogen 20 umbrales para cada descriptor.

El estudio previo consistió en construir las CN empleando cada uno de los umbrales de la Tabla (6.1) y el set de radios de corte R_0 . El set de parámetros $(\alpha, \alpha_i^0, R_0)$, donde $\alpha_i^0 = \{[\sigma_0^{\text{Mises}}]_i, [\eta_0^{\text{Mises}}]_i, [\mathcal{D}_0^2]_i\}$ e $1 \leq i \leq 20$, define la construcción de un grafo en base al descriptor α . A medida que transcurre la deformación, la configu-

ración atómica del sistema es mapeada a un grafo, donde monitoreamos el número de vértices y aristas en función de su crecimiento. Este estudio nos ha permitido revisar la densidad de vértices y aristas que alcanzan nuestros grafos en función de los parámetros, con el propósito de seleccionar los parámetros más adecuados para el análisis de métricas topológicas.

Las métricas que aquí calculamos son el grado, el coeficiente de clustering, betweenness centrality y closeness centrality. Sus expresiones matemáticas las puede encontrar en la Sección (4.1.2). La primera métrica que estudiamos es el grado promedio de la red en función de la deformación.

$$\langle k \rangle(\gamma_s) = \frac{1}{n(\nu_s)} \sum_{\ell \in \nu_s}^{n(\nu_s)} k_\ell, \quad (6.5)$$

donde $n(\nu_s)$ es el número de vértices al tiempo t_s y k_ℓ el grado del vértice ℓ . Los parámetros que hemos seleccionado para hacer los cálculos son los siguientes: Para el *Shear Stress*, todos los $[\sigma_0^{\text{Mises}}]_i$ con $1 \leq i \leq 20$, para el *Shear Strain*, todos los $[\eta_0^{\text{Mises}}]_j$ con $1 \leq j \leq 20$ y para el *Non-Affine Displacement*, todos los $[\mathcal{D}^2]_m$ con $1 \leq m \leq 20$.

Numéricamente, el grado promedio ha sido la métrica más fácil de calcular, ya que solo necesitamos contar el número de vértices y aristas de los grafos construidos para cada estado de deformación γ . Como se observa en la Figura (6.2), esta métrica reporta resultados diferentes dependiendo del descriptor utilizado. Por ejemplo, para las redes de *Shear Stress*, el grado exhibe un comportamiento monótonamente creciente para todo el régimen de deformaciones, aumentando su tasa de crecimiento cuando los eventos plásticos dan origen a la SB. Este fenómeno microscópico de disipación de energía por deformaciones irreversibles es capturado por el grado, un elemento simple y puramente topológico, que sin importar la estructura de la red, nos habla sobre una respuesta macroscópica del sistema. Para este tipo de redes, el

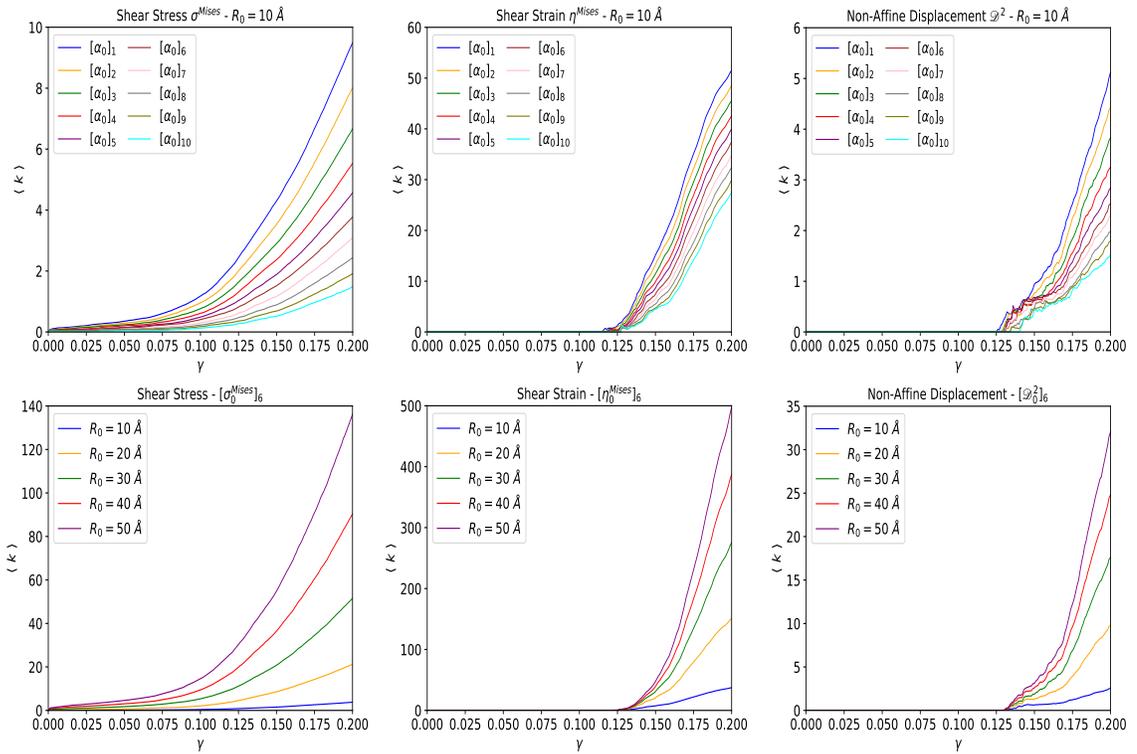


Figura 6.2: Grado promedio en función de la deformación para diferentes descriptores físicos, umbrales y radios de corte. Métrica calculada para CN construidas en base a los descriptores: σ^{Mises} , η^{Mises} y \mathcal{D}^2 . En la primera fila se muestra una comparación de los grados calculados usando diferentes umbrales para un radio de corte fijo $R = 10 \text{ \AA}$. Para todos los casos, a mayor valor del umbral, menor es el grado de la red ya que decrece la población de vértices y por ende, las conexiones. En la segunda fila se muestra una comparación de los grados calculados usando diferentes radios de corte para un umbral fijo (dependiendo del descriptor). Para todos los casos, usar un radio de corte mayor, aumenta el grado ya que aumentan las conexiones.

aumento del grado se puede interpretar como un aumento de la energía interna del sistema a causa de los desplazamientos atómicos. Para deformaciones elásticas, los átomos oscilan en torno a su punto de equilibrio (bajo grado), mientras que para deformaciones plásticas, progresivamente los átomos se desordenan, y algunos migran a causa del fallo originado por las STZ, aumentando la energía interna (aumento del grado).

Al igual que para las redes de *Shear Strain* y *Non-Affine Displacement*, el grado

aumenta pero con la salvedad que solo registra este aumento una vez el sistema ha desarrollado la SB y se encuentra en la zona de fluencia plástica. Esto ha ocurrido porque los umbrales utilizados no han sido lo suficientemente bajos para capturar átomos en otro nivel de deformación. En otras palabras, para el régimen elasto-plástico, los átomos no exhiben una deformación de corte o un desplazamiento no afín comparables a los umbrales considerados. Básicamente, la red construida para estos descriptores, está formada por los átomos que viven en la SB. Por tanto, el grado para estos casos cuantifica el aumento de las deformaciones irreversibles según como se exponen en los mapas de la Figura (5.10).

En la Figura (6.2) también mostramos un ejemplo de cómo cambia el grado en función de los diferentes radios de corte para un umbral fijo. Para un umbral fijo y diferentes radios R_0 , el grado aumenta con diferentes tasas de crecimiento, siendo evidente que la tasa aumente para radios mayores. Esto porque a radios más grandes, más conexiones y por ende, más grado promedio. Sin embargo, hemos observado que para los radios más pequeños y umbrales aun mayores que $[\sigma_0^{Mises}]_{20}$, el grado ya no es monótonamente creciente, sino que fluctúa.

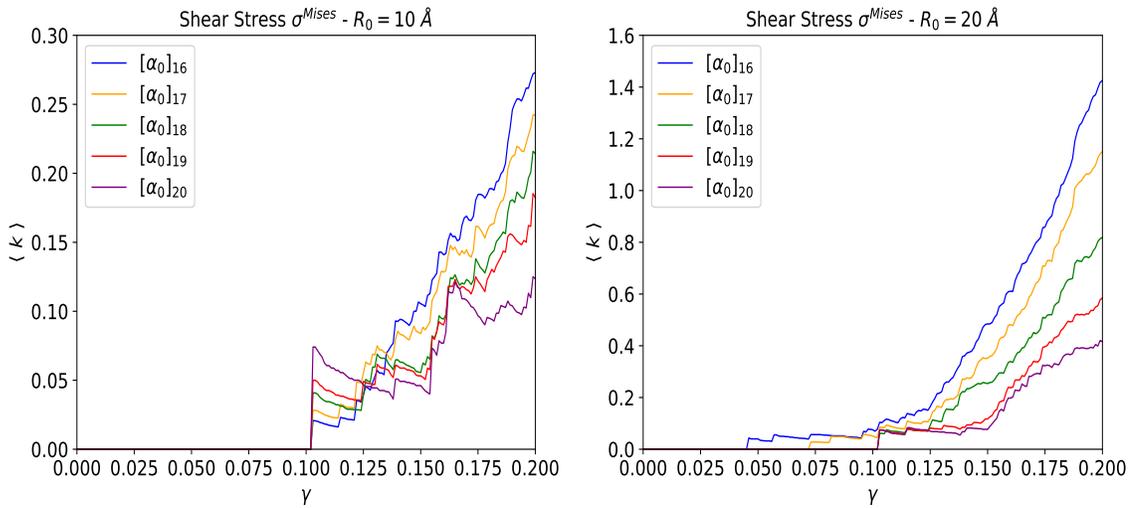


Figura 6.3: Grado promedio en función de la deformación para el descriptor *Shear Stress* para diferentes umbrales y radios de corte $R_0 = 10 \text{ \AA}$ y $R_0 = 20 \text{ \AA}$.

El grado promedio para el descriptor σ^{Mises} de la Figura (6.2), aumenta conforme aumenta la deformación independiente del umbral que se utilice. Estas curvas son suaves con una cierta tasa de crecimiento que se podría calcular con una derivada numérica. Sin embargo, si extremamos los recursos y construimos estas redes de *Shear Stress* con umbrales aun más altos, nos encontramos con un escenario interesante por analizar. En la Figura (6.3) el grado promedio calculado con un radio de corte de $R_0 = 10 \text{ \AA}$ presenta menos suavidad que los resultados anteriores y una tasa de crecimiento variable, siendo esto consecuencia de la física que está representando esta métrica. Con estos parámetros, la red inicia su crecimiento una vez la SB ha sido localizada ($\gamma \approx 0,1$), revelando que hay átomos altamente *stressed* que participan en la construcción del grafo. Según nuestra interpretación anterior, el grado promedio es como una energía interna del sistema, siendo en este caso, la energía que contribuyen dichos átomos altamente *stressed*, pero el resultado interesante sucede cuando esa energía se libera vía disminución del grado. Para los distintos umbrales que se ocupan en la Figura (6.3), todos exhiben caídas del grado en alguna medida, que físicamente interpretamos como liberación de energía interna, traduciéndose en un aumento de la temperatura (ver Figura (6.11)). Para umbrales más altos, mayor es la caída del grado, haciendo notar que su grado inicial también es mayor. Este resultado prueba la existencia de nanofracturas/avalanchas justamente debido a aquellos átomos altamente *stressed*.

Los resultados obtenidos para el caso $R_0 = 20 \text{ \AA}$ también muestran algunas caídas para el grado pero son menos notorias cuando disminuimos el umbral. Esto es muestra de que la construcción de la red, cuando se usan vecindades más grandes, hace que se pierdan algunos detalles que ocurren a nivel local y solo evidencia el aumento progresivo del grado tendiendo a la suavidad y a una tasa de crecimiento constante. También hemos revisado el grado promedio para las redes de *Shear Strain* y

Non-Affine Displacement construidas para umbrales más altos, y se reportan resultados similares a los obtenidos en la Figura (6.3). Esto demuestra que la disposición geométrica/deformación de los átomos desencadenan las micro avalanchas liberadoras de energía.

Las siguientes métricas que estudiamos son el coeficiente de clustering y el square clustering de la red en función de la deformación.

$$\langle C \rangle(\gamma_s) = \frac{1}{n(\nu_s)} \sum_{\ell \in \nu_s}^{n(\nu_s)} C_{\ell_s} \quad \text{y} \quad \langle \mathcal{C} \rangle(\gamma_s) = \frac{1}{n(\nu_s)} \sum_{\ell \in \nu_s}^{n(\nu_s)} \mathcal{C}_{\ell_s}, \quad (6.6)$$

donde C_{ℓ_s} y \mathcal{C}_{ℓ_s} son el coeficiente de clustering y el square clustering, respectivamente, del átomo ℓ en el tiempo t_s . Los parámetros que hemos seleccionado para este caso son: para el *Shear Stress*, $[\sigma_0^{\text{Mises}}]_{11}$, para el *Shear Strain*, $[\eta_0^{\text{Mises}}]_{15}$ y para el *Non-Affine Displacement*, $[\mathcal{D}^2]_6$.

En la Figura (6.4) presentamos los resultados para el coeficiente de clustering promedio como función de la deformación para los tres descriptores. Para las redes con $\alpha = \sigma^{\text{Mises}}$, el agrupamiento de los vértices toma lugar desde el comienzo, indicando un incremento conforme aumenta la deformación. Aunque las curvas no son suaves, es posible identificar algunas variaciones importantes en función de los distintos regímenes de deformación. Para el radio de corte $R_0 = 20 \text{ \AA}$ vemos cómo el clustering sufre un aumento considerable durante la localización de SB, mientras que para $R_0 > 20 \text{ \AA}$, el clustering satura a un valor aproximado de $\langle C \rangle \approx 0,6$. Esto ocurre debido a que el agrupamiento se intensifica cuando se alcanza el límite elástico y cuando inicia aquel proceso dinámico donde las STZ interactúan, formando finalmente la SB. Para los otros descriptores, el clustering promedio sufre un aumento drástico desde que aparecen los primeros vértices y aristas en el grafo. Recordemos que los átomos que mapean a estos vértices son los que viven en la SB, por ende las interacciones en el tiempo son más robustas, lo que hace que aumente el clustering hasta un

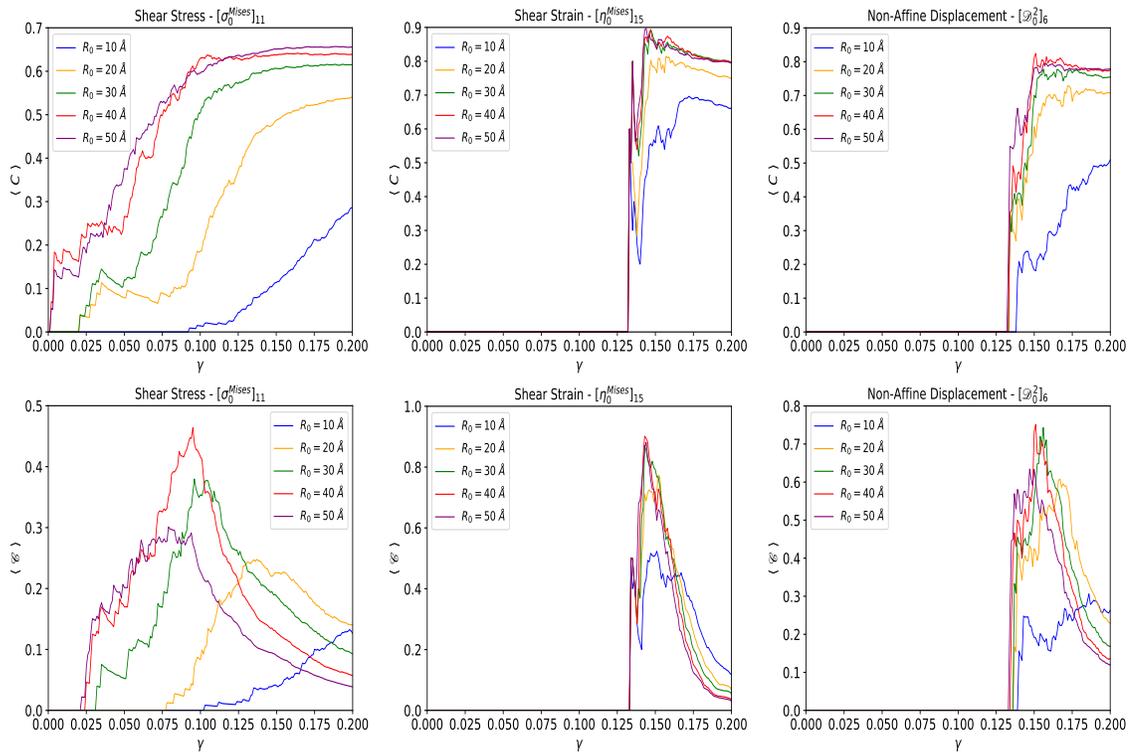


Figura 6.4: Coeficiente de clustering y square clustering en función de la deformación para diferentes radios de corte y descriptores físicos. Métrica calculada para CN construidas en base a los descriptores: σ^{Mises} , η^{Mises} y \mathcal{D}^2 . En la primera fila se muestra una comparación del coeficiente de clustering calculado para diferentes radios de corte a un umbral fijo (dependiendo del descriptor) y en la segunda fila se muestra lo mismo que lo anterior pero para la métrica square clustering.

valor de $\langle C \rangle \approx 0,9 - 0,7$. Estas redes representan perfectamente a la SB, mostrando cuán fuerte es la interacción entre sus átomos mediante esta métrica. Lo anterior nos invita a pensar sobre cuán robustas son estas redes y cómo responderán ante ataques a los vértices o aristas. Por ejemplo, ¿qué ocurre con el coeficiente de clustering si eliminamos algún vértice o arista?, ¿qué ocurre con la conectividad si atacamos la red de esta manera?, físicamente, eliminar vértices/átomos de la red/celda, ¿evitará la localización de banda de corte y/o fractura del material? Estas son algunas preguntas que sería interesante abordar.

Respecto al square clustering tenemos un resultado que podría ser interesante. En

principio esta métrica fue definida para estudiar ciclos cuadrados en redes bipartitas, ya que en ese tipo de redes no se pueden formar ciclos triangulares por la definición estándar del clustering [66]. Aún así, la hemos considerado para evaluar otro tipo de agrupamiento y formación de comunidades. Aunque estemos calculando el promedio global, por los valores que toma esta métrica para todo el intervalo de deformación, vemos que efectivamente se crean comunidades. Más aún, se observa un máximo global justamente en la zona de formación de SB para el descriptor *Shear Stress*, evidencia de que la tasa de agrupaciones comienza a disminuir en respuesta al fallo del material. Para los otros descriptores también se observa un máximo seguido de una disminución progresiva, en este caso, en respuesta a la fractura del material. Las últimas métricas que estudiamos son el betweenness centrality y el closeness centrality de la red en función de la deformación.

$$\langle C^B \rangle(\gamma_s) = \frac{1}{n(\nu_s)} \sum_{\ell \in \nu_s}^{n(\nu_s)} C_{\ell s}^B \quad \text{y} \quad \langle C^C \rangle(\gamma_s) = \frac{1}{n(\nu_s)} \sum_{\ell \in \nu_s}^{n(\nu_s)} C_{\ell s}^C, \quad (6.7)$$

donde $C_{\ell s}^B$ y $C_{\ell s}^C$ son el betweenness centrality y el closeness centrality, respectivamente, del átomo ℓ en el tiempo t_s . Los parámetros que hemos seleccionado para este caso son: para el *Shear Stress*, $[\sigma_0^{\text{Mises}}]_8$, para el *Shear Strain*, $[\eta_0^{\text{Mises}}]_{20}$ y para el *Non-Affine Displacement*, $[\mathcal{D}^2]_6$.

En la Figura (6.5) tenemos un resultado muy interesante para las redes de *Shear Stress* con radios de corte $R_0 = \{30, 40, 50\}$ Å. Vemos que el betweenness promedio alcanza un máximo y luego disminuye, mientras que el closeness solo aumenta para todo el intervalo de deformación. Una interpretación posible para esta disminución del betweenness de la red es que a partir de un instante dejan de aparecer vértices importantes que cumplan el rol de puentes, la red se densifica, pero no necesariamente con aristas que aumentan la importancia de los vértices. Aún así, esto no implica

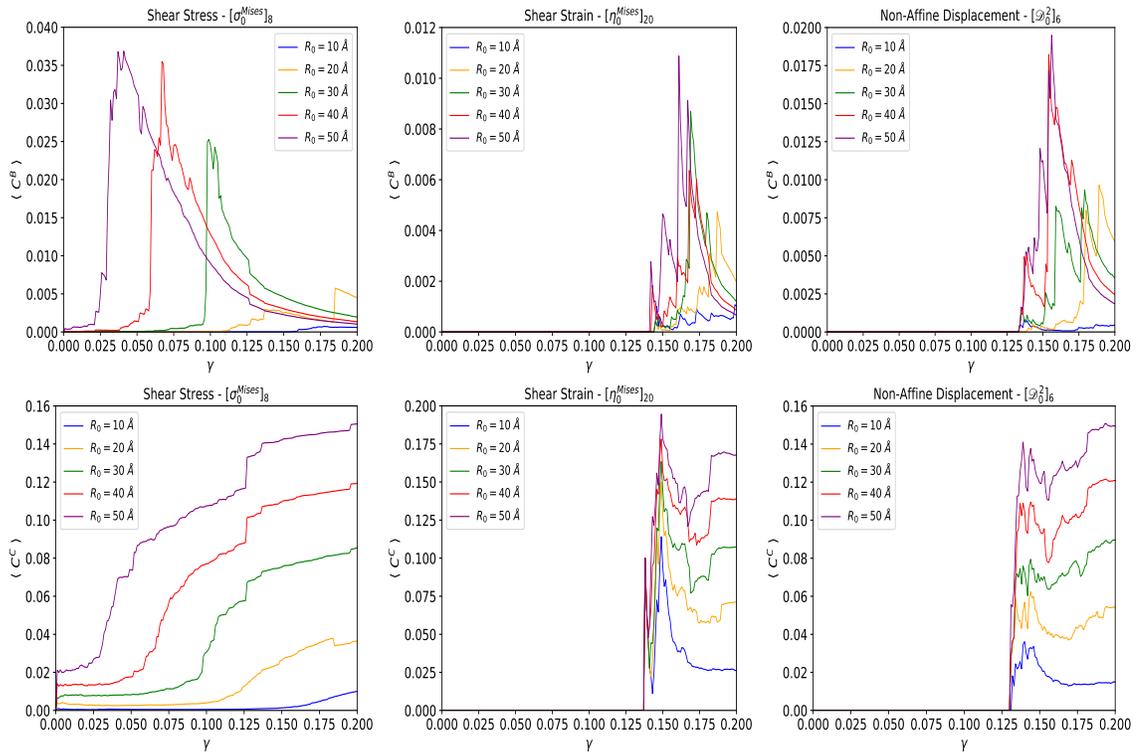


Figura 6.5: Betweenness centrality y closeness centrality en función de la deformación para diferentes radios de corte y descriptores físicos. Métrica calculada para redes complejas construidas en base a los descriptores: σ^{Mises} , η^{Mises} y \mathcal{D}^2 . En la primera fila, se muestra una comparación del betweenness centrality calculado para diferentes radios de corte a un umbral fijo (dependiendo del descriptor) y en la segunda fila se muestra lo mismo que lo anterior pero para la métrica closeness centrality.

que la red sea más vulnerable. La evidencia directa de esto es el resultado dado por el closeness centrality de la red. El aumento de esta métrica es prueba de que aparecen caminos más cortos que dan importancia a los nodos, haciendo que la red sea más robusta. Con este resultado estamos en presencia de que hay y existen vértices/átomos que median la interacción de otros grupos de átomos/sub redes o comunidades, lo que físicamente es la representación topológica de la interacción entre diferentes STZ y que finalmente coalescen en una sola SB.

Para el caso de las redes de *Shear Strain* y *Non-Affine Displacement*, no se logra advertir un resultado claro. Podemos imaginar que estamos utilizando los parámetros

inadecuados, sin embargo, se trabajó con umbrales menores para capturar vértices previo al fallo. Aun así, estas elecciones ocasionaron problemas numéricos debido a las enormes redes resultantes. Dado que las redes inician su crecimiento una vez el material ha fallado, no podemos sacar ninguna conclusión a lo que antecede a este fenómeno, por ende las fluctuaciones de estas métricas solo son respuesta a un aumento abrupto de vértices y aristas producto de las altas deformaciones alcanzadas.

6.2.2. Distribuciones de grado y naturaleza de las redes complejas

Aunque las curvas de grado promedio en la Figura (6.2) nos dan una idea de cómo evoluciona la red en función de la deformación, esto no es suficiente para conocer la estadística que controla el crecimiento. Esta información la podemos obtener a partir de la distribución de grado. Si el proceso es puramente aleatorio, entonces la red resultante seguiría una estadística de Poisson, mientras que si el crecimiento está controlado por conexiones preferenciales, resultaría en una red libre de escala [71, 74]. En pocas palabras, necesitamos determinar si la distribución de grado se ajusta mejor a una distribución de Poisson o a una ley de potencia, respectivamente. En la Figura (6.6) mostramos algunas distribuciones de grado para redes construidas usando el descriptor *Shear Stress*. Vemos cómo estas distribuciones cambian en función de los umbrales y en función del estado de deformación γ . Por ahora, sólo presentamos los resultados usando $R_0 = 30 \text{ \AA}$. De todas maneras, los cálculos fueron realizados con el set completo de parámetros.

Rápidamente, nos podemos dar cuenta de que estas distribuciones no tienen colas pesadas en ningún régimen de deformación. En base a lo anterior, no podemos ajustar estas curvas por una ley de potencia. Lo que sí hemos hecho es ajustarlas por

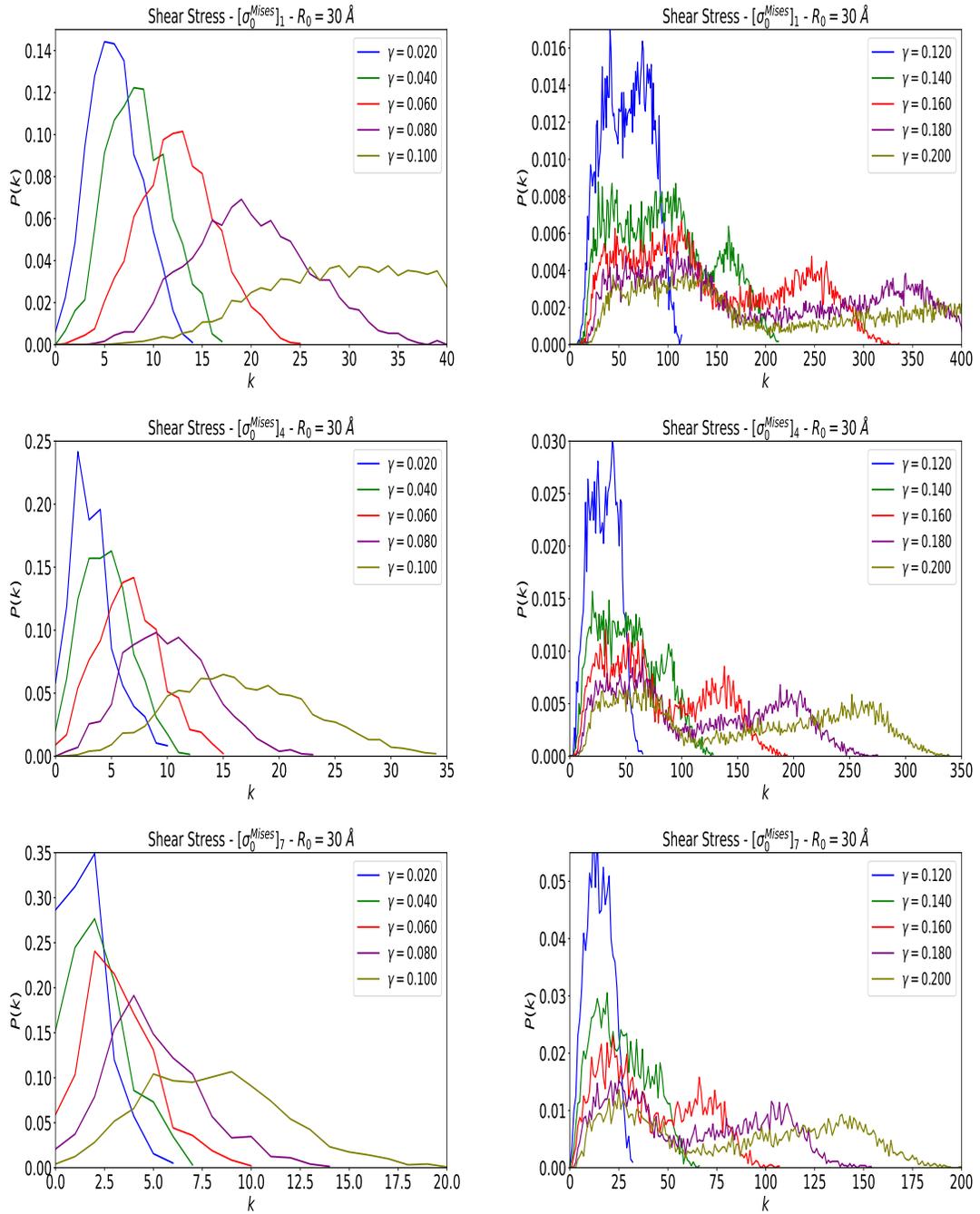


Figura 6.6: Distribuciones de grado para CN construidas en base al descriptor σ^{Mises} y usando los parámetros $[\sigma_0^{Mises}]_{1,4,7}$ y un radio de corte $R_0 = 30 \text{ \AA}$. Los gráficos de la columna de la izquierda son la serie temporal de distribuciones de grado calculadas hasta $\gamma \leq 0,1$, mientras que los gráficos de la columna de la derecha son las distribuciones calculadas para $\gamma > 0,1$.

una distribución de Poisson y ver si la naturaleza de las redes es de carácter aleatorio. La estrategia que hemos utilizado para desarrollar este ajuste es ajustar las distribuciones acumuladas de grado $F_s(k)$ con la distribución acumulada de Poisson $\mathcal{P}(\lambda, k)$ usando el método de mínimos cuadrados. Así, el parámetro λ que mejor se ajusta a los datos $F_s(k)$, para cada tiempo $t_s = \{0, 2, 4, \dots, 400\}$, es el que minimiza

$$S(\lambda_s) = \sum_{k=0}^{\text{máx}(k)} \left(F_s(k) - \mathcal{P}(\lambda_s, k) \right)^2 = \sum_{k=0}^{\text{máx}(k)} \left(F_s(k) - \int_0^k \frac{e^{-\lambda_s} \lambda_s^{k'}}{k'!} dk' \right)^2. \quad (6.8)$$

La distribución acumulada de grado, $F_s(k)$, es calculada numéricamente a partir de las curvas de distribución $P(k)$ por medio de la expresión $F_s(k) = \int_0^k P_s(k') dk'$. En la Figura (6.7) mostramos algunos resultados del ajuste para determinadas distribuciones con el objeto de observar cuán preciso fue el ajuste.

Sabemos que el modelo de Erdős-Rényi (Sección (4.2.1)) ordena las aristas del grafo de forma homogénea, producto de la aleatoriedad, a diferencia del modelo de Barabási-Albert (Sección (4.2.2)) que ordena las aristas de forma heterogénea, producto de que hay conexiones preferenciales. En relación a esto y según lo obtenido en la Figura (6.7), nuestra hipótesis es que en el régimen de deformaciones elásticas, el crecimiento de las redes está gobernada por una estadística de carácter aleatorio, transitando a otra estadística para el régimen plástico, siendo esta estadística la que gobierna a las STZ y SB. Para verificar lo que hemos afirmado anteriormente, procedemos a calcular el error asociado al ajuste para ver qué tan preciso fue la determinación del λ que mejor se ajusta a las distribuciones de grado.

En la Figura (6.8) hemos calculado el mínimo error cuadrático que podemos obtener del ajuste, del cual obtenemos el λ de la distribución de Poisson que mejor se ajusta a nuestras distribuciones de grado. Vemos que para las CN construidas con los umbrales selectores de vértices $[\sigma_0^{\text{Mises}}]_{1,2,3,4,5,6}$ y radios de corte $R_0 = \{20, 30, 40, 50\}$ Å, se

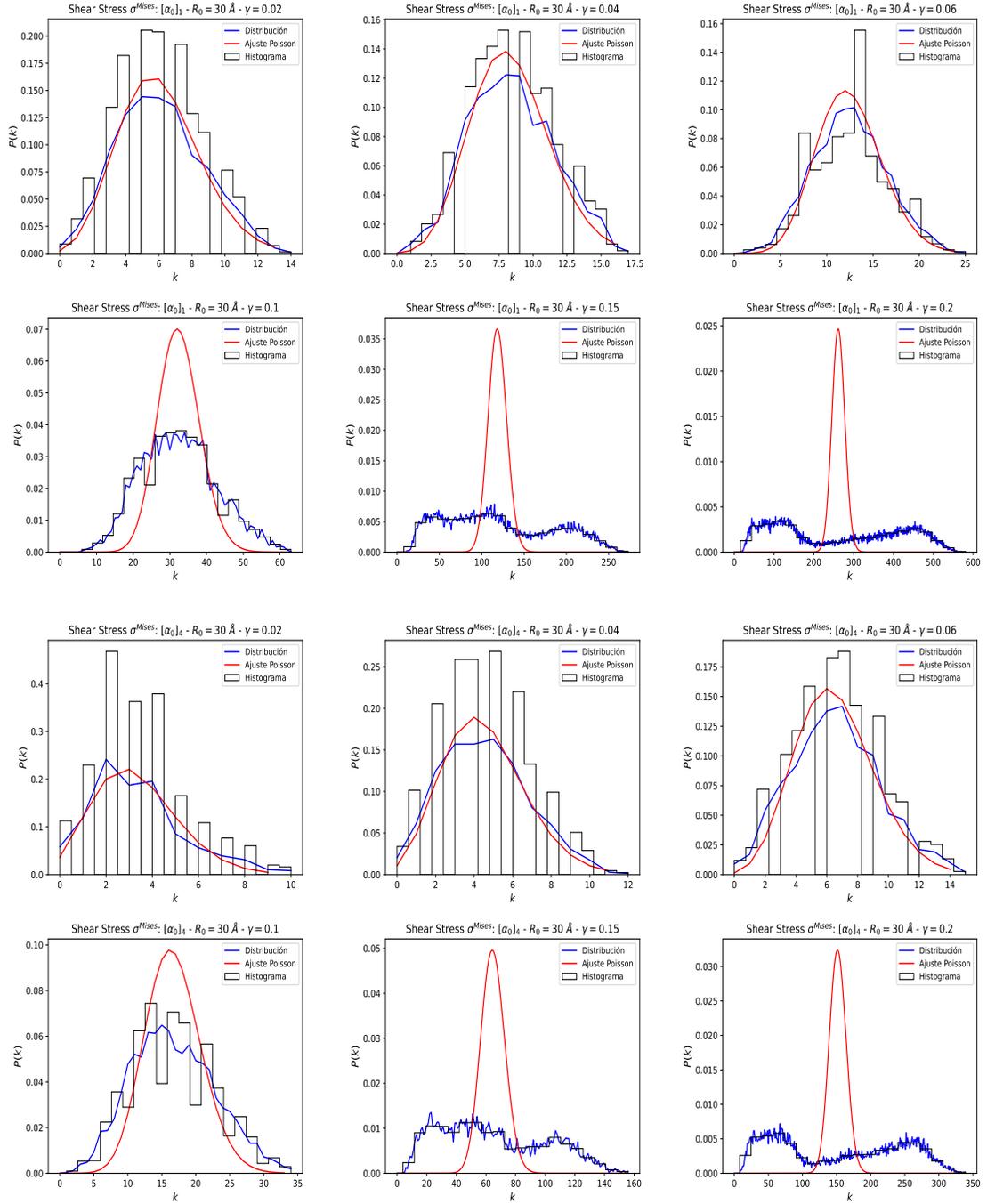


Figura 6.7: Algunos resultados del ajuste de mínimos cuadrados sobre las distribuciones de grado $P(k)$ originales obtenidas con los parámetros $\alpha = \{\sigma^{\text{Mises}}, [\sigma_0^{\text{Mises}}]_{1,4}, R_0 = 30 \text{ \AA}\}$. Cada gráfico incluye la distribución de grado (línea e histograma) junto a su respectiva curva de Poisson $P(\lambda, k)$ que mejor se ajusta.

obtienen distribuciones de grado tipo Poisson hasta cuando se alcanza un valor de deformación de $\gamma \sim 0,06$. Podemos afirmar esto ya que para deformaciones mayores, el error del ajuste comienza a aumentar, indicando de que las distribuciones de grado se parecen menos a una de Poisson. Físicamente, hemos demostrado que durante el régimen elástico e inicio del desarrollo plástico, los eventos que generan la plasticidad se forman aleatoriamente. Una vez $\gamma > 0,06$, las STZ se rigen por un mecanismo de interacción donde eventualmente formarán la SB. Este mecanismo físico le quita aleatoriedad al sistema, reflejándose en la pérdida de la forma Poissoniana de las distribuciones de grado.

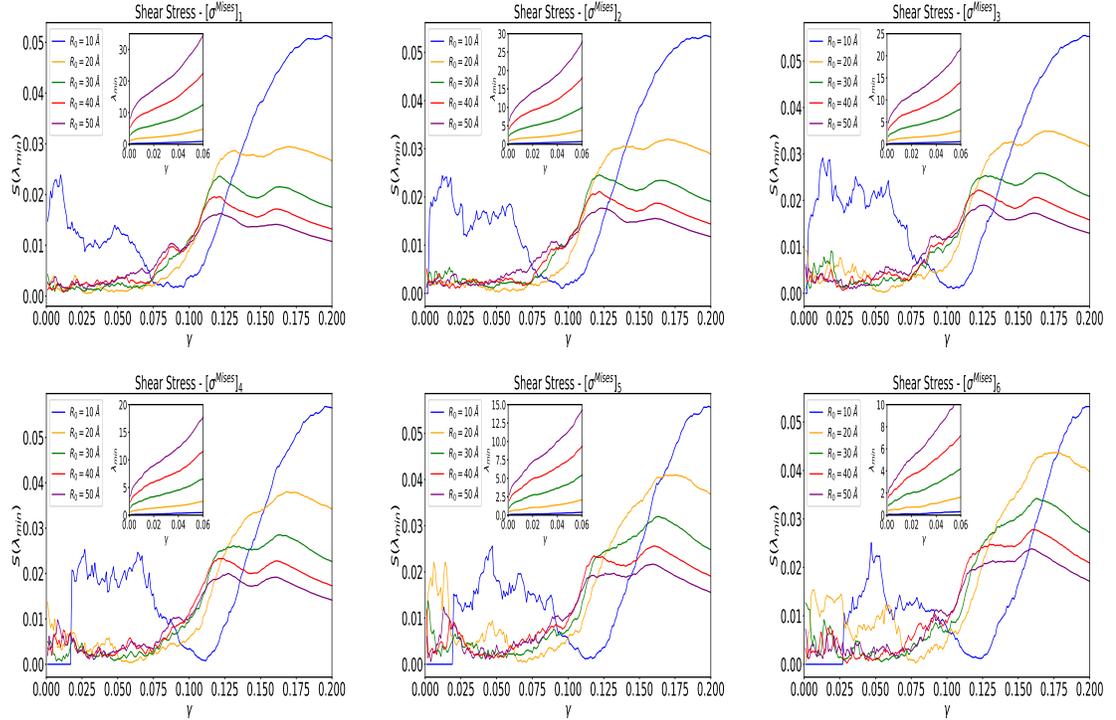


Figura 6.8: Error cuadrático del método de ajuste aplicado a distribuciones de grado de las CN construidas con los parámetros $[\sigma_0^{Mises}]_{1,2,3,4,5,6}$ y los radios de corte $R_0 = \{10, 20, 30, 40, 50\}$ Å. Se incluye en el inset un gráfico con el valor del grado promedio λ de la distribución de Poisson que mejor se ajusta a la distribución de grado $P(k)$ en el intervalo de deformación $0 < \gamma < 0,06$ donde el error del ajuste es mínimo. Dicho parámetro crece continuamente donde su valor dependerá de la $P(k)$ derivada de una determinada CN.

En general todas las curvas de (6.8) muestran los mismos resultados, difiriendo en ciertos valores y en la intensidad de las fluctuaciones. El que sí debemos mencionar es el caso de las redes construidas con $R_0 = 10 \text{ \AA}$. Aquí las distribuciones no son lo suficientemente buenas dado que el error es más irregular y no se correlacionan con los resultados físicos. Básicamente, no es un buen parámetro para construir las distribuciones.

En relación a los resultados obtenidos por el ajuste y con la física involucrada en este proceso de deformación, vemos que todo es consistente. Si revisamos la deformación atómica local en la Figura (5.3), tenemos que inicialmente se distribuye homogéneamente, pero en determinado instante, esta comienza a localizarse formando una sola región altamente deformada. Si comparamos esto que está ocurriendo con lo mencionado en el párrafo anterior, estamos evidenciando una clara transición de un proceso puramente aleatorio, a un proceso dominado por otra dinámica, que físicamente es la que gobierna las STZ, dando origen a las SB. Es decir, el desarrollo de la plasticidad es un proceso aleatorio hasta cuando los eventos plásticos comienzan a interactuar y para luego localizar la SB.

6.2.3. Redes complejas y distribución espacial de métricas topológicas

Aquí presentamos una representación visual de las CN una vez la simulación finaliza. Para esto, hemos usado el módulo NetworkX de Python [105] para graficar las redes. En la Figura (6.9) mostramos un ejemplo de cómo se vería cada red construida para los tres descriptores α una vez finalizado el proceso de deformación. El algoritmo de representación ubica a los vértices en el centro y en los bordes, dependiendo del grado de interacción que tiene con sus vecinos. En el centro de cada red es donde se

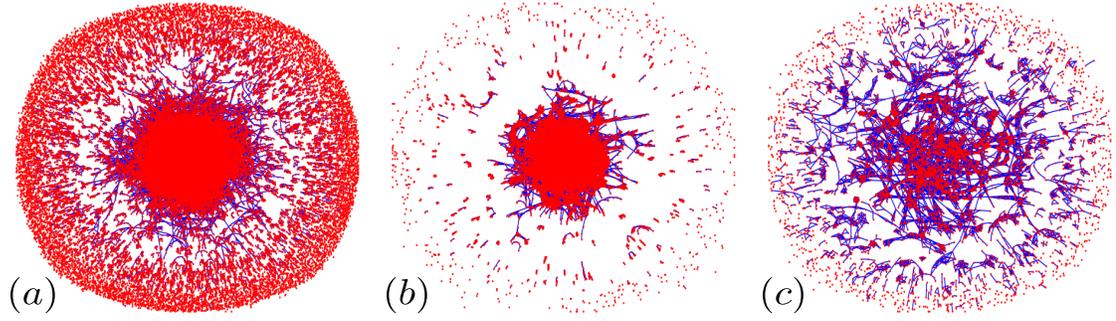


Figura 6.9: Redes complejas no dirigidas resultantes al finalizar el proceso de deformación. Las redes fueron construidas con el set de parámetros (a) $\{\sigma^{\text{Mises}}, [\sigma_0^{\text{Mises}}]_6, 10 \text{ \AA}\}$, (b) $\{\eta^{\text{Mises}}, [\eta_0^{\text{Mises}}]_6, 10 \text{ \AA}\}$ y (c) $\{\mathcal{D}^2, [\mathcal{D}_0^2]_6, 10 \text{ \AA}\}$. Los puntos rojos son los vértices y las líneas azules son las aristas.

ubica la mayor densidad de aristas y vértices dominantes. Por ejemplo en el centro de las redes de *Shear Stress* y *Shear Strain*, solo se vé un cúmulo de vértices y aristas. Debido a la alta cantidad de interacciones, visualmente resulta complejo identificar si existen conexiones preferenciales o algún grado de alteatoriedad en la distribución de aristas, pero el caso más interesante es la red de *Non-Affine Displacement* ya que gracias a su menor densidad de vértices (en comparación con los otros dos casos), podemos identificar que existen sub redes o pequeñas comunidades que tienen su propia interacción local, e incluso interacciones entre comunidades.

Lo notable de esto es que a través de una metodología matemática basada en teoría de grafos, es posible caracterizar propiedades microscópicas y macroscópicas del sistema. Básicamente, estamos describiendo los fenómenos físicos involucrados en el régimen elasto-plástico usando la abstracción de las métricas topológicas y una técnica de representación vía redes complejas. Bien sabemos que estas redes son estructuras topológicas y que sus propiedades no dependen de su representación, por lo cual, presentamos los mismos grafos anteriores pero ahora con los vértices ubicados en relación a su respectivo átomo en la celda de simulación. En estos casos, eliminamos las aristas ya que los vértices son coloreados en función de cada una de las métricas

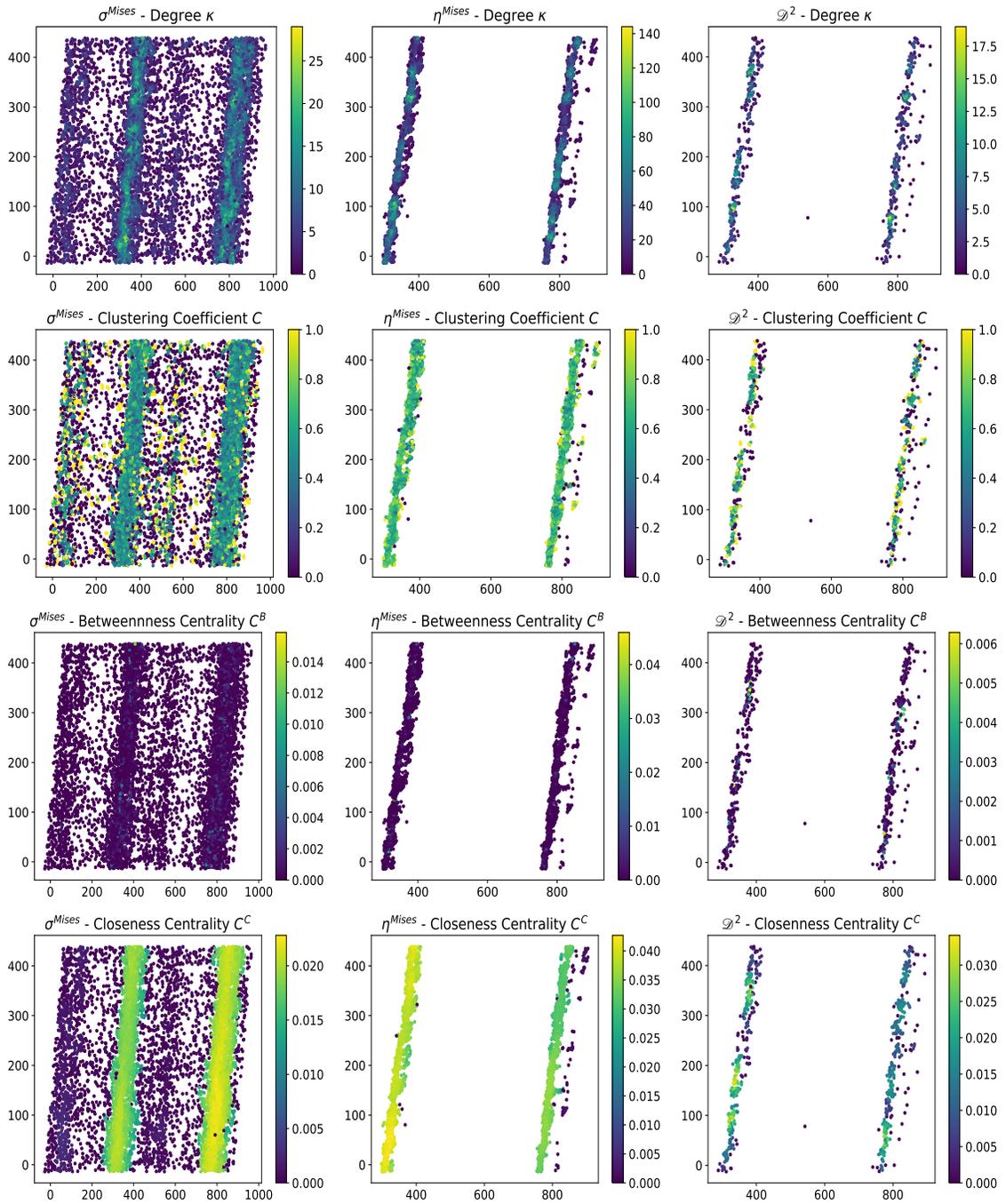


Figura 6.10: Distribución espacial (CN sin aristas) de las métricas calculadas para las redes de la Figura (6.9) bajo la representación topológica donde los vértices son ubicados exactamente en la posición de su átomo correspondiente para cuando el sistema alcanza el estado de deformación $\gamma = 0,20$. Se incluye una barra de color para registrar el rango de valores que toma cada métrica.

topológicas que hemos estudiado.

Los resultados que hemos obtenido para la distribución espacial de las métricas dejan en manifiesto que nuestra metodología basada en teoría de grafos y redes complejas, ha permitido una caracterización microscópica de la deformación e identificación de eventos plásticos que dan origen a la SB y eventual fractura del material. En la Figura (6.10) se presentan las redes para los tres descriptores y, para cada uno, se colorean los vértices en función del grado, el coeficiente de clustering y la centralidad. Cada métrica muestra que existe una zona del material donde las interacciones son más intensas y complejas, ya sea por los niveles de energía liberada por la deformación plástica (grado), o por reagrupamientos y empaquetamientos por movimientos irreversibles de los átomos (clustering), o ya sea por la interacción colectiva de grupos de átomos (centralidad) conocida como STZ.

El resultado relevante aquí es que tales métricas han sido capaces de señalar la localización de la SB generada por el proceso de deformación, sugiriendo la buena utilidad de esta descripción vía redes complejas para estudiar el fenómeno de plasticidad en vidrios metálicos.

6.3. Nuevas simulaciones de la deformación de corte

Hasta ahora, la construcción de nuestras redes han sido realizadas sobre un sistema MG termalizado inicialmente a $T_0 = 10$ K y deformado por cizalle hasta un 20% con una tasa de deformación constante. Como estamos interesados en entender la aleatoriedad de la formación de SB, realizamos nuevas pruebas de deformación de cizalle, pero ahora con un sistema MG termalizado a diferentes temperaturas iniciales. Hemos utilizado el mismo procedimiento de preparación y ejecución de los cálculos,

así como se explica en la Sección (5.2), solo que ahora la muestra se termaliza a diferentes temperaturas. En particular, simulamos tres muestras idénticas de forma independiente, las cuales fueron termalizadas a $T_0 = \{15, 20, 25\}$ K respectivamente. Con lo anterior, buscamos determinar si existe alguna dependencia o aleatoriedad de los fenómenos plásticos generados en función de la temperatura. Para esto, iniciamos construyendo la curva esfuerzo-deformación para las tres simulaciones.

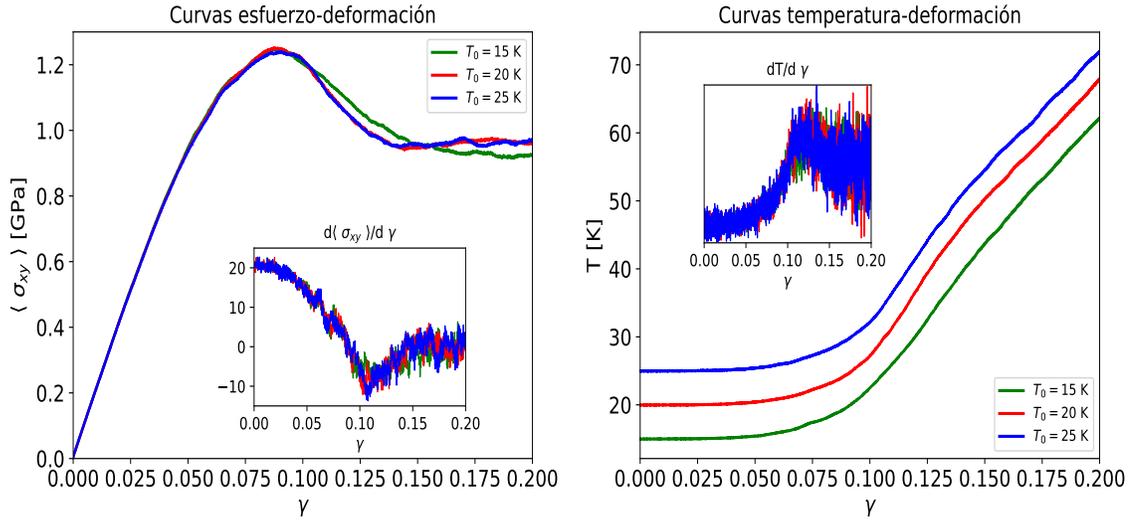


Figura 6.11: Curvas esfuerzo-deformación (Stress-Strain, S-S) y temperatura-deformación (Temp-Strain, T-S) de los MG termalizados a las temperaturas $T_0 = \{15, 20, 25\}$ K, hasta una deformación $\gamma = 0,20$. En el inset de cada gráfico se incluye la derivada numérica que evalúa la pendiente de cada curva para todo el intervalo de deformación.

Bien sabemos que una curva S-S es una representación gráfica de cómo responde un material bajo la aplicación de una deformación, indicando parte de sus propiedades mecánicas. Por ejemplo, para pequeñas deformaciones, se espera que el sistema obedezca la ley de Hooke, donde la constante de proporcionalidad entre la deformación y el esfuerzo es una constante elástica. En nuestro caso, al tratarse de una deformación de cizalle, podemos determinar el módulo de elasticidad transversal del MG. En la Figura (6.11) tenemos las curvas S-S para las tres muestras termalizadas a

$T_0 = \{15, 20, 25\}$ K cada una. Vemos que independiente de la temperatura inicial, el módulo de elasticidad es el mismo, siendo igual a $E \approx 20$ GPa. Sin embargo, la respuesta mecánica del sistema cambia ligeramente cuando inician las deformaciones plásticas. Más allá de que exista una dependencia entre la temperatura y el desarrollo plástico (según las curvas S-S), en el Capítulo (5) probamos que la plasticidad es susceptible a las condiciones iniciales de cada configuración atómica inicial. En la Figura (5.3-a) todas las S-S tienen en común que es el mismo sistema a la misma temperatura inicial $T_0 = 10$ K, donde difieren únicamente en la semilla que genera la aleatoriedad de la fuerza en el termostato de Langevin. Microscópicamente, las simulaciones son diferentes, pero macroscópicamente el sistema exhibe los mismos estados mecánicos.

Tras el cálculo de la derivada numérica de las curvas S-S y T-S en (6.11), podemos determinar que el régimen elástico se termina cercano a $\gamma \sim 0,030$ (3% de deformación). Afirmamos esto ya que es el intervalo de deformación donde la constante de elasticidad es constante, cumpliéndose la Ley de Hooke. Igualmente, la derivada de la temperatura prueba que el sistema no aumenta su temperatura en el régimen elástico, apreciándose el incremento partir del régimen plástico, alcanzando una tasa de crecimiento $dT/d\gamma$ relativamente constante cuando el sistema se fractura.

Además, en la Figura (6.11) vimos que la constante de elasticidad transversal y el límite de máxima resistencia mecánica no dependen de la temperatura, sin embargo, cuando el sistema es inicializado a temperaturas más altas, sus propiedades mecánicas cambian. Por ejemplo, en la Figura (6.12) presentamos nuevas curvas S-S con muestras a temperatura inicial $T_0 > 50$ K. Vemos que si el vidrio está más caliente inicialmente, su módulo de elasticidad, límite elástico y límite de máxima resistencia mecánica disminuyen. Para las muestras más frías ($T_0 = \{15, 20, 25\}$ K), el sistema exhibía deformaciones elásticas hasta $\gamma \sim 0,03$. Sin embargo, para la muestra más

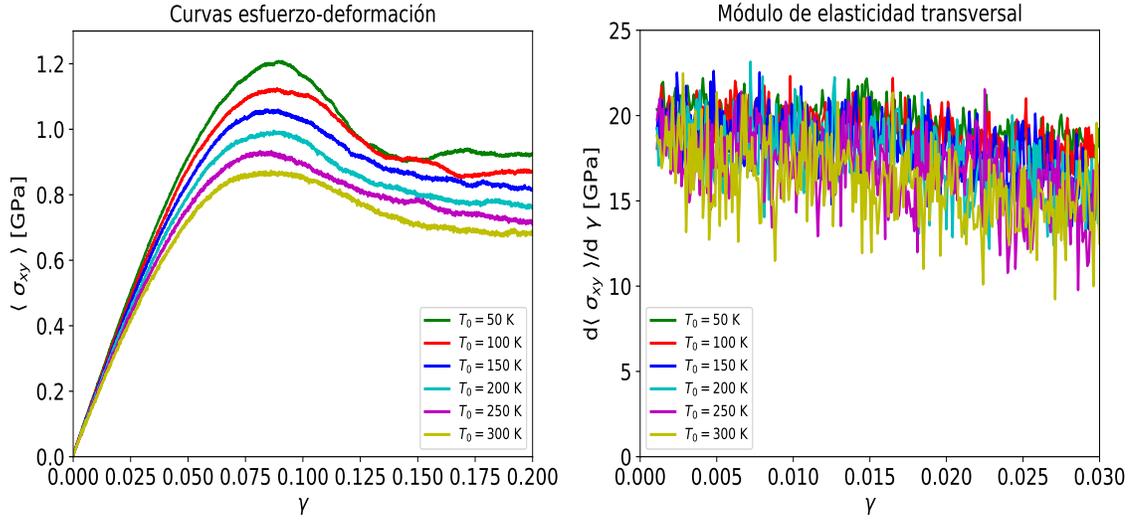


Figura 6.12: Curvas esfuerzo-deformación y el módulo de elasticidad de los MG termalizados a altas temperaturas comparado con las muestras de la Figura (6.11).

caliente ($T_0 = 300$ K), su régimen elástico se mantuvo hasta un 2 % de deformación.

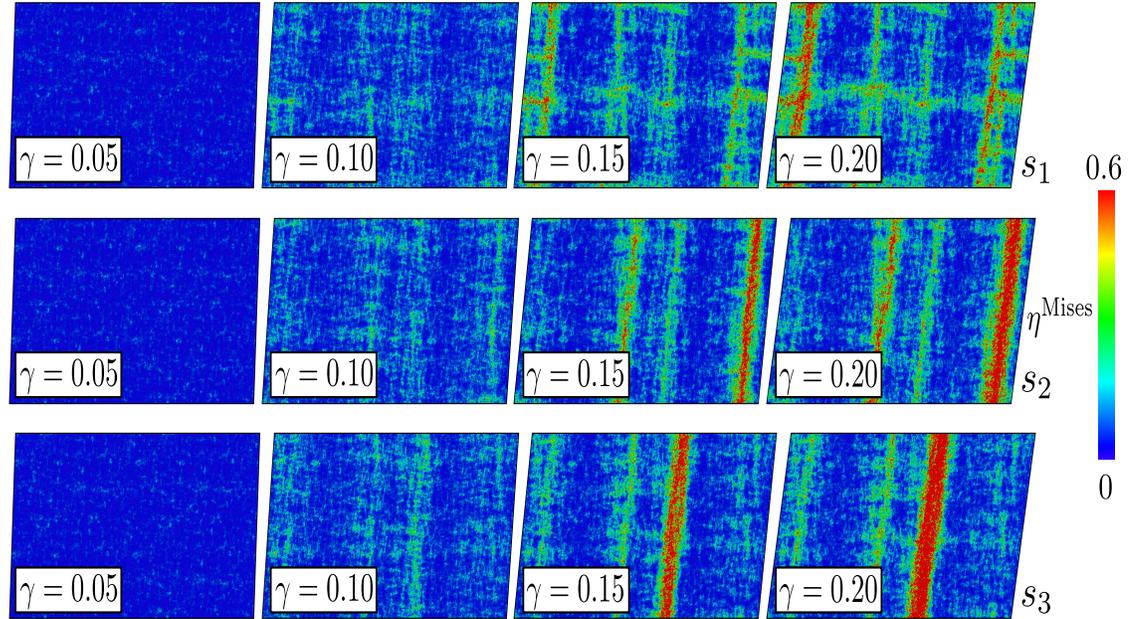


Figura 6.13: Distribución espacial de la deformación atómica local (von Mises strain η^{Mises}). Representación de tres muestras inicializadas a $T_0 = 10$ K cada una, pero con diferentes semillas s_i del termostato de Langevin.

Ahora que hemos visto que la plasticidad tiene diferentes respuestas a través de las

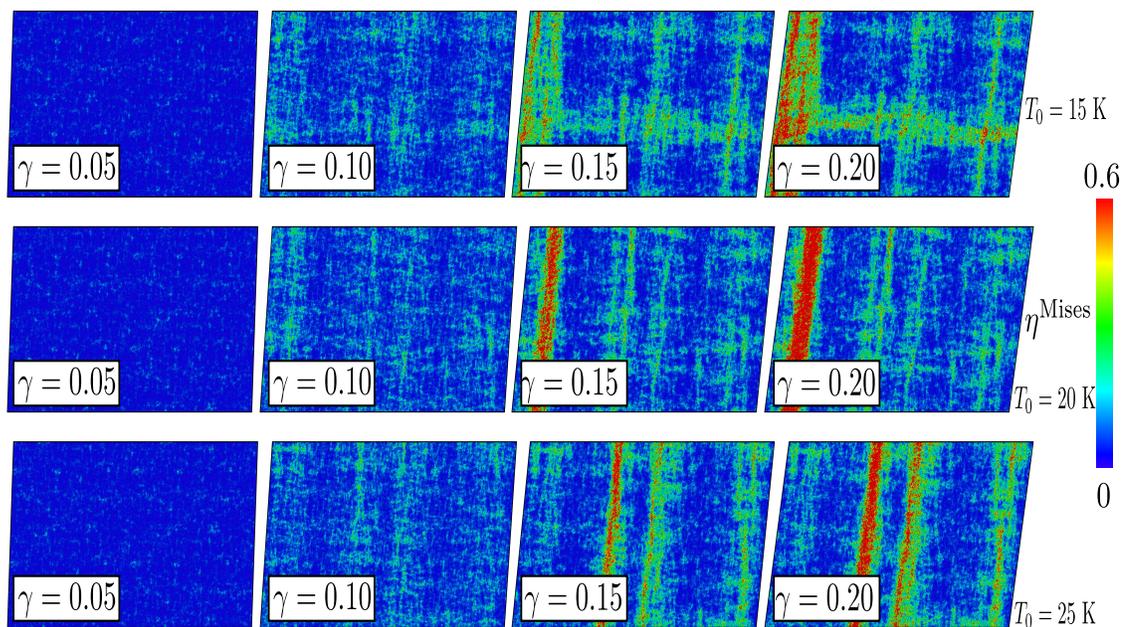


Figura 6.14: Distribución espacial de la deformación atómica local (von Mises strain η^{Mises}). Representación de tres muestras termalizadas a $T_0 = \{10, 15, 20\}$ K previo a la deformación.

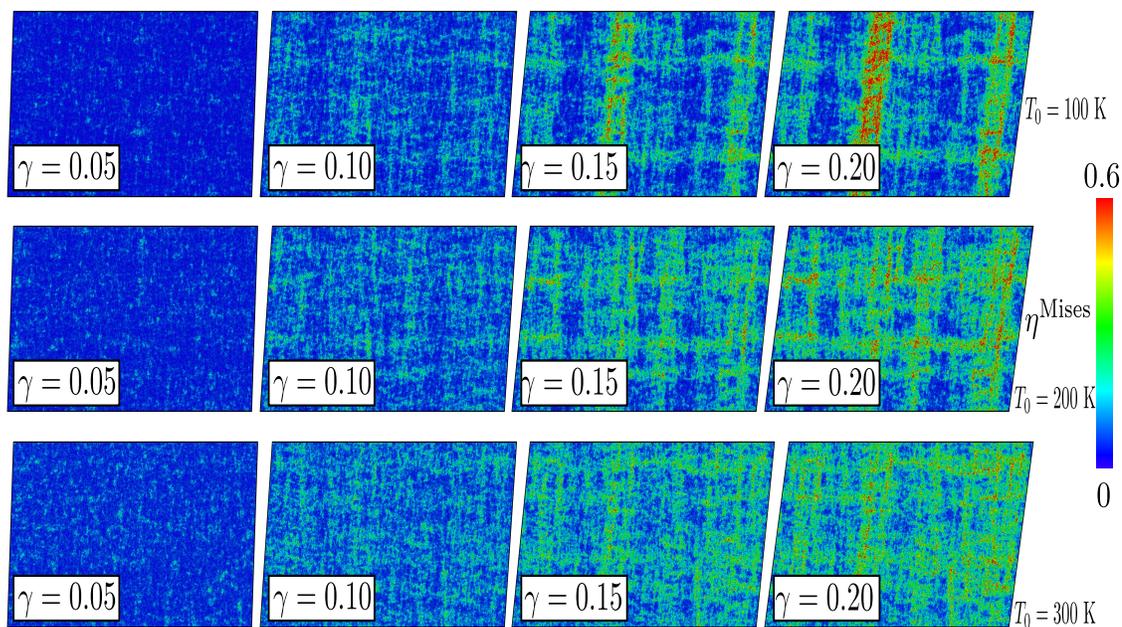


Figura 6.15: Distribución espacial de la deformación atómica local (von Mises strain η^{Mises}). Representación de tres muestras termalizadas a $T_0 = \{100, 200, 300\}$ K previo a la deformación.

curvas S-S, nos interesa saber si la generación de SB tiene alguna dependencia de la temperatura y/o los estados configuracionales del MG. Para esto, hemos construido la distribución espacial de la deformación atómica local (von Mises strain η^{Mises}) para diferentes condiciones iniciales. El primer parámetro que manipulamos fue una semilla s_i que necesitamos declarar para que el termostato de Langevin desarrolle su algoritmo (para más información, revisar Apéndice (C.1)). En la Figura (6.13) mostramos tres ejemplos de MG, cada uno a una temperatura inicial $T_0 = 10$ K, usando diferentes semillas s_i . A pesar de que los tres sistemas reportaron las mismas propiedades mecánicas, macroscópicamente, observamos que las SB se localizan de forma aleatoria. Independiente del valor de la semilla que usemos, no hay forma de predecir dónde se concentrarán los eventos plásticos.

Además de la semilla, también trabajamos con el parámetro temperatura T_0 . Por ejemplo en la Figura (6.14) tenemos tres sistemas termalizados a $T_0 = \{15, 20, 25\}$ K previo a la deformación. De igual manera, esta condición térmica inicial no regula el carácter aleatorio de los eventos plásticos y formación de SB. Más interesante aún, en la Figura (6.15) trabajamos para temperaturas iniciales aun más altas, reportándose la ausencia de una SB dominante que genere la fractura catastrófica para $T_0 = \{200, 300\}$ K. Quizás esto puede ser un método para mejorar la fragilidad de estos materiales, pero no podemos estar 100% seguros, ya que puede tratarse solo de una transición de fase debido a las altas temperaturas que adquiere el sistema por las deformaciones plásticas, sumado a su temperatura inicial.

Luego de este análisis físico, procedemos a presentar nuestro nuevo modelo de CN, modelo inspirado en el que presentamos en la Sección (6.2) pero con nuevas características.

6.4. Nuevas características para el modelo de red compleja

Una de las nuevas características que introducimos a nuestro modelo de red compleja es una partición a la celda de simulación. Esta partición se expresa como $P = (P_x, P_y, P_z)$, donde P_x, P_y y P_z son números enteros positivos que representan el número de divisiones al eje x, y , y z respectivamente, tal de que divida la caja de simulación en celdas volumétricas. Sabiendo que la muestra es deformada a volumen constante, el volumen de las celdas que forma la grilla del sistema, se expresa como

$$V_c = \frac{L_x}{P_x} \times \frac{L_y}{P_y} \times \frac{L_z}{P_z},$$

donde L_x, L_y y L_z son las longitudes del ancho, alto y espesor del MG, respectivamente. Dada una partición P para la caja de simulación, se tendrá una cantidad de $N_P = P_x P_y P_z$ celdas, conteniendo una determinada cantidad de átomos cada una. Entonces definimos los vértices como las celdas que satisfacen la siguiente condición

$$\sigma_0^{\text{Mises}} < \sigma_{cs}^{\text{Mises}} \quad (6.9)$$

donde σ_0^{Mises} es definido como un umbral selector de vértices y $\sigma_{cs}^{\text{Mises}}$ son los valores que toma el descriptor *Shear Stress* para cada celda c , monitoreados en el tiempo t_s de la simulación. Este descriptor es calculado para las celdas como $\sigma_{cs}^{\text{Mises}} = \frac{1}{N_{cs}} \sum_{\ell \in c} \sigma_{\ell s}^{\text{Mises}}$, donde la sumatoria se realiza sobre los átomos ℓ que están en c y se promedia por el número de átomos N_{cs} en el tiempo t_s . Aquellas celdas que son asignadas como vértices de la red tras satisfacer (6.9), se les asigna un peso estático en el tiempo, siendo su valor $W_c = \sigma_{cs}^{\text{Mises}}$, valor que siempre es positivo como podemos ver en las distribuciones de la Figura (D.1).

Luego de haber clasificado las celdas como vértices, ubicamos las aristas entre ellos. En este modelo, las aristas aparecen entre tiempos consecutivos de la simulación, es decir, todos los vértices del tiempo t_s se conectan con todos los vértices del tiempo t_{s+1} , bajo dos condiciones. La primera es una condición de localidad

$$\sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2} \leq R_0, \quad (6.10)$$

donde $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ y $\mathbf{r}_j = (x_j, y_j, z_j)$ son los vectores posición del centro geométrico de las celdas/vértices i, j respectivamente, y R_0 es el valor del radio de corte que define la vecindad donde las conexiones están permitidas para el vértice i . Esta condición, permite que la relación entre vértices sea local así como funcionan las interacciones por un potencial. La segunda condición impone que

$$\left| \frac{W_i - W_j}{W_i} \right| < \xi, \quad (6.11)$$

donde W_i es el peso del vértice $i \in \zeta_s$ y W_j es el peso del vértice $j \in \zeta_{s+1}$, con ζ el conjunto de vértices tiempo dependiente. La condición (6.11) compara cuán diferentes son los pesos de los vértices a conectarse mediante el cálculo de su error relativo. Si tal error es menor a cierta tolerancia $0 \leq \xi \leq 1$, la arista entre i y j es establecida. Esta condición permite que los vértices se correlacionen sólo si sus descriptores (que representan sus propiedades físicas) son suficientemente parecidos. Así como los vértices tienen un peso asociado, a las aristas también se les ha asignado esta propiedad. En este modelo en particular, el inverso del error relativo calculado en (6.11) es asignado como peso para las aristas. Más allá de reglas de construcción y diseño de CN, en este contexto, la asignación de pesos proporciona una cualidad de *robustez* sobre la CN. Por ejemplo, una arista con un peso grande significa que el enlace está uniendo dos vértices con un valor de *Shear Stress* muy similar, es decir el enlace correlaciona dos celdas que exhiben propiedades similares, así el enlace es más

robusto. En caso contrario, una arista con un peso pequeño, implica que está uniendo dos vértices con *Shear Stress* relativamente diferente, otorgándole poca *robustez* por su descorrelación en función de la tolerancia ξ que se utilice.

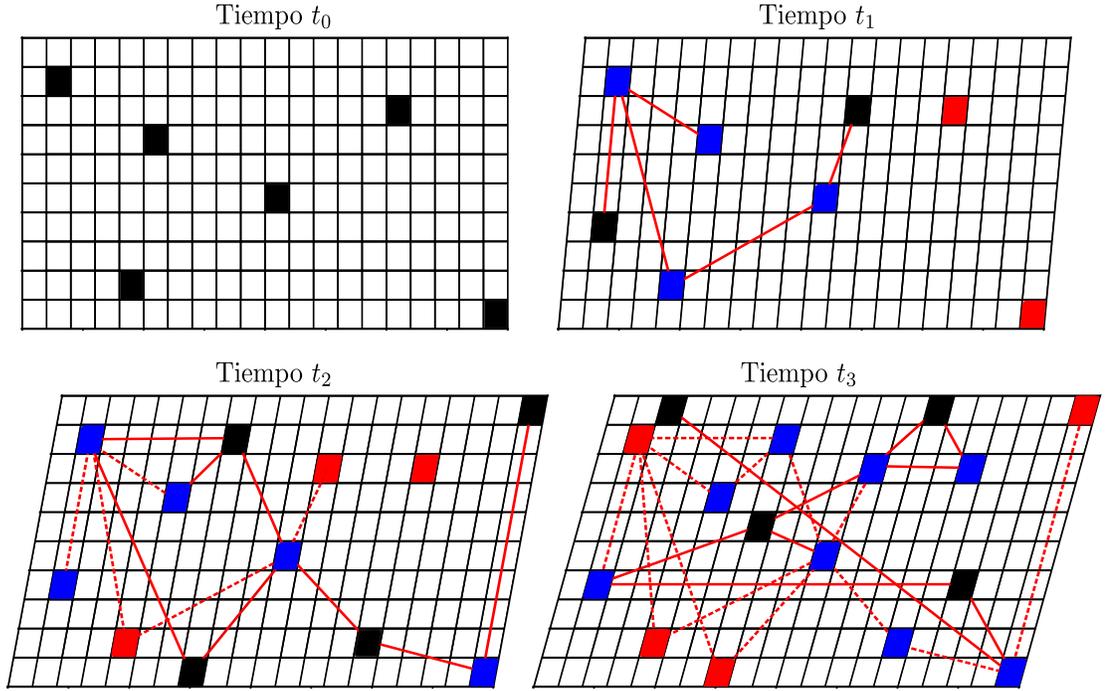


Figura 6.16: Diagrama que ilustra la partición de la caja de simulación y el protocolo para fijar las aristas entre pares de vértices mientras se desarrolla la deformación de corte. Cuatro instantes consecutivos y 16 celdas fueron considerados. Las celdas negras son vértices que han ingresado a la red recientemente, las celdas azules son vértices que han ingresado en tiempos anteriores y en t_s han cumplido (6.9), y las celdas rojas son vértices que en t_s no han cumplido (6.9). Las líneas rojas continuas y segmentadas representan las aristas recientes y antiguas respectivamente, donde todos los vértices del tiempo t_s son conectados con todos los vértices del tiempo t_{s+1} , siempre respetando la condición de localidad (6.10) y de correlación (6.11).

Otras reglas que cumplen las conexiones en este modelo y que son consistentes con trabajos previos [93, 99, 100, 106] son:

1. Los grafos son no dirigidos, es decir, las aristas no tienen dirección de conexión.
2. Vértices en el instante inicial t_0 no tienen aristas. Las primeras aristas aparecen

al siguiente frame temporal.

3. Un vértice en t_s permanecerá en la red a lo largo de la simulación aunque en tiempos posteriores no se satisfaga la condición $\sigma_0^{\text{Mises}} < \sigma_{cp}^{\text{Mises}}$ con $t_s < t_p$. La única consecuencia de esto es que dicho vértice no recibirá conexiones en t_p .
4. Multiaristas y autoconexiones no están permitidas.
5. La condición de localidad (6.10) respeta las condiciones de borde periódicas, es decir, es posible que dos vértices estén conectados aun así se encuentren en los extremos opuestos de la celda.
6. Dado que el $\sigma^{\text{Mises}} \neq 0$ para todo vértice, $W_i \neq 0$ y por ende la condición de correlación (6.11) no tiene excepciones.

Así como lo hicimos para el otro modelo de CN (6.1), en la Figura (6.16) ilustramos cómo es el proceso de crecimiento de la red a partir de una partición P de la caja de simulación. Sin pérdida de generalidad, presentamos únicamente 16 vértices que van apareciendo en la red progresivamente e interactúan entre ellas vía aristas sujetas a condiciones de localidad y correlación. A medida que la red crece, se calculan métricas topológicas como el grado y el coeficiente de clustering.

6.5. Cálculo de métricas topológicas

Para la construcción de los grafos y cálculo de métricas topológicas, hemos realizado una variedad de pruebas con el fin de hallar los mejores parámetros para desarrollar toda esta metodología de redes complejas. Como ya sabemos, estamos trabajando únicamente con el descriptor *Shear Stress*, debido a que ha resultado ser el descriptor más interesante para este tipo de problema, como lo vimos en el Capítulo (5).

En relación a como se distribuyen los valores de este descriptor, visto en la Figura (D.1), hemos trabajado con los siguientes umbrales selectores de vértices:

$\sigma_0^{\text{Mises}} = \{1,10, 1,11, 1,12, 1,13, 1,14, 1,15\} \times 10^6 \text{ GPa} \cdot \text{\AA}^3/V$. Para definir las vecindades donde las conexiones están permitidas, escogimos los radios $R_0 = \{10, 20, 30\} \text{ \AA}$; para definir el grado de correlación de las conexiones, usamos una tolerancia $\xi = 0,3$; y para el engrillado escogimos las particiones $P = (p, p, p)$ donde $p = \{22, 23, 24\}$. Cada uno de estos parámetros ha sido utilizado sobre los sistemas termalizados a las temperaturas $T_0 = \{15, 20, 25\} \text{ K}$.

Como ya lo discutimos en la Sección (6.2.1), el uso de estos parámetros determina la densidad de vértices y aristas de los grafos resultantes. A mayor valor del umbral σ_0^{Mises} , menos vértices y a menor valor, más vértices. A mayor radio R_0 y tolerancia ξ , mayor cantidad de aristas, y a menor radio y tolerancia, menos aristas. La selección de una partición P , solo determina la cantidad de vértices que participarían en la formación de un grafo. Una partición más fina (p grande), mayor número de celdas, y a una partición más gruesa (p pequeño), menor número de celdas.

6.5.1. Grado

Comenzamos calculando el grado promedio para los diferentes grafos construidos a partir de diferentes particiones, umbrales, radios de corte, y diferentes condiciones térmicas. En la Figura (6.17) presentamos los resultados obtenidos para esta métrica. Lo primero que vemos es que independiente de los parámetros, el grado tiende a aumentar durante todo el proceso de deformación. En la Sección (6.2.1) interpretamos esto como un aumento de la energía interna del sistema producto de las deformaciones, causando un aumento de la temperatura por efecto de disipación de energía elástica, formación de STZ y fallo. Independiente de la temperatura inicial (al menos para los valores que estamos usando), el sistema siempre seguirá aumentando su

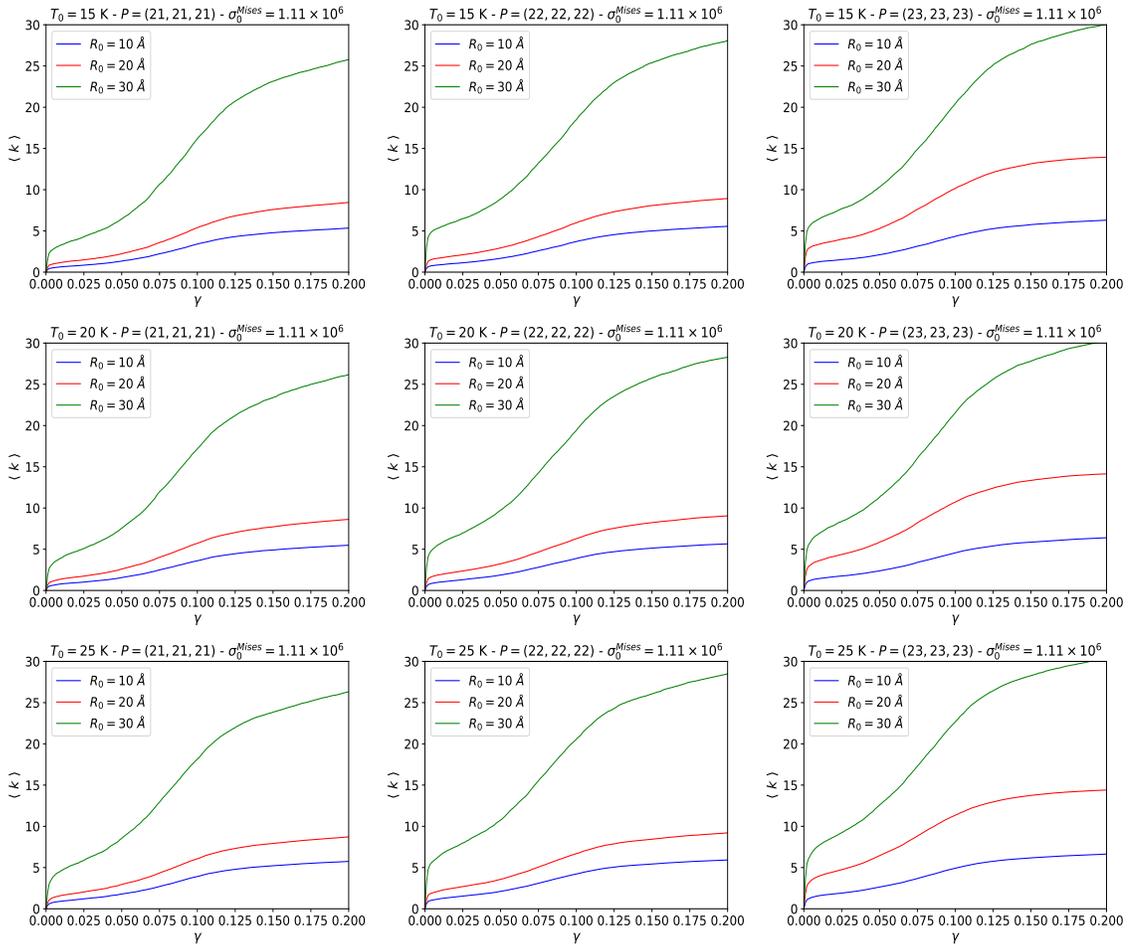


Figura 6.17: Grado promedio para grafos construidos bajo distintas particiones P , un umbral fijo $\sigma_0^{\text{Mises}} = 1,11 \times 10^6$ GPa $\cdot\text{\AA}^3/\text{V}$, diferentes radios de corte R_0 y muestras termalizadas a diferentes temperaturas T_0 .

energía interna, y por ende su temperatura, así como se muestra en la Figura (6.11). Respecto a las particiones, el único cambio que vemos sobre el grado es que aumenta ligeramente para particiones más finas, lo cual es consistente ya que los grafos tendrán más vértices y aristas para este tipo de partición. En general, la dependencia de esta métrica en función de la partición de la caja, influye en los valores que toma el grado y la tasa de crecimiento del mismo. Resultados similares se obtienen cuando estudiamos la dependencia sobre la temperatura. En un sistema inicial más caliente, los átomos tienen un esfuerzo de corte mayor a un sistema más frío, resultando en

una variación en el número de vértices y aristas en su respectivo grafo.

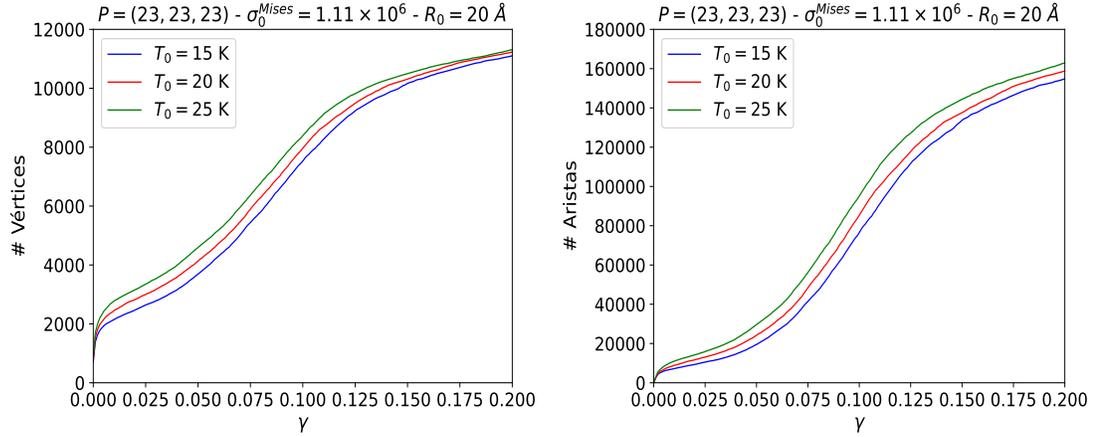


Figura 6.18: Número de vértices (izquierda) y número de aristas (derecha) como función de la deformación γ para los grafos resultantes, obtenidos para muestras termalizadas a $T_0 = \{15, 20, 25\}$ K, y bajo una partición, umbral y radio fijos.

En la Figura (6.18) mostramos cómo cambian el número de vértices y aristas para grafos construidos, todos bajo una misma partición P , umbral σ_0^{Mises} y radio R_0 , pero para sistemas termalizados a diferentes T_0 , demostrando que el sistema más caliente integra un mayor número de vértices y aristas al grafo, en comparación a los otros. Para continuar con el análisis de esta métrica, calculamos su distribución de grado. Similar a como se realizó en (6.2.2), hemos ajustado estas distribuciones a una distribución de Poisson, evaluando el grado promedio λ en función de la deformación. A continuación mostramos algunos resultados.

En la Figura (6.19) resumimos algunos resultados del método de ajuste, comparando cómo luce la distribución de grado original, junto a su histograma respectivo y la curva de Poisson con parámetro λ que mejor se ajusta a los datos. A diferencia de los resultados expuestos en (6.2.2), aquí observamos que existe un comportamiento estadístico más variado. Específicamente, el carácter aleatorio que tienen inicialmente los grafos, tiene distintas duraciones respecto a los parámetros utilizados. Por ejemplo, vemos que a medida que aumenta la deformación, las distribuciones de grado

dejan de parecerse a una distribución de Poisson, sin embargo, cuando la partición P se hace más fina, la distribución de grado conserva su forma de Poisson a pesar de dicho aumento. Para tener conclusiones más precisas sobre esto, revisamos las curvas del error del método que asegura el mejor λ que se ajusta a la distribución de grado.

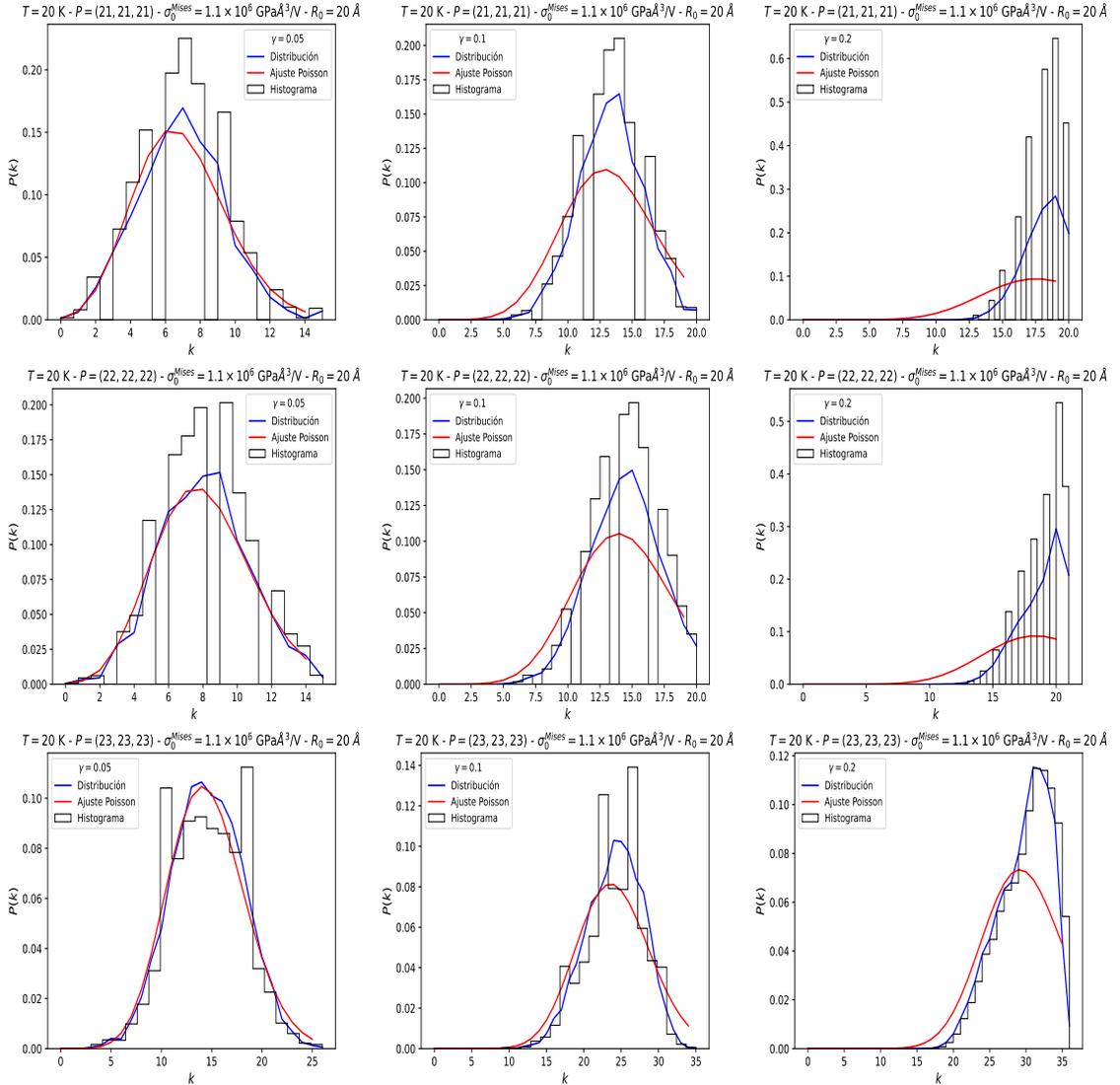


Figura 6.19: Distribuciones de grado para CN construidas usando los parámetros $[\sigma_0^{\text{Mises}}] = 1,1 \times 10^6$, radio de corte $R_0 = 20$ \AA, temperatura fija $T_0 = 20$ K y las particiones $P = (p, p, p)$ con $p = \{21, 22, 23\}$. Se presentan los resultados para los instantes $\gamma = \{0,05, 0,1, 0,2\}$, dibujando la distribución, su respectivo histograma y la curva de Poisson que mejor se ajusta a los datos.

Comenzamos revisando la dependencia del error $S(\lambda_{\min})$ entre los umbrales y particiones seleccionados. En cada uno de los gráficos de la Figura (6.20) vemos que existe una fuerte dependencia entre la duración del crecimiento aleatorio de los grafos y los parámetros. Vemos que para la partición más gruesa $P = (21, 21, 21)$, si el umbral es suficientemente alto, el mínimo error se extiende hasta cuando finaliza la deformación. Sin embargo, este error aumenta en el tiempo para umbrales más bajos. Lo mismo ocurre con las otras particiones seleccionadas, solo que para particiones más finas, independiente de que el error aumente para umbrales bajos, el error sigue siendo un valor bastante pequeño, asegurando un buen ajuste de la distribución de grado a una distribución de Poisson para todo el régimen de deformación. Esta diferencia estadística nos da una noción de cómo se comportan ciertos grupos de átomos.

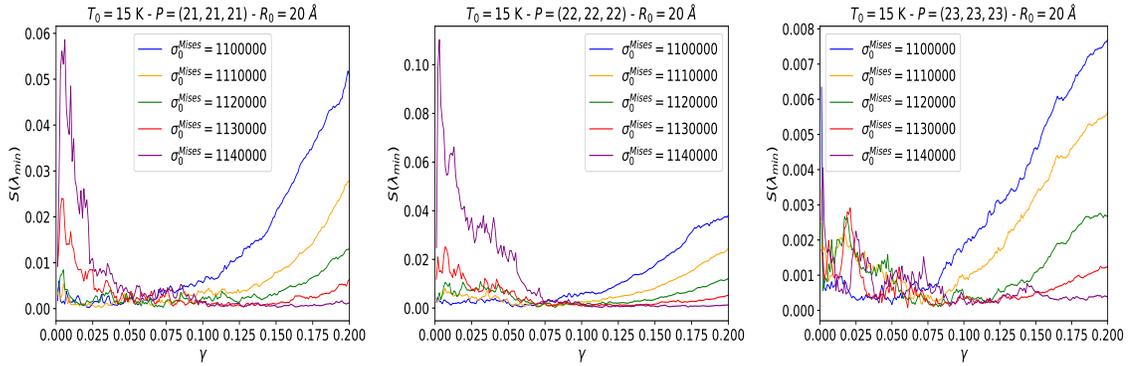


Figura 6.20: Error del método de mínimos cuadrados en función de la deformación γ . Cálculos realizados sobre distribuciones de grado asociadas a grafos construidos con una temperatura $T_0 = 15$ K, radio de corte $R_0 = 20$ Å, y diferentes umbrales σ_0^{Mises} . Se comparan los resultados usando 3 particiones P diferentes.

Con este resultado, podemos ver que esos grupos de átomos (eventos plásticos) con un alto stress tienen un comportamiento aleatorio independiente del régimen de deformación, mientras que esos grupos de átomos con un stress cercano a la media, se comportan aleatoriamente hasta la localización de SB así como vimos en (6.2.2). En la Figura (6.21) se muestran los mismos resultados que (6.20), pero acá se com-

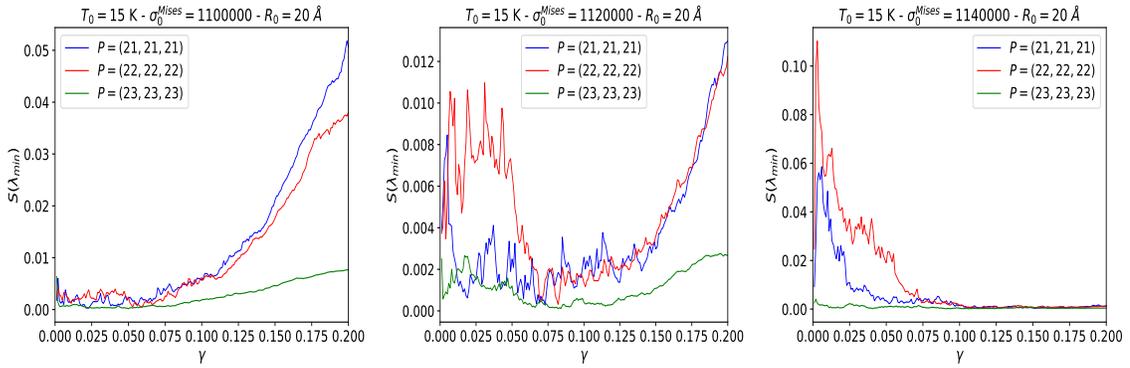


Figura 6.21: Error del método de mínimos cuadrados en función de la deformación γ . Cálculos realizados sobre distribuciones de grado asociadas a grafos construidos con una temperatura $T_0 = 15$ K, radio de corte $R_0 = 20$ Å, y diferentes particiones P . Se comparan los resultados usando 3 umbrales σ_0^{Mises} diferentes.

para los resultados en función de cada partición, observando que efectivamente para particiones más finas, aumenta la duración del comportamiento aleatorio de los grafos.

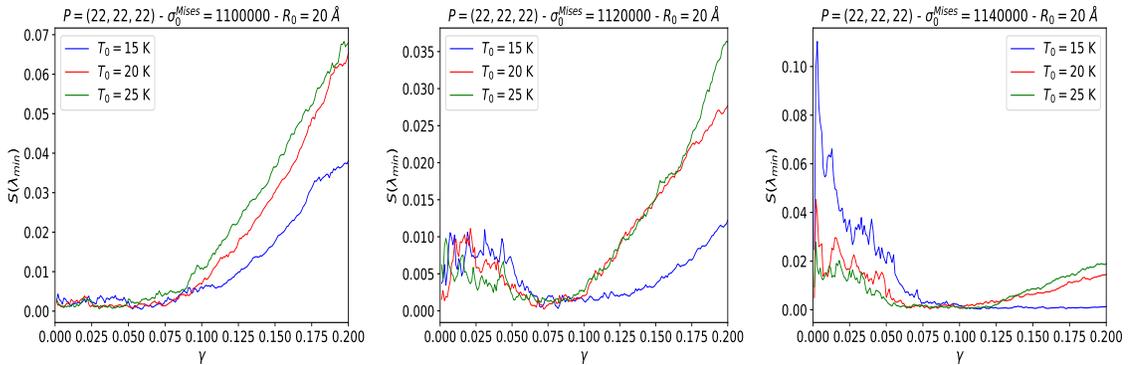


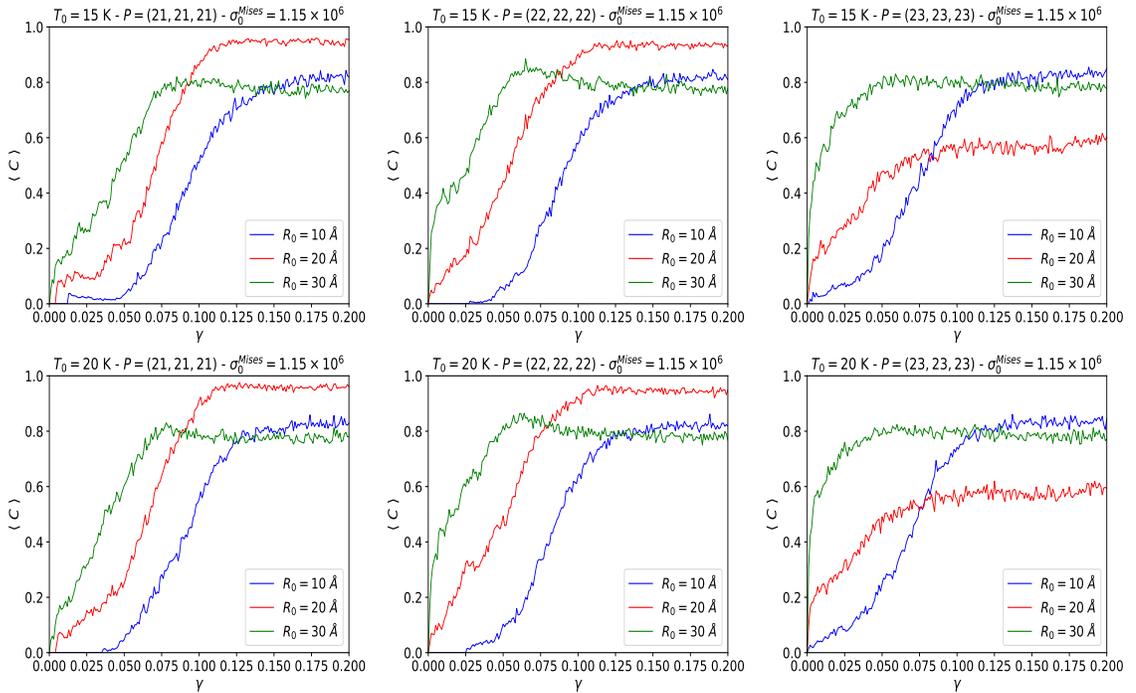
Figura 6.22: Error del método de mínimos cuadrados en función de la deformación γ . Cálculos realizados sobre distribuciones de grado asociadas a grafos construidos bajo una partición $P = (22, 22, 22)$, radio de corte $R_0 = 20$ Å, y diferentes temperaturas T_0 . Se comparan los resultados usando 3 umbrales σ_0^{Mises} diferentes.

Por último, en la Figura (6.22) mostramos la dependencia del error $S(\lambda_{\text{mín}})$ con la temperatura inicial del sistema. Vemos que para el caso más frío, se generan distribuciones de grado muy parecidas a una Poisson a lo largo de la deformación. Mientras mayor es la temperatura inicial, el error del método aumenta producto de

que la distribución de grado deja de ser una de Poisson. Con este resultado podemos concluir que el efecto de la temperatura inhibe, en cierta medida, la aleatoriedad de los grupos de átomos en la formación y localización de SB.

6.5.2. Coeficiente de Clustering

Similar a (6.17), mostramos el coeficiente de clustering promedio de la red para diferentes particiones, radios de corte y temperaturas, considerando un umbral fijo. En relación a la forma de estas curvas, cada una de ellas crece en el tiempo convergiendo a un valor $\langle C \rangle < 1$. Esta convergencia es producto de que la suma de los coeficientes de clustering individuales crece linealmente con el número de vértices del grafo. La condición de localidad y la condición de correlación permiten que no todos los vértices se conecten con todos, por ende, aquella convergencia depende justamente de R_0 y ξ , además de la partición que usemos.



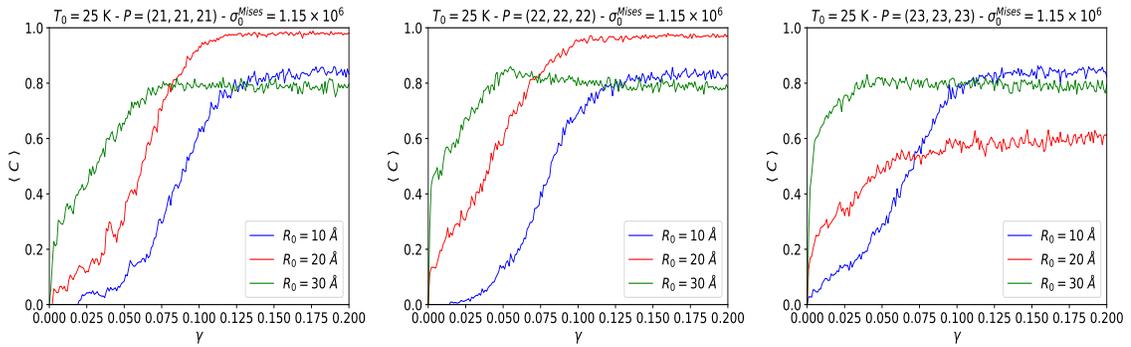


Figura 6.23: Coeficiente de clustering promedio para grafos construidos bajo distintas particiones P , un umbral fijo $\sigma_0^{\text{Mises}} = 1,15 \times 10^6 \text{ GPa} \cdot \text{Å}^3/V$, diferentes radios de corte R_0 y muestras termalizadas a temperatura $T_0 = \{15, 20, 25\} \text{ K}$.

A diferencia del análisis realizado sobre el grado promedio, aquí el coeficiente de clustering muestra algunos cambios en función de los parámetros, principalmente de la partición y los radios de corte. En general, este resultado no proporciona información física útil sobre el proceso de deformación. Si bien, matemáticamente todos los resultados son consistentes, no obstante, no es posible predecir o determinar alguna propiedad relevante del sistema vía computo del coeficiente de clustering. Por ahora solo nos quedaremos con los valores que esta métrica toma en función de la deformación.

6.6. Conclusiones

En este estudio hemos aplicado una deformación de corte al vidrio metálico $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ mediante simulaciones de dinámica molecular, y por medio de técnicas de redes complejas, hemos estudiado su plasticidad. Nuestros resultados sugieren que la descripción de red compleja podría ser una herramienta útil para el estudio de propiedades de materiales y descripción de fenómenos físicos que ocurren a nivel microscópico. Hemos propuesto un modelo de red compleja donde las configuraciones atómicas del sistema son mapeadas a un grafo creciente de vértices y aristas, donde estos

vértices son los átomos y las aristas, con interacciones entre ellos. Esta metodología basada en teoría de grafos, ha resultado ser una herramienta matemática muy útil para la caracterización microscópica de la deformación. Sobre estos grafos hemos desarrollado el cálculo de métricas topológicas tales como el grado, el coeficiente de clustering y medidas de centralidad tales como el betweenness y closeness centrality para la caracterización de los eventos plásticos que ocurren durante la deformación. La estructura topológica de las redes y las métricas han mostrado resultados como la prueba de la existencia de disipación de energía debido a los movimientos irreversibles en el régimen plástico, y como consecuencia, el incremento de la temperatura [40, 107] (incremento del grado), así como la evidencia de comunidades o grupos de átomos que interactúan entre ellos mismos y otros grupos, proporcionando una nueva justificación para la hipótesis de las zonas de transformación de corte como elemento fundamental en la teoría de la plasticidad en materiales amorfos. En cierta medida, los resultados que reportan las métricas ayudan a entender desde otro punto de vista la física de este problema.

Bajo este mismo modelo de red compleja, hemos calculado distribuciones de grado probando que la naturaleza de los grafos es de carácter aleatorio inicialmente, hasta cuando se inicia el desarrollo de las deformaciones plásticas. Hemos visto que estas distribuciones se ajustan bastante bien a una distribución de Poisson para el régimen de deformaciones elásticas. Este resultado es reflejo de que el sistema distribuye de manera aleatoria las deformaciones, hasta un instante en que las zonas de transformación de corte comienzan a interactuar; entonces aquella aleatoriedad se pierde, y toda la deformación se localiza en cierta región del espacio, formándose así la banda de corte. Este resultado nos permite demostrar que aún no podemos predecir donde se formará la banda de corte, pero lo que sí podemos asegurar es que el proceso de formación inicial es puramente aleatorio.

A modo de buscar nuevas formas de describir la deformación plástica, hemos introducido el parámetro temperatura en las simulaciones de la deformación de corte. Básicamente, desarrollamos otras simulaciones para muestras termalizadas a diferentes temperaturas iniciales, con el propósito de analizar la dependencia de esta condición inicial con los fenómenos plásticos, incluyendo la formación de banda de corte. Revisando los resultados de las curvas esfuerzo-deformación, demostramos que las propiedades mecánicas como el límite elástico y el punto de máxima resistencia, dependen de la temperatura inicial del sistema. A mayor temperatura, menor es su módulo de elasticidad y punto de máxima resistencia. De la misma manera, demostramos que efectivamente no hay predictibilidad a la hora de localizar una banda de corte cuando deformamos el material. Realizamos distintas pruebas de deformación de corte a diferentes temperaturas, donde hemos observado que la formación y localización de banda de corte es totalmente aleatoria.

Con el objetivo de buscar otras formas de aplicar las redes complejas a nuestro problema de la deformación, hemos añadido nuevos parámetros al modelo inicial. En este nuevo modelo, se introducen conceptos como pesos sobre los vértices y las aristas, condición de correlación, así como una partición donde ahora un vértice no es un átomo, sino un conjunto de ellos. Hemos aplicado esta nueva metodología a las nuevas simulaciones donde integramos el parámetro temperatura para estudiar la aleatoriedad de los eventos plásticos y ver como responden las redes complejas. Hemos calculado el grado y el coeficiente de clustering que de igual forma, reportan resultados similares al modelo anterior, pero lo destacable son los resultados de las distribuciones de grado. Mediante el ajuste de estas distribuciones, y la selección de los parámetros partición P , temperatura T_0 y umbrales selectores de vértices σ_0^{Mises} , determinamos que existen clases o cúmulos de átomos que se comportan, ya sea colectivamente o aleatoriamente. Vimos que agrupaciones de átomos con un alto

stress tienden a seguir una estadística de Poisson, siendo justamente estos átomos los que participan en la formación de banda de corte. Por otro lado, también tenemos otros grupos de átomos, que al tener un stress más bajo, su comportamiento aleatorio se limitaba hasta la formación de zonas de transformación de corte, así como fue demostrado en la Sección (6.2.2).

Debido a que los sistemas amorfos exhiben mayor complejidad a nivel de configuración atómica, los esfuerzos por entender sus propiedades usando la teoría de física de materia condensada es aún un desafío. No obstante, este trabajo presenta un método alternativo basado en redes complejas, un instrumento matemático muy interesante para estudiar las propiedades físicas de estos sistemas.

Capítulo 7

Conclusiones y discusión

A lo largo de toda esta tesis hemos realizado un extensivo estudio sobre vidrios metálicos y redes complejas. En primer lugar, tenemos los vidrios metálicos, un material que por sobre su interesante forma de fabricación y diseño, destaca por sus excelentes propiedades físicas y mecánicas. Enfocándonos en su comportamiento mecánico, sabemos que este material presenta un alto límite elástico con respecto a su contraparte cristalina. Sin embargo, al ser muy poco dúctil, este material experimenta fractura frágil. Lo que pasa físicamente es que una vez que empiezan a predominar las deformaciones irreversibles, habiendo superado el límite elástico, unos elementos llamados zonas de transformación de corte juegan un rol importante a la hora de generar el fallo y por ende la fractura. Estas zonas de transformación de corte se unen para formar una banda de corte, y finalmente desencadenar la ruptura.

Para describir los fenómenos físicos involucrados en la plasticidad de estos materiales amorfos, hemos aplicado técnicas de redes complejas y teoría de grafos. En este trabajo de tesis presentamos esta poderosa herramienta para caracterizar configuraciones atómicas a través de una representación abstracta mediante vértices y aristas, con tal de monitorear las propiedades físicas del sistema por medio de métricas to-

pológicas como el grado, coeficiente de clustering y centralidades. Si bien las redes complejas han sido ocupadas en diferentes áreas de la física, poco se ha trabajado en su aplicación en ciencia de materiales, y en particular sobre vidrios metálicos expuestos a deformación. De esta manera, y gracias a los esfuerzos que hemos invertido, en esta tesis sugerimos a las redes complejas como una excelente herramienta matemática para estudiar y describir propiedades de sistemas macroscópicos por medio de representaciones topológicas como los grafos. En el capítulo (6) presentamos los resultados tras aplicar esta metodología.

Previo al trabajo principal de esta tesis, hemos realizado un estudio estadístico de eventos atómicos y descriptores físicos para estudiar los defectos estructurales, así como las propiedades macroscópicas de los diferentes estados mecánicos que un vidrio metálico adopta cuando es deformado por cizalle. Realizamos un estudio de eventos que definimos como eventos de elongación, eventos que caracterizan los desplazamientos atómicos y describen los defectos. Mediante el cálculo de funciones de densidad de probabilidad, demostramos que las colas de estas distribuciones obedecían una ley de potencia previo a la formación de banda de corte, transitando a una ley exponencial cuando se genera el fallo del sistema. Desde el punto de vista estadístico, hemos determinado que la deformación elástica y el desarrollo de los eventos plásticos presentan libertad de escala.

Aparte de lo anterior, realizamos un análisis estadísticos de descriptores físicos como el esfuerzo de corte, la deformación de corte, la deformación volumétrica y el desplazamiento no afín. Construimos las distribuciones de estos descriptores y calculamos sus propiedades estadísticas, entre ellas, el coeficiente de Gini. Esta métrica fue capaz de indicar los diferentes estados mecánicos del sistema. Por ejemplo es capaz de identificar la transición elasto-plástica, la formación de banda de corte y posible fractura del material. Este análisis fue primordial para su aplicación en nuestra metodología

de redes complejas.

Tras la aplicación de las técnicas de redes complejas, hemos calculado métricas topológicas tales como el grado, métrica que representa el aumento de la energía interna producto de la disipación de energía elástica, el coeficiente de clustering, métrica que representa o logra identificar las zonas de transformación de corte que interactúan previo a la formación de banda de corte, y centralidades, métricas que identifican los átomos que juegan un rol importante en la interacción de estas zonas de transformación de corte previo a la localización de banda de corte. Sin embargo, lo más interesante es el estudio de las distribuciones de grado de las redes complejas instantáneas que se crean con las configuraciones atómicas del sistema. Si conocemos la forma funcional de estas distribuciones, es posible tener información sobre la naturaleza de las redes y por ende, sobre la naturaleza estadística de los eventos plásticos que intervienen durante la deformación. Respecto a esto, el resultado principal que hemos obtenido es que las distribuciones de grado se ajustan bastante bien por una distribución de Poisson hasta cuando se localiza la banda de corte. Esto quiere decir que la red crece de manera aleatoria (los vértices se conectan aleatoriamente mientras transcurre la deformación). Físicamente, esto nos dice que los precursores de la plasticidad en vidrios metálicos, presentan una dinámica errática, hasta cuando las zonas de transformación de corte comienzan a interactuar para formar en definitiva la banda de corte. Si bien este resultado solo nos habla de que el proceso físico ocurre de forma aleatoria (sin un patrón definido debido al estado amorfo del sistema), aún no tenemos certeza dónde se producirá la banda de corte, lo que permitiría predecir su localización y evitar la fractura frágil.

Una manera de comprobar la aleatoriedad de la formación de banda de corte, fue realizando diferentes simulaciones del vidrio bajo diferentes condiciones iniciales y construyendo la distribución espacial de la deformación atómica local (von Mises

strain) para visualizar la banda de corte resultante. De esto, hemos probado en definitiva que la localización de bandas de corte depende de la configuración atómica inicial, así como de la temperatura, independiente de que el sistema adquiera los mismos estados mecánicos después de la deformación.

Esta tesis introduce una herramienta matemática, el análisis de redes complejas, para la descripción de propiedades, así como para el estudio de cualquier fenómeno físico en el área de la física del estado sólido y/o ciencia de materiales. Nuestros resultados solo son el inicio para un mejor entendimiento de la plasticidad en materiales amorfos, en particular vidrios metálicos. Este tópico de investigación tiene mucho por ofrecer. Aún falta mucho por indagar sobre las mejores estrategias para mapear una configuración atómica a un grafo tal de representar la física del problema. Inclusive, hay muchos problemas abiertos que nos gustaría mencionar para futuros proyectos de investigación. Como idea principal, sería interesante aplicar redes complejas a sólidos cristalinos, continuando con el estudio de las deformaciones, o problemas de transiciones de fase, o problemas que involucre propiedades magnéticas, etc. Además de trabajar con diferentes materiales, sería interesante verificar resultados experimentales con diferentes topología en redes, por ejemplo, grafos de visibilidad. Debido a que este campo está recién siendo explorado, con un poco de creatividad y nociones básicas de teoría de grafos, es posible iniciar algún proyecto que involucre redes complejas y ciencia de materiales.

Apéndice A

Simulaciones Computacionales

A.1. Deformación de von Mises

Luego de haber determinado la expresión para el tensor de deformación η en la Sección (3.2.3), la deformación atómica local, local atomic shear strain o von Mises strain es definido como

$$\eta^{\text{Mises}} = \sqrt{\frac{1}{2} \text{Tr}(\eta - \eta_m \mathbf{I})^2}. \quad (\text{A.1})$$

Bajo representación matricial, el tensor de deformación se expresa como

$$\eta = \begin{pmatrix} \eta_{xx} & \eta_{xy} & \eta_{xz} \\ \eta_{yx} & \eta_{yy} & \eta_{yz} \\ \eta_{zx} & \eta_{zy} & \eta_{zz} \end{pmatrix} \quad \text{tal que} \quad \eta_m = \frac{1}{3} \text{Tr}(\eta) = \frac{1}{3} \{ \eta_{xx} + \eta_{yy} + \eta_{zz} \}, \quad (\text{A.2})$$

donde η_m corresponde a la deformación media, siendo la deformación hidrostática cuando se satisface $\eta_{xx} = \eta_{yy} = \eta_{zz}$. Este descriptor se fundamenta en la comparación entre el tensor de deformación y la deformación promedio en los ejes principales para un átomo, resultando en una cantidad que permite cuantificar su grado de deformación en el material. Una expresión alternativa para (A.1), es

$$\begin{aligned}
\eta^{\text{Mises}} &= \sqrt{\frac{1}{2}\text{Tr}(\eta - \eta_m \mathbf{I})^2} \\
&= \sqrt{\frac{1}{2}\text{Tr}(\eta^2 - 2\eta\eta_m \mathbf{I} + \eta_m^2 \mathbf{I})} \\
&= \sqrt{\frac{1}{2}\text{Tr}(\eta^2) - \text{Tr}(\eta\eta_m \mathbf{I}) + \frac{1}{2}\text{Tr}(\eta_m^2 \mathbf{I})}, \tag{A.3}
\end{aligned}$$

donde es claro que $\mathbf{I}^2 = \mathbf{I}$. Trabajando con el término $\text{Tr}(\eta\eta_m \mathbf{I})$ de la ecuación (A.3), tendremos que

$$\begin{aligned}
\text{Tr}(\eta\eta_m \mathbf{I}) &= \eta_m \text{Tr}(\eta \mathbf{I}) = \frac{1}{3} \{ \eta_{xx} + \eta_{yy} + \eta_{zz} \} \text{Tr} \left\{ \begin{pmatrix} \eta_{xx} & \eta_{xy} & \eta_{xz} \\ \eta_{yx} & \eta_{yy} & \eta_{yz} \\ \eta_{zx} & \eta_{zy} & \eta_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \right\} \\
&= \frac{1}{3} \{ \eta_{xx} + \eta_{yy} + \eta_{zz} \}^2. \tag{A.4}
\end{aligned}$$

Reemplazado (A.4) en (A.3), tendremos que

$$\begin{aligned}
\eta^{\text{Mises}} &= \sqrt{\frac{1}{2}\text{Tr}(\eta^2) - \text{Tr}(\eta\eta_m \mathbf{I}) + \frac{1}{2}\text{Tr}(\eta_m^2 \mathbf{I})} \\
&= \sqrt{\frac{1}{2}\text{Tr}(\eta^2) - \frac{1}{3} \{ \eta_{xx} + \eta_{yy} + \eta_{zz} \}^2 + \frac{1}{2}\text{Tr}(\eta_m^2 \mathbf{I})} \\
&= \sqrt{\frac{1}{2}\text{Tr}(\eta^2) - \frac{1}{3} \{ \eta_{xx} + \eta_{yy} + \eta_{zz} \}^2 + \frac{1}{18} \{ \eta_{xx} + \eta_{yy} + \eta_{zz} \}^2 \text{Tr}(\mathbf{I})} \\
&= \sqrt{\frac{1}{2}\text{Tr}(\eta^2) - \frac{1}{3} \{ \eta_{xx} + \eta_{yy} + \eta_{zz} \}^2 + \frac{1}{6} \{ \eta_{xx} + \eta_{yy} + \eta_{zz} \}^2} \\
&= \sqrt{\frac{1}{2}\text{Tr}(\eta^2) - \frac{1}{6} \{ \eta_{xx} + \eta_{yy} + \eta_{zz} \}^2}. \tag{A.5}
\end{aligned}$$

Trabajando con el término $\text{Tr}(\eta^2)$ de la ecuación (A.5), se tiene que

$$\text{Tr}(\eta^2) = \text{Tr} \left\{ \begin{pmatrix} \eta_{xx} & \eta_{xy} & \eta_{xz} \\ \eta_{yx} & \eta_{yy} & \eta_{yz} \\ \eta_{zx} & \eta_{zy} & \eta_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \eta_{xx} & \eta_{xy} & \eta_{xz} \\ \eta_{yx} & \eta_{yy} & \eta_{yz} \\ \eta_{zx} & \eta_{zy} & \eta_{zz} \end{pmatrix} \right\} = \text{Tr} \begin{pmatrix} \xi_{xx} & \bar{\eta}_{xy} & \bar{\eta}_{xz} \\ \bar{\eta}_{yx} & \xi_{yy} & \bar{\eta}_{yz} \\ \bar{\eta}_{zx} & \bar{\eta}_{zy} & \xi_{zz} \end{pmatrix}, \quad (\text{A.6})$$

con

$$\begin{aligned} \xi_{xx} &= \eta_{xx}^2 + \eta_{xy}\eta_{yx} + \eta_{xz}\eta_{zx}, \\ \xi_{yy} &= \eta_{xy}\eta_{yx} + \eta_{yy}^2 + \eta_{yz}\eta_{zy}, \\ \xi_{zz} &= \eta_{xz}\eta_{zx} + \eta_{yz}\eta_{zy} + \eta_{zz}^2. \end{aligned}$$

Los términos $\bar{\eta}_{ij}$ del resultado en (A.6) corresponden a las componentes resultantes del producto η^2 , componentes que no nos interesa calcular ya que no aportan nada a los siguientes resultados. Finalmente, (A.6) nos queda

$$\text{Tr}(\eta^2) = \eta_{xx}^2 + \eta_{yy}^2 + \eta_{zz}^2 + 2\eta_{xy}\eta_{yz} + 2\eta_{xz}\eta_{zx} + 2\eta_{yz}\eta_{zy}.$$

De esta manera, el primer término de la ecuación (A.5) es

$$\frac{1}{2}\text{Tr}(\eta^2) = \frac{1}{2}\left(\eta_{xx}^2 + \eta_{yy}^2 + \eta_{zz}^2\right) + \eta_{xy}\eta_{yz} + \eta_{xz}\eta_{zx} + \eta_{yz}\eta_{zy}.$$

Desarrollando el trinomio al cuadrado del segundo término de la ecuación (A.5), tendremos

$$\left\{\eta_{xx} + \eta_{yy} + \eta_{zz}\right\}^2 = \eta_{xx}^2 + \eta_{yy}^2 + \eta_{zz}^2 + 2\eta_{xx}\eta_{yy} + 2\eta_{xx}\eta_{zz} + 2\eta_{yy}\eta_{zz},$$

obteniendo así

$$\frac{1}{6}\left\{\eta_{xx} + \eta_{yy} + \eta_{zz}\right\}^2 = \frac{1}{6}\left(\eta_{xx}^2 + \eta_{yy}^2 + \eta_{zz}^2\right) + \frac{1}{3}\left(\eta_{xx}\eta_{yy} + \eta_{xx}\eta_{zz} + \eta_{yy}\eta_{zz}\right).$$

De esta manera, la deformación atómica local queda expresada como

$$\begin{aligned} \left[\eta^{\text{Mises}} \right]^2 &= \frac{1}{2} \left(\underbrace{\eta_{xx}^2}_{\square} + \underbrace{\eta_{yy}^2}_{\square} + \eta_{zz}^2 \right) - \frac{1}{6} \left(\eta_{xx}^2 + \eta_{yy}^2 + \eta_{zz}^2 \right) \\ &+ \eta_{xy}\eta_{yz} + \eta_{xz}\eta_{zx} + \eta_{yz}\eta_{zy} - \frac{1}{3} \left(\underbrace{\eta_{xx}\eta_{yy}}_{\square} + \eta_{xx}\eta_{zz} + \eta_{yy}\eta_{zz} \right). \quad (\text{A.7}) \end{aligned}$$

La idea a continuación es realizar solo la suma con los términos indicados por el \square .

Esta suma resulta en

$$\begin{aligned} \square : \frac{1}{2}\eta_{xx}^2 - \frac{1}{3}\eta_{xx}\eta_{yy} + \frac{1}{2}\eta_{yy}^2 &= \frac{3}{6}\eta_{xx}^2 - \frac{2}{6}\eta_{xx}\eta_{yy} + \frac{3}{6}\eta_{yy}^2 \\ &= \frac{1}{6} \left[2\eta_{xx}^2 + 2\eta_{yy}^2 + (\eta_{xx} - \eta_{yy})^2 \right] \\ &= \frac{1}{3} \left(\eta_{xx}^2 + \eta_{yy}^2 \right) + \frac{(\eta_{xx} - \eta_{yy})^2}{6}. \end{aligned}$$

Reemplazando este resultado en la última expresión para la deformación atómica local (A.7), tendremos que

$$\begin{aligned} \left[\eta^{\text{Mises}} \right]^2 &= \frac{1}{3} \left(\underbrace{\eta_{xx}^2 + \eta_{yy}^2}_{\triangle} \right) + \frac{1}{2} \left(\underbrace{\eta_{zz}^2}_{\triangle} \right) - \frac{1}{6} \left(\eta_{xx}^2 + \eta_{yy}^2 + \eta_{zz}^2 \right) + \eta_{xy}\eta_{yz} \\ &+ \eta_{xz}\eta_{zx} + \eta_{yz}\eta_{zy} - \frac{1}{3} \left(\underbrace{\eta_{xx}\eta_{zz} + \eta_{yy}\eta_{zz}}_{\triangle} \right) + \frac{(\eta_{xx} - \eta_{yy})^2}{6}. \quad (\text{A.8}) \end{aligned}$$

Similar a como se desarrolló anteriormente, procedemos a sumar solo los términos indicados por el \triangle . Esta suma resulta en

$$\begin{aligned} \triangle : \frac{1}{3}\eta_{xx}^2 - \frac{1}{3}\eta_{xx}\eta_{zz} + \frac{1}{2}\eta_{zz}^2 &= \frac{2}{6}\eta_{xx}^2 - \frac{2}{6}\eta_{xx}\eta_{zz} + \frac{3}{6}\eta_{zz}^2 \\ &= \frac{1}{6} \left[\eta_{xx}^2 + 2\eta_{zz}^2 + (\eta_{xx} - \eta_{zz})^2 \right] \\ &= \frac{1}{6} \left(\eta_{xx}^2 \right) + \frac{1}{3} \left(\eta_{zz}^2 \right) + \frac{(\eta_{xx} - \eta_{zz})^2}{6}. \end{aligned}$$

Reemplazando este resultado en la última expresión para la deformación atómica

local (A.8), tenemos que

$$\begin{aligned} \left[\eta^{\text{Mises}} \right]^2 &= \frac{1}{6} \left(\eta_{xx}^2 \right) + \frac{1}{3} \left(\underbrace{\eta_{yy}^2}_{\bigcirc} \right) + \frac{1}{3} \left(\underbrace{\eta_{zz}^2}_{\bigcirc} \right) - \frac{1}{6} \left(\eta_{xx}^2 + \eta_{yy}^2 + \eta_{zz}^2 \right) + \eta_{xy} \eta_{yz} \\ &+ \eta_{xz} \eta_{zx} + \eta_{yz} \eta_{zy} - \frac{1}{3} \left(\underbrace{\eta_{yy} \eta_{zz}}_{\bigcirc} \right) + \frac{(\eta_{xx} - \eta_{yy})^2}{6} + \frac{(\eta_{xx} - \eta_{zz})^2}{6}. \quad (\text{A.9}) \end{aligned}$$

Por último, procedemos a sumar solo los términos indicados por el \bigcirc . Esta suma resulta en

$$\begin{aligned} \bigcirc : \frac{1}{3} \eta_{yy}^2 - \frac{1}{3} \eta_{yy} \eta_{zz} + \frac{1}{3} \eta_{zz}^2 &= \frac{2}{6} \eta_{yy}^2 - \frac{2}{6} \eta_{yy} \eta_{zz} + \frac{2}{6} \eta_{zz}^2 \\ &= \frac{1}{6} \left[\eta_{yy}^2 + \eta_{zz}^2 + (\eta_{yy} - \eta_{zz})^2 \right] \\ &= \frac{1}{6} \left(\eta_{yy}^2 \right) + \frac{1}{6} \left(\eta_{zz}^2 \right) + \frac{(\eta_{yy} - \eta_{zz})^2}{6}. \end{aligned}$$

Finalmente, reemplazamos este resultado en la última expresión para la deformación atómica local (A.9)

$$\begin{aligned} \left[\eta^{\text{Mises}} \right]^2 &= \frac{1}{6} \left(\eta_{xx}^2 \right) + \frac{1}{6} \left(\eta_{yy}^2 \right) + \frac{1}{6} \left(\eta_{zz}^2 \right) - \frac{1}{6} \left(\eta_{xx}^2 + \eta_{yy}^2 + \eta_{zz}^2 \right) \\ &+ \eta_{xy} \eta_{yz} + \eta_{xz} \eta_{zx} + \eta_{yz} \eta_{zy} + \frac{(\eta_{xx} - \eta_{yy})^2}{6} + \frac{(\eta_{xx} - \eta_{zz})^2}{6} + \frac{(\eta_{yy} - \eta_{zz})^2}{6} \\ &= \eta_{xy} \eta_{yz} + \eta_{xz} \eta_{zx} + \eta_{yz} \eta_{zy} + \frac{(\eta_{xx} - \eta_{yy})^2}{6} + \frac{(\eta_{xx} - \eta_{zz})^2}{6} + \frac{(\eta_{yy} - \eta_{zz})^2}{6}. \end{aligned}$$

Como el tensor de deformación es simétrico, obtenemos así la conocida expresión para la deformación atómica local

$$\eta^{\text{Mises}} = \sqrt{\eta_{xy}^2 + \eta_{xz}^2 + \eta_{yz}^2 + \frac{(\eta_{xx} - \eta_{yy})^2 + (\eta_{xx} - \eta_{zz})^2 + (\eta_{yy} - \eta_{zz})^2}{6}}.$$

Apéndice B

Teoría de Grafos y Redes Complejas

B.1. Aplicaciones de la matriz Laplaciana

Dentro del marco de las representaciones de una red compleja, uno de los temas menos cuestionados es cómo dibujar una red compleja. Bien sabemos que una red, al ser un instrumento topológico, tiene propiedades estructurales que no dependen de la representación. Sin embargo, a la hora de querer presentar adecuadamente la información de una CN, necesitamos de un algoritmo que dibuje y ordene adecuadamente los vértices y las aristas. La pregunta que surge ahora es, ¿qué es lo que caracteriza una buena visualización de una red?

La estrategia es ubicar los vértices de la red asegurando en todo momento que aquellas aristas que los conectan, sean lo más cortas posibles. Lo que se prioriza acá es minimizar el largo *topológico* de las aristas, por sobre la ubicación real de los vértices. Así, consideremos una red unidimensional no dirigida. Nuestro objetivo es escoger las posiciones de los vértices de manera que minimicen las longitudes de las aristas. En realidad, lo matemáticamente correcto sería minimizar la suma de los cuadrados

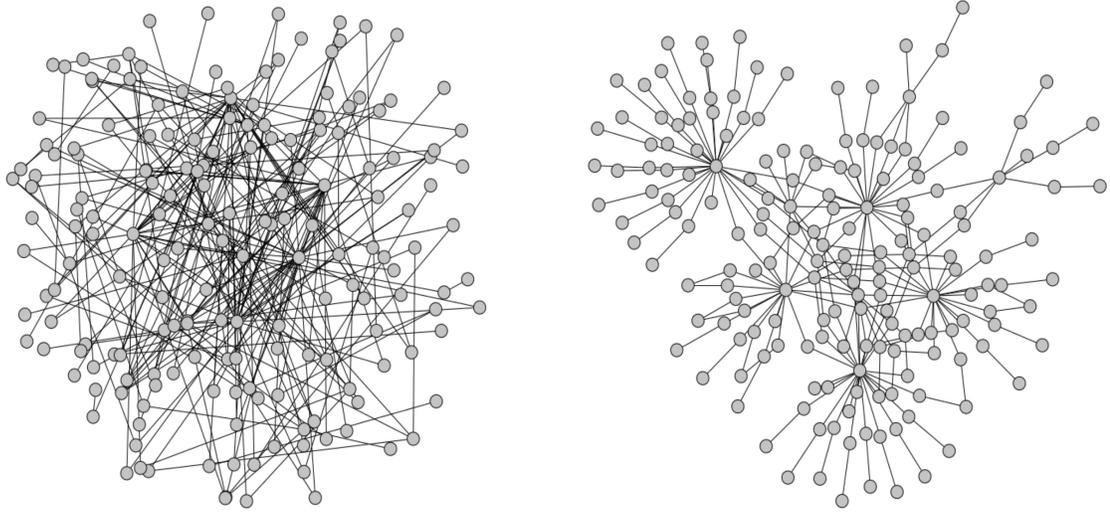


Figura B.1: Visualización de dos redes iguales. En (a) los vértices son ubicados aleatoriamente en el dibujo, mientras que en (b) los vértices son ubicados usando un algoritmo de diseño de redes, el cual intenta ordenar los vértices conectados asegurando que las aristas sean lo más cortas posible.

de las longitudes que denotaremos como Δ^2 . Así

$$\Delta^2 = \frac{1}{2} \sum_{uv} A_{uv} (x_u - x_v)^2, \quad (\text{B.1})$$

donde $(x_u - x_v)$ es la distancia entre los vértices u y v , A_{uv} es un elemento de la matriz de adyacencia que permite contabilizar solo a aquellos vértices conectados y el término $1/2$ es para evitar el doble conteo. Expandiendo el término cuadrático

$$\begin{aligned} \Delta^2 &= \frac{1}{2} \sum_{uv} A_{uv} (x_u^2 - 2x_u x_v + x_v^2) = \frac{1}{2} \left[\sum_u k_u x_u^2 - 2 \sum A_{uv} x_u x_v + \sum_v k_v x_v^2 \right] \\ &= \sum_{uv} (k_u \delta_{uv} - A_{uv}) x_u x_v = \sum_{uv} L_{uv} x_u x_v, \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

donde L_{uv} es un elemento de la matriz Laplaciana. Finalmente, la ecuación (B.2) en notación matricial sería $\Delta^2 = \mathbf{x}^T \mathbf{L} \mathbf{x}$. En conclusión, gracias a la matriz Laplaciana y a sus autovectores [108], es posible darle una solución al problema de representación de redes.

B.2. Distribución de grado para una red aleatoria

Sea una red aleatoria $G(N, p)$ formada por N vértices y probabilidad de conexión p .

Sabemos que su distribución de grado es la distribución binomial

$$P(k) = \binom{N-1}{k} p^k (1-p)^{N-1-k} = \frac{(N-1)!}{k!(N-1-k)!} p^k (1-p)^{N-1-k}. \quad (\text{B.3})$$

El plan es demostrar que tomando el límite $N \rightarrow \infty$, obtenemos la distribución de Poisson para el grado, considerado como variable continua. Antes de iniciar este desarrollo emplearemos algunas aproximaciones útiles como

$$n! \approx e^{-n} n^n \quad \text{para } n \gg 1 \quad \text{y} \quad e^a = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{a}{n}\right)^n.$$

Una de estas aproximaciones se deduce de la fórmula de Stirling:

$$\begin{aligned} \ln n! &\approx n \ln n - n \\ &\approx n \ln n - n \ln e \\ &\approx n \ln \left(\frac{n}{e}\right) \\ &\approx \ln \left(\frac{n}{e}\right)^n, \\ n! &\approx e^{-n} n^n. \end{aligned}$$

Comenzamos desarrollando el coeficiente binomial de (B.3). Trabajamos usando el criterio $(N-k) \gg 1$. Matemáticamente esto significa que el valor del grado es mucho menor que la cantidad de vértices del grafo. Así

$$\begin{aligned}
\binom{N-1}{k} &\approx \binom{N}{k} \approx \frac{N!}{k!(N-k)!} \\
&\approx \frac{e^{-N} N^N}{k! e^{-(N-k)} (N-k)^{(N-k)}} \\
&\approx \frac{e^{-k} (N-k)^k}{k!} \left(\frac{N}{N-k} \right)^N. \tag{B.4}
\end{aligned}$$

Reemplazando (B.4) en (B.3), la distribución binomial para N grande nos queda

$$P(k) = \frac{e^{-k} (N-k)^k}{k!} \left(\frac{N}{N-k} \right)^N p^k (1-p)^{N-1-k}, \quad \text{con } N-1-k \rightarrow N-k. \tag{B.5}$$

Definimos el grado promedio como $\lambda = \langle k \rangle = pN$. De esta manera, la ecuación (B.5) en términos de λ nos queda

$$\begin{aligned}
P(k) &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{e^{-k} (N-k)^k}{k!} \left(\frac{N}{N-k} \right)^N \left(\frac{p^k N^k}{N^k} \right) \left(1 - \frac{pN}{N} \right)^{N-k} \\
&= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{e^{-k}}{k!} \left(\frac{N}{N-k} \right)^N \left(\frac{\lambda^k}{N^k} \right) \left(1 - \frac{\lambda}{N} \right)^{N-k} (N-k)^k \\
&= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{e^{-k} \lambda^k}{k!} \left(\frac{N^N}{(N-k)^N} \right) \frac{(N-k)^k}{N^k} \left(\frac{(N-\lambda)^{N-k}}{N^{N-k}} \right) \\
&= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{e^{-k} \lambda^k}{k!} \left(\frac{(N-\lambda)^{N-k}}{(N-k)^{N-k}} \right) \\
&= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{e^{-k} \lambda^k}{k!} \left(\frac{\left(1 - \frac{\lambda}{N} \right)^{N-k}}{\left(1 - \frac{k}{N} \right)^{N-k}} \right) \\
&= \frac{e^{-k} \lambda^k}{k!} \left(\frac{\lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{\lambda}{N} \right)^{N-k}}{\lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{k}{N} \right)^{N-k}} \right). \tag{B.6}
\end{aligned}$$

Dado que estamos trabajando para el límite $N \rightarrow \infty$ y $(N-k) \rightarrow \infty$, la aproximación del límite para la exponencial sigue siendo válida:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{\lambda}{N}\right)^{N-k} \approx e^{-\lambda} \quad \text{y} \quad \lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{k}{N}\right)^{N-k} \approx e^{-k}.$$

Reemplazando estos resultados en (B.6), obtenemos la distribución de Poisson

$$P(k) = \frac{e^{-\lambda} \lambda^k}{k!}.$$

B.3. Distribución de grado para una red libre de escala

La primera demostración de que el procedimiento basado en conexiones preferenciales retorna una distribución de grado tipo ley de potencia tiene sus orígenes cuando Price [72] estudió una red de citas de publicaciones científicas. La hipótesis inicial se basa en considerar una red dirigida donde los vértices son los papers, y las aristas son las citas dirigidas. La red progresivamente aumenta su número de vértices y aristas, donde las conexiones tendrán más probabilidad de conectarse con aquellos vértices de mayor grado. Lo anterior obliga a establecer ciertas condiciones iniciales como: cada publicación debe tener un número a de citas (cada vértice tiene un grado entrante a) para que la conexión preferencial pueda ser aplicada y que cada vértice que ingresa a la red, aporte con c aristas entrante (equivalente a la cantidad de papers que cita el nuevo paper).

Luego de un extenso desarrollo teórico, la distribución de grado entrante se puede expresar como

$$p_q = \frac{B(q + a, 2 + a/c)}{B(a, 1 + a/c)}, \quad (\text{B.7})$$

donde q representa el grado entrante y B es la función beta de Euler. Bajo ciertas

aproximaciones de la función gama, como $\Gamma(x) \sim \sqrt{2\pi}e^{-x}x^{x-1/2}$, la identidad,

$$B(x, y) = \frac{\Gamma(x)\Gamma(y)}{\Gamma(x+y)} \sim \frac{e^{-x}x^{x-1/2}}{e^{-(x+y)}(x+y)^{x+y-1/2}}\Gamma(y), \quad (\text{B.8})$$

y para grandes valores de q , la distribución tomaría la forma

$$p_q \sim (q+a)^{-\alpha} \sim q^{-\alpha} \quad \text{donde } \alpha = 2 + \frac{a}{c}. \quad (\text{B.9})$$

El resultado que hemos demostrado resulta ser una distribución para el grado entrante tipo ley de potencia, bajo un modelo de conexión preferencial para el crecimiento de redes. Ahora, el modelo de Barabási-Albert ofrece una generalización al modelo de Price, donde en este caso la red puede ser no dirigida. Ahora que las condiciones iniciales son levemente diferentes, en este caso podemos considerar $a = c$, por lo cual, la ecuación (B.7) adopta la forma

$$p_q = \frac{B(q+c, 3)}{B(c, 2)} \rightarrow \frac{B(k, 3)}{B(c, 2)} \quad \text{para } k \geq c, \quad (\text{B.10})$$

dado que ahora el grado es k . Entonces

$$p_k = \frac{2c(c+1)}{k(k+1)(k+2)} \sim k^{-3}, \quad (\text{B.11})$$

para k suficientemente grande. Con esto demostramos que el modelo de Barabási-Albert también genera distribuciones de grado con colas tipo ley de potencia y exponente de escala $\alpha = 3$. Para una explicación más detallada de este procedimiento, recomendamos la lectura del libro Networks [69], desde la página 443.

Apéndice C

Deformación del vidrio metálico CuZr: Análisis estadístico de eventos atómicos y descriptores físicos

C.1. Curva esfuerzo-deformación y termalización

La simulación original que desarrollamos tuvo una duración de 1 ns (1.000.000 de pasos), abarcando hasta un 50 % de deformación. En la Figura (C.1) mostramos la curva S-S resultante. Como solo estamos interesados en el régimen elasto-plástico y momento cuando se localiza la SB, hemos implementado la metodología de CN solo hasta el 20 % de deformación.

Recordamos que previo al proceso de deformación, el MG es termalizado a $T_0 = 10$ K mediante el termostato de Langevin. El algoritmo de esta termalización reajusta la fuerza de cada uno de los átomos progresivamente para conseguir una distribución de velocidades propia de un sistema a temperatura T_0 .

La fuerza se reescribe como $F = F_c + F_f + F_r$, donde F_c es la fuerza conservativa proveniente de las interacciones atómicas, $F_f = -mv/\omega$ es una fuerza de arrastre que

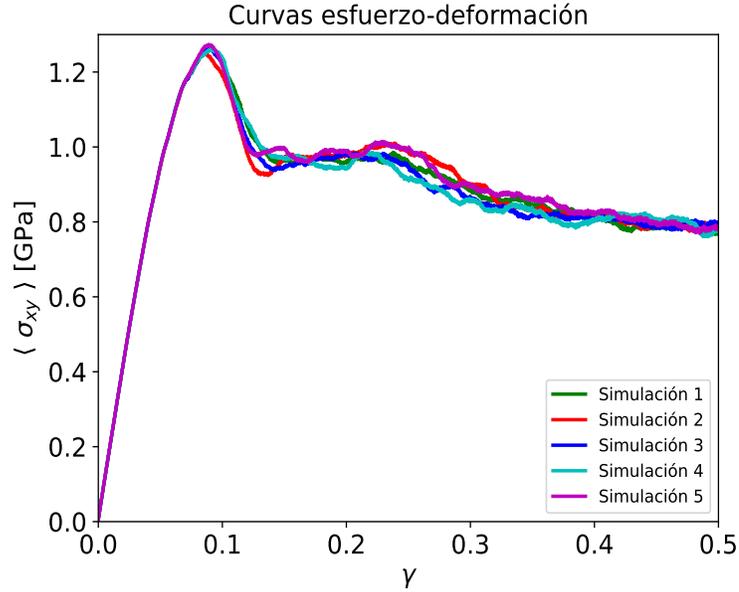


Figura C.1: Curvas esfuerzo-deformación para diferentes diferentes semillas del modelo de termalización de Langevin.

se agrega al modelo, el cual es proporcional a la velocidad y a la masa de los átomos y donde el término ω da cuenta de la fricción. Por último, $F_r = \sqrt{k_B T m / dt \omega}$ es otra fuerza que se agrega al modelo, y que contiene el valor de la temperatura deseada. El ingrediente final para que este algoritmo funcione es que se debe escoger una semilla inicial que sirve como generador de la dirección aleatoria para dichas fuerzas. Esto nos permite afirmar que para semillas diferentes, tendremos diferentes dinámicas en el espacio de fase. A pesar de lo anterior, el estado mecánico de las cinco simulaciones resultó ser idéntico, demostrando que tales variaciones microscópicas no afectan a las propiedades y fenómenos macroscópicos.

C.2. Método de regresión lineal

Sea un set de datos (x_i, y_i) , con $i = 1, \dots, N$, y el modelo $f(x) = \alpha + \epsilon x$. La expresión analítica para la pendiente ϵ y el intercepto α que mejor se ajustan a los datos

corresponden a

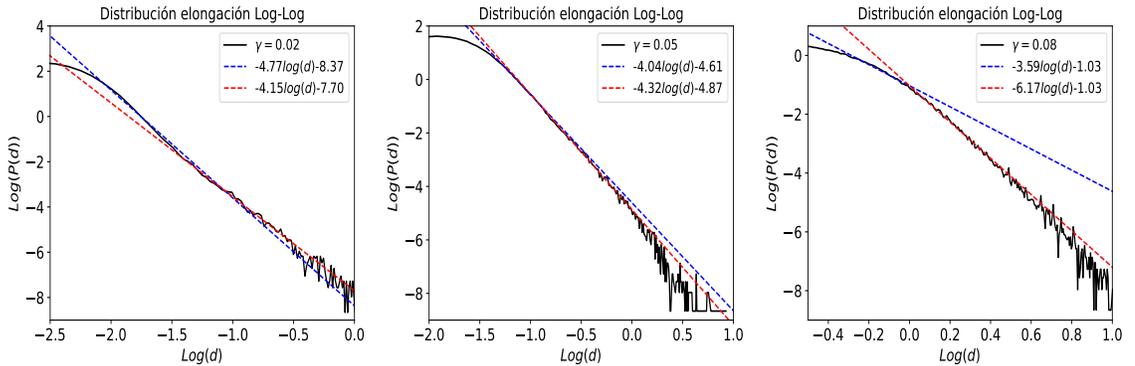
$$\epsilon = \frac{1}{\Delta'} \left(N \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i \right) \quad \text{y} \quad \alpha = \frac{1}{\Delta'} \left(\sum x_i^2 \sum y_i - \sum x_i \sum x_i y_i \right),$$

donde $\Delta' = N \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2$. También, el error de la pendiente, del intercepto y la incerteza del método S^2 , son expresados como

$$\sigma_b^2 = N \frac{S^2}{\Delta'} \quad \text{y} \quad \sigma_a^2 = \frac{S^2}{\Delta'} \sum x_i^2, \quad \text{donde} \quad S^2 = \frac{1}{N-2} \sum (y_i - \alpha - \epsilon x_i)^2.$$

C.3. Resultados del método de regresión lineal

Para determinar los mejores parámetros (ϵ, α) que se ajustan al modelo lineal de las distribuciones de eventos de elongación bajo representación log-log y semi-log, hemos aplicado el método de regresión lineal. Debido a una doble tendencia lineal en los datos bajo esas dos representaciones, tuvimos que aplicar una doble regresión lineal, donde los datos son separados por un valor d_c que definimos como la elongación crítica que separa el régimen de pequeñas elongaciones del régimen de grandes elongaciones.



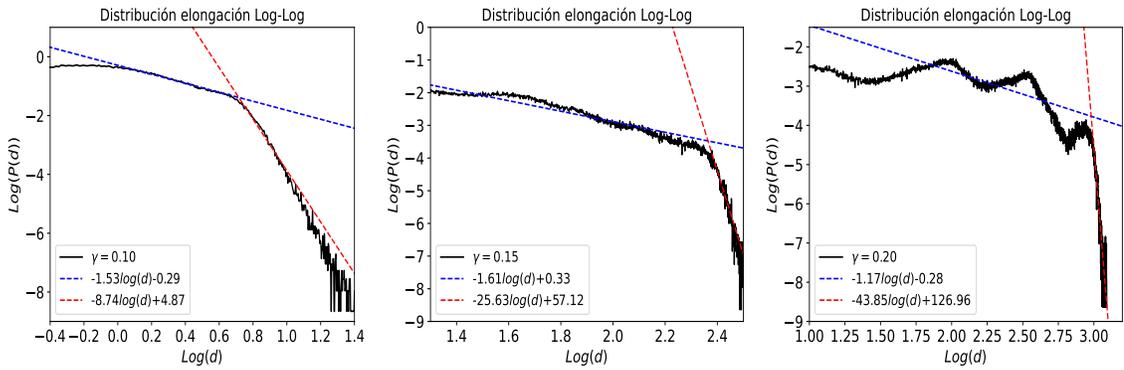


Figura C.2: Curvas de distribución de eventos de elongación en su representación log-log junto a su correspondiente ajuste lineal que minimiza a S_1^2 y S_2^2 . La intersección entre ambas rectas se puede interpretar como el valor de elongación crítico d_c , cuando los datos sufren la transición de una tendencia lineal a otra.

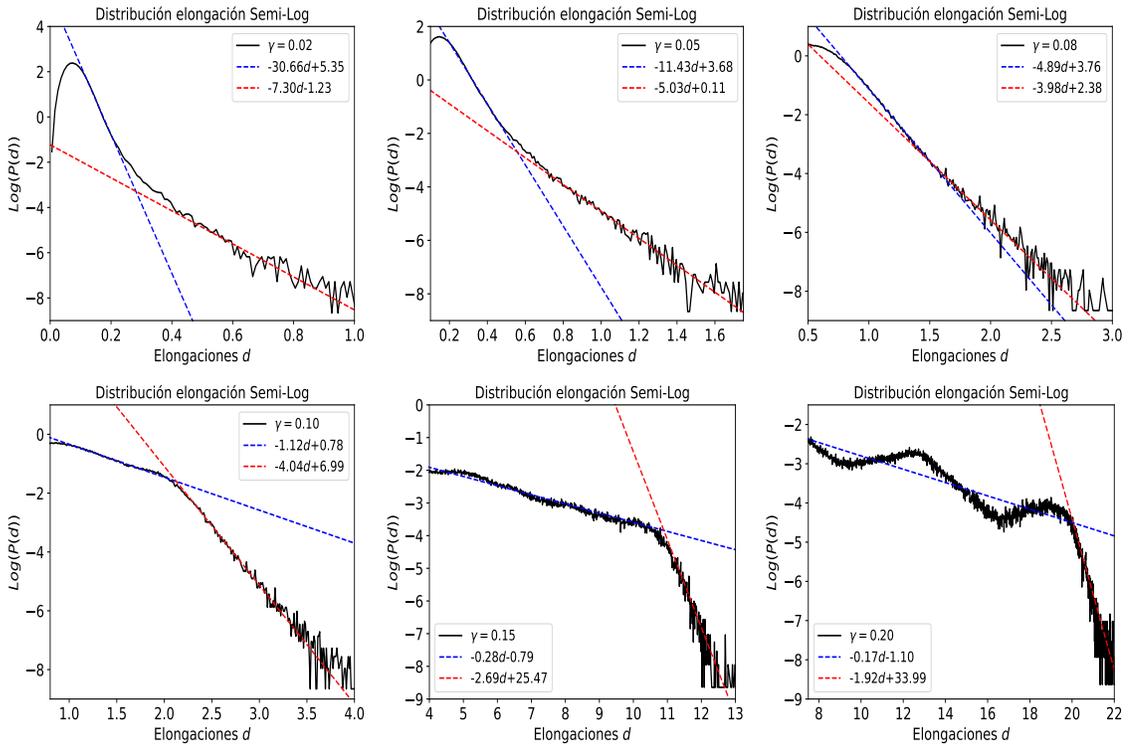


Figura C.3: Curvas de distribución de eventos de elongación en su representación semi-log junto a su correspondiente ajuste lineal que minimiza a S_1^2 y S_2^2 . La intersección entre ambas rectas se puede interpretar como el valor de elongación crítico d_c , cuando los datos sufren la transición de una tendencia lineal a otra.

C.4. ¿Cómo determinar la elongación crítica?

Para calcular el punto d_c , primero necesitamos determinar la intersección entre las líneas rectas que mejor se ajustan a las dos tendencias lineales de la distribución. Como hemos realizado el ajuste por regresión lineal para todas las distribuciones en ambas representaciones, conocemos cada uno de los parámetros (ϵ_i, α_i) . Sabemos que

$$P^{\text{LogLog}}(d, \gamma) = \begin{cases} f_1(\log(d)) = \epsilon_1^{\text{LogLog}} \log(d) + \alpha_1^{\text{LogLog}} & \text{si } d \lesssim d_c^{\text{LogLog}}(\gamma), \\ f_2(\log(d)) = \epsilon_2^{\text{LogLog}} \log(d) + \alpha_2^{\text{LogLog}} & \text{si } d \gtrsim d_c^{\text{LogLog}}(\gamma), \end{cases} \quad (\text{C.1})$$

$$P^{\text{SemiLog}}(d, \gamma) = \begin{cases} g_1(d) = \epsilon_1^{\text{SemiLog}} d + \alpha_1^{\text{SemiLog}} & \text{si } d \lesssim d_c^{\text{SemiLog}}(\gamma), \\ g_2(d) = \epsilon_2^{\text{SemiLog}} d + \alpha_2^{\text{SemiLog}} & \text{si } d \gtrsim d_c^{\text{SemiLog}}(\gamma). \end{cases} \quad (\text{C.2})$$

Trabajando para el caso de la distribución en su representación log-log, la intersección de las rectas (f_1, f_2) la podemos determinar imponiendo $f_1(\log(d_c)) = f_2(\log(d_c))$. Esto quiere decir que existe un punto $\log(d_c)$ que pasa por ambas curvas simultáneamente, por ende

$$\begin{aligned} f_1(\log(d_c)) &= f_2(\log(d_c)), \\ \epsilon_1^{\text{LogLog}} \log(d_c) + \alpha_1^{\text{LogLog}} &= \epsilon_2^{\text{LogLog}} \log(d_c) + \alpha_2^{\text{LogLog}}, \\ (\epsilon_1^{\text{LogLog}} - \epsilon_2^{\text{LogLog}}) \log(d_c) &= \alpha_2^{\text{LogLog}} - \alpha_1^{\text{LogLog}}, \\ \log(d_c) &= \frac{\alpha_2^{\text{LogLog}} - \alpha_1^{\text{LogLog}}}{\epsilon_1^{\text{LogLog}} - \epsilon_2^{\text{LogLog}}}, \\ d_c^{\text{LogLog}} &= \exp\left(\frac{\alpha_2^{\text{LogLog}} - \alpha_1^{\text{LogLog}}}{\epsilon_1^{\text{LogLog}} - \epsilon_2^{\text{LogLog}}}\right). \end{aligned} \quad (\text{C.3})$$

Para el caso de la distribución en su representación semi-log es similar, con la diferencia que acá debemos imponer $g_1(d_c) = g_2(d_c)$, obteniendo así

$$d_c^{\text{SemiLog}} = \frac{\alpha_2^{\text{SemiLog}} - \alpha_1^{\text{SemiLog}}}{\epsilon_1^{\text{SemiLog}} - \epsilon_2^{\text{SemiLog}}}. \quad (\text{C.4})$$

C.5. Estadística del esfuerzo atómico

Antes de iniciar el estudio sobre eventos de liberación de energía, desarrollamos la primera prueba de nuestra metodología para determinar las leyes estadísticas que obedecen. En particular, nos interesa estudiar la cola de las distribuciones, la cual representa a aquellos eventos que exhiben mayor liberación de energía. Como elemento de prueba, hemos trabajado con la serie temporal de distribuciones de esfuerzo, en particular, con las distribuciones $P(\sigma_{xy})$ (componente xy del tensor de esfuerzo σ de cada átomo) y con las distribuciones $P(\sigma^{\text{Mises}})$.

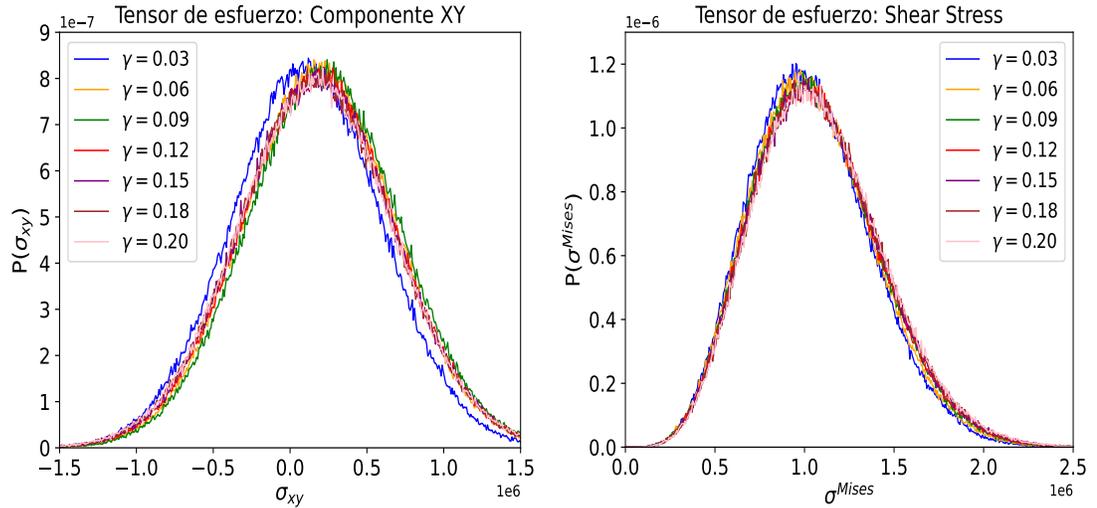


Figura C.4: Funciones densidad de probabilidad de stress $P(\sigma_{xy})$ y $P(\sigma^{\text{Mises}})$ para diferentes valores de deformación γ .

En relación a la deformación de cizalle en la dirección xy , hemos construido cada una de las distribuciones de la componente xy del tensor de esfuerzo junto a las distribuciones del invariante de von Mises stress. En la Figura (C.4) mostramos los

resultados obtenidos para estas distribuciones infiriendo a priori que las colas de estas curvas obedecen una ley exponencial. Para determinar la forma funcional de las colas, iniciamos el procedimiento construyendo la representación log-log y semi-log de estas distribuciones.

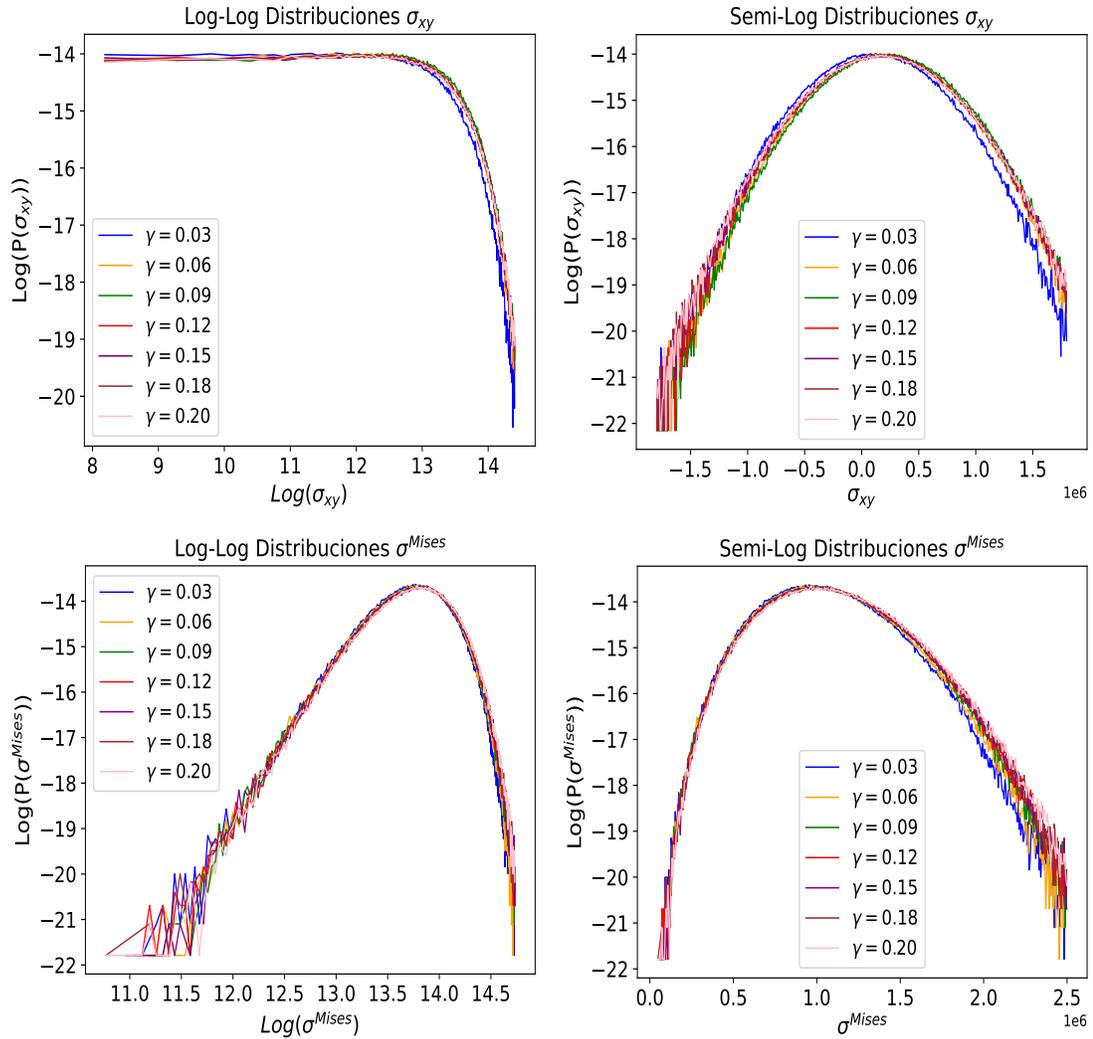


Figura C.5: Funciones densidad de probabilidad de la Figura (C.4) en su representación log-log y semi-log para distintos valores de deformación γ .

La Figura (C.5) nos muestra que las colas de las distribuciones bajo representación log-log y semi-log obedecen una relación lineal de la forma $\log(P(\sigma)) = \epsilon \log \sigma + \alpha$ y $\log(P(\sigma)) = \epsilon \sigma + \alpha$, respectivamente. Usando el método de regresión lineal, he-

mos determinado numéricamente la pendiente $\epsilon(\gamma)$ y el intercepto $\alpha(\gamma)$ para cada una de las colas. Vemos que para $\log(\sigma_{xy}) = 13.81, \sigma_{xy} \sim 1.000.000$, y para $\log(\sigma^{\text{Mises}}) = 14.45, \sigma^{\text{Mises}} \sim 1.900.000$ aproximadamente, se da inicio a las colas de cada distribución, las cuales son ajustadas para determinar si la estadística de altos esfuerzos sigue una ley de potencia o una ley exponencial.

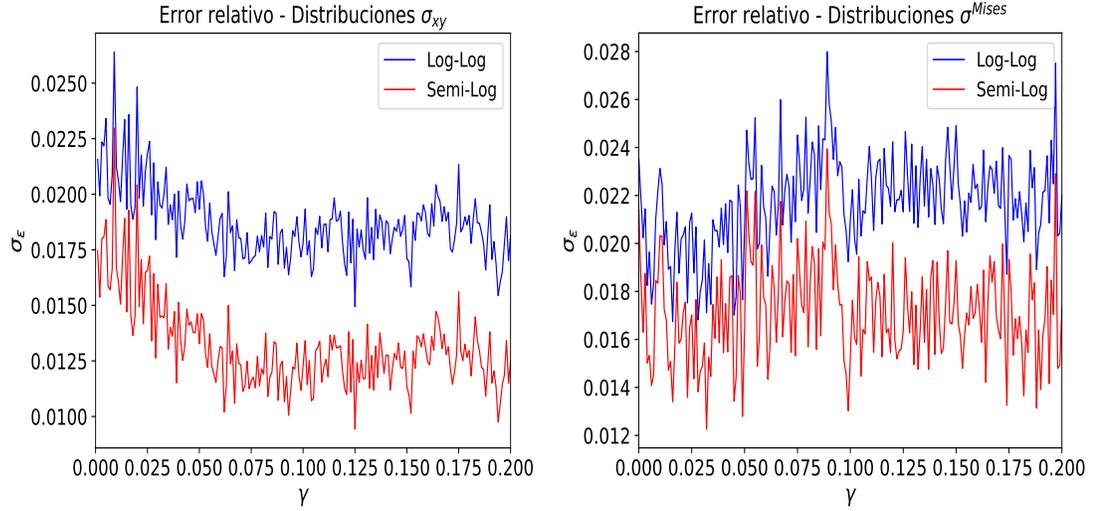


Figura C.6: Error relativo de la pendiente de la tendencia lineal en la cola de las distribuciones de esfuerzo $P(\sigma_{xy})$ y $P(\sigma^{\text{Mises}})$ en representación log-log y semi-log. La curva azul corresponde a los cálculos realizados sobre la distribución log-log y la curva roja sobre la distribución semi-log.

El resultado más importante del ajuste lineal se refleja en las curvas del error relativo de las pendientes de las relaciones lineales. Este error relativo lo hemos calculado como el cociente entre el error de la pendiente (resultado de la regresión lineal) y el valor absoluto de la pendiente. Los resultados que hemos obtenido en (C.6) señalan que las distribuciones $P(\sigma_{xy})$ y $P(\sigma^{\text{Mises}})$, tienen una cola exponencial. Dado que el error relativo determinado por el ajuste es menor para las distribuciones en su representación semi-log (para todo el proceso de deformación), esto afirma que las colas de dichas distribuciones se ajustan mejor a una ley exponencial ya sea para deformaciones elásticas o plásticas.

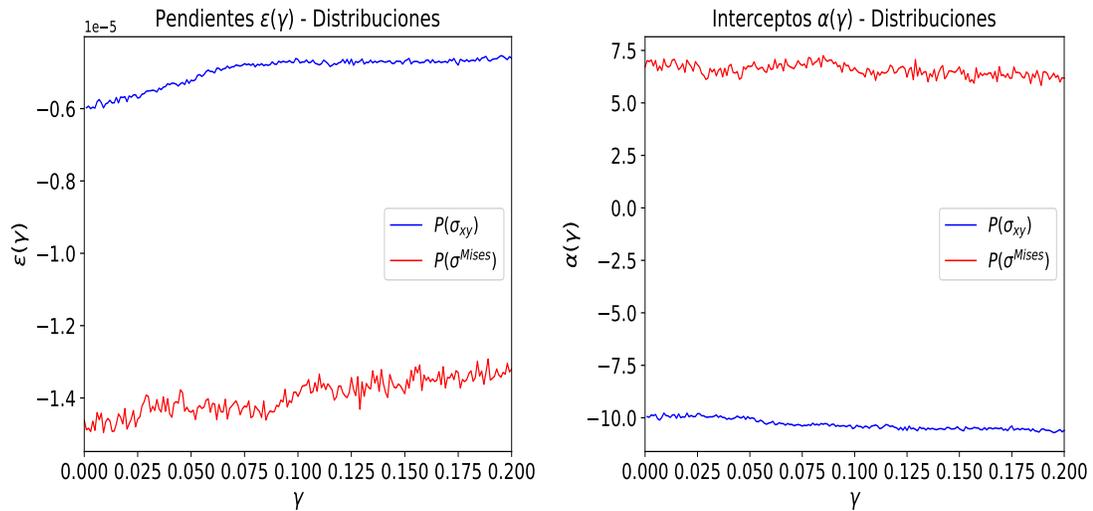


Figura C.7: Pendiente e intercepto de la tendencia lineal en las colas de las distribuciones de esfuerzo $P(\sigma_{xy})$ y $P(\sigma^{\text{Mises}})$ en representación log-log y semi-log. La curva azul corresponde a los cálculos realizados sobre las distribuciones σ_{xy} y la curva roja sobre las distribuciones σ^{Mises} .

En resumen, el procedimiento basado en calcular la representación log-log y semi-log de las distribuciones de esfuerzo, nos ha permitido determinar que las colas de dichas distribuciones obedecen una estadística controlada por una ley exponencial de la forma $P(\sigma) = e^{\epsilon(\gamma)\sigma + \alpha(\gamma)}$ donde la pendiente $\epsilon(\gamma)$ aumenta conforme aumenta la deformación. Este resultado lo podemos ver en la Figura (C.7), así como también el intercepto, determinando finalmente la forma funcional de las colas.

C.6. Estudio del bin para las distribuciones de probabilidad

Antes de calcular y graficar las funciones de densidad de probabilidad de los descriptores físicos, es necesario hacer un estudio del bin adecuado para construir las curvas. El bin se define como el intervalo o rango en el que se agrupan valores de los datos. Sea α una variable aleatoria y $P(\alpha)$ su función probabilidad. ¿Cuál es la

probabilidad de encontrar un α entre α_0 y $\alpha_0 + d\alpha$? Justamente, el $d\alpha$ es el bin que buscamos que nos ayude con la construcción de las curvas. Sabemos que su selección no puede ser completamente arbitraria ya que puede generar pérdida de información y/o distorsión en la forma de la distribución. Con respecto a los datos de la variable de estudio, si el bin es demasiado grande, puede suavizar demasiado la distribución y ocultar detalles importantes, mientras que si el bin es demasiado pequeño, la curva perderá suavidad debido a las fluctuaciones.

Inicialmente establecimos que cada una de las curvas $P(\alpha)$ tendrá un total de $n = 2.000$ datos para construirla. Bajo esta condición, el bin $d\alpha$ viene determinado por $d\alpha = \Delta\alpha/n$, donde $\Delta\alpha = \alpha_{\text{máx}} - \alpha_{\text{mín}}$ es el ancho de todo el intervalo de valores que toma el descriptor α . Básicamente, el intervalo lo equiparticionamos por el total de datos n para así obtener el bin. Dado que tenemos una base de datos de 580.800 valores para cada descriptor, la partición n inicialmente es adecuada. Sin embargo, dado que estos descriptores cambian con el aumento de la deformación, tendremos una distribución para cada valor de deformación γ , lo cual debemos tener atención con $\Delta\alpha$ ya que no es constante. Si este valor aumenta/disminuye demasiado, la partición $n = 2.000$ ya no sería útil ya que resultaría un bin más grande/pequeño respectivamente. La selección de esta partición fue un trabajo de prueba y error.

A continuación se muestran los valores máximos y mínimos que toma cada uno de los descriptores para evaluar la evolución del ancho de las $P(\alpha)$ en función de la deformación.

Las curvas que podemos ver en la Figura (C.8) nos muestran que efectivamente $\Delta\alpha$ no es constante para todo valor de γ , por lo cual es necesario trabajar con un bin adaptativo. Los resultados muestran que para los descriptores $\{\eta^{\text{Mises}}, \eta^{\text{Vol}}, \mathcal{D}^2\}$, el $\Delta\alpha$ aumenta, haciendo que las distribuciones pierdan suavidad si consideramos el bin inicial fijo. Una manera de evitar este problema es haciendo que el bin aumente

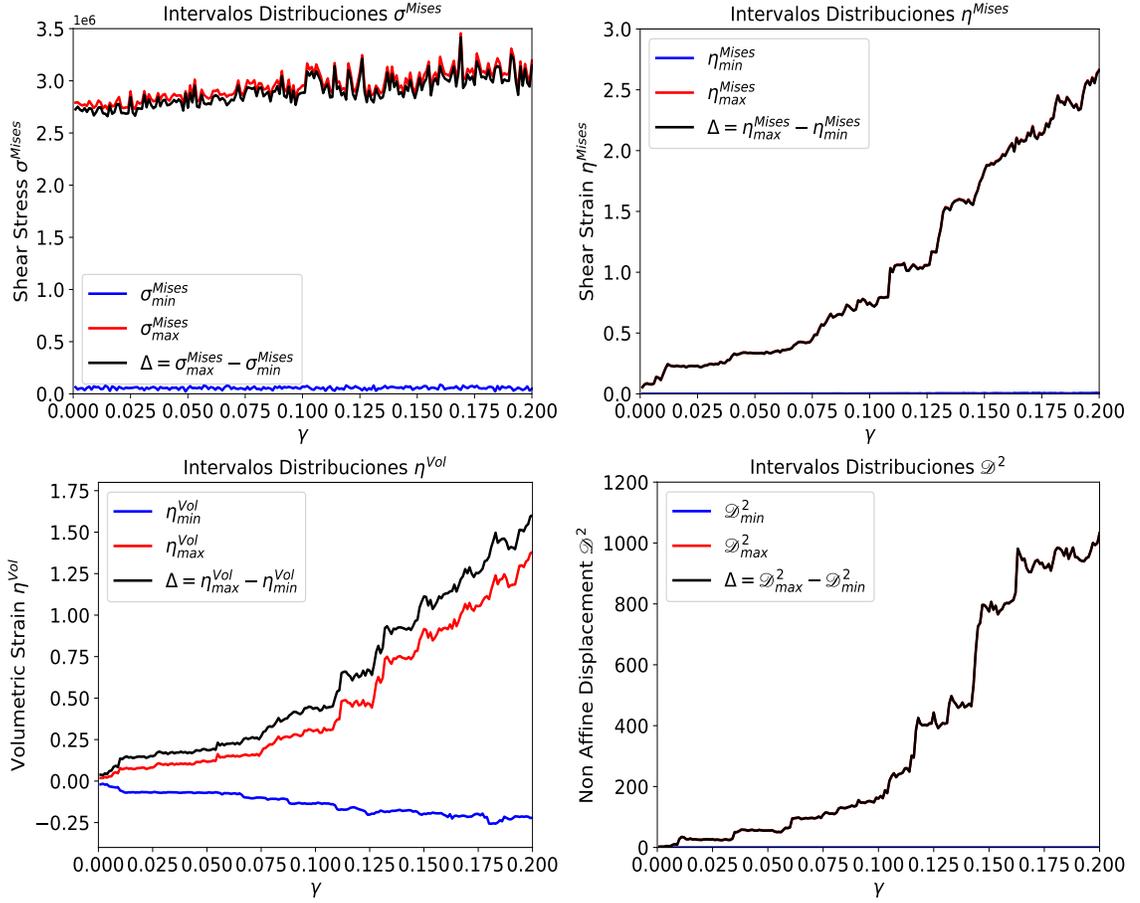


Figura C.8: Valores máximos y mínimos que toman los descriptores $\alpha = \{\sigma^{Mises}, \eta^{Mises}, \eta^{Vol}, \mathcal{D}^2\}$, en función de la deformación γ . Se incluye la curva $\Delta\alpha = \alpha_{m\acute{a}x} - \alpha_{m\acute{i}n}$ para monitorear la evolución del ancho que tendrán las distribuciones.

en función de la deformación bajo la restricción $\Delta\alpha/d\alpha \sim 2.000$, la cual nos dice que cada distribución estará formada por 2.000 puntos, asegurando una buena representación de la curva y sin perder información estadística. Para nuestras distribuciones, ha sido prueba y error verificar que 2.000 puntos eran los más adecuados para la construcción de las curvas. Cabe señalar que $\Delta\alpha$, al ser relativamente constante para el descriptor σ^{Mises} , su bin no mostró grandes variaciones.

C.7. Cálculo de las curvas de Lorenz

En esta sección vamos a explicar el procedimiento para construir las curvas de Lorenz a partir de una distribución de datos, en particular, para nuestro problema sobre las distribuciones de descriptores físicos de la Sección (5.4). Para simplificar la explicación, llamaremos a un descriptor arbitrario como α .

En un determinado instante de la dinámica, el simulador calcula el valor de α para los 580.800 átomos de la celda. A partir de este set de datos se puede construir un histograma y una función densidad de probabilidad como se ve en la Figura (5.11). Para calcular la curva de Lorenz asociada a esta distribución de datos de α , se deben seguir los siguientes pasos:

1. Ordenar la lista de datos en orden creciente de α .
2. Calcular el *descriptor total* (equivalente a la riqueza total del sistema). Esto se calcula como la suma de todos los valores de α , es decir $\alpha_T = \sum_{i=1}^{N_a} \alpha_i$ con $N_a = 580.800$ el número total de átomos.
3. Finalmente los puntos de la curva de Lorenz vienen dados por

$$L_i = \left(\frac{i}{N_a}, \frac{\sum_{j=1}^i \alpha_j}{\alpha_T} \right),$$

donde el término i/N corresponde a la fracción acumulada de la población de átomos y el término $\sum_{j=1}^i \alpha_j/\alpha_T$ es la fracción acumulada del descriptor total.

Finalmente, con los pares ordenados L_i con $i = 1, 2, 3, \dots, 580.800$, se construye la curva de Lorenz. El procedimiento anterior se repite para cada una de las distribuciones de α para así obtener la serie temporal del coeficiente de Gini.

C.8. Análisis estadístico de otras cantidades físicas

Otras cantidades que cumplen un rol importante en la física del problema son los tensores de esfuerzo y deformación. El tensor de esfuerzo es calculado por LAMMPS mediante la formulación del virial, y el tensor de deformación lo calcula OVITO mediante la comparación de una configuración atómica de referencia (por defecto la inicial) con todas las demás. Esto se ejecuta para determinar la mejor transformación tensorial que lleva del estado inicial a un estado deformado. A esta transformación inicial se le conoce como tensor gradiente de deformación \mathbf{F} , y mediante la expresión $(\mathbf{F}^T \mathbf{F} - \mathbf{I})/2$ se obtiene el tensor de deformación Green-Lagrange.

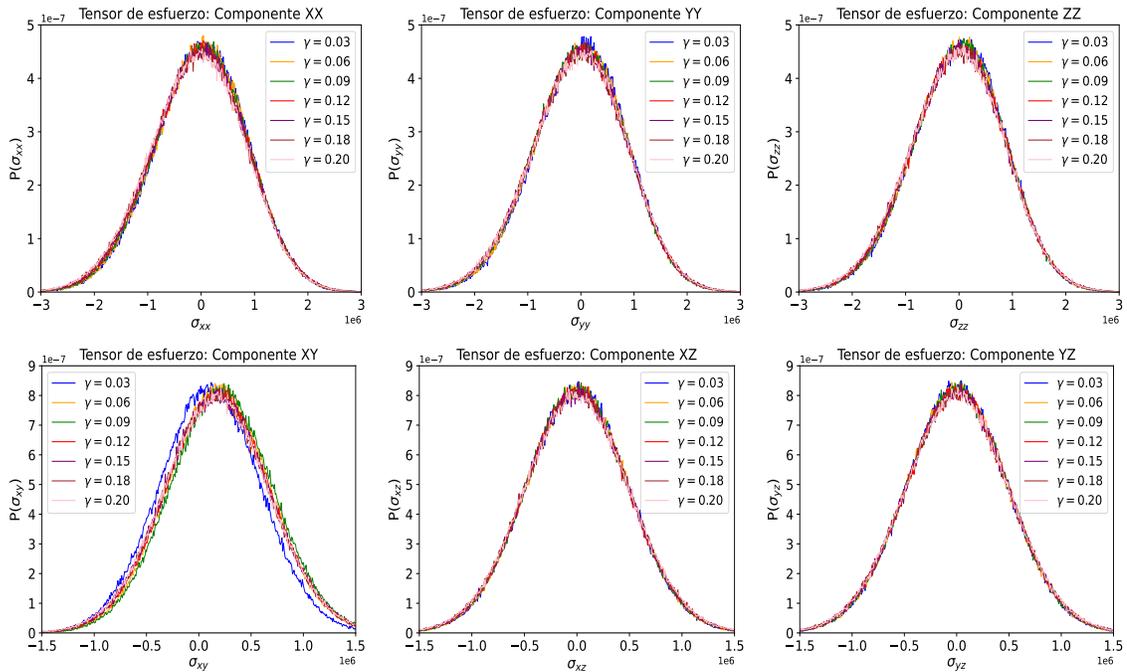


Figura C.9: Distribuciones de las componentes $\{xx, yy, zz, xy, xz, yz\}$ del tensor de esfuerzo σ para diferentes valores de deformación γ .

Hemos construido las distribuciones de cada una de las 6 componentes del tensor de esfuerzo y deformación para analizar cómo estas evolucionan para los diferentes

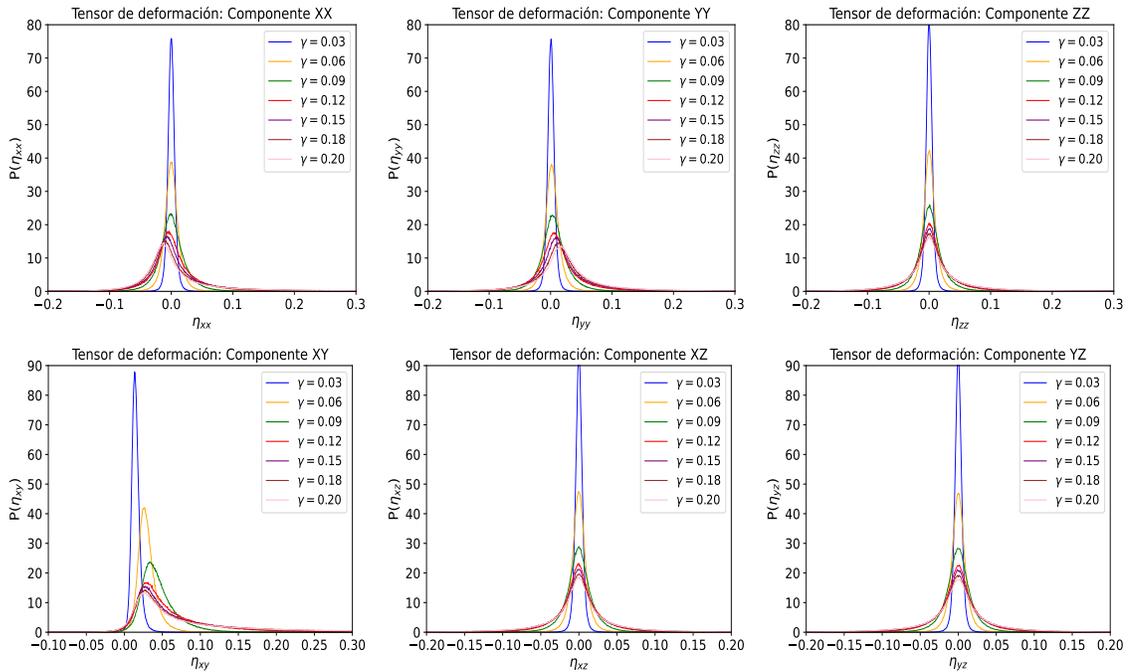


Figura C.10: Distribuciones de las componentes $\{xx, yy, zz, xy, xz, yz\}$ del tensor de esfuerzo η para diferentes valores de deformación γ .

estados mecánicos que adquiere el sistema producto de la deformación de corte. En la Figuras (C.9) y (C.10) se presentan dichas distribuciones para diferentes valores de γ . La componente $\{xy\}$ de los dos tensores exhibe un comportamiento levemente diferente a las otras componentes del mismo tensor. Esto tiene sentido ya que la deformación de corte que se está desarrollando va justamente en la dirección $\{xy\}$, así que por ahora no es ningún misterio. Para una mejor comprensión de estos resultados, revisamos la serie temporal del promedio de estas distribuciones mediante el cálculo del momento de primer orden.

El promedio es una de las propiedades más simples de una distribución de datos. En este caso, su cálculo nos está dando una idea de cómo responde el material a nivel macroscópico. Por ejemplo, el promedio del tensor de esfuerzo de la Figura (C.11) nos muestra algunos resultados interesantes.

Primero, vemos que podemos reproducir la curva esfuerzo-deformación a través del

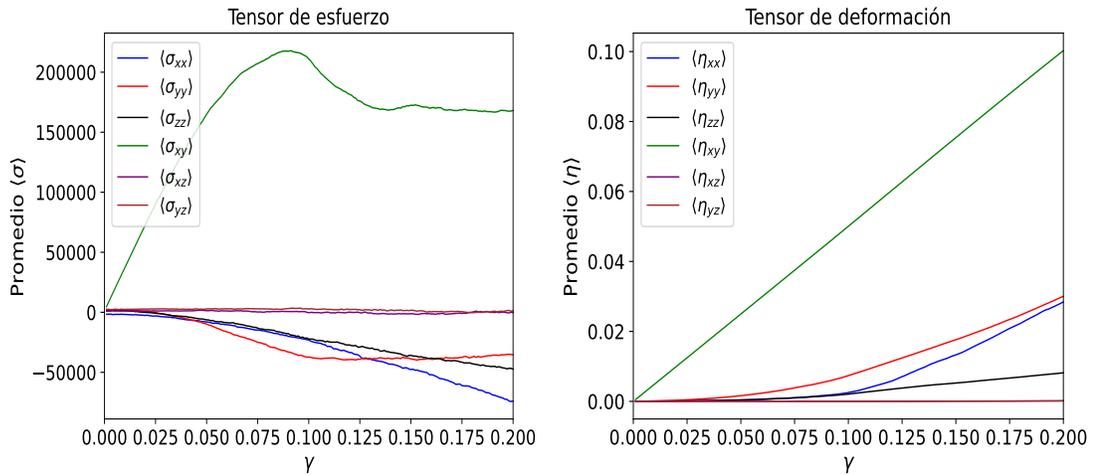


Figura C.11: Promedio de cada una de las componentes del tensor de esfuerzo y deformación en función de la deformación. Promedio calculado como el momento de primer orden de cada distribución de la Figura (C.9) y (C.10), donde la integral fue calculada numéricamente mediante el método del trapecio.

promedio de la componente $\{xy\}$ de dicho tensor, es decir, hemos encontrado otra forma para calcular esta propiedad a diferencia de como lo hace LAMMPS (tensor de presiones promediado en el volumen). Por otro lado, vemos que el sistema no responde en las direcciones $\{xz, yz\}$ bajo la deformación de corte. Sin embargo, las componentes principales sí muestran variaciones, siendo la componente $\{zz\}$ la más interesante de destacar, y esto básicamente se debe al fenómeno de distorsión.

Ahora, para el caso de los tensor de deformación, continúa siendo interesante ver lo que pasa con la componente $\{xy\}$. Como el promedio de la deformación se calcula en función de la deformación, la respuesta es una relación lineal. Para las otras componentes, nuevamente hay resultados por destacar como la evidencia de que las componentes principales si sufren deformación. Lo más destacable de esto es que cada curva tiene un comportamiento independiente pero dando cuenta de los distintos estados mecánicos del sistema, que a priori no podríamos saber si no revisamos los mapas de distribuciones espaciales. En conclusión, hemos realizado estos cálculos para enseñar lo poderoso que pueden ser los análisis estadísticos de estos descriptores.

Apéndice D

Redes complejas en la descripción de las propiedades mecánicas de vidrios metálicos

D.1. Distribuciones de Shear Stress

Similar a como se hizo en la Sección (5.4), hemos calculado las distribuciones del *Shear Stress* para cada una de las simulaciones termalizadas a $T_0 = \{15, 20, 25\}$ K y bajo las particiones $P = (p, p, p)$ donde $p = \{21, 22, 23\}$. Usando estas particiones, el número de celdas candidatas a formar parte de las CN son $N_P = p^3 = \{9.261, 10.648, 12.167\}$, cantidades ideales para la formación de las redes evitando algún problema numérico por la densificación de vértices y aristas.

La condición (6.9) selecciona las celdas como vértices de la red, dependiendo de un umbral previamente escogido. Para fijar el valor de este umbral, primero necesitamos conocer cómo se distribuyen los valores (densidad de probabilidad) del *Shear Stress* de cada celda del engrillado para cada estado de deformación γ .

En la Figura (D.1) registramos cómo se distribuyen los valores del *Shear Stress* en función de diferentes parámetros. En general, vemos que para mayores deformacio-

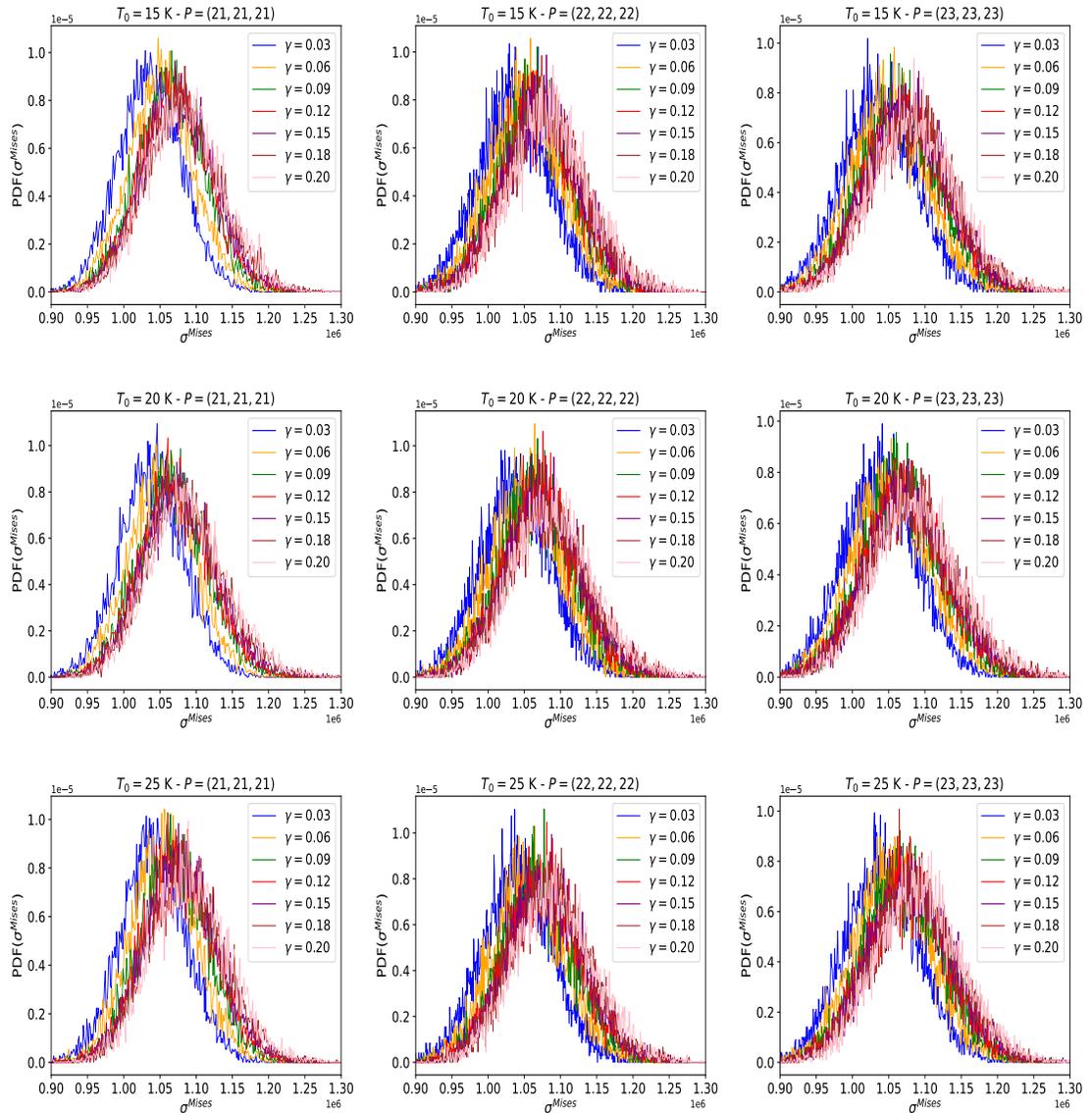


Figura D.1: Funciones densidad de probabilidad del descriptor *Shear Stress* en función de la deformación γ , de la temperatura inicial T_0 y de las particiones P .

nes, $\langle \sigma^{Mises} \rangle$ aumenta ligeramente, mientras que para las diferentes temperaturas y particiones, solo se observan leves cambios en la probabilidad. En general la forma de las curvas se conserva independiente de los tres parámetros en cuestión.

Con este punto de partida, estamos en condiciones de iniciar la construcción de las redes y realizar el análisis de las métricas topológicas.

Bibliografía

- [1] W. Klement, R.H. Willens, and P. Duwez. Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys. *Nature*, 187(4740):869–870, 1960.
- [2] P. Duwez. Structure and properties of alloys rapidly quenched from the liquid state. *ASM Trans Quart*, 60(4):605–633, 1967.
- [3] T.R. Anantharaman. *Metallic glasses: Production, properties and applications*. Zürich, Switzerland: Trans Tech Publications, 1984.
- [4] W.J. Boettinger, J.H. Perepezko, and H.H. Liebermann. *Rapidly solidified alloys: Processes, structures, properties, applications*. New York: Marcel Dekker, 1993.
- [5] H. Jones and C. Suryanarayana. Rapid quenching from the melt: An annotated bibliography 1958-72. *Journal of Materials Science*, 8(5):705–753, 1973.
- [6] H. Jones. *Rapid solidification of metals and alloys*. London, U.K.: The Institution of Metallurgists, 1982.
- [7] C. Suryanarayana and A. Inoue. *Bulk metallic glasses*. CRC Press, 2017.
- [8] M. Miller and P. Liaw. *Bulk metallic glasses: An overview*. Springer Science & Business Media, 2007.

- [9] M. Chen. Mechanical behavior of metallic glasses: microscopic understanding of strength and ductility. *Annual Review of Materials Research*, 38:445–469, 2008.
- [10] C.A. Schuh, T.C. Hufnagel, and U. Ramamurty. Mechanical behavior of amorphous alloys. *Acta Materialia*, 55(12):4067–4109, 2007.
- [11] W.H. Wang. Bulk metallic glasses with functional physical properties. *Advanced Materials*, 21(45):4524–4544, 2009.
- [12] P. Tiberto, M. Baricco, E. Olivetti, and R. Piccin. Magnetic properties of bulk metallic glasses. *Advanced Engineering Materials*, 9(6):468–474, 2007.
- [13] M.F. Ashby and A.L. Greer. Metallic glasses as structural materials. *Scripta Materialia*, 54(3):321–326, 2006.
- [14] S. Milgram. The small-world problem. *Psychology Today*, 2(1):60–67, 1967.
- [15] S. Abe, D. Pastén, and N. Suzuki. Finite data-size scaling of clustering in earthquake networks. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 390(7):1343–1349, 2011.
- [16] S. Abe, D. Pastén, V. Muñoz, and N. Suzuki. Universalities of earthquake-network characteristics. *Chinese Science Bulletin*, 56(34):3697–3701, 2011.
- [17] A. Gheibi, H. Safari, and M. Javaherian. The solar flare complex network. *The Astrophysical Journal*, 847(2):115, 2017.
- [18] F. Daei, H. Safari, and N. Dadashi. Complex network for solar active regions. *The Astrophysical Journal*, 845(1):36, 2017.
- [19] L. Papadopoulos, M.A. Porter, K.E. Daniels, and D.S. Bassett. Network analysis of particles and grains. *Journal of Complex Networks*, 6(4):485–565, 2018.

- [20] A. Kiv, A. Bryukhanov, V. Soloviev, A. Bielinskyi, T. Kavetsky, D. Dyachok, I. Donchev, and V. Lukashin. Complex network methods for plastic deformation dynamics in metals. *Dynamics*, 3(1):34–59, 2023.
- [21] J. Li, Z.L. Wang, and T.C. Hufnagel. Characterization of nanometer-scale defects in metallic glasses by quantitative high-resolution transmission electron microscopy. *Physical Review B*, 65(14):144–201, 2002.
- [22] A. Hirata, T. Morino, Y. Hirotsu, K. Itoh, and T. Fukunaga. Local atomic structure analysis of Zr-Ni and Zr-Cu metallic glasses using electron diffraction. *Materials Transactions*, 48(6):1299–1303, 2007.
- [23] M. Hagiwara and A. Inoue. Production techniques of alloy wires by rapid solidification. In *Rapidly solidified alloys: processes, structures, properties, applications*, pages 139–155. Marcel Dekker New York, 1993.
- [24] E.H. Strange and C.A. Pim. Process of manufacturing thin sheets, foil, strips, or ribbons of zinc, lead, or other metal or alloy, 1908. US Patent 905,758.
- [25] C. Suryanarayana. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, 46(1-2):1–184, 2001.
- [26] S.M. Sharma and S.K. Sikka. Pressure induced amorphization of materials. *Progress in Materials Science*, 40(1):1–77, 1996.
- [27] D. Turnbull. Metastable structures in metallurgy. *Metallurgical Transactions B*, 12:217–230, 1981.
- [28] S. Steeb and P. Lamparter. Structure of binary metallic glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 156:24–33, 1993.

- [29] A. Inoue, K. Kita, T. Zhang, and T. Masumoto. An amorphous $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{20}$ alloy prepared by water quenching. *Materials transactions, JIM*, 30(9):722–725, 1989.
- [30] A. Inoue, N. Nishiyama, and T. Matsuda. Preparation of bulk glassy $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$ alloy of 40 mm in diameter by water quenching. *Materials Transactions, JIM*, 37(2):181–184, 1996.
- [31] K. Amiya and A. Inoue. Preparation of bulk glassy $\text{Mg}_{65}\text{Y}_{10}\text{Cu}_{15}\text{Ag}_5\text{Pd}_5$ alloy of 12 mm in diameter by water quenching. *Materials Transactions*, 42(3):543–545, 2001.
- [32] N. Nishiyama and A. Inoue. Glass-forming ability of $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$ alloy with a low critical cooling rate of 0.067 K/s. *Applied Physics Letters*, 80(4):568–570, 2002.
- [33] H.S. Chen. Thermodynamic considerations on the formation and stability of metallic glasses. *Acta Metallurgica*, 22(12):1505–1511, 1974.
- [34] A.J. Drehman, A.L. Greer, and D. Turnbull. Bulk formation of a metallic glass: $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$. *Applied Physics Letters*, 41(8):716–717, 1982.
- [35] H.W. Kui, A.L. Greer, and D. Turnbull. Formation of bulk metallic glass by fluxing. *Applied Physics Letters*, 45(6):615–616, 1984.
- [36] A.S. Argon. Plastic deformation in metallic glasses. *Acta Metallurgica*, 27(1):47–58, 1979.
- [37] C. Schuh and A. Lund. Atomistic basis for the plastic yield criterion of metallic glass. *Nature Materials*, 2(7):449–452, 2003.

- [38] C.A. Pampillo. Localized shear deformation in a glassy metal. *Scripta Metallurgica*, 6(10):915–917, 1972.
- [39] W.H. Jiang, F.E. Pinkerton, and M. Atzmon. Mechanical behavior of shear bands and the effect of their relaxation in a rolled amorphous Al-based alloy. *Acta Materialia*, 53(12):3469–3477, 2005.
- [40] J.J. Lewandowski and A.L. Greer. Temperature rise at shear bands in metallic glasses. *Nature Materials*, 5(1):15–18, 2006.
- [41] J. Das, M.B. Tang, K.B. Kim, R. Theissmann, F. Baier, W.H. Wang, and J. Eckert. “Work-hardenable” ductile bulk metallic glass. *Physical Review Letters*, 94(20):205–501, 2005.
- [42] D.C. Hofmann, J-Y. Suh, A. Wiest, G. Duan, M-L. Lind, M.D. Demetriou, and W.L. Johnson. Designing metallic glass matrix composites with high toughness and tensile ductility. *Nature*, 451(7182):1085–1089, 2008.
- [43] F. Szuecs, C. Kim, and W. Johnson. Mechanical properties of $Zr_{56,2}Ti_{13,8}Nb_{5,0}Cu_{6,9}Ni_{5,6}Be_{12,5}$ ductile phase reinforced bulk metallic glass composite. *Acta Materialia*, 49(9):1507–1513, 2001.
- [44] M. Sepúlveda-Macias, N. Amigo, and G. Gutiérrez. Tensile behavior of $Cu_{50}Zr_{50}$ metallic glass nanowire with a B2 crystalline precipitate. *Physica B: Condensed Matter*, 531:64–69, 2018.
- [45] I.C. Noyan and J.B. Cohen. *Residual stress: Measurement by diffraction and interpretation*. Springer, 2013.
- [46] H.F. Poulsen, J.A. Wert, J. Neufeind, V. Honkimäki, and M. Daymond. Mea-

- suring strain distributions in amorphous materials. *Nature Materials*, 4(1): 33–36, 2005.
- [47] W.L. Johnson. Thermodynamic and kinetic aspects of the crystal to glass transformation in metallic materials. *Progress in Materials Science*, 30(2): 81–134, 1986.
- [48] L. Leuzzi and T.M. Nieuwenhuizen. *Thermodynamics of the glassy state*. CRC Press, 2007.
- [49] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding molecular simulation: From algorithms to applications*. Elsevier, 2001.
- [50] M.P. Allen and D.J. Tildesley. *Computer simulation of liquids*. Oxford University Press, 2017.
- [51] D.C. Rapaport. *The art of molecular dynamics simulation*. Cambridge University Press, 2004.
- [52] R.M. Martin. *Electronic structure: Basic theory and practical methods*. Cambridge University Press, 2020.
- [53] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, 54(16): 11169, 1996.
- [54] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(39):395502, 2009.

- [55] S. Plimpton. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of Computational Physics*, 117(1):1–19, 1995.
- [56] K. Vollmayr-Lee. Introduction to molecular dynamics simulations. *American Journal of Physics*, 88(5):401–422, 2020.
- [57] S. Davis, C. Loyola, F. González, and J. Peralta. Las Palmeras Molecular Dynamics: A flexible and modular molecular dynamics code. *Computer Physics Communications*, 181(12):2126–2139, 2010.
- [58] A. Stukowski. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 18(1):015012, 2009.
- [59] R. Balakrishnan and K. Ranganathan. *A textbook of graph theory*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [60] R. Diestel. *Graph theory*, 2000.
- [61] J. Bouttier, P. Di Francesco, and E. Guitter. Geodesic distance in planar graphs. *Nuclear Physics B*, 663(3):535–567, 2003.
- [62] E.W. Dijkstra. A note on two problems in connexion with graphs. *Numerische Mathematik*, 1:269–271, 1959.
- [63] R. Bellman. On a routing problem. *Quarterly of Applied Mathematics*, 16(1):87–90, 1958.
- [64] D.J. Watts and S.H. Strogatz. Collective dynamics of ‘small-world’ networks. *Nature*, 393(6684):440–442, 1998.
- [65] P.G. Lind, M.C. Gonzalez, and H.J. Herrmann. Cycles and clustering in bipartite networks. *Physical Review E*, 72(5):056127, 2005.

- [66] P. Zhang, J. Wang, X. Li, M. Li, Z. Di, and Y. Fan. Clustering coefficient and community structure of bipartite networks. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 387(27):6869–6875, 2008.
- [67] W.W. Zachary. An information flow model for conflict and fission in small groups. *Journal of Anthropological Research*, 33(4):452–473, 1977.
- [68] M. Tsvetovat and A. Kouznetsov. *Social network analysis for startups: Finding connections on the social web*. O’Reilly Media, Inc., 2011.
- [69] M. Newman. *Networks*. Oxford University Press, 2018.
- [70] P. Erdős and A. Rényi. On the evolution of random graphs. *Publ. Math. Inst. Hung. Acad. Sci.*, 5(1):17–60, 1960.
- [71] A.-L. Barabási and R. Albert. Emergence of scaling in random networks. *Science*, 286(5439):509–512, 1999.
- [72] Derek J. De Solla Price. Networks of scientific papers: The pattern of bibliographic references indicates the nature of the scientific research front. *Science*, 149(3683):510–515, 1965.
- [73] Derek de Solla Price. A general theory of bibliometric and other cumulative advantage processes. *Journal of the American Society for Information Science*, 27(5):292–306, 1976.
- [74] R. Albert and A.-L. Barabási. Statistical mechanics of complex networks. *Reviews of Modern Physics*, 74(1):47, 2002.
- [75] P.L. Krapivsky and S. Redner. Organization of growing random networks. *Physical Review E*, 63(6):066123, 2001.

- [76] A. Inoue. Stabilization and high strain-rate superplasticity of metallic supercooled liquid. *Materials Science and Engineering: A*, 267(2):171–183, 1999.
- [77] A.L. Greer. Metallic glasses. *Science*, 267(5206):1947–1953, 1995.
- [78] M.L. Falk and J.S. Langer. Dynamics of viscoplastic deformation in amorphous solids. *Physical Review E*, 57(6):7192, 1998.
- [79] F. Shimizu, S. Ogata, and J. Li. Theory of shear banding in metallic glasses and molecular dynamics calculations. *Materials Transactions*, 2007.
- [80] A.L. Greer, Y.Q. Cheng, and E. Ma. Shear bands in metallic glasses. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 74(4):71–132, 2013.
- [81] R. Rezaei, C. Deng, M. Shariati, and H. Tavakoli-Anbaran. The ductility and toughness improvement in metallic glass through the dual effects of graphene interface. *Journal of Materials Research*, 32(2):392, 2017.
- [82] J. Baró, A. Corral, X. Illa, A. Planes, E.K.H. Salje, W. Schranz, D.E. Soto-Parra, and E. Vives. Statistical similarity between the compression of a porous material and earthquakes. *Physical Review Letters*, 110(8):088702, 2013.
- [83] C. Herrero-Gómez and K. Samwer. Stress and temperature dependence of the avalanche dynamics during creep deformation of metallic glasses. *Scientific Reports*, 6(1):1–6, 2016.
- [84] P. Kumar, E. Korkolis, R. Benzi, D. Denisov, A. Niemeijer, P. Schall, F. Toschi, and J. Trampert. On interevent time distributions of avalanche dynamics. *Scientific Reports*, 10(1):626, 2020.

- [85] Y.Q. Cheng and E. Ma. Atomic-level structure and structure–property relationship in metallic glasses. *Progress in Materials Science*, 56(4):379–473, 2011.
- [86] C.C. Wang and C.H. Wong. Structural properties of $Zr_xCu_{90-x}Al_{10}$ metallic glasses investigated by molecular dynamics simulations. *Journal of Alloys and Compounds*, 510(1):107–113, 2012.
- [87] M. Sepúlveda-Macías, N. Amigo, and G. Gutiérrez. Onset of plasticity and its relation to atomic structure in CuZr metallic glass nanowire: A molecular dynamics study. *Journal of Alloys and Compounds*, 655:357–363, 2016.
- [88] M. Sepúlveda-Macías, G. Gutiérrez, and F. Lund. Precursors to plastic failure in a numerical simulation of CuZr metallic glass. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 32(17), 2020.
- [89] A.P. Thompson, S.J. Plimpton, and W. Mattson. General formulation of pressure and stress tensor for arbitrary many-body interaction potentials under periodic boundary conditions. *The Journal of Chemical Physics*, 131(15), 2009.
- [90] S.G. Wesnousky. The Gutenberg-Richter or characteristic earthquake distribution, which is it? *Bulletin of the Seismological Society of America*, 84(6): 1940–1959, 1994.
- [91] S. Guillier, V. Muñoz, J. Rogan, R. Zarama, and J.A. Valdivia. Optimization of spatial complex networks. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 467:465–473, 2017.
- [92] T.C. Hufnagel, C.A. Schuh, and M.L. Falk. Deformation of metallic glasses: Recent developments in theory, simulations, and experiments. *Acta Materialia*, 109:375–393, 2016.

- [93] V. Muñoz and E. Flández. Complex network study of solar magnetograms. *Entropy*, 24(6):753, 2022.
- [94] M.E. Newman, A.-L. Barabási, and D.J. Watts. *The structure and dynamics of networks*. Princeton University Press, 2006.
- [95] M. Gosak, R. Markovič, J. Dolensek, M.S. Rupnik, M. Marhl, A. Stožer, and M. Perc. Network science of biological systems at different scales: A review. *Physics of Life Reviews*, 24:118–135, 2018.
- [96] S. Wasserman and K. Faust. *Social network analysis: Methods and applications*, volume 8. Cambridge University Press, 1994.
- [97] M. Baiesi and M. Paczuski. Complex networks of earthquakes and aftershocks. *Nonlinear Processes in Geophysics*, 12(1):1–11, 2005.
- [98] E.E. Vogel, G. Saravia, D. Pastén, and V. Muñoz. Time-series analysis of earthquake sequences by means of information recognizer. *Tectonophysics*, 712:723–728, 2017.
- [99] D. Pastén, F. Torres, B. Toledo, V. Muñoz, J. Rogan, and J.A. Valdivia. Time-based network analysis before and after the Mw 8.3 Illapel earthquake 2015 Chile. *Pure and Applied Geophys*, 173:2267–2275, 2016.
- [100] F.A. Martín and D. Pastén. Complex networks and the b-value relationship using the degree probability distribution: The case of three mega-earthquakes in Chile in the last decade. *Entropy*, 24(3):337, 2022.
- [101] M.J. Alava, P. Nukala, and S. Zapperi. Statistical models of fracture. *Advances in Physics*, 55(3-4):349–476, 2006.

- [102] X. Kui Xi, L. Long Li, B. Zhang, W. Hua Wang, and Y. Wu. Correlation of atomic cluster symmetry and glass-forming ability of metallic glass. *Physical Review Letters*, 99(9), 2007.
- [103] M. Lee, C.-M. Lee, K.-R. Lee, E. Ma, and J.-C. Lee. Networked interpenetrating connections of icosahedra: Effects on shear transformations in metallic glass. *Acta Materialia*, 59(1):159–170, 2011.
- [104] A. Foroughi, R. Tavakoli, and H. Aashuri. Medium range order evolution in pressurized sub- T_g annealing of $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ metallic glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 481, 2018.
- [105] A. Hagberg, P. Swart, and D. Schult. Exploring network structure, dynamics, and function using NetworkX. In Gaël Varoquaux, Travis Vaught, and Jarrod Millman, editors, *Proceedings of the 7th Python in Science Conference*, pages 11 – 15, Pasadena, CA USA, 2008.
- [106] S. Abe and N. Suzuki. Complex-network description of seismicity. *Nonlinear Processes in Geophysics*, 13(2):145–150, 2006.
- [107] C. Meduri, M. Hasan, S. Adam, and G. Kumar. Effect of temperature on shear bands and bending plasticity of metallic glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, 732:922–927, 2018.
- [108] Y. Koren. Drawing graphs by eigenvectors: Theory and practice. *Computers & Mathematics with Applications*, 49(11-12):1867–1888, 2005.