

# LIMITACIONES DE LOS MODELOS DE MARKOV OCULTOS PARA LA OBTENCIÓN DE LA SECUENCIA DE APILADO EN ESTRUCTURAS COMPACTAS DE CAPAS

## LIMITATIONS OF HIDDEN MARKOV MODELS FOR THE RECONSTRUCTION OF THE STACKING SEQUENCES IN CLOSE-PACKED STRUCTURES

P. SERRANO-ALFARO<sup>a†</sup> y E. ESTEVEZ-RAMS<sup>a,b</sup>

a) Facultad de Física, Universidad de la Habana, San Lázaro y L. CP 10400. La Habana. Cuba; pablo@fisica.uh.cu<sup>†</sup>

b) Instituto de Ciencias y Tecnología de Materiales, University of Havana (IMRE).

<sup>†</sup> autor para la correspondencia

Recibido 20/3/2017; Aceptado 25/5/2017

Se abordan las limitaciones del método de reconstrucción espectral basado en máquinas de  $\epsilon$  ( $\epsilon$ MSR) para la obtención de secuencias de apilado de estructuras politípicas desordenadas, a partir del patrón de difracción de rayos X. Se discuten las deficiencias del método al tratar estructuras politípicas con períodos largos.

It is shown the limitations of the  $\epsilon$ -Machine spectral reconstruction ( $\epsilon$ MSR) method for the derivation of the stacking sequence in disorder polytypic structures from X-ray diffraction data. The shortcomings of the methods are discussed in relation to sequences containing polytypes with large periods.

PACS: Markov processes (HMM), 02.50.Ga, X-ray diffraction pattern, 61.05.cp, Stacking faults, 61.72.Nn

### I. INTRODUCCIÓN

Muchos cristales se forman a partir del apilado periódico de capas de átomos en una dirección. Un caso particular son las estructuras compactas de capas (CPs), formadas a partir del apilado de capas hexagonales idénticas. Se conocen como politipos, a estructuras de capas que solo difieren entre si por el orden de apilado. Las estructuras politípicas presentan comúnmente defectos planares [2–4]. La ruptura de la periodicidad en el apilado perfecto de las capas provoca efectos medibles en el patrón de difracción de rayos X (DRX). En general se puede obtener información acerca del desorden planar mediante el análisis del perfil del DRX, sin embargo la información acerca del arreglo de capas muchas veces queda apantallada por otros efectos como imperfecciones estructurales (ej. tamaño de grano, dislocaciones, etc.) y la respuesta instrumental, los que contribuyen también al ensanchamiento y corrimiento de los picos de difracción [4].

La inferencia del desorden y la estructura en los cristales de capas a partir del DRX ha sido estudiada desde los años 30 del pasado siglo. Actualmente se enfoca de dos formas: (1) Cómo calcular los efectos producidos por el desorden planar en el DRX (problema directo), y (2) Cómo invertir un DRX para obtener la estructura desordenada (problema inverso).

El primer problema ha sido ampliamente abordado [5–10], tanto por métodos analíticos como computacionales. Con el crecimiento del poder de cómputo experimentado en las últimas décadas, este problema se puede resolver utilizando el método de Monte Carlo [11, 12]. Debido a su versatilidad, esta técnica ha ido remplazando a los métodos analíticos y se considera la solución directa al primer problema.

El segundo problema ha sido abordado utilizando métodos perturbativos. Las técnicas que utilizan este enfoque

son conocidas conjuntamente como modelo de defecto y constituyen métodos indirectos de solución. Necesitan postular a priori tipos y cantidades de defectos con el fin de encontrar la mejor coincidencia con el DRX experimental. Recientemente han aparecido tratamientos directos para el segundo problema. Estevez *et al.* [13] demostraron la posibilidad de extraer del DRX información acerca de la correlación entre pares de capas (CFs). Haciendo uso de las CFs, en una serie de trabajos [1, 14–16] Varn *et al.* desarrollaron la técnica de reconstrucción espectral por máquinas de  $\epsilon$  (en inglés: “ $\epsilon$ -Machine spectral reconstruction” y conocido por su acrónimo:  $\epsilon$ MSR). Este modelo se basa en considerar la secuencia de apilado como un proceso de Markov oculto (HMM). A su vez, el HMM es reducido al sistema de cómputo mínimo, capaz de reproducir óptimamente al sistema de manera probabilística y que se denomina máquina- $\epsilon$  ( $\epsilon$ M). Los autores no discuten los límites de validez del mismo. El objetivo de este trabajo es determinar y discutir los límites de validez del modelo  $\epsilon$ MSR.

#### I.1. Notaciones

En las estructuras compactas las capas pueden estar solo en tres posiciones posibles. Se les hacen corresponder las letras A, B y C, conocida como la codificación ABC [2]. Se exige además que dos capas consecutivas no pueden ocupar la misma posición (condición de compacidad), lo que implica que la misma letra no puede aparecer de forma consecutiva. Los casos más sencillos de estructuras compactas de capas son: cúbica centrada en las caras (FCC), hexagonal compacta (HCP) y doble hexagonal compacta (DHCP). La condición de compacidad permite describir a estas estructuras mediante un código binario, menos redundante en cuanto a la cantidad

de símbolos empleados y relacionado biunívocamente con el código ABC. En la notación binaria se le asigna un símbolo (ej. 1 o +) a los pares de capas relacionadas cíclicamente  $A \rightarrow B \rightarrow C$ , en caso contrario se le asigna el otro símbolo (ej. 0 o -) [17]. En la literatura esta codificación se conoce como Hägg o Frank-Nabarro.

Se define  $Q_s(\Delta)$ , como la probabilidad de encontrar dos capas separadas  $\Delta$  capas en la dirección de apilado y que tengan el mismo desplazamiento lateral (misma letra). De igual forma se define  $Q_c(\Delta)$  cuando las capas involucradas estén relacionadas cíclicamente, y  $Q_a(\Delta)$  cuando estén relacionadas de forma anti-cíclica. Las CFs son la triada  $\{Q_s, Q_c, Q_a\}$ .

Se entiende por desorden en las estructuras compactas a cualquier imperfección que implique el rompimiento de la periodicidad ideal en la secuencia de apilado. Estudios recientes demuestran el vínculo entre el grado y la forma del desorden con las CFs [13, 18, 19].

Pandey *et al.* [20] introducen la longitud de correlación  $\Delta_c$  como la longitud característica de la secuencia de apilado.  $\Delta_c$  representa la separación mínima entre capas para la cual las capas pierden correlación y por tanto, las CFs decaen a su valor asintótico. En estructuras muy desordenadas se pierde rápidamente la correlación entre las capas, por lo que  $\Delta_c$  es pequeña. Para el caso de estructuras muy ordenadas  $\Delta_c$  es grande, en el caso ideal de una estructura perfecta la correlación entre las capas nunca se pierde y  $\Delta_c \rightarrow \infty$ .

La probabilidad de encontrar una capa  $A$  en cualquier posición de la secuencia de apilado dado que a una distancia de  $\Delta$  capas se encuentra otra capa  $A$  es, de acuerdo a la regla del producto de la probabilidad

$$P(A_i \cdots A_{i+\Delta}) = P(A_i | A_{i+\Delta}) P(A),$$

donde  $A_i$  es una capa  $A$  en la posición  $i$ . En una secuencia de apilado desordenada, para  $\Delta > \Delta_c$ , no existe correlación entre las capas y por lo tanto  $P(A_i | A_{i+\Delta}) = P(A_i) = P(A)$ , y

$$P(A_i \cdots A_{i+\Delta}) = P(A)^\Delta,$$

donde  $P(A) = P_A$  es la fracción de capas  $A$  en el límite de infinitas capas. El mismo análisis se puede hacer para las capas  $B$  y las capas  $C$ . Sumando las tres contribuciones

$$Q_s = P_A^2 + P_B^2 + P_C^2 \quad \Delta > \Delta_c. \quad (1)$$

Un razonamiento similar conduce a

$$Q_c = Q_a = P_A P_B + P_B P_C + P_C P_A \quad \Delta > \Delta_c. \quad (2)$$

## II. RECONSTRUCCIÓN DE LAS SECUENCIAS DE APILADO A TRAVÉS DE LA MECÁNICA COMPUTACIONAL.

La reconstrucción de la secuencia de apilado mediante la  $\epsilon M$  descansa en la idea de considerar a la misma como un proceso estocástico emisor de símbolos, que responde a un HMM con interacción de alcance finito  $r$ . Un HMM se puede representar mediante una máquina de estado finito (FSM). A su vez una

FSM se define por un alfabeto de símbolos, un número finito de estados y la correspondiente matriz de transición, cuyos elementos dan la probabilidad de transición de un estado a otro emitiendo un determinado símbolo.

La  $\epsilon M$  se define en los marcos de la mecánica computacional, donde un concepto central son los estados causales. Se dice que dos estados pertenecen al mismo estado causal si para cualquier futuro posible, ellos lo condicionan con igual probabilidad. En este contexto, una  $\epsilon M$  no es más que un tipo de FSM óptimo. Para una interacción de alcance  $r$  a lo sumo se tendrán  $2^r$  posibles estados causales, que se pueden identificar por  $r$  espines correspondientes a las últimas orientaciones de apilado realizadas. De todas las posibles FSM que se pueden construir con  $2^r$  estados y las transiciones entre ellos, la  $\epsilon M$  es la que utiliza menos recursos (medidos por el número de estados causales) capaz de predecir óptimamente el futuro. La  $\epsilon M$  se representa mediante un grafo dirigido, donde cada nodo corresponde a un estado causal y las transiciones dirigidas entre nodos son etiquetadas por  $s | \Pr(S_i | S_j)$ , donde  $s$  es el símbolo emitido cuando se produce la transición  $S_j \rightarrow S_i$  con probabilidad  $\Pr(S_i | S_j)$ . El lector puede referirse a [21–25] para encontrar una explicación más detallada del tema.

$\epsilon MSR$  es una técnica propuesta por Varn *et al.* [1, 14] para reconstruir la  $\epsilon M$  a partir del DRX, y se lleva a cabo mediante los pasos que se muestran en el cuadro (Algoritmo  $\epsilon MSR$ ) [15]. El paso 3 representa la conexión entre la  $\epsilon M$  y el DRX, ya que vincula las probabilidades de las sub-secuencias con las CFs.

Tabla 1. Algoritmo  $\epsilon MSR$

1. Se extraen las CFs del DRX experimental [13].
2. Se selecciona el alcance inicial de la interacción,  $r = r_0$ .
3. Se utilizan las CFs resolviendo las ecuaciones (3), (4) y (5) para estimar las probabilidades de todas las sub-secuencias de una cierta longitud dentro de la secuencia.
4. Se construye una  $\epsilon M$ .
5. Se genera el DRX a partir de las CFs derivadas del  $\epsilon M$ .
6. Se comparan los DRX experimental y el construido vía  $\epsilon M$ .
7. **Si** (se obtiene peor coincidencia que la obtenida con  $r_1 = r - 1$ ) **entonces**  $\Rightarrow$  Se finaliza el procedimiento.  
**Si no**  
 $\Rightarrow r = r + 1$ , y se regresa al paso 3.
8. Se retorna la  $\epsilon M$  para la cual se obtuvo la mejor coincidencia.

Para evaluar la calidad de la simulación, Varn *et al.* reconstruyen el DRX mediante la  $\epsilon M$  obtenida y lo comparan con el DRX de entrada, utilizando el factor  $R$  como criterio numérico. Este criterio comparativo es el más utilizado para cuantificar la calidad del ajuste de un DRX y se basa en el cálculo de los residuos.

Si se considera una secuencia de apilado en la codificación binaria de Hägg, se cumplirá:

$$\Pr(u) = \Pr(u1) + \Pr(u0) = \Pr(0u) + \Pr(1u), \quad (3)$$

para toda  $u \in A^r$ , donde  $A^r$  es el conjunto de todas las secuencias de longitud  $r$ , y  $\Pr(u)$  es la probabilidad de la cadena  $u$ . Esta ecuación representa la conservación de la

probabilidad. La normalización de las probabilidades exige que,

$$\sum_{\omega \in A^{r+1}} \Pr(w) = 1. \quad (4)$$

Por otro lado tenemos que las CFs implican:

$$Q_\alpha(\Delta) = \sum_{\omega \in A_\alpha^\Delta} \Pr(w), \quad (5)$$

donde  $A_\alpha^\Delta$  es el subconjunto de secuencias de longitud  $\Delta$  que generan traslaciones laterales nulas ( $\alpha = s$ ), positivas ( $\alpha = c$ ), o negativas ( $\alpha = a$ ) entre capas separadas a una distancia de  $\Delta$  capas. El conjunto de ecuaciones (3), (4) y (5) para un valor de  $r$  dado se denominan las ecuaciones espectrales (SEs), cuya solución en principio determina los posibles  $\Pr(w)$ . Las SEs son lineales y admiten solución analítica para  $r = 1$  y  $r = 2$ . Para  $r \geq 3$  no se puede obtener un sistema completo de ecuaciones sin utilizar aproximaciones, que implican la aparición de términos cuadráticos y la necesidad de solucionar las SEs numéricamente.

Para construir la  $\epsilon M$  se calculan las probabilidades de transición entre los estados causales, utilizando las probabilidades estacionarias de los mismos obtenidas como solución de las SEs y utilizando además la probabilidad condicional,

$$\Pr(s_n | s_0 v) = \frac{\Pr(s_0 v s_n)}{\Pr(s_0 v)},$$

donde  $s_0 v s_n$  es una secuencia binaria cualquiera que comienza con el símbolo  $s_0$  y finaliza con el símbolo  $s_n$ .

### II.1. Déficit de ecuaciones.

Para  $r=1$  y  $r=2$ , las SEs están determinadas, para  $r > 2$  aparecen más incógnitas que ecuaciones. Este déficit aumenta con  $r$ . Para obtener un sistema completo de ecuaciones espectrales con  $r > 2$ , se utiliza una aproximación denominada reducción de la longitud de memoria, y que está dada por

$$\begin{aligned} \Pr(s_0 s_1 \dots s_n) &= \Pr(s_n | s_0 s_1 \dots s_{n-1}) \Pr(s_0 s_1 \dots s_{n-1}) \\ &\approx \Pr(s_n | s_1 s_2 \dots s_{n-1}) \Pr(s_0 s_1 \dots s_{n-1}) \\ &= \frac{\Pr(s_1 s_2 \dots s_n) \Pr(s_0 s_1 \dots s_{n-1})}{\Pr(s_1 s_2 \dots s_{n-1})} \\ &= \frac{\Pr(s_1 s_2 \dots s_n) \Pr(s_0 s_1 \dots s_{n-1})}{\Pr(s_1 s_2 \dots s_{n-1} 0) + \Pr(s_1 s_2 \dots s_{n-1} 1)}, \end{aligned} \quad (6)$$

la cual consiste en 'olvidar' el último símbolo en la probabilidad condicional, con el objetivo de escribir la probabilidad estacionaria de una cadena de longitud  $n + 1$  en función de las probabilidades estacionarias de las cadenas de longitud  $n$ . La aproximación (6) introduce términos cuadráticos a las SEs. Analizando detalladamente las SEs se aprecia que para hallar la solución del HMM de orden  $r$

se necesita  $2^{r+1}$  ecuaciones independientes, debido a que las incógnitas son todas las sub-cadenas de longitud  $r+1$ . Las ecuaciones (3) y (4) brindan  $2^r$  ecuaciones independientes, y por lo tanto el resto de las  $2^r$  ecuaciones se obtienen utilizando las CFs vía el conjunto de ecuaciones (5). Para que no aparezcan probabilidades de secuencias con longitudes mayores que  $r+1$ , solo se podrán utilizar las ecuaciones (5) hasta  $n = r+1$  ( $2r$  ecuaciones lineales). Todas las ecuaciones extras que se utilicen ( $n > r+1$ ) introducen al sistema los términos cuadráticos antes mencionados. El gráfico 1 muestra el crecimiento exponencial del déficit de ecuaciones al aumentar el alcance de interacción del HMM. Los límites del método  $\epsilon MSR$  tienen que ver con la necesidad de hacer aproximaciones para  $r > 2$ .

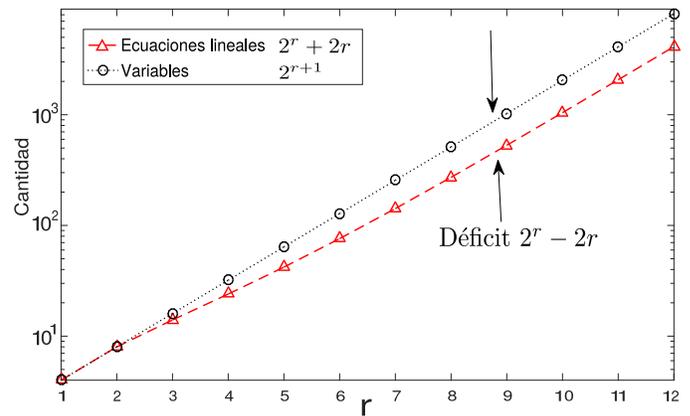


Figura 1. Orden del HMM vs. cantidad de ecuaciones lineales e incógnitas. El déficit de ecuaciones sin aproximaciones crece exponencialmente. Nótese la escala semi-log.

### II.2. Límites de validez

Varn *et al.* aplican el  $\epsilon MSR$  a una serie de ejemplos donde el método brinda buenos resultados, sin embargo, en sus simulaciones el politipo más largo es el 6H (...000111...). Aún en ese caso se hace notar la pérdida de precisión en la reconstrucción del DRX [16].

La figura 2a muestra el ajuste obtenido en la reconstrucción de una estructura politípica de período 14 con defecto de apilado, mediante el HMM de 4<sup>to</sup> orden. Debido a que se pretende mostrar las limitaciones del método, se construye la  $\epsilon M$  mediante el procedimiento inverso. Se calculan las probabilidades estacionarias de los estados causales, a partir de contar la frecuencia con que aparecen las respectivas sub-cadenas en la secuencia de apilado que se quiere reconstruir. Este proceso inverso permite obtener la solución exacta para las probabilidades de transición entre estados, lo cual no sucede si se calculan solucionando las SEs. Como se observa el ajuste de las CFs obtenido es malo, solo se muestra buena coincidencia en los primeros valores de  $Q_s$ , y se obtiene una secuencia mucho más desordenadas que la deseada ( $Q_s$  decae a su valor asintótico más rápido). Nótese que se utiliza la solución exacta en el modelo con  $r = 4$ . La figura 2b muestra el ajuste obtenido en la reconstrucción de una estructura DHCP. En general se observa una buena coincidencia para

$\Delta$  pequeño, la cual va empeorando a medida que  $\Delta$  crece. El hecho importante a resaltar en este ejemplo, es la diferencia asintótica de los valores de  $Q_s$  entre la secuencia real y la secuencia generada. El comportamiento asintótico de las CFs obtenido vía  $\epsilon M$  siempre es igual al valor de  $\frac{1}{3}$ , incluso cuando las CFs en la secuencia real no presentan ese comportamiento.

Riechers y Varn [26] explican este comportamiento asintótico de las CFs, argumentando que la gran mayoría de las  $\epsilon M$  obtenidas mediante el método constituyen FSM fuertemente conectadas, donde cualquier estado es accesible por cualquier otro mediante un número finito de transiciones. Una consecuencia es que si se parte de cualquier secuencia con un número grande de capas y con cualquier proporción de capas A, B y C, al representarla en la codificación de Hägg e introducirle cambios aleatorios, su nueva representación en la notación ABC cumple con  $P_A = P_B = P_C = \frac{1}{3}$ . De acuerdo con las ecuaciones (1) y (2) se obtiene entonces una secuencia con un comportamiento asintótico de las CFs igual al valor de  $\frac{1}{3}$ . Una conclusión a la que se arriba a partir de lo anterior, es que ninguna  $\epsilon M$  de alcance finito de interacción y que trabaje sobre una codificación binaria de las secuencias, es capaz de reconstruir satisfactoriamente secuencias que no cumplan con  $P_A = P_B = P_C = \frac{1}{3}$ .

de defectos de apilado desde bajas (0.0001) hasta altas (0.15). Para cuantificar la calidad de la reconstrucción se utiliza una función de costo  $F$ , que caracteriza la proximidad entre las CFs real y simulada.  $F$  tiene dos términos, el primero cuantifica la calidad de la solución de forma global y no es más que la distancia lineal normalizada con un peso decreciente con  $\Delta$ . El segundo término cuantifica la mayor distancia punto a punto entre dos CFs para todas las separaciones posibles entre capas, por lo que es una medida de la calidad local de la solución. Solo nos interesa calcular  $F$  cuando las CFs que se comparan tienen el mismo comportamiento asintótico. En el caso contrario es evidente que existe una mala coincidencia.

$$F = \frac{2 \sum_{\Delta=1}^{\Delta_c} [ |Q_s(\Delta) - Q'_s(\Delta)| + |Q_c(\Delta) - Q'_c(\Delta)| ] (\Delta_c - \Delta)}{\Delta_c(\Delta_c - 1)} + \max(|Q_s(\Delta) - Q'_s(\Delta)| + |Q_c(\Delta) - Q'_c(\Delta)|) \Delta < \Delta_c \quad (7)$$

La figura 3 muestra comparativamente los valores de la función de costo obtenidos en los ajustes de las CFs pertenecientes a las secuencias sintéticas generadas. El gráfico 3a corresponde al caso de los politipos con periodicidades cortas y el gráfico 3b corresponde al caso de los politipos de periodicidades largas. Las reconstrucciones vía  $\epsilon M$  con  $r = 3$  y  $r = 4$  no muestran mucha mejoría de una respecto a la otra.

En ambos gráficos se observa que el método ofrece mejores resultados con el aumento de la densidad del desorden. La explicación de este comportamiento puede entenderse por la disminución de  $\Delta_c$  con el desorden. Si  $\Delta_c$  es menor, se tienen en cuenta menos valores de las CFs para el cálculo de  $F$ . Comparando los dos gráficos para valores cercanos de densidades de defectos,  $F$  toma generalmente valores más pequeños en la figura 3a que en la figura 3b. Esto indica una dependencia de la calidad de la reconstrucción con la periodicidad de las estructuras desordenadas, en la cual se ven favorecidas aquellas de períodos cortos. En las estructuras de periodicidades largas comienzan a aparecer valores de  $F$  menores que 0.1 para densidades de defectos mayores que 0.05, mientras que en las estructuras de periodicidades cortas aparecen en todo el rango de densidades de defectos. Los mejores valores de  $F$  en la figura 3a están alrededor del valor 0.01 mientras que en la figura 3b pueden llegar a ser igual al valor 0.003. Lo último indica que incluso para el caso de estructuras muy desordenadas donde el método brinda buenos ajustes, estos son mejores en estructuras de periodicidades cortas que en las estructuras de periodicidades largas.

La mayor dispersión de los valores de  $F$  en la figura 3a respecto a la figura 3b se puede entender comparando el rango de periodicidades en las particiones con el orden del HMM. Existen solo 6 politipos cristalográficamente no equivalentes de períodos entre 2 y 6, de los cuales 3 están en el rango de periodicidades 2-4 y los otros 3 en el rango 5-6. Para la primera partición escogida, la mitad de los ajustes se realizan en estructuras con períodos menores o iguales que el alcance de interacción del método y la otra mitad de los

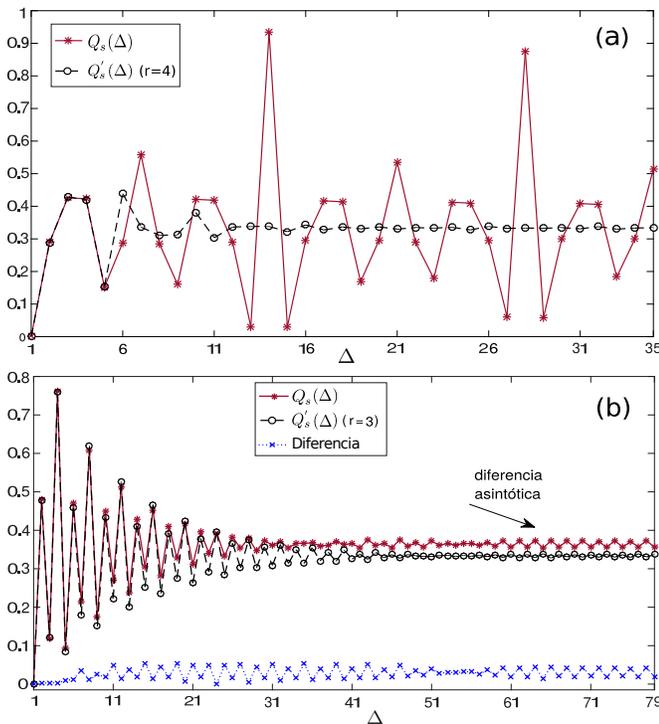


Figura 2. Ajuste de  $Q_s$  en estructuras politípicas con defecto de apilado. (a) el ajuste para una estructura politípica de período 14, mediante un HMM de 4<sup>to</sup> orden. (b) el ajuste de una estructura DHCP.

Se conoce empíricamente que muchas CFs extraídas del DRX experimental tienen un límite asintótico igual al valor de  $\frac{1}{3}$ . Se generaron 400 estructuras politípicas sintéticas con estas características, para estudiar las limitaciones del método  $\epsilon MSR$  en la reconstrucción de las mismas. Para la generación de las secuencias se tomaron en cuenta politipos de periodicidades cortas, entre 2 y 6 y largas, entre 13 y 30. Las secuencias sintéticas se generaron con densidades

ajustes se realizan en estructuras con períodos mayores que el alcance de interacción del HMM. Existen cerca de  $3 \times 10^6$  politipos cristalográficamente no equivalentes de períodos entre 13 y 30. En esta partición, todas las estructuras que se reconstruyen con el método poseen periodicidades mucho mayores que el alcance de la interacción.

Nótese el decrecimiento exponencial de  $F$  con la densidad de defectos. Este comportamiento es más acentuado en el caso de las estructuras politípicas de períodos largos. En la figura 3b se observan para algunos valores de densidades de defectos, casos de ajustes con valores de  $F$  inferiores al resto con valores de densidades de defectos cercanos. Se observa fundamentalmente para densidades de defectos entre los valores 0.05 y 0.1. Este comportamiento se puede entender teniendo en cuenta que para los politipos de simetría romboédrica, la longitud de su bloque en la codificación de Hägg resulta un tercio de su período (Por ejemplo, los politipos 15R (00011)<sub>3</sub> y 21R (1110100)<sub>3</sub>).

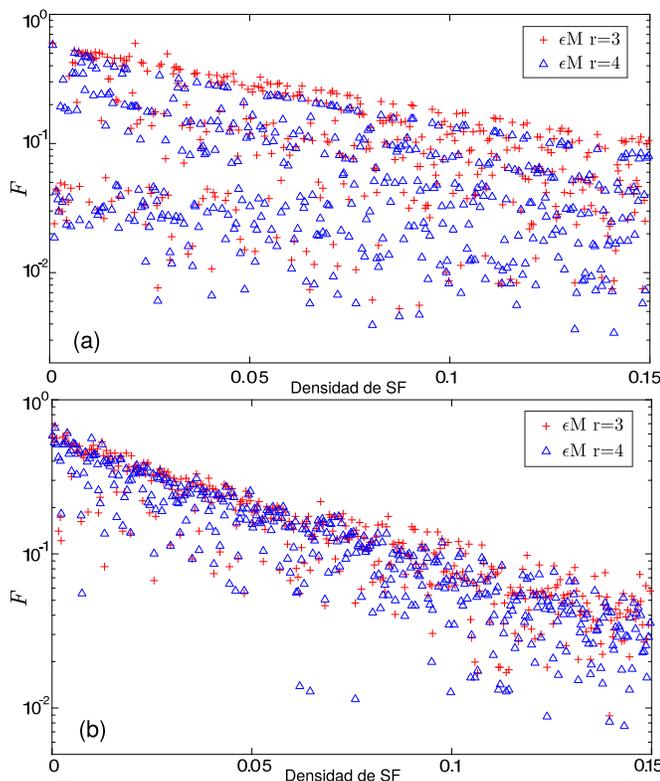


Figura 3. Valores de la función de costo obtenidos al ajustar las CFs para estructuras politípicas con variada densidad de defectos de apilado (SF). (a) politipos con periodicidades cortas. (b) politipos con periodicidades largas. Nótese la escala semi-log.

### III. CONCLUSIONES

$\epsilon$ MSR representa una metodología que no necesita asumir ningún modelo de defectos, ni ninguna estructura en particular para intentar inferir como se mezclan el orden y el desorden en los cristales de capas. Esto lo logra, representando el proceso del apilado de las capas como una máquina de estado finito. Varn *et al.* reclaman que  $\epsilon$ MSR resuelve de manera satisfactoria el problema de inferencia para el desorden politípico. Sin embargo, la metodología presenta importantes limitaciones de aplicabilidad. Se

encontró que la reconstrucción vía  $\epsilon$ M no es satisfactoria para secuencias politípicas de períodos grandes comparado con el orden del HMM, y para secuencias cuyas CFs no tienden al valor de  $\frac{1}{3}$ . Este hecho no fue advertido por sus autores. Las limitaciones se deben a la imposibilidad de construir un SEs exacto para alcances de interacción mayores que 3.  $\epsilon$ MSR está lejos de ser una solución definitiva al problema del desorden politípico.

### REFERENCIAS

- [1] D. P. Varn, G. S. Canright and J. P. Crutchfield, Phys. Rev. B 66, 174110 (2002).
- [2] A. R. Verma and P. Krishna, Polymorphism and Polytypism in Crystals (Wiley, New York, 1966).
- [3] G. C. Trigunayat, Solid State Ionics 48, 3 (1991).
- [4] E. Estevez-Rams, A. P. Madrigal, P. Scardi and M. Leoni, Z. Kristallogr. Suppl. 26, 99 (2007).
- [5] L. Landau, Phys. Z. Sowjetunion 12, 579 (1937).
- [6] S. Hendricks and E. Teller, J. Chem. Phys. 10, 147 (1942).
- [7] A. J. C. Wilson, Proc. R. Soc. Ser. A 180, 277 (1942).
- [8] H. Jagodzinski, Acta. Cryst. 2, 201 (1949).
- [9] B. E. Warren, X-Ray Diffraction (Addison-Wesley, 1969).
- [10] J. Kakinoki and Y. Komura, J. Phys. Soc. Japan 7, 30 (1952).
- [11] R. Berliner and S. Werner, Phys. Rev. B 34, 3586 (1986).
- [12] V. K. Kabra and D. Pandey, Phys. Rev. Lett. 61, 1493 (1988).
- [13] E. Estevez, J. Martinez, A. Pentón and R. L. Serrano, Phys. Rev. B 63, 054109 (2001).
- [14] D. P. Varn, G. S. Canright and J. P. Crutchfield, Acta Cryst. B 63, 169 (2006).
- [15] D. P. Varn, G. S. Canright and J. P. Crutchfield, Acta Cryst. A 69, 197 (2013).
- [16] D. P. Varn, G. S. Canright and J. P. Crutchfield, Acta Cryst. A 69, 413 (2013).
- [17] F. Frank, Phil. Mag., 42, 1014 (1951).
- [18] Estevez, E. Welzel, A. U. Pentón and E. Mittemeijer, Acta. Cryst. A 64, 529 (2008).
- [19] E. Estevez-Rams, B. Aragon, H. Fuess and Pentón, Phys. Rev. B 68, 064111 (2003).
- [20] D. Pandey and P. Krishna, J. Phys. D: Appl. Phys. 10, 2057 (1977).
- [21] J. P. Crutchfield and K. Young, Phys. Rev. Lett. 63, 105 (1989).
- [22] J. P. Crutchfield, L. Lam and V. Narodditsty, eds., Modeling complex phenomena, 66 (Springer, Berlin, 1992).
- [23] J. P. Crutchfield, Physica D 75, 11 (1994).
- [24] C. R. Shalizi and J. P. Crutchfield, J. Stat. Phys. 104, 817 (2001).
- [25] E. Rodríguez and E. Estevez-Rams, Tesis de Maestría, Mecánica computacional de campos aleatorios de Markov: Aplicaciones. Archivos de la FF, UH (2016).
- [26] P. M. Riechers, D. P. Varn and J. P. Crutchfield, arXiv, 1407 (2014).