

La estructura atómica de los cuasicristales

J.L. ARAGÓN

Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México

Apartado postal 20-364; 01000 México D.F., México

Recibido el 4 de noviembre de 1993; aceptado el 18 de enero de 1994

RESUMEN. El descubrimiento, en 1984, de las aleaciones cuasicristalinas, hizo patentes las limitaciones de la cristalografía clásica para incorporar estructuras aperiódicas con orden de largo alcance. Esto llevó a una profunda revisión de los conceptos cristalográficos ya establecidos y ha dejado en claro la necesidad de una cristalografía generalizada que contemple a estas y otras nuevas estructuras como casos particulares. Se presenta en este trabajo una revisión de la situación actual de la investigación en el campo de los cuasicristales, orientada únicamente al problema estructural. Se mostrará también todo el beneficio que la cristalografía clásica ha extraído del descubrimiento de los cuasicristales.

ABSTRACT. The discovery, in 1984, of the first quasicrystalline alloy shown that classical crystallography is not enough since is unable to incorporate structures with long-range non-periodic order. Further generalization is needed when we come to consider quasicrystals and other non-periodic structures in the same formalism. In this work, the current stage of the crystallography of quasicrystals and the most successful atomic models are reviewed. It will also emphasized the benefits that classical crystallography has obtained since the discovery of quasicrystals.

PACS: 61.44.+p

1. INTRODUCCIÓN

La aplicación del fenómeno de difracción en cristales ha sido la herramienta más importante para elucidar la estructura cristalina de la materia. El caso de los cristales moleculares ilustra esta afirmación: la *Cambridge Structural Database* registra, hasta abril de 1990, información estructural de 84,464 compuestos orgánicos y organometálicos [1]. El precio que se pagó fue disminuir la atención hacia otras estructuras que son ordenadas pero que no cumplen con las reglas de un cristal, esto es, que no se conforman de motivos iguales que se repiten periódicamente. La mayoría de las estructuras biológicas se encuentran en esta categoría.

El descubrimiento de los cuasicristales en 1984 [2] confirmó este descuido de la cristalografía clásica. Un cuasicristal es una estructura ordenada a largo alcance que presenta un patrón de difracción con puntos bien definidos, pero con una simetría incompatible con la periodicidad, que se consideraba fundamental para que se presentara un fenómeno de difracción coherente. En la estructura atómica de estos materiales no es posible definir un motivo único repetitivo, es más, los átomos no se encuentran situados en planos.

Aún no existe una propuesta definitiva de la estructura atómica de los cuasicristales, sin embargo en los 9 años, a partir de su descubrimiento, se han hecho notables avances que han enriquecido las técnicas de la cristalografía clásica. Estos avances pueden aplicarse a la gran cantidad de nuevas estructuras, para las que esta ciencia no estaba preparada.

Revisaremos en este trabajo los avances en el entendimiento del orden cuasiperiódico, las técnicas que se han empleado para su estudio y los modelos más refinados con que hasta la fecha se dispone. Dado que el enfoque que se pretende es puramente cristalográfico, se dejará a un lado lo concerniente a las propiedades físicas de estos materiales, cuya interpretación ha requerido también de nuevas técnicas que han beneficiado, en general, a la física del estado sólido. También se ha excluido de esta revisión lo que concierne al origen físico de la cuasicristalinidad: aleatorio o determinista. Sobre esta cuestión existe aún una fuerte polémica que no se discutirá, y se revisarán los modelos atómicos propuestos sustentados en cualquiera de estas dos posibilidades.

Este trabajo está organizado de la siguiente manera. En la Sec. 2 se describe brevemente la herramienta básica necesaria: el método de corte, y se revisan los avances en la cristalografía de estos materiales. La Sec. 3 describe los modelos propuestos basados en hiperespacios, así como las técnicas experimentales que se han utilizado para este fin. En la Sec. 4 se presentan algunos de los modelos estructurales basados en primeros principios, sin recurrir a hiperespacios, que actualmente se tienen. Sumario y perspectivas son el tema de la Sec. 5.

2. "CUASICRISTALOGRAFÍA"

2.1. El método de corte

El orden de largo alcance de un cuasicristal no es periódico sino cuasiperiódico. Una función cuasiperiódica puede formarse sumando funciones periódicas con periodos que difieren por un número irracional. La herramienta básica para entender el orden cuasiperiódico es el llamado *método de corte* [3], que puede plantearse de la siguiente manera.

Consideremos la más sencilla de las funciones cuasiperiódicas en una dimensión:

$$f(x) = \cos(x) + \cos(\tau x),$$

donde τ es un número irracional. Si hacemos $p = x$ y $q = \tau x$, la ecuación anterior se transforma en

$$f_s(p, q) = \cos(p) + \cos(q),$$

que es una función periódica en cada una de las variables p y q . Esto implica que una función cuasiperiódica unidimensional puede obtenerse restringiendo adecuadamente a una variable una función periódica de dos variables. Geométricamente, podemos decir que un cuasicristal en una dimensión puede obtenerse cortando un cristal de dos dimensiones. El ángulo de corte debe ser inconmensurado y está dado por $\tan(\theta) = \frac{p}{q} = \tau^{-1}$. La Fig. 1 ilustra este procedimiento; el cristal bidimensional consiste de una red cuadrada y una decoración que puede ser arbitraria. En este caso escogimos "átomos" de una dimensión, orientados perpendicularmente a la línea de corte E^{\parallel} , de manera que la intersección de estos átomos con E^{\parallel} genera una distribución cuasiperiódica de puntos que siguen una sucesión de Fibonacci, por lo que se le denomina *cadena de Fibonacci*. La generalización a más dimensiones es inmediata. Un cuasicristal en 3 dimensiones puede generarse cortando

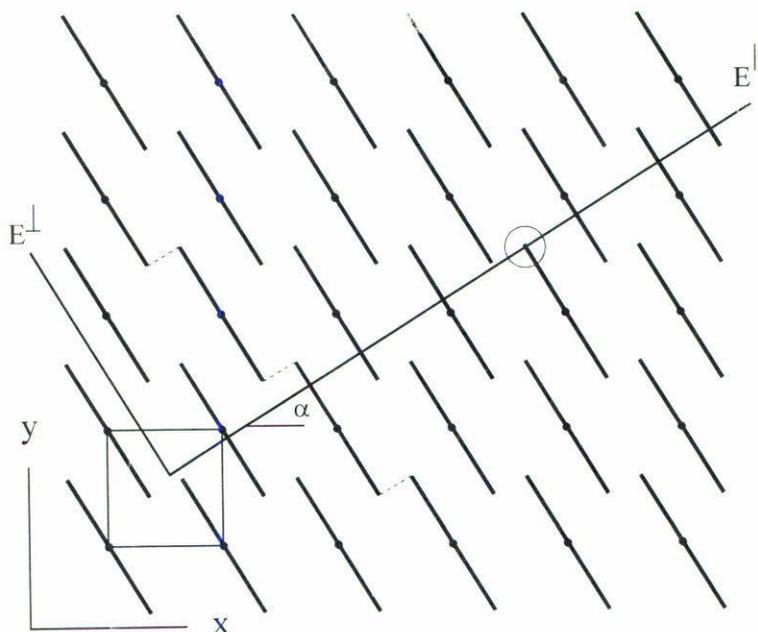


FIGURA 1. Ejemplo del método de corte en dos dimensiones. Las superficies atómicas se eligieron perpendiculares al espacio físico, y los segmentos discontinuos corresponden a la construcción de superficies sin frontera.

un cristal cúbico de 6 dimensiones con un hiperplano de 3 dimensiones, adecuadamente orientado. En este caso la decoración atómica de la red (en general se trata de una hiperred) puede tener más de 3 dimensiones y se le llama *superficie atómica*. Tendrá 3 dimensiones en el caso particular en que se encuentre en E^\perp : el espacio ortogonal al plano de corte. La generalización a 3 dimensiones del famoso mosaico de Penrose [4] puede obtenerse de esta manera, colocando, como superficie atómica en cada vértice de la red, un triacontaedro contenido sólo en E^\perp [5,6,7].

De igual manera como el cristal en 6 dimensiones se descompone en red más decoración, así, a pesar de que las posiciones atómicas se obtienen hasta intersectar con la decoración del cristal, podemos decir que un cuasicristal se descompone en una *cuasired* más decoración.

Con el método de corte es igualmente posible obtener el patrón de difracción del cuasicristal. Asociado con la red en D dimensiones hay una red recíproca que también puede descomponerse en $(E^\parallel)^*$ y $(E^\perp)^*$, de tal manera que para los puntos \mathbf{k} en la red recíproca (esto es, $\mathbf{k} = \mathbf{k}_\parallel + \mathbf{k}_\perp$, $\mathbf{k}_\parallel \in (E^\parallel)^*$ y $\mathbf{k}_\perp \in (E^\perp)^*$), el factor de estructura del cristal está dado por

$$F_{\mathbf{k}} = \int_V \exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

con la integral tomada sobre toda la superficie atómica V [8]. El factor de estructura del cuasicristal es la proyección a $(E^\parallel)^*$ de $F_{\mathbf{k}}$, y se denota por $F_{\mathbf{k}}^\parallel$. Esta correspondencia entre el factor de estructura de un cuasicristal y el del cristal en D dimensiones, produce que

el patrón de difracción de un cuasicristal posee propiedades singulares. Las principales se mencionan en seguida:

1. Puesto que existe una relación uno-a-uno entre los vectores recíprocos en D dimensiones \mathbf{k} , y los de 3 dimensiones \mathbf{k}^{\parallel} , la red recíproca del cuasicristal se genera por combinaciones enteras de D vectores. Puesto que todas las posibles combinaciones enteras de D vectores (con $D > 3$) llenan densamente el espacio, el patrón de difracción de un cuasicristal es denso. Esto tiene dos consecuencias importantes. Primero, como resultado de la resolución experimental, sólo los picos más intensos son detectados y, segundo, no es posible hallar una base única para indexar estos patrones de difracción [9,10,11].
2. Las intensidades medidas experimentalmente $|F_{\mathbf{k}^{\parallel}}|^2$ en cada \mathbf{k}^{\parallel} , son también intensidades $|F_{\mathbf{k}}|^2$ que podrían corresponder a un experimento de "difracción" en D dimensiones. Este punto es la base de varias técnicas que se han implementado para deducir las formas de las superficies atómicas partiendo de experimentos de difracción, que discutiremos más adelante.
3. Las intensidades del patrón de difracción en $(E^{\parallel})^*$ son una función decreciente de \mathbf{k}_{\perp} como resultado del efecto del factor de forma de la superficie atómica [10].

2.2. Grupos puntuales y espaciales

La ventaja que el método de corte ofrece es que a cada estructura cuasiperiódica le asocia una estructura periódica en más dimensiones, con lo que es posible rescatar las técnicas bien perfeccionadas de la cristalografía clásica, con la limitante de que ahora deben aplicarse en más de 3 dimensiones.

La dimensión mínima de la red asociada a cada cuasirred está directamente relacionada con la simetría de esta última. A partir del descubrimiento del primer cuasicristal, con simetría icosaedrales, se dio una avalancha de observaciones de simetrías no cristalográficas en diferentes sistemas:

Icosaedrales. Las estructuras son cuasiperiódicas en 3 dimensiones con grupo puntual Y o Y_1 . La lista es muy larga, y entre las más estudiadas podemos mencionar: Al-Mn y Al-Mn- R ($R = \text{Si, Zn, Ge, Fe, Zr}$) [2,12,13,14,15], Al-Cu- R ($R = \text{Li, Mn, Fe, Ru, Cr, Os, V}$) [16,17,18,19], Al-Pd- R ($R = \text{Co, Cr, Fe, Mo, Mn, Pd, Re, Ru, Os}$) [20], Ti- R y Ti- R -Si ($R = \text{Mn, Co, Cr, Ni, Fe}$) [21,22,23,24,25], Ga-Mn-Zn [26], U-Pd-Si [27].

Decagonales. A estas fases se les conoce también como *Fase T*; son periódicas en una dirección, pero cuasiperiódicas en las otras dos, con grupo puntual D_{10h} o D_{10} : Al- R ($R = \text{Mn, Fe, Ir, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt}$) [28,29,30,31,13], Al-Cu- R ($R = \text{Co, Fe, Mn, Ni, Rh}$), Al-Cu-Co- R ($R = \text{Fe, Si}$) [32,33] y Al-Cu-Co-Si [34].

Octagonales. Cuasiperiódicas sólo en dos dimensiones, con grupo puntual D_{8h} : Cr-Ni-Si, V-Ni-Si, Mo-Ni-Si, Mn-Fe-Si y Mn-Al-Si [35], Mn-Si [36].

Dodecagonales. Cuasiperiódicas en dos dimensiones, con grupo puntual D_{12h} : V-Ni, Vn-Ni-Si [37], Cr-Ni [38] y Bi-Mn [39].

TABLA I. Redes de Bravais y grupos puntuales y espaciales en 5 y 6 dimensiones para las simetrías no cristalográficas observadas experimentalmente.

Fase	Redes de Bravais	Grupos puntuales	Grupos espaciales
Icosaedral	P, FCC, BCC	2	11
Decagonal	P	16	45
Pentagonal	P	5	7
Octagonal	P, BCC	16	77
Dodecagonal	P	7	25

Unidimensionales. Son cuasiperiódicas sólo en una dimensión, formando una cadena de Fibonacci: Ga-As y Ga-Al [40], Mo-V [41], AlNiSi, AlCuMn y AlCuCo [42], Al-Pd [43] y Al-Cu-Ni [44].

La dimensión mínima de la red asociada a cada una de estas simetrías es: $D = 6$ para la icosaedral, $D = 5$ para la decagonal, octagonal y dodecagonal y $D = 2$ para la cadena de Fibonacci [45,46,47].

En el caso de la simetría icosaedral, en 6 dimensiones hay sólo 3 redes de Bravais invariantes bajo el grupo icosaedral [46,48], éstas son: cúbica simple ($L_{CC} = \{(n_1, n_2, \dots, n_6) \mid n_i \in Z\}$), cúbica centrada en las caras ($L_{FCC} = \{(n_1, n_2, \dots, n_6) \mid n_1 + n_2 + \dots + n_6 = 0(\text{mod } 2)\}$) y cúbica centrada en el cuerpo ($L_{BCC} = \{(n_1, n_2, \dots, n_6) \mid n_i = n_j(\text{mod } 2)\}$). Estructuras correspondientes a cada una de estas redes pueden detectarse en el patrón de difracción. En particular, para el primer caso, la secuencia de reflexiones a lo largo de los ejes 3 y 5, sobre el eje 2, están relacionadas por factores de τ y τ^3 ($\tau = \frac{1+\sqrt{5}}{2}$), esto es, el patrón de difracción es invariante a escalamientos por τ y τ^3 . Si la red asociada es del tipo FCC el factor es τ^3 y para una red BCC éste es τ [9]. Experimentalmente se han reportado cuasicristales icosaedrales FCC en aleaciones de AlCuFe [18,49] y AlCuRu [50], y (posiblemente) BCC en la aleación Al₁₄Mn [29]. Todas las demás corresponden a redes cúbicas simples. Por otra parte, la simetría icosaedral en 6 dimensiones sólo admite 2 grupos puntuales (Y y Y_1) y 11 grupos espaciales, que han sido listados en las Refs. [45,46].

Las simetrías decagonal, octagonal y dodecagonal pueden describirse en un mismo esquema. Todas consisten de un apilamiento periódico de planos con simetría C_{mv} ($m = 10, 8, 12$, respectivamente), de tal manera que el grupo puntual completo se forma como $D_{mh} = C_{mv} + C_s$, con $C_s = \{E, \sigma_h\}$. En 5 dimensiones, existen 5 redes de Bravais asociadas con estos grupos, que se han llamado octagonal, decagonal, dodecagonal, octagonal centrada en el cuerpo y pentagonal [45,47]. De estas, sólo la pentagonal es cúbica [51]. Los grupos puntuales y espaciales de estas redes de Bravais en 5 dimensiones han sido clasificados [45,47], y los resultados, junto con los de las redes en 6 dimensiones, se resumen en la Tabla I.

La determinación del grupo espacial de las aleaciones cuasicristalinas se ha podido realizar cuando ésta es muy estable, tiene poco desorden, y puede crecerse hasta un tamaño razonable para hacer difracción, de rayos X y de neutrones, de una partícula. Éste ha sido el caso de Al₆CuLi₃ [52], Al₆₃Cu₂₅Fe₁₂ [53] y Al₇₁Pd₁₉Mn₁₀ [54], para la fase icosaedral; Al₇₈Mn₂₂ [55], Al₆₅Cu₂₀Co₁₅ [56] y Al₇₀Co₂₀Ni₁₀ [57], para la fase decagonal.

Las fases octagonal y dodecagonal no han podido ser caracterizadas en detalle debido a lo pequeño de las muestras hasta ahora obtenidas.

Es importante mencionar que en el caso de las fases decagonales, la existencia del plano especular en la estructura está sujeta a controversia. En particular, en la fase AlCuCo, se ha inferido la existencia de este plano a partir de resultados de difracción de rayos X [56]. Sin embargo, experimentos de microscopía de tunelaje contradicen esta interpretación [58]. Más aún, existe un modelo estructural de esta fase que reproduce bastante bien los resultados de difracción, a pesar de carecer de un plano especular [59]. Si este es el caso, el problema tiene que replantearse considerando un grupo puntual D_{10} , en lugar de D_{10h} .

2.3. Cuasicristalografía en 3 dimensiones

Recientemente, se ha propuesto un enfoque alternativo a la clasificación de los grupos espaciales de cuasicristales que no requiere la implementación de hiperespacios [60]. Considerando el patrón de difracción del cristal como la información fundamental (en lugar de transformaciones de simetría en la estructura real) se han rederivado los 230 grupos espaciales cristalográficos partiendo de las relaciones entre fases de reflexiones equivalentes por simetría. Esta técnica ha sido extendida a simetrías no cristalográficas, de tal suerte que, con el mismo formalismo, se han determinado los posibles grupos espaciales para cuasicristales icosaedrales y axiales (periódicos en una dimensión) [60,61]. Este cambio de punto de vista, del espacio real al recíproco (que ha sido declarada, por los autores, como una "Revolución Copernicana" en cristalografía [62,63]), tiene la ventaja de incluir en el mismo formalismo (y en la misma dimensión) cristales y cuasicristales. Sin embargo, los métodos en espacio real han dado claves importantes para la determinación de la estructura de cuasicristales [58] y, por otro lado, como veremos más adelante, el problema de la recuperación de las fases ha sido planteado, y resuelto en muchos casos haciendo uso de los espacios de dimensión mayor. Recurrir a hiperespacios no es una técnica nueva en cristalografía [64], y en esta área se ha utilizado exitosamente.

2.4. Defectos y aproximantes racionales

Junto con los cuasicristales aparece una nueva clase de defectos en las estructuras cuasiperiódicas que se incluyen de manera natural en el método de corte. La idea básica consiste en que hay varias operaciones que pueden realizarse en el plano de corte (E^{\parallel}) (véase la Fig. 1); podemos desplazarlo a lo largo de sí mismo, con lo que se consigue un traslado de toda la estructura, que equivale a introducir un campo de fonón. Otra posibilidad es desplazar la línea de corte en la dirección de E^{\perp} . El resultado es un reacomodo de las unidades fundamentales de la estructura proyectada que genera defectos, llamados *fasones*, y que no tienen equivalente en los cristales [8]. Trasladar toda la línea de corte a lo largo de E^{\perp} nos lleva de un estructura cuasiperiódica a otra con las mismas propiedades de difracción, por lo que, más propiamente, se les llama *fasones estáticos*. Otra posibilidad más interesante consiste en desplazar el plano de corte a lo largo de E^{\perp} , pero sólo localmente en diferentes lugares. Esto corresponde a "ondular" el plano de corte [65], resultando una estructura desordenada con un patrón de difracción que acusa estos defectos por medio de difracción

difusa [66]. Estos son llamados *fases dinámicas* [67,68] y juegan un papel fundamental en el modelo del cuasicristal aleatorio [69].

Fonones y fases pueden combinarse en una misma operación: una rotación de E^{\parallel} [70, 71,72,73,74]. En el ejemplo de la Fig. 1, la cadena de Fibonacci se obtiene con un ángulo de corte dado por $\alpha = \tan^{-1}(\tau^{-1})$. Si este ángulo se conmensura por medio de una rotación, el resultado es una estructura periódica. El número irracional τ puede aproximarse por un número racional, de hecho τ es el número al que converge la sucesión: $1/0, 1/1, 2/1, 3/2, 5/3, 8/5, 13/8, 21/13, \dots, F_{n+1}/F_n$, donde F_n y F_{n+1} son elementos sucesivos de una sucesión de Fibonacci. Si rotamos E^{\parallel} hasta que $\tau \approx p/q$, con p/q tomada de la sucesión anterior, obtendremos estructuras periódicas con un parámetro de red que depende del elemento p/q que se haya seleccionado. Mientras más aproximado sea el valor de τ (esto es, mientras mayor sea F_n), el parámetro de red será mayor. Podemos concluir, con este razonamiento, que un cuasicristal es un cristal con parámetro de red infinito.

Al conjunto de estructuras periódicas que se obtienen de esta manera se les denomina *aproximantes racionales*, y son importantes para explicar las transiciones de fase cuasicristal-cristal que han sido observadas experimentalmente [75,76]. Junto a una estructura cuasicristalina se encuentra, casi sin excepción, un cristal. Es más, transformaciones de fase *in situ* entre estas estructuras han sido reportadas para varias aleaciones [77,78,79,80,39], muchas de ellas continuas y bien caracterizadas [81,82,83].

En el contexto del método de corte, una estructura con un grupo puntual G , puede llevarse a una estructura con grupo puntual $H \subset G$, mediante una rotación de E^{\parallel} o, en algunos casos particulares, mediante una afinidad (rotación más distorsión). Si G es el grupo icosaedro, la cuasired puede transformarse, por medio de rotaciones, a redes con simetría $H = T_h$ (cúbica), D_{5d} (periódica a lo largo del eje 5) y D_{3d} (romboedro), todos ellos subgrupos máximos del grupo icosaedro [74,85,84]. Para el grupo D_{10h} de la fase decagonal los posibles grupos que se pueden obtener vía estas transformaciones son: $H = D_{5d}$ y D_{5h} (periódicas sólo a lo largo del eje 5), D_{2h} , D_2 y C_{2v} (ortorrómbicas), C_{2h} y C_2 (monoclínicas) [86,87,88,89,90]. Para las estructuras octagonal y dodecagonal, que son las menos caracterizadas, se han propuesto rotaciones que transforman únicamente el plano cuasiperiódico, esto es, una transformación en dos dimensiones. De esta manera, para la simetría octagonal en el plano, con $G = D_8$, ésta puede llevarse a $H = D_4$ [91,92,93,94]. Por otro lado, la transformación de la estructura octagonal a cúbica, en tres dimensiones, ha sido propuesta partiendo de una red cúbica en 8 dimensiones [95]. Finalmente, la estructura dodecagonal en el plano, con $G = D_{12}$, puede transformarse a $H = D_6$ y D_4 [92,93]. En este mismo contexto, también se ha propuesto una transformación interesante de D_{12} a D_8 , ya que ambos comparten el subgrupo D_4 [93].

Un comentario final acerca de rotaciones del hiperplano de corte cabe aquí. Regresando al cuasicristal unidimensional ejemplificado en la Fig. 1, podemos cerciorarnos que las líneas atómicas seleccionadas para este ejemplo pueden llevarnos, al rotar la línea de corte, a situaciones que carecen de sentido físico. Una pequeña rotación de E^{\parallel} , y ésta deja de intersectar muchas líneas atómicas y, al mismo tiempo, intersecta otras nuevas. Esto tiene como consecuencia que un átomo de la cadena (por ejemplo el indicado con un círculo en la Fig. 1) súbitamente desaparece, para aparecer en otro lugar. Un fenómeno de difusión podría usarse para interpretar esta situación, lo que sería válido si los desplazamientos de los átomos en la cadena fueran pequeños, lo cual no siempre sucede. Si las

superficies atómicas no son seleccionadas adecuadamente, puede darse la situación de que una pequeña rotación provoca que un átomo en E^{\parallel} desaparezca de una posición, y en su lugar aparece otro átomo, lejos de la posición original del primero. Esta situación impone severas restricciones a la forma de las superficies atómicas, que se toman muy en cuenta cuando se trata de reconstruirlas partiendo de resultados experimentales. Desde el punto de vista matemático, el problema se resuelve seleccionando como superficies atómicas variedades *sin frontera* [96,97,98], lo cual se consigue, en el caso de la Fig. 1, conectando las líneas atómicas con segmentos paralelos a E^{\parallel} (segmentos discontinuos en la Fig. 1).*

3. MODELOS DE CUASICRISTALES EN MÁS DE 3 DIMENSIONES

Los modelos de cuasicristales que hasta ahora se han propuesto provienen, básicamente, de dos vertientes: modelos en más de 3 dimensiones que requieren una descripción de las superficies atómicas y modelos en 3 dimensiones construidos de primeros principios. Para los primeros se han propuesto tres métodos para reconstruir las superficies atómicas partiendo de datos experimentales: a) métodos de Patterson, b) reconstrucción de las fases por el método de variación de contraste en difracción de neutrones y c) reconstrucción de las fases partiendo del factor de estructura de un aproximante asociado. Los métodos en 3 dimensiones se basan en principios tales como: crecimiento decaedral, máximo llenado del espacio, o hipótesis de interpenetración de agregados atómicos. En esta sección discutiremos las técnicas y los modelos propuestos que requieren de más de 3 dimensiones. El segundo de los casos se reserva para la Sec. 4.

La solución de una estructura cuasicristalina, o cristalina, es equivalente a la reconstrucción de las fases de los factores de estructura $F(\mathbf{k})$, que no pueden derivarse directamente de las intensidades observadas $I(\mathbf{k})$. El siguiente diagrama muestra esquemáticamente la relación entre intensidades, factores de estructura, función de Patterson $P(\mathbf{r})$ y función de distribución de densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$:

$$\begin{array}{ccccc}
 I(\mathbf{k}) & \longleftrightarrow & F(\mathbf{k}) \cdot F^*(\mathbf{k}) & \longleftarrow & F(\mathbf{k}) \\
 & & \updownarrow & & \updownarrow \\
 & & P(\mathbf{r}) & \longleftarrow & \rho(\mathbf{r})
 \end{array} \tag{1}$$

El problema es, por supuesto, pasar de $I(\mathbf{k})$ a $\rho(\mathbf{r})$. En este caso particular, la solución de la estructura implica una descripción completa de las superficies atómicas. A la restricción sobre las superficies que mencionamos en la sección anterior se suman otras que, formalmente, se pueden resumir en cuatro [99,100].

CI. Periodicidad. Las superficies son periódicas en D dimensiones.

*Formalmente, las líneas conectadas de la Fig. 1 tienen frontera en infinito. Existe una equivalencia entre el método de corte en D dimensiones con el de cortar una sola superficie dentro de un toro de dimensión D , con una línea que forma una trayectoria no periódica dentro del toro (véase la Ref. [96]). Es realmente en el toro en donde se pide que la superficie no tenga frontera. Esto se consigue, en dos dimensiones, uniendo las líneas como se indicó, pero en más dimensiones es un problema que está lejos de ser trivial.

CII. **Conservación de átomos.** Bajo desplazamientos de E^{\parallel} , los átomos no se crean ni se destruyen (superficies sin frontera).

CIV. **Continuidad.** Las posiciones atómicas son funciones continuas de x^{\perp} ($\in E^{\perp}$).

CV. **Núcleo duro.** Existe una distancia mínima entre posiciones atómicas.

Aunado a estas restricciones, el problema de determinar la forma de las superficies se complica por el hecho de que el patrón de difracción de los cuasicristales es denso; la resolución experimental sólo detecta los picos más intensos, de tal manera que los puntos débiles se dejan fuera del análisis. Estas intensidades débiles contribuyen también a la forma de las superficies.

Las técnicas más comunes que se han empleado en cuasicristales para resolver el problema (1), así como los resultados más importantes, se presentan a continuación.

3.1. Ensayo y error (*Ee*)

Se propone un modelo de superficies en 6 dimensiones, basado en consideraciones básicamente de simetría, dejando algunos parámetros libres. La transformada de Fourier de este modelo se pueden calcular y comparar con las intensidades medidas en difracción de rayos X. De esta manera, el modelo puede someterse a un proceso de *refinamiento*, ajustando los parámetros, hasta que la diferencia en las intensidades calculadas y observadas sea la mínima posible (en el sentido de mínimos cuadrados). La cantidad

$$R = \frac{\sum ||F_{\text{obs}}(\mathbf{k})| - |F_{\text{cal}}(\mathbf{k})||}{\sum |F_{\text{obs}}(\mathbf{k})|}$$

es importante para fines de comparación y se le denomina "factor R ". Los subíndices se refieren a observado y calculado.

Esta técnica se ha utilizado para proponer modelos ideales de fase icosaedral AlCu-Li [101,102], y de la fase decagonal AlCoNi [57].

3.2. Técnicas de Patterson (*Pa*)

El modelo de prueba que se somete a refinamiento puede ser obtenido de resultados de difracción haciendo uso de la función de Patterson. Debido a la ausencia de celda unitaria en un cuasicristal, un cálculo de la función de Patterson no aportaría información útil. Sin embargo, el cristal asociado en D dimensiones sí tiene una celda unitaria. Por esta razón, se dio un notable avance con la definición de la función de Patterson en D dimensiones [103]:

$$P(\mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{K}} I(\mathbf{K}) e^{2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{R}}, \quad (2)$$

donde $\mathbf{R} = \mathbf{r}^{\parallel} + \mathbf{r}^{\perp}$ y $\mathbf{K} = \mathbf{k}^{\parallel} + \mathbf{k}^{\perp}$ ($\mathbf{r}^{\parallel} \in E^{\parallel}$, $\mathbf{r}^{\perp} \in E^{\perp}$, $\mathbf{k}^{\parallel} \in (E^{\parallel})^*$ y $\mathbf{k}^{\perp} \in (E^{\perp})^*$). Entonces, a cada \mathbf{k}^{\parallel} experimental (con su respectiva intensidad $I(\mathbf{k}^{\parallel})$) se le puede asociar su coordenada en $(E^{\perp})^*$, y suponiendo $I(\mathbf{K}) = I(\mathbf{k}^{\parallel})$, la Ec. (2) puede ser evaluada. La

función $P(\mathbf{R})$ así calculada nos proporciona información sobre las posiciones y los tamaños de las superficies atómicas en la celda unitaria de la red. Conociendo las dimensiones se proponen superficies atómicas, dejando los detalles de éstas como parámetros libres que se ajustan con posteriores refinamientos [103,104].

3.3. Reconstrucción de las fases por el método de variación de contraste en difracción de neutrones (*Vc*)

La información proveniente de la función de Patterson en D dimensiones no es fácil de interpretar, y este proceso se dificulta más cuando se tienen varias especies atómicas, que corresponden a diferentes superficies atómicas, pues las señales aparecen convolucionadas [105]. Esto se ha podido remediar para muchas aleaciones haciendo uso de la técnica de variación de contraste en difracción de neutrones. Por medio de una sustitución isotópica (o isomorfa) es posible variar la longitud de dispersión de neutrones de algunas especies, y separar la señal de éstas, como si fueran las únicas, simplificando así el proceso de interpretación de la función de Patterson. En particular, en el estudio de la fase Al_6CuLi_3 , se puede sustituir Li por ^6Li y ^7Li , y Cu por ^{63}Cu y ^{65}Cu , de tal suerte que se pueden tener señales separadas de dos familias: AlCu y Li [52]. Para $\text{Al}_{74}\text{Si}_5\text{Mn}_{21}$ la situación no es tan directa como en el caso anterior, pero se puede lograr una sustitución isomorfa de la fase σ -FeCr sustituyendo al Mn, con lo que se pueden separar las familias Al y Mn (se desprecia, de manera arbitraria, la contribución del Si) [106], con la desventaja de que no hay muestras suficientemente grandes de esta aleación y los datos disponibles son aproximados. La misma sustitución se realiza en la fase $\text{Al}_{71}\text{Pd}_{19}\text{Mn}_{10}$, con lo que se separan las familias AlPd y Mn [54].

La señal proveniente de las funciones de Patterson puede ser notablemente mejorada recurriendo al llamado método de máxima entropía [107], que ha dado resultados sorprendentes cuando se prueba en dos dimensiones, pero que hasta ahora no se ha intentado aplicarlo en 5 ó 6 dimensiones porque involucra tiempos de cómputo muy elevados [105].

Las técnicas de variación de contraste pueden ser utilizadas para ir más allá del análisis de Patterson usual, y las fases de los factores de estructura de cada familia involucrada pueden recuperarse.

Para una aleación binaria A - B , las intensidades obtenidas por difracción de neutrones pueden escribirse como [108]

$$\begin{aligned} I(\mathbf{k}^{\parallel}) &= |b_A F_A(\mathbf{k}^{\parallel}) + b_B F_B(\mathbf{k}^{\parallel})|^2 \\ &= b_A^2 |F_A|^2 + b_B^2 |F_B|^2 + 2b_A^2 b_B^2 |F_A| |F_B| \cos \Delta\varphi, \end{aligned}$$

donde b_j son las correspondientes longitudes de dispersión de las familias A y B , y $\Delta\varphi$ es la diferencia de fase entre F_A y F_B . Esta ecuación contiene las incógnitas $|F_A|$, $|F_B|$ y $|\Delta\varphi|$ que pueden determinarse, para cada \mathbf{k}^{\parallel} , midiendo al menos 3 intensidades independientes con tres muestras idénticas, excepto por la longitud de dispersión de una de las familias, digamos A . Es decir, se hacen mediciones en muestras con diferentes sustituciones isotópicas de la familia A , de manera que se producen cambios en b_A . De esta manera las incógnitas pueden ser calculadas, resultando, para todas las aleaciones que se han sometido a este tratamiento, que $\Delta\varphi$ es 0 o π .

Por otro lado, la forma de las superficies atómicas debe ser invariante bajo las operaciones del grupo puntual G de la red. Los factores de estructura son, en general, números complejos, pero si resulta que G es centrosimétrico (que es el caso cuando las diferencias de fase son 0 o π), estos factores son números reales positivos o negativos. Entonces cada par (F_A, F_B) consiste de números reales con signos iguales u opuestos ($+1$ o -1), multiplicados por un factor de fase absoluta común $\exp(i\Phi)$. En este punto, aún falta por determinar cuál de ellos es positivo o cuál negativo, y esto no puede deducirse de datos de difracción. Se recurre nuevamente a las propiedades del método de corte, en particular a la dependencia que existe entre la intensidad de una reflexión \mathbf{k}^{\parallel} y su correspondiente coordenada \mathbf{k}^{\perp} ($I(\mathbf{k}^{\parallel}) \sim |\mathbf{k}^{\perp}|^{-1}$), para determinar sin ambigüedad los signos de las reflexiones más intensas (una explicación detallada de todo este proceso puede hallarse en la Ref. [108]). Una vez determinados los signos, el siguiente y último paso es reconstruir las superficies atómicas tomando la transformada de Fourier de los factores de estructura F_A y F_B . Puesto que al medir las intensidades experimentales se toman únicamente en cuenta las más intensas, el resultado es sólo una idea aproximada de la forma correcta de las superficies. Generalmente, las superficies deducidas con este método (y el de Patterson) no cumplen con la condición CIV, por lo que deben ser sometidas a “perforaciones” que modifican la superficie original [105].

3.4. Recuperación de las fases partiendo de la relación con un aproximante asociado (Aa)

Mencionamos en la Sec. 2.4 que con el método de corte es posible pasar de un cuasicristal a un aproximante racional por medio de una distorsión de la red en D dimensiones. Las componentes de Fourier de la densidad de electrones del cuasicristal, en función de las intensidades, están dadas por $\rho(\mathbf{k}_{qc}^{\parallel}, \mathbf{k}_{qc}^{\perp}) = \sqrt{I(\mathbf{k}_{qc}^{\parallel}, \mathbf{k}_{qc}^{\perp})} \exp i\theta(\mathbf{k}_{qc}^{\parallel}, \mathbf{k}_{qc}^{\perp})$, donde el subíndice qc indica que nos referimos al cuasicristal, y θ es la fase que se busca. Si la distorsión ϵ que nos lleva del cuasicristal al aproximante racional (ar) es sólo en la dirección de E^{\perp} , entonces, en espacio recíproco, las coordenadas paralelas y perpendiculares de estas estructuras, están relacionadas como [109]: $\mathbf{k}_{ar}^{\parallel} = \mathbf{k}_{qc}^{\parallel} - \epsilon \mathbf{k}_{qc}^{\perp}$ y $\mathbf{k}_{ar}^{\perp} = \mathbf{k}_{qc}^{\perp} = \mathbf{k}^{\perp}$. De la misma manera, puede probarse que las componentes de Fourier de la densidad del aproximante racional $\rho_{ar}(\mathbf{k}_{ar}^{\parallel})$ están relacionadas con las componentes de Fourier de la densidad del cuasicristal por [109]

$$\rho_{ar}(\mathbf{k}_{ar}^{\parallel}) = \sum_{\mathbf{k}^{\perp}} \sqrt{I(\mathbf{k}_{qc}^{\parallel}, \mathbf{k}^{\perp})} \exp \left[i\theta(\mathbf{k}_{qc}^{\parallel}, \mathbf{k}^{\perp}) + i\mathbf{c}^{\perp} \cdot \mathbf{k}^{\perp} + B |\mathbf{k}^{\perp}|^2 \right], \quad (3)$$

que incluye parámetros que deberán ser ajustados, como la fase θ , el vector \mathbf{c}^{\perp} de desplazamiento de la banda de corte (a diferencia del cuasicristal, en un aproximante racional un desplazamiento de E^{\parallel} origina cambios considerables en la estructura) y el término $\exp(-B |\mathbf{k}^{\perp}|^2)$, que es un factor de Debye-Waller asociado con las fluctuaciones de fase [110]. La suma, por otro lado, se extiende a todas las reflexiones que tienen diferente \mathbf{k}^{\perp} , pero la misma $\mathbf{k}_{ar}^{\parallel}$.

Ahora, si el cuasicristal que se pretende modelar tiene asociado un cristal perfectamente caracterizado, el aproximante racional "hipotético" (3) se puede relacionar con éste, en el sentido de suponer que las fases del cristal son las mismas que las del aproximante racional. Como las intensidades $I(\mathbf{k}_{qc}^{\parallel}, \mathbf{k}^{\perp})$ de la fase icosaedral Al_6CuLi_3 y de la fase cristalina $R\text{-Al}_5\text{CuLi}_3$ son cantidades conocidas de experimentos de difracción, las fases pueden ser extraídas mediante un proceso de minimización de, por ejemplo, la cantidad

$$R_{\rho} = \frac{\sum_{\mathbf{k}^{\parallel}} |\rho_{ar}(\mathbf{k}^{\parallel}) - \rho_c(\mathbf{k}^{\parallel})|}{\sum_{\mathbf{k}^{\parallel}} |\rho_c(\mathbf{k}^{\parallel})|}, \quad (4)$$

que es análoga al factor R , y donde el subíndice c se refiere al cristal.

Detrás de este procedimiento hay dos suposiciones básicas [109]. La primera es que el cuasicristal que se estudia tiene una estructura simple en D dimensiones, esto es, que las superficies atómicas se extienden sólo en la dirección E^{\perp} . Y la segunda asume una continuidad de la energía libre termodinámica, en el espacio de todas las configuraciones posibles, de tal suerte que el cuasicristal puede conectarse con el cristal por medio de una distorsión continua de la red. Suponiendo que estas premisas son ciertas, el método descrito se ha utilizado para la determinación de la estructura de la fase icosaedral Al_6CuLi_3 que tiene asociada la estructura cristalina $R\text{-Al}_5\text{CuLi}_3$, que ha sido cristalográficamente caracterizada desde tiempo atrás [111,112] y refinada recientemente [113]. Asumiendo también que la estructura es centrosimétrica, de tal manera que todas las fases $\theta(\mathbf{k}_{qc}^{\parallel}, \mathbf{k}_{qc}^{\perp})$ son 0 o π , la minimización de R_{ρ} produce $B = 1.24$ y las fases (que en este caso sólo son +1 o -1) coinciden con las obtenidas por el método de variación de contraste en difracción de neutrones descrito en la sección anterior [109].

3.5. Resultados

En la Tabla II se presenta la información cristalográfica básica de los hiper cristales asociados a los cuasicristales que se han sometido a estos tratamientos (en esta tabla, y en lo que sigue, se utilizará la notación internacional para los grupos espaciales; los grupos puntuales seguirán denotándose por símbolos de Schoenflies). Las aleaciones están precedidas con una letra que indica si se trata de una fase icosaedral (i) o decagonal (d), por lo que la dimensión del cristal es, respectivamente, 6 y 5. La red en $6D$ de la aleación $i(\text{Al}_{71}\text{Pd}_{19}\text{Mn}_{10})$ es P , sin embargo, existe un fuerte ordenamiento químico que induce una red F [54]. Con fines de comparación, el parámetro de red a de la aleación $i(\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5})$ está dado con respecto a una red P , de manera que el parámetro de la red F es 2×6.31 . En la última columna se indica, para cada caso, la referencia que el lector puede consultar para una información detallada de las superficies atómicas.

4. MODELOS DE CUASICRISTALES EN 3 DIMENSIONES

Muchos modelos estructurales de cuasicristales se han propuesto sin recurrir a hiperespacios; se apoyan sólo en propiedades básicas del crecimiento de agregados atómicos, en consideraciones de simetría, en información experimental del espacio real (imágenes

TABLA II. Información cristalográfica de algunas aleaciones cuasicristalinas. i o d indican que se trata de una fase icosaedral o decagonal, respectivamente. En los renglones 5 y 6, $i = 1, \dots, 4$.

Aleación	Grupo	Posiciones en nD	a	Método
i(Al ₆ CuLi ₃)	$Pm\bar{3}5$	(0, 0, 0, 0, 0, 0) $\frac{1}{2}(1, 0, 0, 0, 0, 0)$ $\frac{1}{2}(1, 1, 1, 1, 1, 1)$	7.15	Vc[52] Aa [109]
i(Al ₇₁ Pd ₁₉ Mn ₁₀)	$Pm\bar{3}5$	(0, 0, 0, 0, 0, 0) $\frac{1}{2}(1, 1, 1, 1, 1, 1)$	6.45	Vc [54]
i(Al ₇₄ Si ₅ Mn ₂₁)	$Pm\bar{3}5$	(0, 0, 0, 0, 0, 0) $\frac{1}{2}(1, 1, 1, 1, 1, 1)$	6.49	Vc [108]
i(Al ₆₂ Cu _{25.5} Fe _{12.5})	$Fm\bar{3}5$	(0, 0, 0, 0, 0, 0) (1, 0, 0, 0, 0, 0) $\frac{1}{2}(1, 1, 1, 1, 1, 1)$ $\frac{1}{2}(1, 1, 1, 1, 1, -1)$	6.31	Pa [53]
d(Al ₇₀ Co ₂₀ Ni ₁₀)	$P10/mmm$	$\frac{1}{5}(i, i, i, i, z)$ (0, 0, 0, 0, z)	4.45	Er [57]
d(Al ₆₅ Cu ₂₀ Co ₁₅)	$P10_5/mmc$	$\frac{1}{5}(2, 2, 2, 2, \frac{5}{4})$ $\frac{1}{5}(4, 4, 4, 4, \frac{5}{4})$ $\frac{1}{5}(1, 1, 1, 1, \frac{5}{25})$	$a_i = 3.37$ $a_5 = 4.15$ $\alpha_{ij} = 60^\circ$ $\alpha_{i5} = 90^\circ$	Er [56]

de alta resolución, EXAFS o microscopía de tunelaje) o en una combinación de estas tres fuentes. Los primeros modelos que se propusieron con estas herramientas tenían muy presente el paradigma del mosaico de Penrose, y se orientaban a una búsqueda exhaustiva de la decoración óptima de las unidades fundamentales del mosaico, que diera cuenta de, al menos, la composición química y la densidad del material [114,115,116]. Con el tiempo, estos modelos mejoraron notablemente y los esfuerzos se centraron también en la búsqueda de nuevas unidades fundamentales, que pudieran decorarse más convenientemente, y de reglas para unirlas, de tal manera que el orden cuasiperiódico se preservara [117,118]. Recientemente se ha dado un nuevo enfoque a este problema.

La observación de que la estructura de las fases cristalinas que están asociadas a un cuasicristal con casi la misma composición consiste de grandes agregados atómicos distribuidos de una manera periódica y que se interpenetran entre sí, sugiere la hipótesis de que una estructura cuasicristalina se compone también de grandes agregados atómicos interpenetrados que se distribuyen, en este caso, de una manera cuasiperiódica [119,120]. Esto implica describir una estructura cuasicristalina por medio de un conjunto de *nodos*, conectados por enlaces, que son centros de agregados atómicos interpenetrados. Una descripción de esta naturaleza requiere: (i) un agregado atómico plausible, al que nos referiremos como “agregado básico”, y (ii) reglas para relacionar los agregados contiguos de tal manera que se cubra el espacio y que se propague el orden cuasiperiódico. Con este enfoque, además, no es necesario abandonar la idea del mosaico decorado, pues el

conjunto nodos + enlaces puede interpretarse como vértices y lados de un conjunto de mosaicos, sólo que en este caso la decoración consiste de agregados atómicos localizados en los vértices de los mosaicos [118,121,122,123].

En seguida revisaremos los modelos más acertados que se han propuesto partiendo de un análisis en 3 dimensiones. Además de los que están basados en agregados atómicos, incluiremos también uno basado en mosaicos decorados que reproduce bastante bien algunos resultados de difracción.

4.1. Modelo decaedroal-recursivo

Una solución al problema de cuál puede ser el agregado atómico básico y cómo están distribuidos en un material cuasicristalino, fue dada por uno de los primeros modelos propuestos de crecimiento de cuasicristales a nivel atómico: el llamado decaedroal-recursivo [124,125]. Basado en resultados experimentales de enfriamiento rápido de gases raros, en donde se forman pequeños agregados atómicos con un número bien definido de átomos, llamados números mágicos [126,127], y que consisten de un número completo de decaedros irregulares [128,129], el modelo propone lo siguiente.

- i) Los pequeños agregados pueden crecer por medio de un proceso que consiste simplemente en completar decaedros irregulares capa por capa [124], y que la frustración geométrica que este proceso genera puede aliviarse introduciendo átomos más pequeños ($\sim 5\%$) [124]. Con este proceso se generan grandes agregados que son buenos candidatos para agregados básicos de la estructura, y se explica además la necesidad de una aleación al menos binaria para formar un cuasicristal.
- ii) La simetría del agregado básico y, por tanto de la estructura resultante, depende del número mágico seleccionado. De esta manera se utiliza, para iniciar el crecimiento, el agregado con 13 átomos para la fase icosaedroal y con 19 átomos para la fase decagonal [124].
- iii) Los agregados básicos generados en (i) se distribuyen en la estructura cuasicristalina siguiendo un criterio de máximas coincidencias. Esto es, los nodos son seleccionados como aquellas posiciones en donde las coincidencias entre agregados básicos vecinos es máxima [125]. De acuerdo a la hipótesis del modelo de coincidencias [130], con este proceso se consigue la mínima energía mecánica en la frontera de agregados vecinos, por lo que la estructura formada es altamente estable.

Con estas mismas reglas pueden generarse no sólo fases cuasicristalinas, pues ha sido igualmente aplicado a cristales y a partículas múltiplemente macladas [125].

Partiendo del agregado atómico con 19 átomos, se puede obtener (completando decaedros) un agregado básico de 122 átomos (Fig. 2) que se utiliza para reproducir las observaciones experimentales en las fases decagonales AlCoCoSi, AlCuFeCr, AlCoCu y AlPdMn. El agregado se compone de 4 planos (A, B, AI, BI) que se ordenan periódicamente en el orden BI-AI-B-A, lo que da lugar a una periodicidad de 4 Å a lo largo del eje periódico que denotamos por c (véase Fig. 2), que es la periodicidad básica observada en estas

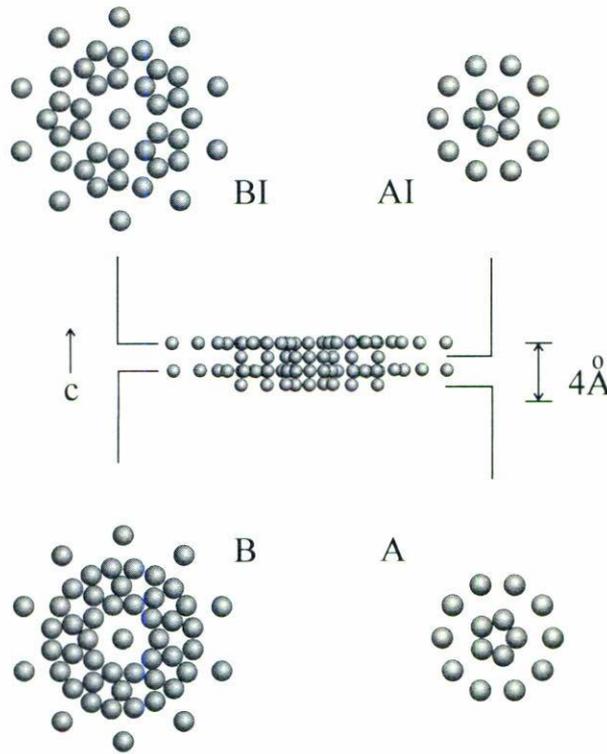


FIGURA 2. Agregado básico para generar las fases decagonales con el método decaedrales-recursivo.

aleaciones.* Este agregado, propuesto de primeros principios, coincide exactamente con el que se puede inferir de resultados de microscopía de tunelaje en AlCuCo [131]

Se ha observado también que estas aleaciones presentan, además, periodicidades de 8, 12 y 16 Å (una revisión sobre la fase decagonal puede hallarse en la Ref. [132]). Todas estas periodicidades pueden ser reproducidas modificando el agregado básico por medio de diferentes apilaciones de los planos mencionados. Así, por ejemplo, la secuencia BI-AI-B-A-BI^r-AI-B^r-A (donde el superíndice *r* se usa para indicar que el plano es rotado 36° alrededor de *c*) da lugar a una periodicidad de 8 Å, BI-AI-B-A-BI^r-AI-B^r-A-BI^r-AI-B^r-A produce una periodicidad de 12 Å, y BI-AI-B-A-BI-AI-B-A-BI^r-AI-B^r-A-BI^r-AI-B^r-A tiene periodicidad de 16 Å [59].

La respuesta a cómo este agregado básico se distribuye para formar la estructura macroscópica, la ofrece el método de máximas coincidencias. La receta consiste en trasladar este agregado básico, a lo largo de las direcciones cuasiperiódicas, a una posición (que

*En el empaquetamiento de los cuatro planos a lo largo del eje *c*, mostrado en la parte central de la Fig. 2, éstos se presentan casi separados sólo como una ayuda visual. En realidad, los planos AI y A se encajan sobre los planos BI y B, de manera que la distancia entre ellos es de 0.5 Å. Esto ha dado pie a que algunos modelos, como el que discutiremos en la siguiente sección, consideren sólo dos planos atómicos (AI en el mismo plano que BI y A en el mismo plano que B). Formalmente, sin embargo, los planos son cuatro, y esto ha sido confirmado con experimentos de microscopía de tunelaje [131].

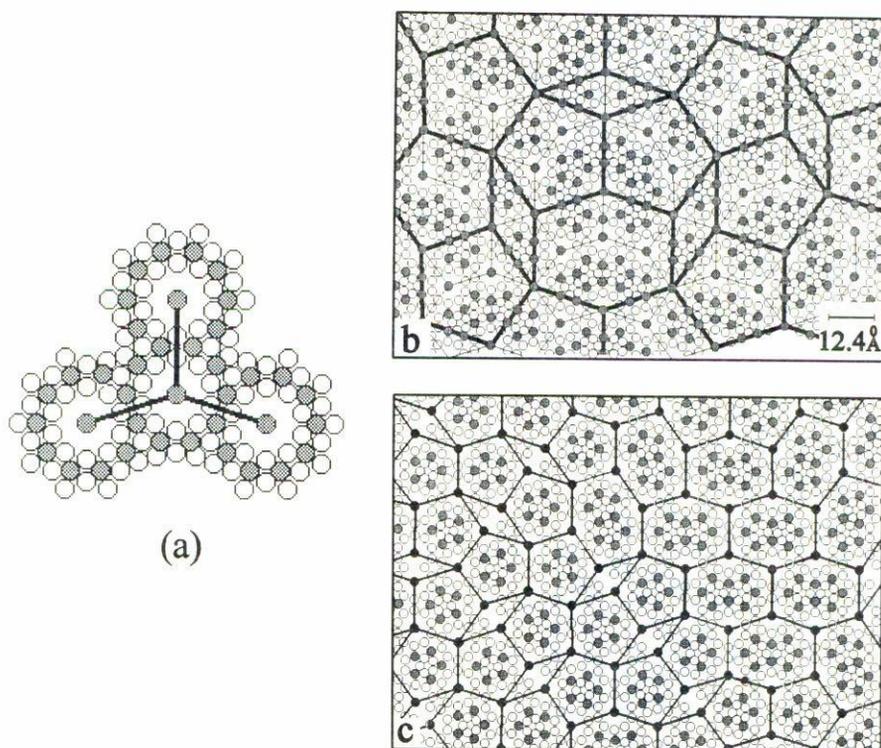


FIGURA 3. a) Reglas de ensamblado de agregados vecinos siguiendo un criterio de máxima coincidencia. b) Estructura cuasiperiódica generada aplicando las reglas de ensamblado. c) Aproximante O_1 (izquierda) y O_2 (derecha) de la fase $Al_{65}Cu_{20}Fe_{10}Cr_5$, generada aplicando las mismas reglas (cortesía de D. Romeu).

puede o no ser parte del agregado mismo) tal que las coincidencias entre el agregado inicial y el trasladado sean máximas, y repetir este proceso un número infinito de veces. Las posiciones de máximas coincidencias a donde el agregado inicial es trasladado, formarán los nodos de la estructura cuasicristalina, y el conjunto forma una red denominada *red de coincidencias* [133]. Para el caso bajo consideración de la fase decagonal, el criterio de maximizar coincidencias da lugar a una regla fundamental para unir agregados básicos vecinos, y es que las líneas que unen a los nodos vecinos formen un ángulo de 108° ó 144° [122] (esta regla es válida sólo para las fases decagonales). De hecho, con este proceso se consigue un 100% de coincidencias entre agregados contiguos (Fig. 3a). Con esta regla es posible generar estructuras cuya red de coincidencias sea cuasiperiódica, aleatoria o periódica, con lo que se consiguen reproducir también las estructuras aproximantes asociadas con la fase decagonal. La Fig. 3b, por ejemplo, muestra la estructura generada seleccionando aleatoriamente los nodos vecinos (pero siguiendo siempre la regla propuesta), en donde se han unido los centros de agregados, o nodos, para indicar que estos forman un mosaico, en este caso aleatorio. En la Fig. 3c, se muestra cómo con una adecuada selección de nodos se puede reproducir la fase cristalina, llamada O_1 [83], que es un aproximante observado en la fase decagonal de AlCuFeCr.

Si bien en este modelo no se ha hecho una propuesta específica de decoración atómica, y por tanto no se ha calculado el factor R , él ha sido capaz de reproducir [133]: (i) las diferentes periodicidades de la fase decagonal, (ii) el hábito en forma de pirámide decagonal, (iii) las imágenes de alta resolución experimentales, incluyendo las líneas atómicas que siguen una secuencia de Fibonacci [82] (aunque el crecimiento haya sido aleatorio), y (iv) la estructura y formación de las fases cristalinas que coexisten con la fase decagonal. Y con las mismas ideas básicas también se pueden modelar, como veremos enseguida, las fases icosaedrales.

El agregado atómico con 13 átomos (otro número mágico) puede utilizarse para generar, con el procedimiento ya descrito, un agregado básico con simetría icosaedral, para modelar las estructuras icosaedrales. En particular, para la fase Al_6CuLi_3 , se ha propuesto [134,123] un agregado de 498 átomos que coincide exactamente (salvo 6 átomos en la séptima capa) con el agregado básico de la fase cristalina Al_5CuLi_3 , referido en la Sec. 3.4. Con este agregado básico, y con el proceso ya descrito de maximizar coincidencias, puede obtenerse una estructura cuasiperiódica cuya red de coincidencias consiste de puntos que son combinaciones enteras de los vértices de un dodecaedro con radio al origen de 13.9056 Å. En la Fig. 4 se muestra una simulación de la imagen de alta resolución de un agregado de 3500 átomos del modelo, que se compara bastante bien con los observados experimentalmente [123]. El agregado básico para la fase icosaedral contiene 6 átomos más en la séptima capa que el de la fase cristalina asociada ($R-Al_5CuLi_3$), lo que da cuenta de la diferencia en composición de ambas fases. Con el mismo agregado (quitando los 6 átomos mencionados) puede modelarse exactamente la fase cristalina, en donde se obtiene, como consecuencia de la simetría traslacional, un 100% de coincidencias en cada paso del proceso [123].

Recapitulando, podemos decir que la principal ventaja que el modelo decaedral-recursivo tiene es su generalidad, esto es, con los mismos principios básicos se han podido modelar no sólo las diferentes fases cuasicristalinas, sino que ha sido aplicado también a cristales [125] y a estructuras de carbono [135] (en donde el enlace no es metálico). Por otro lado, aporta un sustento físico a las estructuras propuestas, lo que lo aleja de ser únicamente un modelo geométrico. Presenta la desventaja de que, una vez generada la estructura, no es trivial construir su equivalente en más dimensiones. Además no existe una manera sistemática de proponer una decoración de la estructura propuesta; en general se deja abierto este problema.

4.2. Ensamblado aleatorio de agregados decagonales

Acorde con la perspectiva de describir la estructura de los cuasicristales por medio de agregados atómicos interpenetrados, Burkov [121,136] propone un modelo para la fase decagonal $Al_{65}Cu_{20}Co_{15}$, en el que: (i) el agregado básico es inferido de un análisis de las imágenes de alta resolución de esta fase, (ii) existen sólo dos maneras en las que agregados contiguos pueden interpenetrarse (véase la Fig. 5) y (iii) siguiendo la regla (ii), la distribución de estos agregados en todo el material se realiza de manera aleatoria.

El período de la fase decagonal $Al_{65}Cu_{20}Co_{15}$ es de 4 Å, y el modelo asume que hay sólo dos planos por período. Uno de ellos, en $z = 0$, se forma con el agregado mostrado en la Fig. 5, y el otro, en $z = 2$ Å, es el mismo plano, pero rotado 36° respecto al primero,

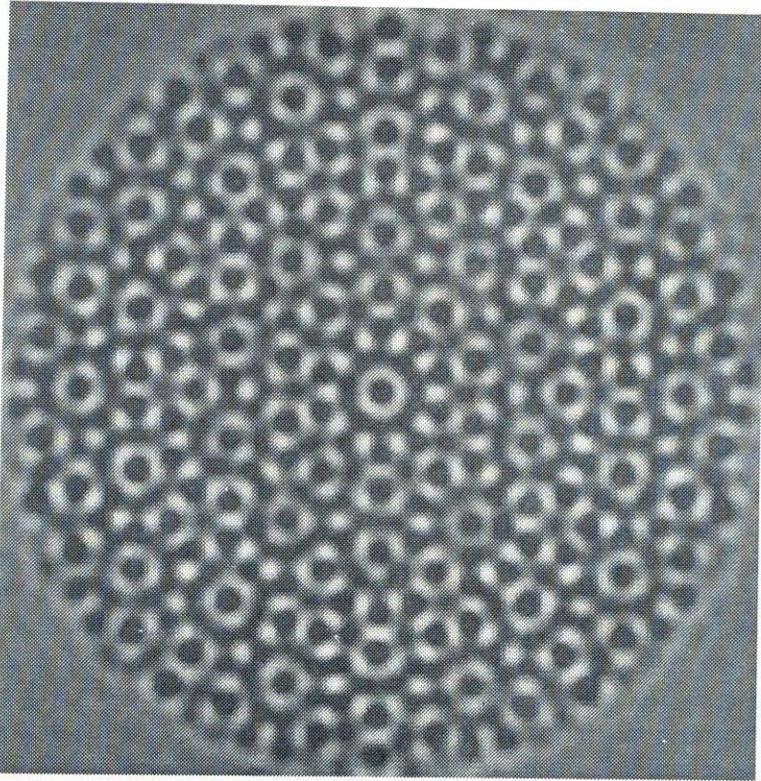


FIGURA 4. Simulación por computadora de la imagen de alta resolución del modelo propuesto para la fase Al_6CuLi_3 , calculada usando un agregado de 3500 átomos. Los parámetros usados son 400 Kev de energía y +400 Å de desenfoque.

con lo que se recupera, en promedio, la simetría decagonal. La ventaja de que la unidad periódica básica consista de sólo dos planos se refleja en que es razonablemente sencillo "levantar" esta estructura a 5 dimensiones y describir el hiper cristal asociado a la estructura propuesta, con la intención de comparar las superficies atómicas con las deducidas experimentalmente por análisis de Patterson en 5 dimensiones [56]. Por otro lado, también se simplifica la descripción del modelo con base en mosaicos de Penrose decorados, con lo que la propuesta se reduce a la decoración de los dos motivos fundamentales que se ensamblan de manera aleatoria, convirtiéndose así en el primer modelo con el que pueden confirmarse algunas hipótesis del cuasicristal aleatorio [121].

El cristal en 5 dimensiones asociado con este modelo, consiste de cuatro superficies atómicas. Dos de ellas dan lugar a la capa $z = 0$; una, ocupada por Al, centrada en $\mathbf{t} = -(1, 1, 1, 1)/5$; y la otra, ocupada por Cu/Co, centrada en $-2\mathbf{t}$. La capa en $z = 2 \text{ \AA}$ se genera con las mismas superficies pero rotadas 36° alrededor del eje 10 , y en posiciones $-\mathbf{t}$ y $2\mathbf{t}$, respectivamente. La forma de estas superficies se ha calculado de manera analítica, y pueden encontrarse en la Ref. [136].

Las propiedades calculadas de la estructura resultante pueden resumirse como sigue. El grupo espacial es $P10_5/mmc$ (centrosimétrico). La estructura atómica tiene una densidad de 4.53 g/cm^3 , que se compara bastante bien con la densidad experimental de $4.5 \pm$

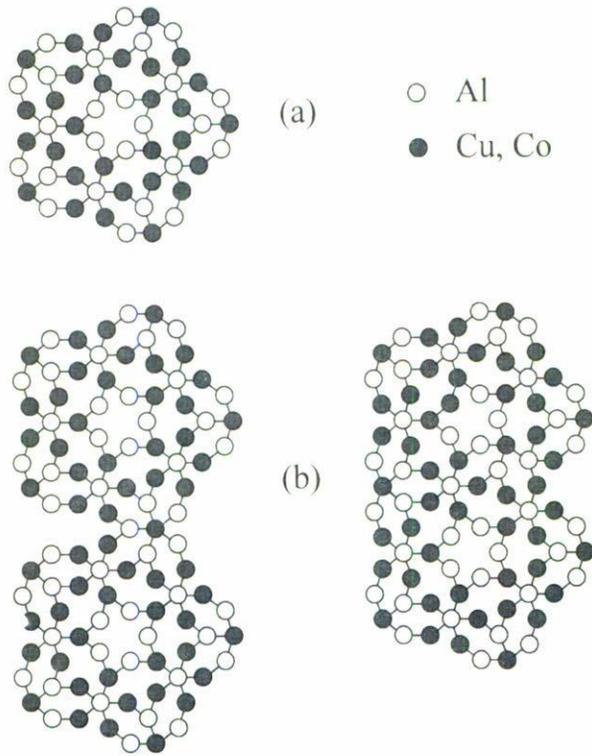


FIGURA 5. Agregado básico (a) y reglas de ensamblado (b) para el modelo de ensamblado aleatorio de agregados decagonales.

0.05 g/cm³ y, finalmente, se ha calculado un factor R de 16% [136]. No obstante que estas propiedades calculadas, junto con la descripción en 5 dimensiones, le proporcionan mucha consistencia a este modelo, podemos señalar el inconveniente más importante que tiene incorporado. Suponer sólo dos capas por período (lo cual está de acuerdo con ciertos experimentos de rayos X [56], pero contradice observaciones de microscopía de tunelaje [131] y otros experimentos con electrones canalizados [137]) provoca que existan, en algunas posiciones específicas, distancias interatómicas muy grandes, con lo que la estructura se modifica notablemente bajo un potencial interatómico realista [138]. La existencia de sólo dos capas por período incorpora de manera natural la simetría especular de la estructura, la que, como ya discutimos en la Sec. 2.2, está aún sujeta a controversia (véase también la nota a pie de página de la sección anterior).

4.3. Agregados columnares de icosaedros de Mackay

T.L. Daulton y K.F. Kelton [139] reportan, por primera vez, la proyección estereográfica completa de la fase decagonal $\text{Al}_{65-x}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{15}\text{Si}_x$, con periodicidad de 8 Å, obtenida de experimentos de inclinación en microscopía electrónica, usando difracción de área selecta y haz convergente. Partiendo de los resultados obtenidos, proponen al mismo tiempo un modelo de esta fase decagonal, que puede explicar también diferentes periodicidades y

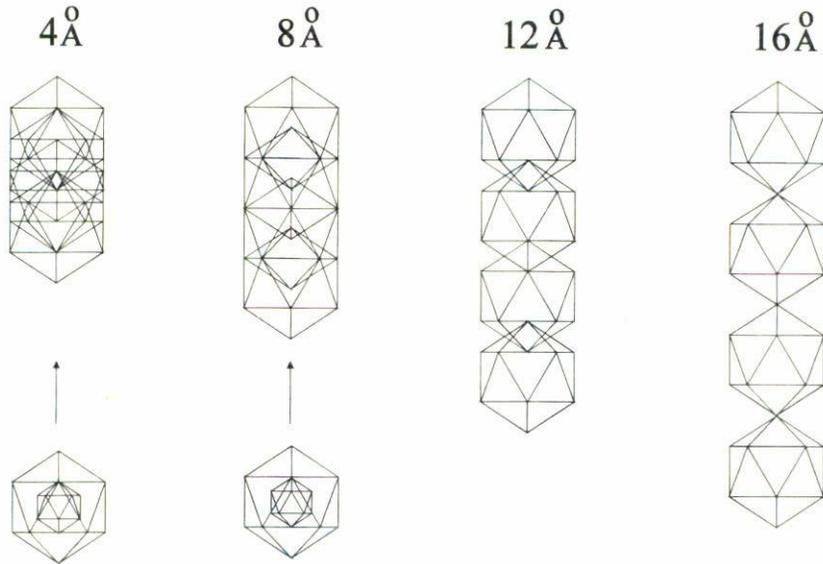


FIGURA 6. Diferentes grados de interpenetración de los icosaedros de Mackay dan lugar a diferentes periodicidades de los agregados columnares de icosaedros y pueden reproducirse las periodicidades observadas experimentalmente.

los resultados pueden igualmente aplicarse a la fase AlMn [140,141]. El modelo se basa, primero, en construir columnas atómicas con la periodicidad deseada, para después distribuir estas columnas de tal manera que cubran el plano cuasiperiódico. Las columnas se construyen de icosaedros de Mackay [142] (que consiste de un icosaedro, más otro icosaedro de doble tamaño, junto con un icosidodecaedro) interpenetrados en la dirección periódica. Para que todos los planos atómicos del icosaedro de Mackay se encuentren a la misma distancia, éste debe someterse a una ligera distorsión a lo largo de z , misma que ha sido determinada experimentalmente [140]. Con la intención de que la columna exhiba simetría decagonal, icosaedros sucesivos deben estar rotados 36° uno respecto al otro, en una sucesión del tipo $I-I'-I-I'-I-I' \dots$. Las diferentes periodicidades observadas en la fase decagonal pueden explicarse con diferentes grados de interpenetración de los icosaedros de Mackay, como se muestra en la Fig. 6 (para reproducir la periodicidad de 4 \AA es necesario que el icosaedro interior, del icosaedro de Mackay, se rote 36° con respecto al icosaedro exterior [140]). Por otro lado, este ordenamiento da lugar a un grado relativamente alto de coincidencias entre icosaedros vecinos, excepto la columna con periodicidad de 16 \AA , en donde sólo existe coincidencia entre los vértices superior de un icosaedro con el inferior del icosaedro contiguo. Este argumento, y recurriendo al modelo de coincidencias, se ha explotado para garantizar la estabilidad de las columnas [141].

En particular, para la fase caracterizada experimentalmente, con periodicidad de 8 \AA , se ha propuesto la siguiente decoración [140]: (Al, Si) en los vértices del icosaedro interno, (Cu, Co) en los vértices del icosaedro externo y (Al, Si) en los vértices del icosidodecaedro. Puede verificarse, por otro lado, que el apilamiento columnar construido de la manera propuesta, da lugar a un plano especular a lo largo de z . Este plano es una consecuencia de que un icosaedro esté rotado con respecto al otro, pero al mismo tiempo, esto genera

una falla de apilamiento, que se puede evitar si no se rotan los icosaedros. En tal caso, la simetría especular, en espacio real, se pierde.

El siguiente paso consiste en distribuir las columnas atómicas a lo largo del plano cuasiperiódico, lo que se realiza aleatoriamente sin permitir interpenetración de columnas vecinas [140]. En este proceso se generan los inconvenientes que el modelo tiene: se forman intersticios entre columnas que deben ser llenados con nuevas columnas que se componen de únicamente del icosaedro interior del icosaedro de Mackay. Ahora, si se permite interpenetración para reproducir algunas áreas de las imágenes de alta resolución, entonces hay que remover átomos en algunas posiciones para evitar distancias interatómicas muy pequeñas [140,141]. Aunque no se han realizado cálculos de difracción detallados (ni de otras propiedades), las estructuras generadas con este modelo reproducen las reconstrucciones de densidades en espacio real inferidas del análisis de Patterson [56].

4.4. Modelo de mosaicos tipo Penrose

La fase decagonal Al_4Mn coexiste con una fase cristalina ortorrómbica denominada π - $AlMn$. En experimentos de calentamiento, se ha observado que la fase decagonal se transforma gradualmente en la fase cristalina, indicando una relación estructural cercana entre ambas fases [143]. Tomando como base este resultado, se ha sugerido [143] que la fase decagonal se compone de los mismos motivos fundamentales de la fase cristalina, pero distribuidos de manera cuasiperiódica.

La fase π - $AlMn$ es isoestructural con la fase T3 $AlMnZn$ cuya estructura fue determinada en 1961 [144]. Ésta tiene un grupo espacial Bbmm con 147 ± 5 átomos en la celda unitaria de parámetros $a = 7.78$, $b = 12.6$ y $c = 23.8$ Å. Consiste de una estructura de planos atómicos arreglados en una secuencia del tipo $ABAA^rB^rA^rABA\dots$, donde A (B) difiere de A^r (B^r) por una rotación de 180° alrededor de la normal a los planos. En cada uno de estos planos pueden definirse los dos motivos fundamentales de un mosaico de Penrose (rombos de 36° y 72° , respectivamente), decorados de manera única, y distribuidos de forma periódica, como se muestra en la Fig. 7. Obsérvese que una vez definida la decoración en, por ejemplo, la capa A, ésta queda definida también en la capa A^r , ya que A y A^r difieren sólo por una rotación de 180° . Lo mismo puede decirse de las capas B y B^r . La propuesta de estructura para la fase decagonal $AlMn$ consiste en utilizar los rombos de Penrose, con la misma decoración que presentan en la fase cristalina, y arreglarlos de forma cuasiperiódica en cada plano. De esta manera, se generan los nuevos planos cuasiperiódicos a , b , a' y b' . En cada uno de ellos, aparecen los mismos rombos decorados que en los respectivos planos de la fase cristalina, sólo que arreglados de forma cuasiperiódica, y en este caso, la relación entre a (b) y a' (b') ya no es una rotación de 180° [143]. Sin embargo, una vez definido un mosaico cuasiperiódico en a (b), el mosaico en a' (b') es exactamente el mismo, sólo que con la decoración correspondiente en el plano A^r (B^r) de la fase π .

Con esta propuesta, se genera una estructura que consiste también de 6 planos por período, separados por una distancia de 2Å , y ordenados en la secuencia $abaa'b'a'aba\dots$. Posee, además, un plano especular: el plano b (o b'). El único problema que queda por resolver es definir los tipos de mosaicos cuasiperiódicos en las capas a y b , para lo cual es importante tener presente que, dado que los rombos de Penrose en cada capa están deco-

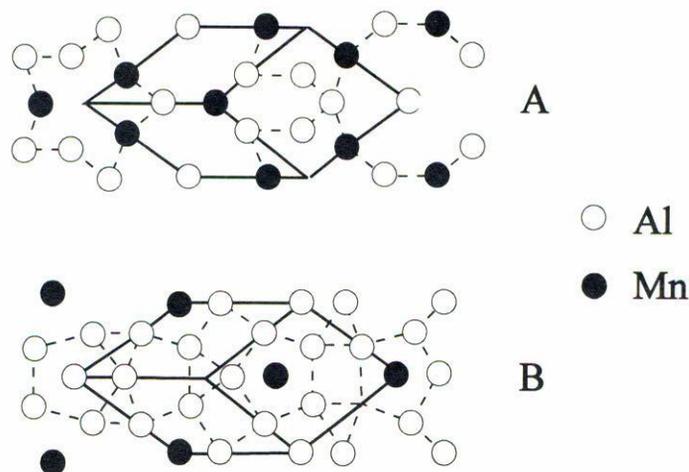


FIGURA 7. Estructura de los dos planos fundamentales de la fase cristalina π -AlMn. Se muestran con línea continua los mosaicos de Penrose decorados que se arreglan de manera cuasiperiódica en el modelo de la fase cuasicristalina.

rados en el interior, en los vértices y en los lados (Fig. 7), la forma de ensamblarlos debe ser congruente con la decoración de cada uno de ellos. Es decir, los vértices compartidos por tres o más rombos unidos deben poseer la misma decoración atómica que cuando están separados, y lo mismo debe suceder con la decoración de los lados compartidos por dos rombos. Este problema ha sido resuelto con un conjunto de reglas de unión que indican cómo ensamblar estos rombos de manera que se preserve la congruencia en la decoración y que se obtenga una estructura cuasiperiódica [143]. Las reglas de unión son diferentes para las capas a y b , de manera que, siguiendo las respectivas reglas, una vez construido el ensamble en la capa a (lo cual define también el de la capa a') y el de la capa b (y b'), la estructura en tres dimensiones que servirá de modelo a la fase decagonal, queda completamente determinada.

El modelo así construido tiene un grupo espacial $P10_5/mmc$, y las posiciones atómicas reproducen también las inferidas del análisis de Patterson en esta fase [55]. No obstante, un problema que el modelo no puede evitar es el hecho de que las reglas de unión dan lugar a un mosaico de Penrose perfecto (sin desorden de tipo fasón), con lo que es incapaz de reproducir propiedades de los patrones de difracción experimentales, que están asociadas con mosaicos desordenados. Éste es, sin embargo, el modelo más acertado que parte de una descripción de la estructura basada sólo en dos motivos fundamentales, junto con un conjunto de reglas de unión de estos motivos, que lo hacen completamente determinista, y la mejor realización del modelo de Penrose.

5. SUMARIO

La estructura atómica de los cuasicristales es, aún, un problema abierto; las técnicas y modelos descritos a lo largo de este trabajo no han ofrecido una solución definitiva. Las dos maneras de afrontar el problema que se han discutido aquí son las que hasta ahora han

servido para avanzar notablemente en la elucidación de la estructura de estos materiales. Conviene recapitular mencionando los problemas y las ventajas que se tienen al adoptar cualquiera de estos puntos de vista.

En primer lugar, al recurrir a dimensiones superiores, el análisis cristalográfico (en particular, la función de Patterson) es utilizado para determinar la localización de las superficies atómicas y estimar la extensión de éstas. En el primer caso se obtiene una solución exacta, pero la extensión de la superficie atómica es sólo un parámetro, de los muchos que se necesitan para conocer la forma exacta de estas superficies. La truncación de las reflexiones en un patrón de difracción, como consecuencia, por un lado, de la resolución experimental y, por otro, de la naturaleza densa del patrón de difracción de un cuasicristal, dificulta esta tarea. Se procede entonces a proponer una forma inicial de superficie atómica (consistente con la simetría del cuasicristal) que se somete a refinamientos por ensayo y error. Sin embargo, esto implica adoptar un modelo, y no se puede garantizar que la elección de otra forma de la superficie atómica dé lugar a un mejor ajuste de los resultados experimentales. Por otro lado, al calcular la función de Patterson de un patrón de difracción experimental, se mide en cada reflexión una intensidad, con lo que se está asumiendo que se trata de una función delta, y se deja a un lado la información que hay alrededor de las reflexiones experimentales, que dan información del desorden de la estructura atómica, que parece ser intrínseco a la estructura de estos materiales. Las posibilidades de superficies atómicas que se someten a refinación se reducen notablemente cuando se toman en cuenta restricciones físicas, como la condición de núcleo duro. Esto fuerza a proponer superficies atómicas sin frontera, como discutimos en la Sec. 2.4. Sin embargo, éste es un problema matemático muy complejo, y muy pocas respuestas se han dado actualmente, incluyendo la imposibilidad de construir este tipo de superficies si la simetría es octagonal [145]. Una revisión detallada de las dificultades que entraña determinar la estructura de los cuasicristales partiendo de análisis en dimensiones superiores puede hallarse en la Ref. [146]

En segundo lugar, los modelos en 3 dimensiones no presentan esta clase de dificultades y son los que, hasta ahora, han ofrecido las respuestas más satisfactorias. El desorden en la estructura, por ejemplo, es incluido de manera natural en el procedimiento empleado para generar una estructura macroscópica. Sin embargo, la simplicidad de la cristalografía clásica, al describir una estructura ordenada por medio de uno (o varios) motivos fundamentales que se repiten periódicamente, se pierde al no recurrir a espacios de dimensión mayor a 3. Por otro lado, estos métodos han sido particularmente exitosos al reproducir fases que tienen la ventaja de un eje periódico; cuando la cuasiperiodicidad es en las tres direcciones, son muy pocos los modelos que arrojan resultados convincentes. Finalmente, en la mayoría de los casos, no existe un procedimiento a seguir para decorar las estructuras. A pesar de estos inconvenientes, y mientras no se resuelva de manera satisfactoria el problema de la recuperación de las fases para estas estructuras, son estos modelos los que tienen un futuro más amplio.

Es importante recalcar también que las técnicas descritas en este trabajo, han redundado en una actualización de la cristalografía clásica. El método para deducir los grupos espaciales partiendo de información de espacio recíproco (Sec. 2.3), la función de Patterson en más de 3 dimensiones (Sec. 3.2), la aplicación del método de máxima entropía (Sec. 3.3), son un ejemplo de esto.

En el campo experimental, se han desarrollado técnicas muy refinadas para caracterizar el desorden estructural, se motivó la búsqueda de nuevas aleaciones metálicas que han sido descubiertas en esta década, que culminó con el hallazgo de cristales líquidos cuasicristalinos [147].

Por otro lado, también la física del estado sólido ha sido beneficiada. Las técnicas del cuasicristal aleatorio han sido aplicadas a la mecánica estadística de sistemas desordenados. Las propiedades físicas de estos materiales, en particular las propiedades electrónicas, tienen características singulares sin equivalente en otros materiales (para una revisión véase la Ref. [148]), que ha obligado a desarrollar nuevas técnicas matemáticas para su interpretación [149,150,151].

Finalmente, la búsqueda de simetrías "prohibidas" se ha extendido a otras ramas de la física. Éste es el caso de los llamados cuasicristales ópticos [152], los cuasicristales de ondas capilares [153] y los cuasicristales acústicos [154], que abren nuevos campos aún inexplorados.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por CONACYT, bajo el proyecto número 1759-E9210.

REFERENCIAS

1. G. Gilli, en *Fundamentals of Crystallography*, ed. C. Giacovazzo, Oxford University Press, New York (1992) p. 467.
2. D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias and J.W. Cahn, *Phys. Rev. Lett.* **53** (1984) 1951.
3. A. Janner, T. Janssen, *Phys. Rev. B* **15** (1977) 643.
4. R. Penrose, *Bull. Inst. Math. and its Appl.* **10** (1974) 266.
5. Ka P.A. Kalugin, A.Y. Kitayev and L.S. Levitov, *JETP Lett.* **41** (1985) 145.
6. M. Duneau and A. Katz, *Phys. Rev. Lett.* **54** (1985) 2688.
7. V. Elser, *Phys. Rev. B* **32** (1986) 4892.
8. P. Bak, *Scr. Metall.* **20** (1986) 1199.
9. J.W. Cahn, D. Shechtman and D. Gratias, *J. Mater. Res.* **1** (1986) 13.
10. V. Elser, *Acta Cryst.* **A42** (1986) 36.
11. J.L. Aragón, A. Gómez and D. Romeu, *Scr. Metall.* **24** (1990) 723.
12. K. Kimura, T. Hashimoto, K. Suzuki and K. Nagayama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **54** (1985) 3217.
13. P. Bancel and P.A. Heiney, *J. Phys. Colloque* **47** (1986) C3-341.
14. P. Ramachandrarao and G.V.S. Sastry, *Pramana* **25** (1985) L225.
15. N.K. Mukhopadhyay, G.N. Subbanna, S. Ranganathan and K. Chattopadhyay, *Scr. Metall.* **20** (1985) 525.
16. M.D. Ball and D.J. Lloyd, *Scr. Metall.* **19** (1985) 1065.
17. P. Sainfort, B. Dubost and A. Dubus, *C.R. Acad. Sci. Paris* **301** (1985) 689.
18. A. Tsai, A. Inoue and T. Matsumoto, *J. Mater. Sci. Lett.* **7** (1988) 322; *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L1587.
19. S. Ebalard and F. Spaepen, *J. Mater. Res.* **5** (1990) 62.
20. A. Tsai, A. Inoue, Y. Yokoyama and T. Matsumoto, *Phil. Mag. Lett.* **61** (1990) 9.
21. Z. Zhang, H.Q. Ye and K.H. Kuo, *Phil. Mag. A* **52** (1985) L49.
22. C. Dong, Z.H. Hei, L.B. Wang, Q.H. Song, Y.K. Wu and K.H. Kuo, *Scr. Metall.* **20** (1986) 1155.
23. K.F. Kelton, P.C. Gibbons and P.N. Sabes, *Phys. Rev.* **B38** (1988) 7810.
24. J.C. Holzer, K.F. Kelton, L.E. Levine and P.C. Gibbons, *Scr. Metall.* **23** (1989) 691.

25. X. Zhang and K.F. Kelton, *Phil. Mag. Lett.* **62** (1990) 265.
26. H.S. Chen and A. Inoue, *Scr. Metall.* **22** (1987) 527.
27. S.J. Poon, A.J. Drehman and K.R. Lawless, *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985) 2324.
28. L. Bendersky, *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985) 1461.
29. K. Chattopadhyay, S. Ranganathan, G.N. Subbanna and N. Thangaraj, *Scr. Metall.* **19** (1985) 767.
30. K.H. Kuo, *J. Less Common Met.* **163** (1990) 9.
31. S. Idziak, P.A. Heiney and P.A. Bancel, *Mater. Sci. Forum* **22-24** (1987) 353.
32. L.X. He, Y.K. Wu and K.H. Kuo, *J. Mater. Sci. Lett.* **7** (1988) 1284.
33. A.R. Kortan, F.A. Thiel, H.S. Chen, A.P. Tsai, A. Inoue and T. Matsumoto, *Phys. Rev.* **B40** (1989) 9397.
34. L.X. He, Y.K. Wu, X.M. Meng and K.H. Kuo, *Phil. Mag. Lett.* **61** (1990) 15.
35. N. Wang, H. Chen and K.H. Kuo, *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987) 1010.
36. W. Cao, H.Q. Ye, K.H. Kuo, *Phys. Stat. Solid.* **A107** (1988) 511.
37. H. Chen, D.X. Li and K.H. Kuo, *Phys. Rev. Lett.* **60** (1988) 1645.
38. T. Ishimasa, H.U. Nissen and Y. Fukano, *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985) 511.
39. J. Reyes-Gasga, R. Hernández and M.J. Yacamán, *Scr. Metall.* **25** (1991) 325.
40. J. Todd, R. Merlin, R. Clarke, K.M. Mohanty and J.D. Axe, *Phys. Rev. Lett.* **57** (1986) 1157.
41. M.G. Karkut, J.M. Triscone, D. Ariosa and O. Fisher, *Phys. Rev.* **B34** (1986) 998.
42. L.X. He, X.Z. Li, Z. Zhang and K.H. Kuo, *Phys. Rev. Lett.* **61** (1988) 1116.
43. K. Chattopadhyay, S. Lele, N. Thangaraj and S. Ranganathan, *Acta Metall.* **35** (1987) 727.
44. G. Van Tendeloo, J. Menon, A. Singh and S. Ranganathan, *Phase Transitions* **16-17** (1989) 59.
45. T. Janssen, *Acta Cryst.* **A42** (1986) 261.
46. L.S. Levitov and J. Rhyner, *J. Phy. France* **49** (1988) 1835.
47. F. Gahler, en *Quasicrystals and Incommensurate Structures in Condensed Matter*, ed. M.J. Yacamán, D. Romeu, V. Castaño and A. Gómez. World Scientific, Singapore (1990), p. 69.
48. P. Cartier, *C.R. Acad. Sci. Paris II*, **304** (1987) 789.
49. S. Ebalard and F. Spaepen, *J. Mater. Res.* **4** (1989) 39.
50. K. Hiraga, B.P. Zhang, M. Hirabayashi, A. Inoue and T. Masumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L951.
51. M. Torres, G. Pastor and I. Jiménez, *Phil. Mag. Lett.* **61** (1990) 319.
52. M. de Boissieu, C. Janot, J.M. Dubois, M. Audier and B. Dubost, *J. Phys.: Condens. Matter* **3** (1991) 1.
53. M. Cornier-Quinquandon, A. Quivy, S. Lefebvre, E. Elkaim, G. Heger, A. Katz and D. Gratias, *Phys. Rev.* **B44** (1991) 2071.
54. M. Boudard, M. de Boissieu, C. Janot, J.M. Dubois and C. Dong, *Phil. Mag. Lett.* **64** (1991) 197.
55. W. Steurer, *J. Phys.: Condens. Matter* **3** (1991) 3397.
56. W. Steurer and K.H. Kuo, *Acta Cryst.* **B46** (1990) 703.
57. A. Yamamoto, K. Kato, T. Shibuya and S. Takeuchi, *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990) 1603.
58. A. R. Kortan, R.S. Becker, F.A. Thiel and H.S. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **64** (1990) 200.
59. D. Romeu, *Phil. Mag.* **B67** (1993) 77.
60. D.S. Rokhsar, N.D. Mermin and D.C. Wright, *Phys. Rev.* **B35** (1987) 5478.
61. N.D. Mermin, en *Methods of Structural Analysis of Modulated Structures and Quasicrystals*, ed. J.M. Pérez-Mato, F.J. Zúñiga and G. Madariaga, World Scientific, Singapore (1991), p. 129.
62. N.D. Mermin, *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992) 1172.
63. A.L. Mackay, *Nature* **356** (1992) 566.
64. F.C. Frank, *Acta Cryst.* **18** (1965) 862.
65. A.I. Goldman and K.F. Kelton, *Rev. Mod. Phys.* **65** (1993) 213.

66. M.V. Jaric and D.R. Nelson, *Phys. Rev.* **B37** (1988) 4458.
67. P. Bancel, *Phys. Rev. Lett.* **63** (1989) 247.
68. G. Coddens, R. Bellissent, Y. Calvayrac and P. Ambroise, *Europhys. Lett.* **16** (1991) 271.
69. V. Elser, en *Aperiodic Crystals III: Extended Icosahedral Structures*, ed. M.V. Jaric and D. Gratias, Academic Press, (1989) p. 105.
70. V. Elser and C.L. Henley, *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985) 2883.
71. P. Kramer, *Acta Cryst.* **A43** (1987) 486.
72. M. Torres, G. Pastor, I. Jiménez and J. Fayos, *Phil. Mag. Lett.* **59** (1989) 181.
73. M. Torres, G. Pastor, I. Jiménez and J. Fayos, *Phys. Status Solidi (b)* **154** (1989) 439.
74. Y. Ishii, *Phys. Rev.* **B39** (1989) 11862.
75. H.S. Chen, C.H. Chen, A. Inoue and J.T. Krause, *Phys. Rev.* **B32** (1985) 1940.
76. M. K. Sanyal, V.C. Sahni and G.K. Dey, *Nature* **328** (1987) 704.
77. J. Reyes-Gasga, M. Avalos-Borja and M. José-Yacamán, *J. Appl. Phys.* **63** (1988) 1419.
78. M. Audier and P. Guyot, p. 289 de la Ref. [47].
79. Z.H. Mai, L. Xu, N. Wang, K.H. Kuo, Z.C. Jin and G. Chen, *Phys. Rev.* **B40** (1989) 12183.
80. M. Audier, *Microsc. Microanal. Microstruct.* **1** (1990) 405.
81. M. Audier, Y. Bréchet, M. de Boissieu, P. Guyot, C. Janot and J.M. Dubois, *Phil. Mag.* **B63** (1991) 1375.
82. M. Audier and B. Robertson, *Phil. Mag. Lett.* **64** (1991) 401.
83. C. Dong, J.M. Dubois, S.S. Kang and M. Audier, *Phil. Mag.* **B65** (1992) 107.
84. Y. Ishii, *Phil. Mag. Lett.* **62** (1991) 393.
85. J. L. Aragón and M. Torres, *Europhys. Lett.* **15** (1992) 203.
86. D.B. Litvin, V. Kopsky and J.L. Birman, *J. Phys. A: Math. Gen.* **20** (1987) 6169.
87. S. Muller, *Z. Phys.* **B64** (1989) 369.
88. G. Pastor, M. Torres and J.L. Aragón, p. 629 de la Ref. [61].
89. A. Knupfer, P. Kramer and D. Zeidler, *Proc. Colloque Quasicristaux*, Grenoble, Francia 1991, p. 130.
90. M. Torres, J.L. Aragón, I. Jiménez, E. Velázquez and G. Pastor, *Europhys. Lett.* **18** (1992) 601.
91. Z.M. Wang and K.H. Kuo, *Acta Cryst.* **A44** (1988) 857.
92. M. Torres, J.L. Aragón and G. Pastor, *Scr. Metall.* **25** (1991) 1123.
93. M. Baake, D. Joseph and P. Kramer, en *Crystal-Quasicrystal Transitions*, ed. M.J. Yacamán and M. Torres, Elsevier Science Publishers (1993), p. 173.
94. U.D. Kulkarni, S. Banerjee and S. Ranganathan, *Scr. Metall.* **25** (1991) 529.
95. M. Torres, G. Pastor and I. Jiménez, *Phil. Mag. Lett.* **61** (1990) 305.
96. V.I. Arnold, *Physica* **D33** (1988) 21.
97. P.A. Kalugin and L.S. Levitov, *Int. Jou. Mod. Phys.* **B3** (1989) 877.
98. A. Katz, *Number Theory and Physics*, ed. J.M. Luck, P. Moussa and M. Waldschmit, Springer Verlag (1990), p. 100.
99. D.M. Frenkel, C.L. Henley and E.D. Siggia, *Phys. Rev.* **B34** (1986) 3649.
100. L.S. Levitov, en *Quasicrystals: The State of the Art*, ed. D.P. Divicenzo and P.J. Steinhardt, World Scientific, Singapore (1991) p. 239.
101. S. van Smaalen, J.L. de Boer and Y. Shen, *Phys. Rev.* **B43** (1991) 929.
102. A. Yamamoto, *Phys. Rev.* **B45** (1992) 5217.
103. J.W. Cahn, D. Gratias and B. Mozer, *J. Phys. France* **49** (1988) 1225; *Phys. Rev.* **B38** (1988) 1638; *Phys. Rev.* **B38** (1988) 1643.
104. W. Steurer, *Acta Cryst.* **B45** (1989) 534.
105. C. Janot and M. de Boissieu, p. 57 de la Ref. [100].
106. C. Janot, J.M. Dubois, J. Pannetier, M. de Boissieu and R. Fruchart, en *Quasicrystalline Materials*, ed. C. Janot and J.M. Dubois, World Scientific, Singapore (1988) p. 107.
107. M. de Boissieu, R.J. Papoular and C. Janot, *Europhys. Lett.* **16** (1991) 343.

108. C. Janot, M. de Boissieu, J.M. Buboïs and J. Pannetier, *J. Phys.: Condens. Matter.* **1** (1989) 1029.
109. S.Y. Qiu and M.V. Jaric, p. 170 de la Ref. [47].
110. C.L. Henley, p. 429 de la Ref. [100].
111. G. Bergman, J.L.T. Waugh and L. Pauling, *Acta Cryst.* **10** (1957) 254.
112. E.E. Cherkashin, P.I. Kripyakevich and G.I. Oleksiv, *Sov. Phys. Cryst.* **8** (1964) 681.
113. M. Audier, J. Pannetier, M. Leblanc, C. Janot, J.M. Lang and B. Dubost, *Physica* **B153** (1988) 136.
114. P. Guyot and M. Audier, *Phil. Mag.* **B52** (1985) L15; **53** (1986) L43.
115. V. Kumar, D. Sahoo and G. Athithan, *Phys. Rev.* **B34** (1986) 6924.
116. C.L. Henley, *Phys. Rev.* **B34** (1986) 797.
117. M. Audier and P. Guyot, *Phil. Mag. Lett.* **58** (1988) 17.
118. C.L. Henley, *Phys. Rev.* **B43** (1991) 993.
119. M. Duneau and C. Oguey, *J. Phys. France* **50** (1989) 135.
120. J. L. Verger-Gaugry, *J. Phys. France I* **1** (1991) 1303.
121. S. Burkov, *J. Phys. France I* **2** (1992) 695.
122. D. Romeu, J.L. Aragón, G. Pastor and M. Torres, *J. Non-Cryst. Solids* **153-154** (1993) 237.
123. J.L. Aragón, D. Romeu, M. Torres and J. Fayos, *J. Non-Cryst. Solids* **153-154** (1993) 525.
124. D. Romeu, *Int. J. Mod. Phys.* **B2** (1988) 77 y 265.
125. D. Romeu, *Acta Metall. Mater* **38** (1990) 113.
126. I.A. Harris, R.S. Kidwell and J.A. Northby, *Phys. Rev. Lett.* **53** (1984) 2390.
127. J.J. Saenz, J.M. Soler and N. García, *Chem. Phys. Lett.* **114** (1985) 15.
128. J. Farges, M.F. de Feraudi, B. Raoult and G. Torchet, *Surf. Sci.* **156** (1985) 370.
129. H. Terrones y D. Romeu. (trabajo sin publicar).
130. S. Ranganathan, *Acta Cryst.* **21** (1966) 197.
131. R.S. Becker and A.R. Kortan, p. 111 de la Ref. [100].
132. S. Ranganathan and K. Chattopadhyay, *Phase Transitions* **16/17** (1989) 67.
133. D. Romeu, J.L. Aragón, M. Torres and J.L. Verger-Gaugry, *J. Phys.: Condens. Matter* **5** (1993) 7785.
134. J.L. Aragón, D. Romeu and A. Gómez, *Phys. Rev.* **B44** (1991) 584, y p. 648 de la Ref. [61].
135. J.L. Aragón, H. Terrones and D. Romeu, *Phys. Rev.* **B48** (1993) 8409.
136. S.E. Burkov, *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991) 614.
137. W. Sigle *Phil. Mag. Lett.* **68** (1993) 39.
138. R. Phillips and M. Widom, *J. Non-Cryst. Solids* **153-154** (1993) 416.
139. T.L. Daulton and K.F. Kelton, *Scr. Metall.* **26** (1992) 13.
140. T.L. Daulton and K.F. Kelton, *Phil. Mag.* **B66** (1992) 37.
141. T.L. Daulton, K.F. Kelton and P.C. Gibbons, *J. Non-Cryst. Solids* **153-154** (1993) 15.
142. A.L. Mackay, *Sov. Phys. Cryst.* **26** (1982) 517; *Physica* **A114** (1982) 609.
143. X.Z. Li and K.H. Kuo, *Phil. Mag.* **B65** (1992) 525.
144. A. Damjanovic, *Acta Cryst.* **14** (1961) 982.
145. D.M. Frenkel, *Phys. Rev.* **B43** (1991) 10751.
146. M. Cornier-Quinquandon, D. Gratias and A. Katz, p. 313 de la Ref. [61].
147. T.C. Lubensky, S.R. Renn and T. Tokihiro, p. 275 de la Ref. [100].
148. S.J. Poon, *Advances in Physics* **41** (1992) 303.
149. H. Tsunetsugu, T. Fujiwara, K. Ueda and T. Tokihiro, *Phys. Rev.* **B43** (1991) 887.
150. T. Fujiwara, and H. Tsunetsugu, p. 343 de la Ref. [100].
151. R.A. Barrio and C. Wang, p. 448 de la Ref. [47]; *J. Non-Cryst. Solids* **153-154** (1993) 375.
152. M.M. Burns, J.M. Fourier and J.A. Golovchenko, *Science* **249** (1990) 749.
153. B. Christiansen, P. Alstrom and M.T. Levinsen, *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992) 2157.
154. F. Montero de Espinosa, M. Torres, G. Pastor, M.A. Muriel and A.L. Mackay, *Europhys. Lett.* **21** (1993) 915.