

**Centro de Investigación Científica y de
Educación Superior de Ensenada**



**PROPIEDADES MICROESTRUCTURALES Y
VIBRACIONALES EN CUMULOS, LIQUIDOS
Y AMORFOS DE NIQUEL**

TESIS

DOCTORADO EN CIENCIAS

ALVARO POSADA AMARILLAS

ENSENADA B.C. MEXICO AGOSTO DE 1996

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN SUPERIOR DE
ENSENADA**

**DIVISIÓN DE FÍSICA APLICADA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE MATERIALES**

**PROPIEDADES MICROESTRUCTURALES Y VIBRACIONALES EN CÚMULOS,
LÍQUIDOS Y AMORFOS DE NÍQUEL**

TESIS
que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
DOCTOR EN CIENCIAS presenta :

ALVARO POSADA AMARILLAS

**Ensenada, Baja California, México
Agosto de 1996**

RESUMEN de la Tesis de Alvaro Posada Amarillas, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de DOCTOR EN CIENCIAS en FÍSICA DE MATERIALES. Ensenada, Baja California, México. 8 de Agosto de 1995.

PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y VIBRACIONALES EN CÚMULOS, LÍQUIDOS Y AMORFOS DE NÍQUEL

Resumen aprobado por:

Usando como técnica de simulación computacional el método de Dinámica Molecular, se realizaron estudios de la estructura en sistemas desordenados de metales de transición. En particular, se analizó la Función de Distribución de Pares de líquidos y amorfos de níquel simulados computacionalmente. Las características esenciales mostradas en el experimento para ambos tipos de sistemas, fueron adecuadamente reproducidas en la simulación. Para el líquido, se reprodujo el contorno suave de la Función de Distribución de Pares, en tanto que para el amorfo fué posible reproducir el desdoblamiento característico de los vidrios metálicos del segundo pico de la Función de Distribución de Pares; además, las alturas relativas de los subpicos están en concordancia con los resultados experimentales.

Para la caracterización del orden a corto alcance, se usó la técnica de Análisis de Vecinos Comunes. Esta nos proporcionó una representación microscópica tridimensional del entorno local alrededor de pares localizados llamadas Estructuras Inherentes. Para el níquel líquido, se encontró la presencia de estructuras icosaedrales e icosaedral distorsionadas, que dan origen a un orden de corto alcance tipo icosaedral, en tanto que para el níquel amorfo, además de las estructuras icosaedrales regulares y distorsionadas, aparecieron estructuras características del orden cristalino.

Se explicó el origen del desdoblamiento del segundo pico de la Función de Distribución de Pares mediante la descomposición de ésta en algunas de sus componentes parciales asociadas a las estructuras inherentes más abundantes. Así, fué posible encontrar que el primer subpico está asociado con la presencia de los pares 2331 y 2211 a las distancias características de éste, y que el segundo subpico aparece cuando en el proceso de amorfización se hace más abundante la presencia de pares 2101, que en el líquido aparece en menor proporción.

Para cúmulos de níquel se encontraron las configuraciones de energía mínima, de las cuales se hizo un análisis de los modos normales de vibración mediante cálculos teóricos y computacionales. El cálculo teórico proporcionó la degeneración de los modos, en tanto que el cálculo numérico nos permitió obtener tanto las degeneraciones como los valores de las frecuencias. Adicionalmente, se hizo una clasificación de la degeneración mostrada por los modos normales

ABSTRACT of the Thesis of ALVARO POSADA AMARILLAS, presented as partial requirement to obtain the DOCTOR IN SCIENCES in MATERIAL PHYSICS grade. Ensenada, Baja California, México, August 1996.

STRUCTURAL AND VIBRATIONAL PROPERTIES IN CLUSTERS, LIQUIDS AND AMORPHOUS NICKEL

Molecular dynamics simulations and a systematic analysis of the local atomic structure have been done to investigate the microstructure of liquid and amorphous nickel. The n -body Gupta potential, based on the second moment approximation of a tight-binding Hamiltonian, was used to model the metallic bonding of the system. The calculated pair distribution function (PDF) of liquid and amorphous Ni are in agreement with experimental measurements. A decomposition of the first and second peaks of the PDF into components according to the local environment of the pairs, shows that the atomic coordination of the liquid phase contains high abundance of icosahedral and distorted icosahedral structures. Crystalline and icosahedral (regular and distorted) atomic configurations contribute in approximately the same proportion to the short-range order of the amorphous phase. These results indicate that n -body interactions favor the formation of crystalline order in amorphous metals.

The vibrational normal frequencies of nickel clusters in their most stable structure are classified using group theory and calculated by direct diagonalization of the dynamical matrix. The Gupta n -body model potential was used to evaluate the second derivatives of the total energy with respect to the cluster atomic coordinates. The symmetry of the lowest-energy structures generate vibrational spectra with strong ($n = 13, 55$), medium ($n = 4, 6$), weak ($n = 3, 5, 7, 8, 10, 12, 14, 19, 20$) and null-degeneracy ($n = 9, 11$). Calculated frequencies for all clusters sizes are lower than the dimer characteristic frequency. The width of the modes distribution and the maximum frequency are independent of the cluster size for $2 < n \leq 55$.

DEDICATORIA

Con todo mi amor para mi esposa, con quien sigo compartiendo todos mis proyectos y sin cuya comprensión y apoyo no habría podido realizar este trabajo.

A mis hijos Oliver, Atenas y Alvaro, quienes han sufrido las consecuencias de esta aventura.

A mis padres, quienes en todo momento han estado conmigo.

A mis hermanos, cuyo recuerdo guardo con nostalgia.

A mi tía y primos.

A la memoria de mi querida abuela, Antonia Valenzuela Esparza.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Ignacio Garzón, por haberme apoyado en todo momento, desde que llegué a Ensenada, hasta que salí.

A los demás miembros de mi comité de tesis, Ernesto Cota, Jorge A. Gaspar, Miguel Ávalos y Shu Wang, quienes tuvieron siempre una actitud muy condescendiente en mis presentaciones ante ellos.

Al Dr. Leonel Cota, de quien recibí oportunamente e incondicionalmente el necesario respaldo para establecerme.

A Arturo Gamietea, por brindarme un espacio de trabajo y esporádicas conversaciones de interés mutuo.

A todo el personal del Instituto de Física de la U.N.A.M., en particular a Guille y Efraín Mendoza.

A mis compañeros estudiantes.

A la Universidad Nacional Autónoma de México.

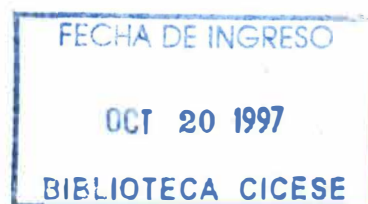
A la Universidad de Sonora.

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología.

CONTENIDO

I. INTRODUCCIÓN	1
II. FUNDAMENTOS TEÓRICOS Y MÉTODOS COMPUTACIONALES	12
II.1 El método de dinámica molecular	12
II.2 El potencial de interacción	14
II.3 Sistemas no cristalinos	16
II.4 Cúmulos de Ni_n	21
III. RESULTADOS	26
III.1 Sistemas no cristalinos	26
III.2 Cúmulos de Ni_n	31
IV. DISCUSIÓN	37
IV.1 Sistemas no cristalinos	37
IV.2 Cúmulos de Ni_n	43
IV.3 Conclusiones	45
LITERATURA CITADA	47



LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1(a)	Gráfica experimental de la Función de Distribución de Pares para níquel líquido a una temperatura de 2020 °K.	26
1(b)	Gráfica experimental de la Función de Distribución de Pares para níquel amorfo a baja temperatura	26
2(a)	Gráfica obtenida de la simulación computacional de la Función de Distribución de Pares de níquel líquido.	27
2(b)	Gráfica obtenida de la simulación computacional de la Función de Distribución de Pares de níquel amorfo.	27
3(a)	Configuraciones atómicas de estructuras inherentes presentes en el primer pico de la Función de Distribución de Pares.	29
3(b)	Configuraciones atómicas de estructuras inherentes presentes en el segundo pico de la Función de Distribución de Pares.	29
4(a)	Componentes parciales de la Función de Distribución de Pares para níquel amorfo, correspondientes a configuraciones existentes en el segundo pico.	41
4(b)	Función de Distribución de Pares de níquel amorfo y suma parcial de las $g(r)$ de algunas de las estructuras inherentes.	42
5	Estructuras más estables de los cúmulos de níquel.	32
6(a)	Distribución de modos normales de Ni_n , $n = 2-9$.	35
6(b)	Distribución de modos normales de Ni_n , $n = 10-14, 19, 20$ y 55.	36

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
I	Abundancia normalizada de estructuras inherentes para níquel líquido.	30
II	Abundancia normalizada de estructuras inherentes para níquel amorfo.	31
III	Estructura de la simetría para cúmulos de níquel.	33

PROPIEDADES MICROESTRUCTURALES Y VIBRACIONALES DE CÚMULOS, LÍQUIDOS Y AMORFOS DE NÍQUEL

I. INTRODUCCIÓN

La física de los metales es una de las líneas de investigación más fascinantes en la física del estado sólido. A pesar de que el hombre ha tratado con los metales desde tiempos prehistóricos, el conocimiento de ellos es aún incompleto. Esto es más dramático cuando se trata de comprender su comportamiento desde un punto de vista microscópico, es decir, a partir de una concepción atomística de su composición. El presente trabajo trata de ser un acercamiento al conocimiento de un tipo específico de metales, los metales de transición, estableciendo comparaciones entre sistemas de la misma especie pero estructuralmente distintos. El punto de partida de esta investigación lo constituyen resultados experimentales y un modelo microscópico a partir del cuál se ha tratado de explicar el comportamiento tanto de sistemas no cristalinos como de una especie de sistemas relativamente nueva, los cúmulos atómicos. Conviene establecer las diferencias entre los metales por la forma en que se clasifican, y definir lo que son los cúmulos atómicos para aclarar el contexto de este trabajo.

Los elementos de transición son todos aquellos elementos que pertenecen a los grupos B y VIII de la tabla periódica (TP), comprendiendo los períodos del 4 al 7. Difieren

con respecto a los elementos representativos (todos los elementos de los grupos A) en que sus propiedades no cambian en forma gradual de metálicas a no metálicas, esto es, las subcapas de energía no se llenan conforme éstas aumentan en energía. Los electrones de valencia en los elementos representativos están colocados en su nivel exterior, en tanto que los elementos de transición, que tienen uno o dos electrones en su nivel exterior, también tienen electrones de valencia en la siguiente subcapa d que está más abajo del nivel principal o en la subcapa f que está abajo de la d . Existen tres series de transición que corresponden al llenado de las subcapas $3d$, $4d$ y $5d$ y dos series más correspondientes al llenado de las subcapas $4f$ y $5f$ (Castellan, 1987).

Los metales simples son todos los elementos del grupo IA, excepto el Hidrógeno. En el nivel de energía de valencia tienen la misma configuración electrónica, con la diferencia de que aumentan los niveles de energía principales, esto es, el electrón de valencia está en los niveles $2s$, $3s$, $4s$, $5s$, $6s$ y $7s$, conforme se pasa del Litio al Francio. Se caracterizan por tener el comportamiento más metálico de todos los elementos de la tabla periódica debido a que el electrón de valencia está débilmente ligado lo cual permite que éste se mueva casi libremente. A los metales simples también se les conoce como metales alcalinos.

Los metales nobles (Cobre, Plata y Oro) tienen como característica principal una configuración del tipo $(n - 1)d^{10}ns$; el electrón de valencia se encuentra después de una subcapa d completamente ocupada y no después de una subcapa s^2p^6 , como sucede con los

metales simples. Esto marca la principal diferencia entre estos elementos y a su vez causa que las propiedades de unos y otros sean distintas.

Las fases no cristalinas de los metales de transición presentan propiedades adicionales con respecto al estado cristalino, que las hace interesantes desde el punto de vista científico. Es por esto que, para comprender el origen de algunas de estas propiedades tales como la dureza o resistencia a la corrosión, es necesario conocer el comportamiento químico y físico de estos materiales. En particular, el estudio de las propiedades estructurales en metales de transición líquidos y amorfos ha sido un campo de investigación muy activo tanto teórica como experimentalmente (Waseda, 1980; Elliot, 1984; Iida y Guthrie, 1988).

Una pregunta interesante en la física del estado líquido de los metales de transición es si existe alguna diferencia en la estructura de los metales nobles y de transición con respecto a la de los metales simples. La pregunta es si influye en el arreglo microscópico de sus átomos el hecho de que los metales de transición posean capas d o f semillenas y los metales nobles tengan capa d llena.

De acuerdo a datos experimentales, se ha visto que los factores de estructura $S(k)$ de los metales de transición y nobles son en general cualitativamente iguales que los de los metales simples. Este hecho experimental da una descripción bastante sencilla para la estructura de la mayoría de los metales nobles y de transición en estado líquido (Waseda,

1980). Tomando la transformada de Fourier del factor de estructura obtenemos la función de distribución de pares (PDF). Esta es la función más simple mediante la cual se caracteriza la estructura de la materia condensada, y nos proporciona la probabilidad de encontrar a un par de átomos separados una distancia r con respecto a la probabilidad esperada para una distribución de partículas completamente aleatoria a la misma densidad (Allen y Tildesley, 1992). De la definición anterior, es claro que su forma dependerá de la temperatura a la que se encuentre el sistema en estudio. A bajas temperaturas la separación entre pares de átomos será menor siendo así que los picos de la PDF lucirán más estrechos y un poco más altos que a temperaturas más elevadas, donde la separación entre pares ha de ser mayor. Para comprender su utilidad, basta decir que a partir de ella puede calcularse el número de coordinación, la energía, la presión y el potencial químico, entre otras propiedades.

El estudio teórico de estos materiales se ha hecho con métodos semiempíricos como el método del átomo embebido (EAM) (Foiles, 1985; Holzman *et al*, 1991). Bajo este esquema, la energía de un sistema de átomos puede expresarse como una funcional de la densidad electrónica total. De esta manera, la energía total del sistema de partículas se expresa en función de la densidad electrónica total en un átomo debida al resto de los átomos del sistema; un conjunto de funciones F_i , que constituyen la energía necesaria para insertar al i -ésimo átomo en esa densidad electrónica, y un conjunto de funciones ϕ_{ij} que representan un potencial de interacción de pares de corto alcance con las cuales se modela la repulsión átomo-átomo.

El método de Car-Parrinello (de primeros principios) ha sido usado para calcular propiedades electrónicas, estructurales y dinámicas en cobre líquido (Pasquarello *et al*, 1992). En éste, se construye un lagrangiano mixto clásico-cuántico para los electrones y los iones, donde los electrones se describen mediante funciones de onda (de un electrón), en tanto que los iones quedan descritos por un conjunto de coordenadas (Andreoni, 1987). Este método permite hacer simulaciones de dinámica molecular, donde las fuerzas que actúan sobre los átomos se derivan del estado base electrónico dentro del esquema de la Teoría de Funcional de la Densidad.

Tanto el método de Car-Parrinello como el de EAM proporcionan resultados que están en concordancia con los resultados experimentales en los factores de estructura y la función de distribución de pares $g(r)$ para varios metales de transición y nobles en estado líquido (Foiles, 1985; Holzman *et al*, 1991; Pasquarello *et al*, 1992).

La comparación entre las propiedades estructurales de metales de transición amorfos y líquidos muestra que las características generales de éstas son similares, excepto por un desdoblamiento del segundo pico del factor de estructura estático (y por tanto de la $g(r)$) en el estado amorfo (Waseda, 1980). El níquel es un ejemplo típico de esta diferencia ya que el desdoblamiento del segundo pico es bastante claro (figuras 1(a) y 1(b)) en el estado amorfo (Waseda, 1980; Ichikawa, 1973).

Para explicar esto, se han propuesto varios modelos de estructuras desordenadas con el fin de reproducir y describir el perfil básico de las funciones $S(k)$ y $g(r)$ (Waseda, 1980; Elliot, 1984). En particular, los modelos de empaquetamiento denso aleatorio de esferas duras (DRPHS) modificado (Ichikawa, 1975) y el de empaquetamiento denso aleatorio de Lennard-Jones (DRPLJ) (Clarke y Jónsson, 1993), describen cualitativamente el mecanismo de desdoblamiento del segundo pico en términos de la formación de configuraciones atómicas especiales.

La estructura basada en el modelo DRPHS modificado se genera mediante un cálculo computacional en el que esferas duras uniformes se añaden sucesivamente a pequeños núcleos iniciales, y cada esfera adicional toma la posición de triple contacto que está más cercana al centro del cúmulo. Estos cúmulos o núcleos iniciales son triángulos, tetraedros, dodecaedros e icosaedros. En este modelo se consideran en promedio 10 vecinos cercanos a átomos interiores, a diferencia de otros, donde puede haber hasta 12 vecinos cercanos.

Bajo el modelo DRPLJ es posible generar la estructura con el método de simulación computacional de Dinámica Molecular incorporando un potencial tipo Lennard-Jones y relajando las posiciones iniciales mediante el método de descenso súbito. Las posiciones iniciales son tomadas del modelo DRPHS. El análisis de vecinos cercanos hecho por Clarke y Jónsson (1993) para ambos modelos muestra que el primer subpico de la Función de Distribución de Pares se debe a tetraedros que comparten una cara y triángulos adyacentes

(en la misma proporción), en tanto que el segundo subpico está asociado con la presencia de trímeros lineales, principalmente.

La estructura local de los estados amorfo y líquido puede estudiarse mediante la clasificación de las configuraciones atómicas de acuerdo a los mínimos de energía potencial. Para tener acceso a estos mínimos es necesario utilizar algún método de minimización (descenso súbito o algún otro) y simular computacionalmente el comportamiento de estos sistemas (Stillinger y Weber, 1982; Stillinger y Weber, 1983). Este formalismo es una forma de dividir en varias regiones el espacio de configuraciones para la dinámica de un sistema de n cuerpos. Dentro de cada región habrá un mínimo local de la superficie de energía potencial al que se puede llegar mediante un algoritmo de minimización. Este proceso es la base para dividir el espacio de configuración, y la estructura en el mínimo local es la estructura inherente de la región correspondiente. Así, la idea de dividir el orden observable de los materiales líquidos y amorfos en partes vibracional y de estructura inherente proporciona una forma de comprender el tipo de orden a corto alcance presente en estos materiales.

Este planteamiento ha sido usado para estudiar la microestructura de cúmulos, líquidos y amorfos con interacción tipo Lennard-Jones (Clarke y Jónsson, 1993; Honeycutt y Andersen, 1987; Jónsson y Andersen, 1988; Shumway *et al*, 1995). El análisis de vecinos comunes (CNA) (Faken y Jónsson, 1994) ha servido para clasificar sistemáticamente la abundancia de las estructuras inherentes características de estos sistemas. Por ejemplo, un líquido de Lennard-Jones contiene estructuras inherentes con simetría quintuple

característica del orden icosaedral (Honeycutt y Andersen, 1987; Jónsson y Andersen, 1988). La abundancia de tales estructuras es independiente de la temperatura cuando las temperaturas son muy elevadas, pero ligeramente arriba de la temperatura de transición vítrea, el vidrio de Lennard-Jones presenta un incremento en la abundancia de estructuras icosaedrales y, al mismo tiempo, una disminución en el número de configuraciones características de las fases cristalinas fcc y hcp. El orden local icosaedral también ha sido encontrado cuando aumenta la densidad del empaquetamiento aleatorio de esferas duras (Clarke y Jónsson, 1993) o en la transición vítrea inducida por cambios en la presión en sistemas tipo Lennard-Jones (Shumway *et al*, 1995).

Otros estudios hechos con simulaciones computacionales usando potenciales de Lennard-Jones no aditivos y mediante un análisis del poliedro de Voronoi (Della Valle *et al*, 1994), mostraron que en una aleación Ni-Y con estructura amorfa, la presencia de estructuras icosaedrales es muy pequeña existiendo principalmente estructuras características del orden cristalino. La escasez de cúmulos icosaedrales ha sido atribuida a la no aditividad de las fuerzas (Hausleitner y Hafner, 1992), pues al reducir la no aditividad, el orden icosaedral aumenta.

Los cúmulos son agregados de átomos o moléculas cuya formación se ve favorecida por condiciones experimentales o naturales específicas. Las propiedades de estos sistemas evolucionan gradualmente a medida que aumenta su estado de agregación hasta que alcanzan un tamaño crítico, donde sus propiedades ya no continúan cambiando, pues han

llegado a su forma final en bulto. Esta característica de los cúmulos permite utilizarlos como medio para comprender el proceso de crecimiento de cristales desde un punto de vista microscópico.

El estudio de las propiedades vibracionales de cúmulos atómicos y moleculares ha llegado a ser un campo de investigación muy activo (Haberland, 1994), motivado en parte por el desarrollo reciente de técnicas experimentales que permiten medir el espectro de frecuencias vibracional de cúmulos atómicos (Honea *et al*, 1993; Buck y Krohne, 1994). El conocimiento del espectro de los modos normales es de crucial importancia para discriminar la estructura atómica del sistema y describir el comportamiento dinámico y termodinámico del mismo. Los cálculos teóricos de los modos normales de cúmulos dependen del tipo de interacción usado para representar el enlace entre los átomos. Siguiendo esta línea, se han hecho varios estudios usando potenciales modelo para sistemas de van der Waals (Garzón y Blaisten-Barojas, 1986; Garzón *et al*, 1989), iónicos (Martin, 1983), y se han hecho cálculos de primeros principios para semiconductores (Jing *et al*, 1995) y cúmulos de metales alcalinos (Aguilar *et al*, 1995).

En general, es difícil obtener los modos de vibración, especialmente para cúmulos con muchos átomos. La estructura del cúmulo, asociada a un mínimo local o global de la superficie de potencial multidimensional debe ser conocida de antemano. Sin embargo, el número de mínimos aumenta rápidamente con su tamaño siendo un trabajo complicado determinar el mínimo global que corresponde a la estructura del cúmulo de más baja energía.

Una vez que se conoce su estructura, la simetría que presente será de mucha utilidad para obtener una descripción cualitativa de los modos normales. La clasificación de tales modos puede hacerse en términos de las representaciones irreducibles del grupo de simetría del cúmulo (Cotton, 1990). Para tener una descripción completa (cuantitativa) del espectro de frecuencias del cúmulo, es necesario hacer un análisis vibracional usando las segundas derivadas de la energía total con respecto a las coordenadas atómicas.

El objetivo principal de la tesis es investigar el tipo de orden local presente en un metal de transición en sus fases amorfa y líquida, y la estructura vibracional de los cúmulos de níquel. Se presentan resultados del estudio de la microestructura del níquel en estados líquido y amorfo, obtenidos mediante simulaciones con dinámica molecular y el método de descenso súbito para encontrar las estructuras inherentes de la superficie de energía potencial definida por el potencial de n cuerpos de Gupta, adecuado para modelar el enlace metálico. Para clasificar sistemáticamente las estructuras inherentes en estas fases, se hizo una descomposición del primer y segundo pico de la PDF realizando un análisis de vecinos comunes lo cual nos permitió obtener un conocimiento más profundo de las propiedades estructurales de los metales de transición en fases no cristalinas. También, se presentan los resultados del análisis vibracional hecho para cúmulos de Ni_n , con $n = 2-14, 19, 20$ y 55 átomos. Primeramente se hace la caracterización de los modos vibracionales usando teoría de grupos, explotando así sus características de simetría, y enseguida se calculan las frecuencias de vibración diagonalizando la matriz dinámica asociada a cada uno de ellos. La matriz dinámica se construye a partir de las segundas derivadas del potencial con respecto a

las coordenadas atómicas, evaluadas en el mínimo. El enlace metálico se describe también mediante el potencial de Gupta.

En el capítulo II se describe la metodología utilizada en las simulaciones, el potencial de interacción, el análisis de vecinos comunes y el proceso para encontrar los modos vibracionales mediante teoría de grupos y numéricamente. En el capítulo III se reseñan los resultados obtenidos. La primera parte de este capítulo está dedicada a sistemas no cristalinos y la segunda a cúmulos de níquel. Finalmente, en el capítulo IV se discuten los resultados y se describen las principales contribuciones del presente trabajo.

II. FUNDAMENTOS TEÓRICOS Y MÉTODOS COMPUTACIONALES

II.1 EL MÉTODO DE DINÁMICA MOLECULAR

El método de simulación de Dinámica Molecular (DM), es uno de los muchos métodos computacionales mediante los cuales pueden calcularse propiedades de sistemas físicos, sean sólidos, líquidos, amorfos o cúmulos. Tiene la característica de poder calcular propiedades dinámicas y estructurales, a diferencia de otros como el de Monte Carlo, donde sólo pueden calcularse propiedades estructurales.

Una vez definido el sistema físico, el siguiente paso es incorporar el tipo de interacción que gobierna su movimiento, es decir, el potencial de interacción entre las partículas. Este puede ser una función analítica o numérica. Definida la función potencial, mediante algún algoritmo numérico son integradas las ecuaciones de movimiento de Newton asociadas al sistema. La solución a este conjunto de ecuaciones genera una trayectoria en el espacio de estados del sistema.

El cálculo se inicia desde un estado inicial conocido arbitrario $\Gamma(t_0)$ al tiempo t_0 . Puesto que la configuración geométrica inicial es conocida, lo es la energía potencial. De esta energía potencial se calculan las fuerzas que actúan sobre cada partícula y mueven al

sistema a un nuevo estado $\Gamma(t_0 + \Delta t)$, obteniendo una nueva configuración (Blaisten-Barojas, 1987). Este proceso se repite hasta consumir el tiempo de la simulación. A lo largo de este proceso es cuando se calculan los promedios temporales de las variables físicas bajo estudio.

El ingrediente principal en la simulación con DM es la función potencial. El resultado de la simulación depende completamente de qué tan realista es el potencial utilizado. Así, buenos potenciales modelo asegurarán buenos resultados numéricos. La otra parte de la que dependen los resultados computacionales es el algoritmo de integración. En la actualidad existen varios algoritmos de integración que han probado ser buenos, esto es, que conservan las constantes de movimiento del sistema bajo el esquema seleccionado para la simulación, es decir, el tipo de ensemble estadístico. En particular, en este trabajo se hizo uso del algoritmo de Verlet para integrar las ecuaciones de movimiento.

El algoritmo de Verlet es uno de los más comunes algoritmos de integración en DM. Además de ser un algoritmo sencillo, posee buena estabilidad aún para pasos de integración moderadamente grandes (Haile, 1992). Matemáticamente se define como un algoritmo de diferencias finitas, y puede deducirse a partir de la expansión en serie de Taylor de la posición $x(t + \Delta t)$ y $x(t - \Delta t)$. Sumando ambas expansiones se obtendrá el algoritmo para las posiciones, en tanto que al restarlas obtendremos el algoritmo para las velocidades. Lo mismo es válido para las otras componentes cartesianas de los vectores de posición y velocidad.

II.2 EL POTENCIAL DE INTERACCIÓN

Para la simulación computacional la computadora es un laboratorio experimental que permite determinar cuando un potencial modelo es apto para describir sistemas reales. Por mucho tiempo, el uso de potenciales de pares fue la elección natural para reproducir hechos experimentales en sistemas simples. Sin embargo, al ir extendiendo el uso de la simulación a sistemas más complejos, como metales o semiconductores, se vio que estos potenciales no eran apropiados. Así, surgieron los potenciales empíricos que incorporan efectos de n cuerpos, entre los que destacan el Modelo de Pegamento (glue model) y el potencial modelo del Método del Átomo Embebido (Embedded Atom Method).

En este trabajo se ha utilizado un potencial de interacción donde el enlace metálico del níquel en estado no cristalino incorpora efectos de n cuerpos, basado en la expresión de Gupta (1981) para la energía cohesiva de los metales nobles y de transición.

La parte atractiva del potencial de Gupta se obtiene de la aproximación del segundo momento de la densidad de estados electrónicos de un sistema modelado mediante un hamiltoniano tipo tight-binding. En particular, el segundo momento de la densidad de estados electrónicos (DOS) puede escribirse como una suma de cuadrados de integrales de salto, que describen elementos de matriz en el hamiltoniano con trayectorias electrónicas que inician en un sitio dado, saltan a algún otro sitio y luego regresan al sitio original. La energía de la capa es proporcional a la raíz cuadrada del segundo momento y las integrales de salto

dependen de las distancias entre los átomos i y j . Para asegurar la estabilidad del sistema es necesario añadir una parte repulsiva, que normalmente se asume como la suma de potenciales tipo Born-Mayer (Cleri y Rosato, 1993).

La forma analítica de este potencial en función de las distancias interatómicas r_{ij} es

$$V = \frac{U}{2} \sum_{j=1}^n \left[A \sum_{i(\neq j)=1}^n e^{-p(r_{ij}/r_0-1)} - \left[\sum_{i(\neq j)=1}^n e^{-2q(r_{ij}/r_0-1)} \right]^{\frac{1}{2}} \right], \quad (1)$$

donde los parámetros U , A , p , q y r_0 dependen del material. Los valores de p y q para este trabajo fueron 9 y 3 respectivamente, usados anteriormente (Ducastelle, 1970) para metales de transición. El valor $A = 0.101036$ se obtiene minimizando la energía de cohesión del metal fcc (en su fase de bulto) en el valor de equilibrio a distancia de primeros vecinos. Los valores $U = 3.40 \text{ eV}$ y $r_0 = 2.49 \text{ \AA}$ se usaron una vez que se ajustaron la energía de cohesión y la constante de red a los valores experimentales para el níquel en su estructura cristalina fcc.

El potencial de Gupta ha sido usado para investigar propiedades vibracionales de bulto y energías de defecto por vacancias, intersticios y superficies en metales de transición con estructura cristalina fcc (Rosato *et al*, 1989). En particular, este potencial describe adecuadamente el proceso de reconstrucción que ha sido reportado experimentalmente en

superficies de iridio, oro y platino. También ha sido probado en sistemas con estructura hcp y aleaciones (Cleri y Rosato, 1993).

El cálculo de defectos puntuales de la red cristalina, la dinámica de la red y el comportamiento a temperatura finita ha mostrado que este potencial es apropiado para describir el comportamiento real del tipo de materiales al que se refiere este trabajo. En cuanto a las simulaciones con dinámica molecular, el potencial se ha utilizado en el cálculo de propiedades estructurales, dinámicas (Jellinek y Garzón, 1991; Garzón y Jellinek, 1991; Garzón y Jellinek, 1993), vibracionales (Carnalla *et al*, 1993) y la fragmentación de cúmulos metálicos (López y Jellinek, 1994). El efecto de la interacción de n cuerpos sobre el comportamiento físico de cúmulos metálicos se observa en las propiedades estructurales y dinámicas cuando se comparan con resultados que provienen de simulaciones hechas con interacciones por pares (Jellinek y Garzón, 1991; Garzón y Jellinek, 1991; Garzón y Jellinek, 1993).

II.3 SISTEMAS NO CRISTALINOS

Para analizar la estructura local de los sistemas no cristalinos, se eligió una celda unitaria cúbica con 256 partículas y condiciones de frontera periódicas consistentes con la geometría de la celda. El tamaño de la celda se eligió de tal manera que se obtuvieran separaciones entre partículas que cayeran más allá del segundo pico de la PDF, y el número de partículas en la celda se obtuvo una vez dadas las dimensiones de la celda, cuidando que

la densidad del sistema simulado fuese consistente con el valor experimental para el níquel (8.88 g/cm^3) La adición de las condiciones de frontera periódicas permite que la celda unitaria se reproduzca espacialmente para formar un cristal infinito, y que el tránsito de las partículas de una a otra celda no produzca oscilaciones en la densidad ya que al entrar (o salir) una de ellas por un lado, otra sale (o entra) por el lado opuesto. Con este artificio también se evita que haya partículas en la superficie.

Las simulaciones con dinámica molecular se hicieron bajo el esquema del ensemble microcanónico, es decir, manteniendo constantes el número de partículas, el volumen de la celda y la energía total del sistema. Las ecuaciones de movimiento se integraron mediante el algoritmo de Verlet (1967) con paso de integración de 7.8×10^{-16} s. Este tamaño de paso de integración asegura la conservación de la energía total aún para las corridas más largas (10^5 pasos de integración). Los valores iniciales de las coordenadas fueron las de una red fcc y las velocidades se tomaron de la distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann consistente con la temperatura inicial de simulación.

II.3.1 DINÁMICA MOLECULAR Y ESTRUCTURAS INHERENTES DE NÍQUEL LÍQUIDO

Partiendo del conjunto de posiciones y velocidades de la estructura cristalina FCC, el sistema se equilibró y calentó escalando sucesivamente las velocidades hasta alcanzar una temperatura superior a la temperatura de fusión. La caracterización de la fase del material durante la simulación se hizo calculando el desplazamiento cuadrático medio como función

del tiempo. Esto nos permitió conocer el grado de movimiento difusional del sistema. A una temperatura cercana a la del punto de fusión, el valor del coeficiente de difusión fue $0.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$. Este es un valor muy cercano a los obtenidos en simulaciones de dinámica molecular en níquel líquido usando potenciales tipo Embedded Atom Model (EAM) (Mei y Davenport, 1990; Kuiying y Qinchung, 1992). La comparación se hizo con resultados de otras simulaciones ya que no se conocen valores experimentales del coeficiente de difusión para el níquel líquido.

Una vez que se obtuvo el estado líquido, se hizo una corrida de 80 *ps* a la temperatura de 2000 °K con el fin de calcular sus propiedades estructurales. Durante esta corrida, se acopló el método de descenso súbito (Garzón *et al*, 1989) para eliminar el efecto del movimiento térmico y poder determinar una serie de estructuras inherentes independientes, características del estado líquido.

II.3.2 DINÁMICA MOLECULAR Y ESTRUCTURAS INHERENTES DE NÍQUEL AMORFO

El estado amorfo simulado se obtuvo haciendo un enfriamiento súbito a partir de la última configuración del líquido a 2000 °K, llevando al sistema hasta un estado de baja temperatura a una razón de enfriamiento de 10^{12} °K/s , aproximadamente. Cuando se tuvo una temperatura de 100 °K, se dejó que el sistema evolucionara libremente hasta equilibrarse y, posterior a esto, se hizo un ligero escalamiento en las velocidades de las partículas para llevar nuevamente al sistema hasta una temperatura de 700 °K. Alcanzada esta temperatura

se dejó evolucionar libremente al sistema durante 10 *ps* para finalmente reducir súbitamente la temperatura hasta 100 °K. En estas condiciones, se dejó evolucionar nuevamente al sistema durante 80 *ps* con el propósito de calcular promedios temporales. En particular, se promedió la PDF sobre 200 configuraciones obteniendo un comportamiento cualitativamente aceptable comparado con resultados experimentales.

Los efectos de las razones de enfriamiento y calentamiento se han estudiado anteriormente (Likhachev *et al*, 1994), indicando que la temperatura de transición vítrea aumenta con ellas. El procedimiento quenching-annealing descrito arriba, ha sido usado en la amorfización de materiales como Ni (Likhachev *et al*, 1994), Si (Stich *et al*, 1991), y Ge (Takeuchi y Garzón, 1996). La concordancia entre los resultados obtenidos y los experimentales indican que el proceso utilizado es efectivo para generar amorfos. Las estructuras inherentes del níquel amorfo se obtuvieron durante la corrida a $T = 100$ °K, usando el método descenso súbito para suprimir efectos del movimiento vibracional, tal como se hizo para la fase líquida.

II.3.3 ANÁLISIS DE VECINOS COMUNES

Para obtener una descripción 3-dimensional de la configuración atómica local podemos usar un método para clasificar las estructuras inherentes que resultan después de aplicar la técnica de minimización descenso súbito a las configuraciones de líquido y amorfo. Este método es llamado análisis de vecinos comunes (CNA) y permite descomponer los

picos de la PDF caracterizando el ambiente local que rodea a cada par de los átomos que contribuyen a tales picos, particularmente primero y segundo picos, en términos de el número y las propiedades de los vecinos cercanos comunes al par en consideración. Las primeras versiones de este método se usaron para analizar el efecto de la interacción de 3 cuerpos sobre la energía de cúmulos pequeños (Blaisten-Barojas y Andersen, 1985). Posteriormente se extendió para estudiar propiedades estructurales de cúmulos de Lennard-Jones de un componente (Honeycutt y Andersen, 1987) y relajación estructural en líquidos de Lennard-Jones de uno y dos componentes (Jónsson y Andersen, 1988). Faken y Jónsson (1994) extendieron el método para analizar sistemáticamente la estructura atómica local en combinación con gráficas en 3-D de computadora.

En este trabajo se usa el planteamiento originalmente implementado por Blaisten-Barojas (Blaisten-Barojas y Andersen, 1985), en el que la caracterización microestructural del sistema se hace en función de 4 índices que caracterizan a cada par analizado (par raíz). El primer índice denota a qué pico pertenece el par, el segundo índice proporciona el número de vecinos cercanos comunes al par, el tercer índice especifica el número de enlaces a vecinos cercanos entre los vecinos comunes y el cuarto índice se añade para distinguir entre configuraciones que tienen los mismos 3 primeros índices, pero que poseen una topología distinta. Las posiciones de los primero y segundo mínimos son usados para definir una distancia de corte y diferenciar entre primeros vecinos cercanos, segundos vecinos cercanos, etc.

El método CNA permite distinguir entre varios tipos de estructuras locales (fcc, bcc, hcp, icosaedral) ya que el orden local tiene asociado distintos tipos de pares. Por ejemplo, el orden fcc tiene pares del tipo 1421, en tanto que el hcp tiene pares 1421 y 1422. Pares 1551 que corresponden a bipirámides pentagonales, son característicos del orden icosaedral. Las figuras 3(a) y 3(b) muestra los tipos de pares que se presentaron en mayor abundancia en el primer y segundo pico, respectivamente.

II.4 CÚMULOS DE Ni_n

El potencial de Gupta ha sido usado anteriormente para estudiar algunas propiedades de cúmulos metálicos, por ejemplo, López y Jellinek (1994) analizan la dinámica del fenómeno de fragmentación de cúmulos atómicos, comparando sus resultados con los de algunos modelos estadísticos. Esta comparación indica que los efectos dinámicos pueden jugar un papel importante en el proceso de fragmentación.

Se han hecho estudios sobre procesos de fusión usando el potencial de Gupta en cúmulos de oro (Garzón y Jellinek, 1991). En este trabajo, se encontró que los cúmulos de oro con 14 átomos presentan un estado de prefusión, donde el cúmulo pasa de sólido a líquido y viceversa; además, la reducción en la temperatura de fusión de los cúmulos de níquel con 13 átomos cuya interacción fue modelada con el potencial de Gupta, es mayor que la reducción en la temperatura de fusión de los cúmulos modelados con el potencial de Lennard-Jones al comparar con las respectivas temperaturas de fusión del bulto.

Existen también estudios más amplios acerca de las propiedades estructurales, dinámicas y de fusión (Jellinek y Garzón, 1991; Garzón y Jellinek, 1992; Garzón y Jellinek, 1993), donde se ha encontrado que existen diferencias substanciales cuando se modelan sistemas con el potencial de Gupta y aquéllos modelados con el potencial de Lennard-Jones. Así mismo, se ha encontrado que dichas propiedades dependen drásticamente de los valores de los parámetros del potencial de Gupta pues al usar uno u otro conjunto de valores la topología de la superficie de energía potencial cambia radicalmente.

En este trabajo se extiende el rango de aplicaciones del potencial al estudiar las propiedades vibracionales de cúmulos de Ni_n . Los parámetros del potencial de Gupta fueron los mismos que se usaron para el análisis de las propiedades estructurales y dinámicas de los sistemas no cristalinos. Las distancias, energías y frecuencias de vibración se darán en unidades reducidas, siendo las siguientes las reglas para su transformación: $r_{ij}^* = r_{ij}/r_{0n}$, $V^* = V/U_n$ y $\omega^* = \omega/(U_n/mr_{0n}^2)^{1/2}$, donde m es la masa atómica.

II.4.1 GEOMETRÍA DE LOS CÚMULOS

La configuración de mínima energía de los cúmulos de Ni_n , $n = 2-14, 19, 20$ y 55 , fue obtenida mediante el uso combinado de simulaciones con DM y la técnica de templado simulado (Jellinek y Garzón, 1991; Garzón y Jellinek, 1992; López y Jellinek, 1994). En la figura 5 se muestran las estructuras más estables de estos cúmulos, su energía y el grupo puntual asociado. Se observa que los cúmulos de Ni_n crecen siguiendo un patrón de

empaquetamiento denso en el cual es máximo el número de distancias de vecinos cercanos. La simetría pentagonal se presenta desde el tamaño $n = 7$, excepto para el caso $n = 8$. El cúmulo de 13 átomos tiene forma de icosaedro en su configuración de mínima energía, en tanto que los cúmulos con $n = 12$ y $n = 14$ se obtienen del icosaedro quitando un átomo de la superficie y añadiendo uno en una superficie con simetría triple, respectivamente. La configuración más estable para el cúmulo con $n = 19$ átomos es la de dos icosaedros traslapados. La configuración del cúmulo con $n = 20$ átomos es la del cúmulo de 19 átomos más un átomo colocado sobre una orilla del anillo central de 5 átomos. El icosaedro de 2 capas es la configuración más estable del caso $n = 55$.

Aunque las estructuras mostradas en la figura 5 son similares a las que se obtienen utilizando otro tipo de potenciales, como Lennard-Jones o Morse, existen otras propiedades estructurales y dinámicas que son diferentes debido a la interacción de n cuerpos definida en el potencial de Gupta. Pueden mencionarse diferencias en la estabilidad relativa de los isómeros de algunos cúmulos (Garzón y Jellinek, 1993) y un comportamiento más complejo en el proceso de fusión (Jellinek y Garzón, 1991; Garzón y Jellinek, 1992) (prefusión en los casos $n = 14, 20$).

Puesto que no se conoce información experimental acerca de la estructura de los cúmulos de Ni_n , $n = 2-14, 19, 20$ y 55 , no es posible comprobar aún las predicciones obtenidas con el potencial de Gupta. Sin embargo, algunos experimentos sobre la reactividad química de adsorbatos moleculares de cúmulos de níquel (Parks *et al*, 1991)

sugieren que la simetría icosaedra y el empaquetamiento denso están presentes en la estructura de estos cúmulos.

Por otro lado, los métodos de primeros principios no pueden ser fácilmente aplicados a cúmulos de metales de transición debido al tamaño de sus átomos y su complejidad. Las restricciones propias de cada uno de los métodos de primeros principios hacen difícil una comparación de resultados (Lathiotakis *et al*, 1996). Por ejemplo, los cálculos de Interacción de Configuración (IC) están restringidos sólo al dímero y con frecuencia, el nivel logrado en el cálculo IC es crucial para determinar el estado base del átomo de un metal de transición.

Por el lado de los métodos semiempíricos, al aplicarlos al estudio de la estructura de mínima energía de cúmulos de Ni_n algunos muestran buena concordancia con conclusiones basadas en el análisis de la reactividad química de cúmulos de níquel, al predecir el empaquetamiento icosaedra (Güvenç y Jellinek, 1992; Rey *et al*, 1993; García-Rodeja *et al*, 1994). Otros sin embargo, solamente muestran concordancia parcial (Lathiotakis *et al*, 1996; Menon *et al*, 1994).

II.4.2 MODOS NORMALES DE VIBRACIÓN

La simetría de los cúmulos nos permite hacer un análisis cualitativo de los modos vibracionales mediante Teoría de Grupos (TG) (Cotton, 1990). Para obtener el número total

de modos de vibración aplicamos las operaciones de simetría del grupo puntual correspondiente a cada uno de los cúmulos. El propósito es obtener los caracteres de una representación reducible, para lo cual necesitamos conocer el número de átomos que quedan fijos en su posición después de aplicada la operación de simetría, y la traza de la matriz asociada a esa operación. Estos datos son suficientes para calcular el número de veces que aparece cada representación irreducible en la representación reducible, obteniendo así el número total de modos vibracionales. Resumiendo lo anterior, TG nos permite conocer a partir de la simetría del sistema, el número total de modos, la degeneración de cada uno de ellos y la región del espectro electromagnético donde es posible detectarlos experimentalmente, esto es, en las regiones de excitación Raman o infrarrojo. La tabla III muestra los resultados del análisis hecho con TG para cada cúmulo.

Numéricamente, el cálculo de las frecuencias de los modos normales se obtiene a partir de la diagonalización de la matriz dinámica del sistema. La matriz dinámica se construye tomando las segundas derivadas del potencial con respecto a las coordenadas atómicas, evaluando en la configuración de mínima energía. Las amplitudes y direcciones de oscilación se encuentran al resolver el problema más general de valores propios. Aunque numéricamente es posible obtener las magnitudes de las frecuencias, sus valores estarán determinados por el potencial modelo usado en la simulación. Valores más cercanos a los experimentales serán obtenidos en la medida en que el potencial sea más realista, es decir, que describa exactamente las interacciones presentes.

III. RESULTADOS

III.1 SISTEMAS NO CRISTALINOS

Las figuras 1(a) y 1(b) muestran los resultados experimentales obtenidos por Waseda (1980) e Ichikawa (1973) de la Función de Distribución de Pares (PDF) para níquel en estado líquido y amorfo.

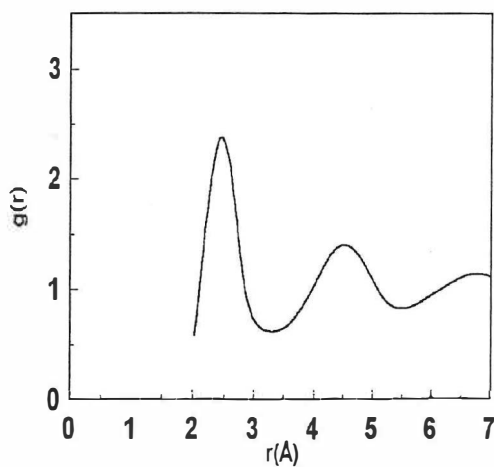


Figura 1(a). Función de Distribución de Pares de níquel líquido a $T=2020$ K. Los datos fueron tomados de Waseda, 1980.

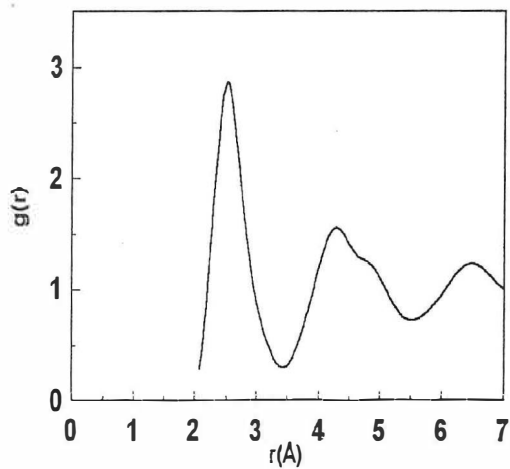


Figura 1(b). Función de Distribución de Pares de níquel amorfo a baja temperatura. Los datos se tomaron de Ichikawa, 1973.

Usando las coordenadas atómicas de las configuraciones obtenidas durante la simulación, se obtuvo la PDF tanto para el líquido como para el amorfo, promediando sobre 200 configuraciones. Las figuras 2(a) y 2(b) muestran tales gráficas.

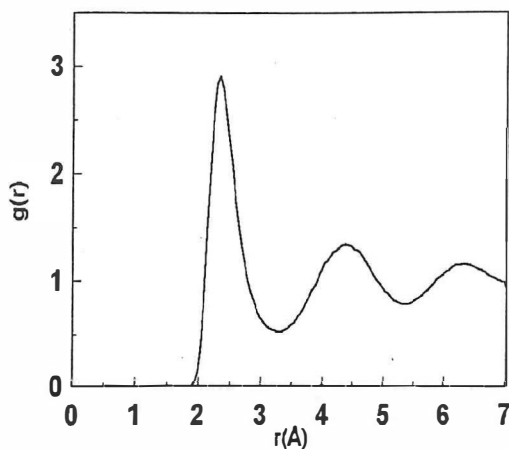


Figura 2(a). Función de Distribución de Pares de níquel líquido simulado a temperatura $T=2000$ K

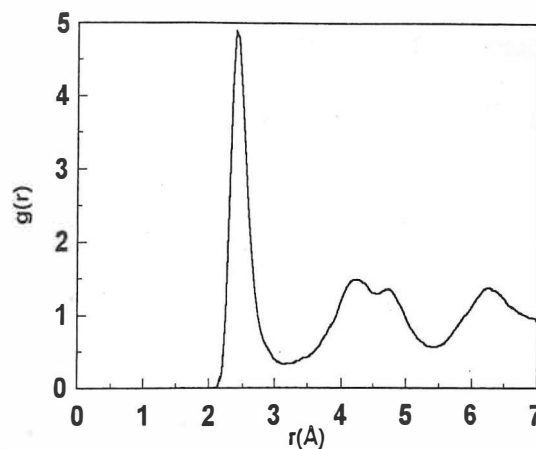


Figura 2(b). Función de Distribución de Pares de níquel amorfo simulado a una temperatura $T=100$ K.

La comparación con las curvas experimentales 1(a) y 1(b) permite ver el buen comportamiento cualitativo de las curvas simuladas.

En el caso del líquido (Fig. 2(a)), la $g(r)$ calculada a $T = 2000$ °K muestra un primer pico simétrico cuyo máximo se encuentra en $r_1 = 2.34$ Å. El segundo pico de la PDF tiene el máximo en $r_2 = 4.36$ Å, dando una razón $r_2/r_1 = 1.86$, valor que es característico de los metales simples en estado líquido y que además, concuerda con los valores experimentales (Waseda, 1980). Sin embargo, la posición de los picos está corrida hacia valores más bajos que los reportados experimentalmente (Waseda, 1980). Esta diferencia es de esperarse puesto que los parámetros del potencial no fueron optimizados para obtener una concordancia total con los datos experimentales; sin embargo, es de notarse que las principales propiedades de la PDF para el níquel líquido pueden ser obtenidas, extendiendo de esta manera el rango de aplicaciones del potencial de Gupta a metales líquidos. La

comparación con los datos experimentales sería mejor si usáramos un conjunto de parámetros obtenidos mediante un procedimiento de optimización más complejo (Cleri y Rosato, 1993).

En la figura 2(b) se muestra la función de distribución de pares obtenida de la simulación para el caso del níquel amorfo. En ella se puede ver la principal característica de los vidrios metálicos, esto es, el desdoblamiento del segundo pico. El máximo del primer pico de la PDF se encuentra en $r_1 = 2.40 \text{ \AA}$, en tanto que los subpicos del segundo pico están localizados en $r_2 = 4.22 \text{ \AA}$ y $r_3 = 4.70 \text{ \AA}$. Al comparar los cocientes de las posiciones donde se localizan los máximos de la simulación $r_2/r_1 = 1.76$ y $r_3/r_1 = 1.96$ con los respectivos valores experimentales $r_2/r_1 = 1.71$ y $r_3/r_1 = 1.95$ (Waseda, 1980), se observa que los obtenidos de la simulación están corridos hacia distancias más grandes. Otra cosa que puede verse de la gráfica de la simulación es que la altura del primer pico es mayor que la reportada para el experimento por Ichikawa (1973), figura 1(b). Esto significa que la temperatura del amorfo simulado es menor que la temperatura a la que se realizaron las mediciones experimentales.

Las figuras 3(a) y 3(b) muestran las configuraciones atómicas que se obtienen en mayor abundancia después de usar el método CNA. La figura 3(a) muestra los tipos de pares asociados al primer pico y la figura 3(b) los del segundo pico de la PDF.

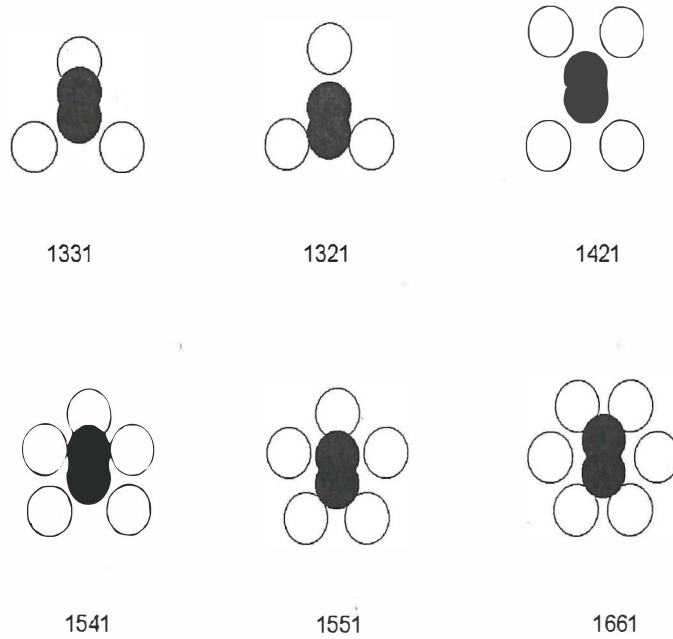


Figura 3(a). Configuraciones atómicas de estructuras inherentes correspondientes al primer pico de la PDF. El par raíz se muestra con círculos negros y los círculos blancos representan a los vecinos comunes que definen el ambiente local.

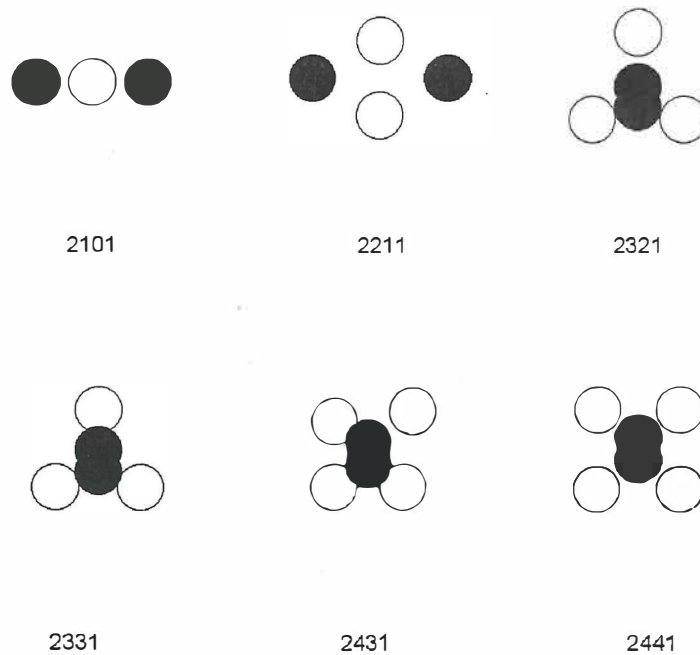


Figura 3(b). Configuraciones atómicas de estructuras inherentes correspondientes al segundo pico de la PDF. Los círculos negros y blancos se definen como en la figura 3(a).

En las tablas I y II se muestran las abundancias normalizadas de los pares seleccionados a 3 diferentes tiempos de la corrida de simulación y los promedios correspondientes para níquel líquido y amorfo, respectivamente. Las cantidades han sido normalizadas de tal manera que el número total de pares que contribuyen al primer pico es uno.

TABLA I. Abundancia normalizada de estructuras inherentes para Ni líquido a una temperatura $T=2000$ °K, calculada a tres tiempos diferentes, usando el método steepest-descent y las configuraciones atómicas obtenidas durante la corrida de dinámica molecular. El promedio se calculó usando los valores mostrados en las tres primeras columnas. No se muestran los datos para estructuras menos abundantes.

Par	t=25 ps	t=50 ps	t=75 ps	Promedio
1321	0.03	0.01	0.02	0.02
1421	0.03	0.05	0.04	0.04
1431	0.13	0.14	0.12	0.13
1541	0.13	0.15	0.15	0.14
1551	0.25	0.25	0.32	0.27
1661	0.14	0.14	0.14	0.14
2101	1.01	1.06	1.09	1.06
2211	1.05	1.02	0.97	1.02
2321	0.09	0.08	0.06	0.07
2331	0.78	0.82	0.88	0.83
2431	0.01	0.01	0.01	0.01
2441	0.05	0.07	0.07	0.06

TABLA II. Igual que la Tabla I para Ni amorfo a un temperatura $T=100$ °K.

Par	t=25 ps	t=50 ps	t=75 ps	Promedio
1321	0.01	0.01	0.01	0.01
1421	0.21	0.22	0.21	0.21
1431	0.21	0.22	0.22	0.22
1541	0.25	0.23	0.24	0.24
1551	0.21	0.18	0.17	0.18
1661	0.04	0.05	0.05	0.05
2101	1.51	1.50	1.51	1.51
2211	1.02	1.07	1.05	1.05
2321	0.07	0.08	0.08	0.08
2331	0.77	0.73	0.71	0.74
2431	0.02	0.02	0.03	0.02
2441	0.17	0.22	0.17	0.19

III.2 CÚMULOS DE Ni_n

Las configuraciones de mínima energía de los cúmulos se muestran en la figura 5. Estas fueron obtenidas aplicando el método de descenso súbito a las configuraciones iniciales de cada cúmulo. Las configuraciones iniciales se construyeron de tal manera que su forma se acercara lo más posible a la forma reportada para estos mismos sistemas en López, y Jellinek, (1994). Además de las configuraciones finales, la figura 5 muestra el grupo puntual asociado y la energía total en la configuración más estable.

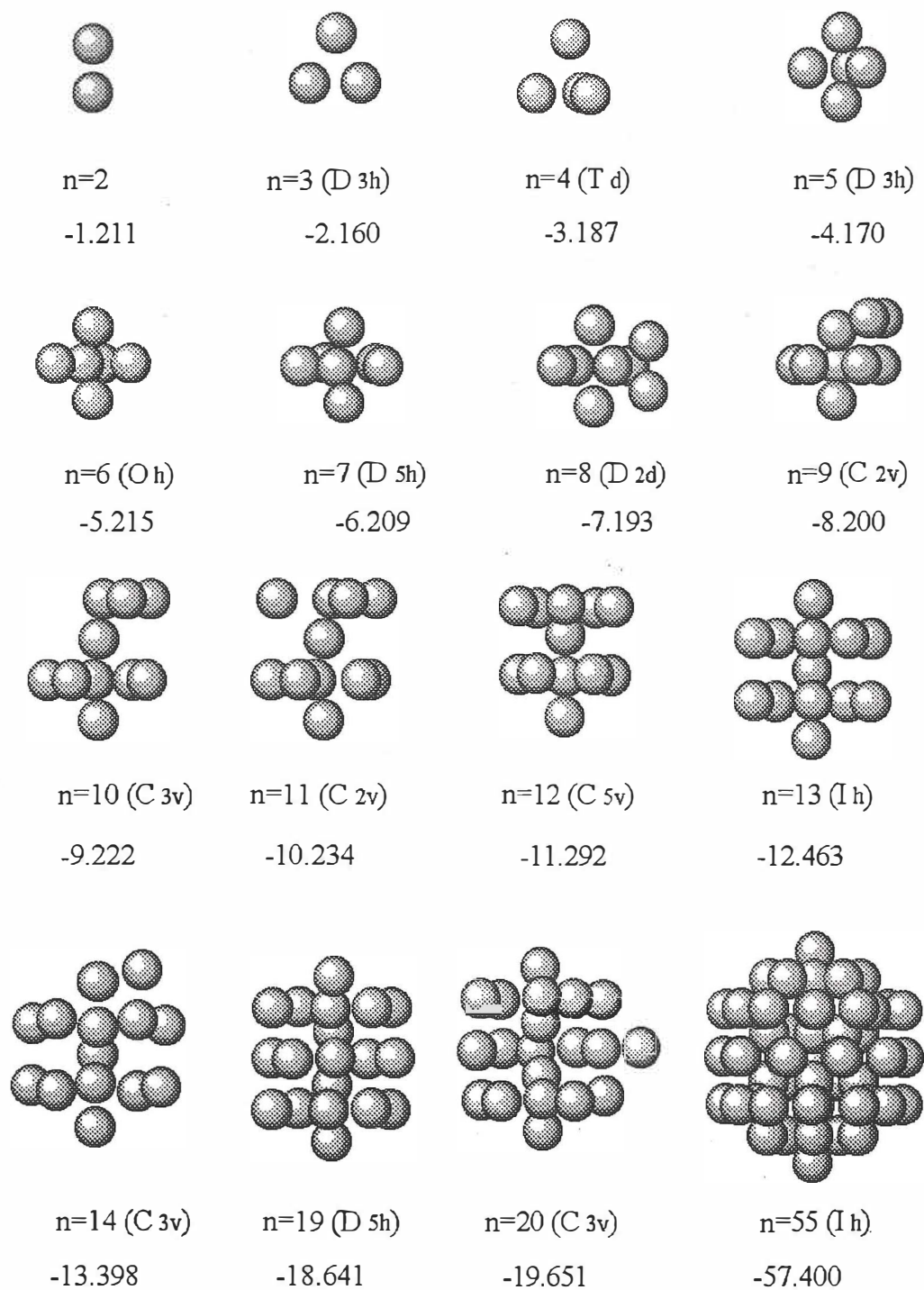


Figura 5. Las estructuras más estables, sus energías en unidades reducidas y el grupo de simetría asociado, de los cúmulos de níquel estudiados.

Una vez que se construyeron modelos 3-dimensionales de los cúmulos, se procedió a aplicar las operaciones de simetría del grupo correspondiente. Siguiendo el procedimiento delineado en II.3.2 se obtuvieron las representaciones irreducibles de acuerdo a las cuales se transforman los modos normales de vibración. Los resultados de este cálculo se muestran en la tabla III. La primera columna indica el número de átomos por cúmulo, la segunda columna proporciona el grupo de simetría asociado a cada uno de ellos y la tercera columna nos da las matrices asociadas a cada modo normal de vibración. La nomenclatura y símbolos en ellas pueden verse en Burns (1987).

TABLA III. Estructura de la simetría para cúmulos de Ni_n .

n	Grupo	Estructura de la Simetría
2		$\Gamma_{vib} = 1A_g$
3	D_{3h}	$\Gamma_{vib} = 1A'_1 + 1E'$
4	T_d	$\Gamma_{vib} = 1A_1 + 1E + 1T_2$
5	D_{3h}	$\Gamma_{vib} = 2A'_1 + 1A''_2 + 2E' + 1E''$
6	O_h	$\Gamma_{vib} = 1A_{1g} + 1E_g + 1T_{2g} + 1T_{1u} + 1T_{2u}$
7	D_{5h}	$\Gamma_{vib} = 2A'_1 + 2E'_1 + 2E'_2 + 1A''_2 + 1E''_1 + 1E''_2$
8	D_{2d}	$\Gamma_{vib} = 4A_1 + 1A_2 + 2B_1 + 3B_2 + 4E$
9	C_{2v}	$\Gamma_{vib} = 7A_1 + 4A_2 + 5B_1 + 5B_2$
10	C_{3v}	$\Gamma_{vib} = 6A_1 + 2A_2 + 8E$
11	C_{2v}	$\Gamma_{vib} = 9A_1 + 4A_2 + 7B_1 + 7B_2$
12	C_{5v}	$\Gamma_{vib} = 5A_1 + 1A_2 + 6E_1 + 6E_2$
13	I_h	$\Gamma_{vib} = 1A_g + 1G_g + 2H_g + 2T_{1u} + 1T_{2u} + 1G_u + 1H_u$
14	C_{3v}	$\Gamma_{vib} = 9A_1 + 3A_2 + 12E$
19	D_{5h}	$\Gamma_{vib} = 5A'_1 + 1A'_2 + 6E'_1 + 5E'_2 + 1A''_1 + 4A''_2 + 5E''_1 + 4E''_2$
20	C_{3v}	$\Gamma_{vib} = 13A_1 + 5A_2 + 18E$
55	I_h	$\Gamma_{vib} = 2A_g + 4T_{1g} + 3T_{2g} + 5G_g + 7H_g + 1A_u + 6T_{1u} + 4T_{2u} + 5G_u + 6H_u$

Las configuraciones de mínima energía de los cúmulos se usaron para evaluar las segundas derivadas de la energía potencial con respecto a las coordenadas atómicas. Estos valores generan los elementos de la matriz dinámica. Para obtener las frecuencias de vibración y los eigenvectores se hizo una diagonalización numérica. En las páginas siguientes se presentan las figuras 6(a) y 6(b), que muestran la distribución de frecuencias de los cúmulos de níquel estudiados. El eje vertical cuenta la degeneración de los modos en tanto que el horizontal nos indica los valores numéricos de las frecuencias. Los valores están dados en unidades reducidas, esto es, $\omega^* = \omega(U_n/mr_{0n}^2)^{1/2}$, donde m es la masa atómica del níquel, U_n y r_{0n} son parámetros del potencial de Gupta para los cúmulos de níquel.

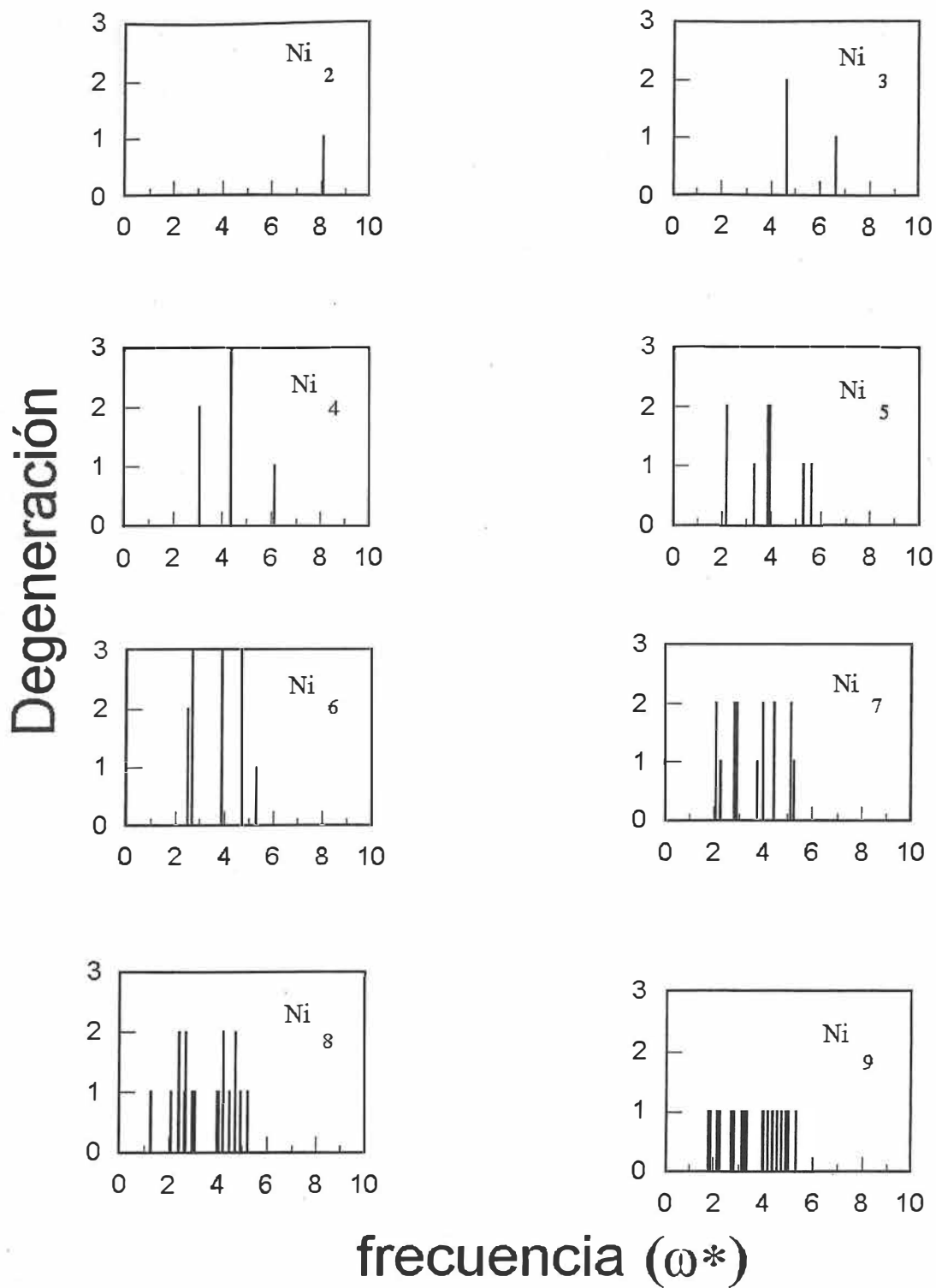


Figura 6(a). Distribución de modos normales de Ni_n , $n=2-9$. La ordenada muestra el grado de degeneración. Los valores de las frecuencias están en unidades reducidas.

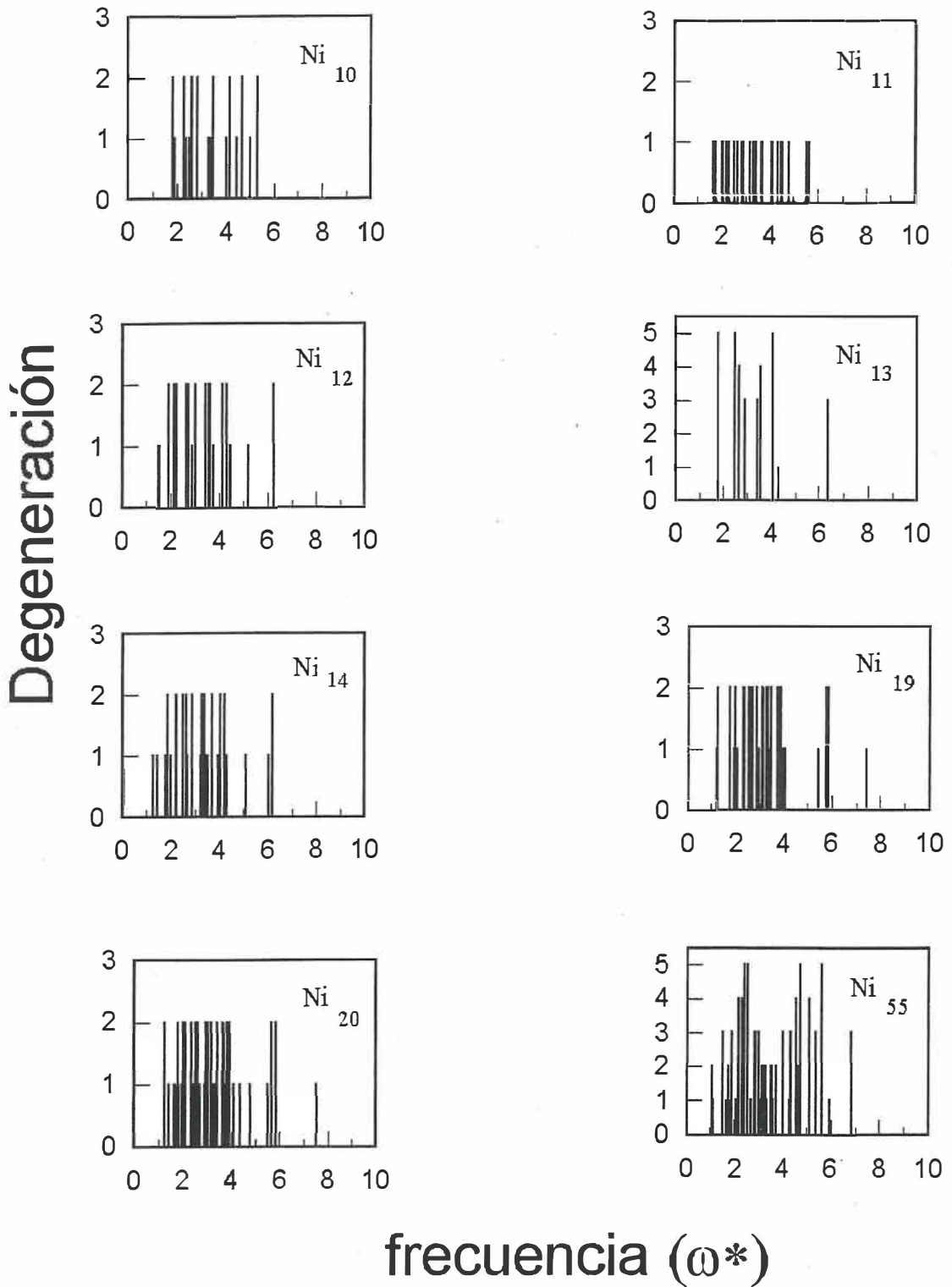


Figura 6(b). Distribución de modos normales de Ni_n , $n=10-14, 19, 20$ y 55 . La ordenada muestra el grado de degeneración. Los valores de las frecuencias están en unidades reducidas.

IV. DISCUSIÓN

IV.1 SISTEMAS NO CRISTALINOS

Una interpretación muy difundida del contorno característico de la PDF de metales amorfos asocia el orden local de vecinos cercanos con arreglos atómicos del estado cristalino (Waseda, 1980). Sin embargo, de la similitud de las $g(r)$, la configuración fundamental de los átomos en el estado amorfo debiera ser considerada como la de un líquido. Para conocer con más profundidad la configuración atómica de los metales amorfos, se han propuesto varios modelos de estructuras desordenadas, tales como el modelo de microcristales desordenados o el modelo de desorden topológico (Waseda, 1980). Este último está basado en el modelo de empaquetamiento denso aleatorio de esferas duras (DRPHS por sus siglas en inglés), extendido por Ichikawa (1975), y sugiere la formación de tetraedros distorsionados como las unidades fundamentales de una distribución atómica densa desordenada. Esta distribución es relativamente distinta a la de los líquidos pues el empaquetamiento es más rígido en el amorfo que en el líquido. El modelo explica cualitativamente el desdoblamiento del segundo pico de la $g(r)$ de la fase amorfa y la falta de éste en el estado líquido.

El método de Análisis de Vecinos Comunes delineado en II.2.3 nos permite obtener una representación 3-dimensional de las configuraciones atómicas que son características de los estados líquido y amorfo obtenidos de la simulación. Por tanto, es posible verificar la

existencia de microestructuras tetraedrales o de algún otro tipo mediante un conjunto de 4 índices.

En la tabla I se resume el análisis microestructural del níquel líquido. El primer pico contiene principalmente pares 1551, 1541 y 1431. Estos dos últimos tipos de pares se forman cuando las estructuras 1551 se deforman al romperse un enlace (Clarke y Jónsson, 1993). Por tanto, su presencia es indicativa de la existencia de orden icosaedro distorsionado. Los pares 1551 contribuyen con el 27% del total de pares del primer pico y una proporción igual corresponde a los pares 1541 y 1431. La estructura fcc está presente ya que existen pares 1421, aunque en una proporción mucho menor (~ 4%).

En el caso del segundo pico, los principales componentes son los pares 2101, 2211 y 2331. La alta proporción de pares 2331, característicos de las bipirámides pentagonales, confirman la presencia de configuraciones atómicas con simetría quintuple en el níquel líquido. Puesto que los pares correspondientes a estructuras inherentes con simetría pentagonal (regular y distorsionada) son los más abundantes en el primer y segundo pico de la PDF, el orden local en el níquel líquido es predominantemente icosaedro. Orden local icosaedro significa orden característico de un icosaedro de 13 átomos, es decir, donde existen pares 1551 y 2331, y no aparecen pares 1421, 1422 y 2441 (típicos de las estructuras fcc y hcp). Un sistema con simetría icosaedro local no requiere tener la presencia de icosaedros formados con 13 átomos, sino solamente los principales motivos estructurales del icosaedro (Honeycutt y Andersen, 1987). Por tanto, la imagen microscópica resultante

de este análisis indica que el orden local del Ni en estado líquido es predominantemente icosaedral e icosaedral distorsionado. Resultados similares se encontraron al analizar la microestructura del líquido de Lennard-Jones (Honeycutt y Andersen, 1987). Lo anterior sugiere que no sólo la forma y posición de los picos de la PDF de los metales de transición en estado líquido (níquel, en este caso) coincide con los de los líquidos simples, sino también la configuración atómica local de la microestructura del líquido.

En la tabla II se resume el análisis microestructural del níquel amorfo. Esta tabla muestra que el primer pico de la PDF está compuesto de pares 1551, 1541, 1431 y 1421 y que aparecen en aproximadamente la misma proporción (20%). La presencia de los pares 1421 indica que en la estructura atómica local del níquel amorfo, está presente la fase cristalina en una proporción comparable al orden icosaedral e icosaedral distorsionado. Los datos de la tabla muestran que en el proceso de amorfización el orden icosaedral e icosaedral distorsionado se reduce favoreciendo esto la formación del orden cristalino. Este proceso no es obvio ya que los primeros picos de las fases líquida y amorfa son similares. Sin embargo, el análisis microestructural nos permite descubrir la formación de configuraciones atómicas cristalinas mediante el incremento en la abundancia de los pares 1421 del amorfo.

En simulaciones hechas para sistemas de Lennard-Jones (Honeycutt y Andersen, 1987; Jónsson y Andersen, 1988) no se observó este incremento al pasar de la fase líquida a la amorfa, sino que fueron más abundantes las estructuras quintuples y se observó a la vez una disminución de las estructuras propias del orden cristalino. El origen de esta diferencia

se ha atribuido a los efectos de las fuerzas no aditivas (Hausleitner y Hafner, 1992), pues se ha visto que las estructuras icosaedrales aumentan cuando se reduce el efecto de este tipo de fuerzas. En una simulación con dinámica molecular para una aleación amorfa de Ni-Y (Della Valle *et al*, 1994) usando un potencial de Lennard-Jones no aditivo se mostró que la coordinación atómica en el vidrio simulado se asemeja a la de las especies cristalinas y los cúmulos icosaedrales son bastante escasos.

El potencial de Gupta con el que se realizaron las simulaciones en este trabajo incluye términos de n cuerpos en la parte atractiva de la interacción. La no aditividad de este potencial ha sido efectiva para explicar algunos hechos experimentalmente observados, tales como la contracción de la primera capa en superficies de metales de transición (Gupta, 1981) o la discrepancia de Cauchy ($C_{12} \neq C_{44}$) (Ducastelle, 1970). Por tanto, los resultados presentados en este trabajo dan sustento a la idea de que las fuerzas no aditivas asociadas a potenciales de n cuerpos favorecen la formación de orden local cristalino y, al mismo tiempo, reducen el orden icosaedral en metales de transición en fase amorfa.

En la tabla II se muestran los resultados de la descomposición del segundo pico de la PDF. La comparación de los porcentajes de esta tabla con los datos de la tabla I muestran un incremento de los pares 2101 después de la amorfización. Este tipo de pares son trimeros lineales que están presentes tanto en la estructura cristalina (fcc o hcp) como en la icosaedral. Puesto que los datos para el primer pico muestran que el porcentaje de estructuras con simetría quintuple se reducen al enfriar súbitamente, estos pares deben estar

relacionados a estructuras cristalinas. La reducción en la abundancia de los pares 2331 es consistente con el decremento de las estructuras icosaedrales para la fase amorfa. En contraste, el incremento en la abundancia relativa de los pares 2441 en el estado amorfo con respecto a la del líquido confirma la formación de estructuras cristalinas, exactamente como sucedió en el caso del primer pico de la PDF.

Para explorar el mecanismo del desdoblamiento del segundo pico de la PDF en términos de la formación de estructuras inherentes, en la figura 4(a) se muestran las contribuciones parciales a la $g(r)$ debidas a los tipos de pares más abundantes.

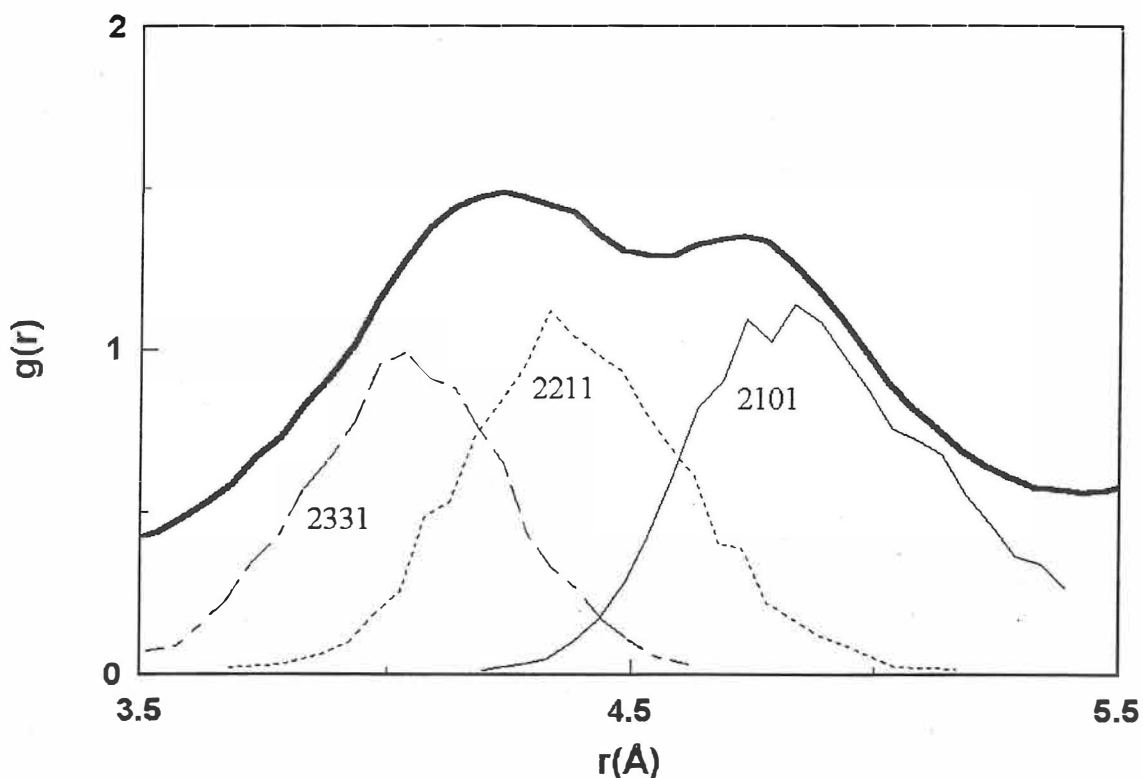


Figura 4(a). Componentes parciales de la PDF para Ni amorfo promediadas sobre tres configuraciones atómicas.

La figura 4(b) muestra la suma parcial de las $g(r)$ asociada a estos mismos pares. El contorno de cambios abruptos en esta última gráfica se debe a que se promedió sobre 3 configuraciones. En ambos casos, la envolvente es el segundo pico con la contribución de todas las especies presentes.

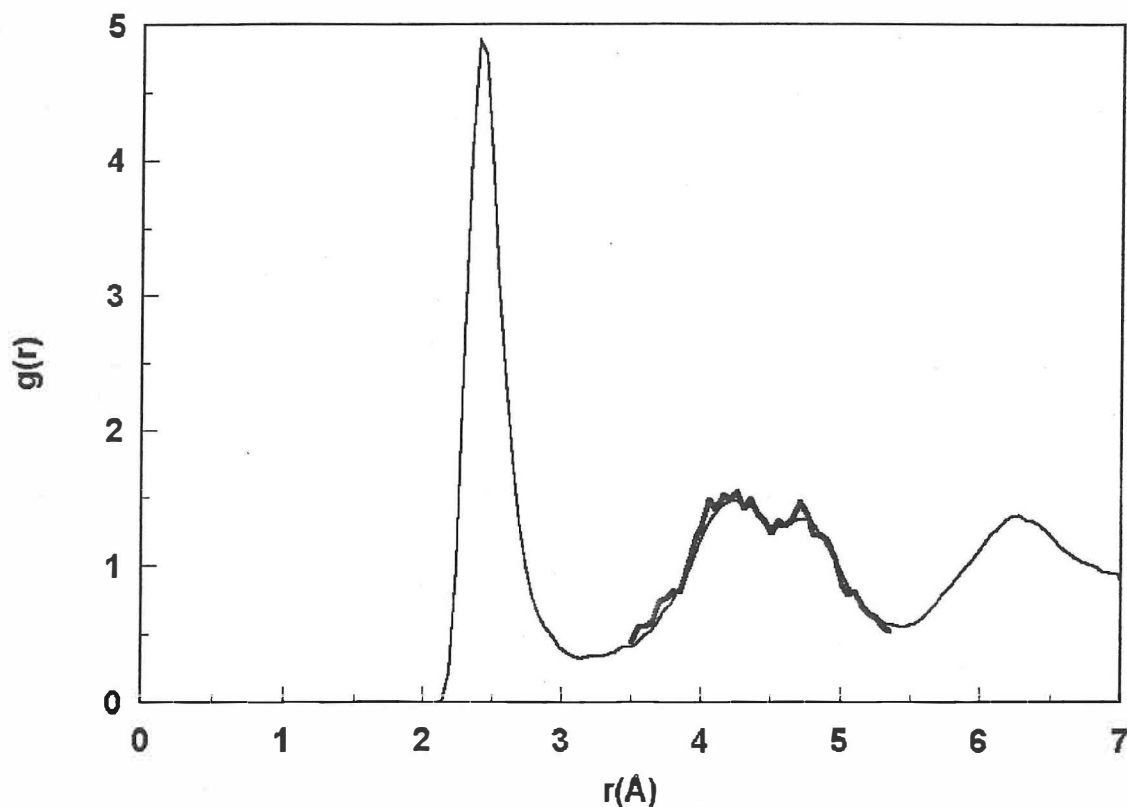


Figura 4(b). Función de Distribución de Pares de níquel amorfo (línea delgada) y suma parcial de las $g(r)$ de los pares 2331, 2211 y 2101 (línea gruesa). El contorno abrupto de esta última se debe a que se promedió sobre tres configuraciones.

Es fácil observar que la principal contribución al primer subpico proviene de los pares tipo 2211 y 2331, en tanto que la contribución principal al segundo subpico se debe a los pares 2101. Así, el desdoblamiento del segundo pico de la $g(r)$ en el níquel amorfo puede

atribuirse a la formación de estructuras inherentes específicas distribuidas a lo largo de un rango característico de distancias. En los pares tipo 2211 y 2331 la distribución de las distancias átomo-átomo en el par raíz está en la región en la que se observa el primer subpico. La distribución correspondiente debida a los pares 2101 está centrada a distancias más grandes, dando la principal contribución al segundo subpico. La abundancia de este tipo de pares en el amorfo produce el desdoblamiento del segundo pico de la $g(r)$, mientras que en el líquido estas estructuras no son suficientes para producir dicho efecto. Estos resultados son consistentes con los obtenidos por Ichikawa (1975) usando un modelo DRPHS modificado, en níquel amorfo, y por Clarke y Jónsson (1993) para un vidrio de Lennard-Jones.

IV.2 CÚMULOS DE Ni_n

De la figura 6(b) se observa que Ni_{13} y Ni_{55} , que tienen una estructura icosaedrales en el estado de energía mínima, presentan modos normales con degeneración triple, cuádruple y quintuple. Además, ambos tienen un modo respiratorio no degenerado y, en el caso de Ni_{55} , algunas otras vibraciones radiales no degeneradas. Ni_4 y Ni_6 también son altamente simétricos en su estado de energía mínima, formando un tetraedro y un octaedro, respectivamente. Estos cúmulos presentan degeneraciones dobles y triples en sus modos vibracionales, además de un modo respiratorio no degenerado. El resto de los cúmulos estudiados, con excepción de Ni_9 y Ni_{11} que poseen simetría C_{2v} , presentan distribuciones de frecuencias con modos no degenerados y con degeneración doble. De acuerdo a estos resultados, los modos de vibración de los cúmulos de níquel pueden clasificarse en modos

con degeneración fuerte (Ni_{13} y Ni_{55}), degeneración media (Ni_4 y Ni_6) y el resto (Ni_n , $n = 3, 5, 7, 8, 10, 12, 14, 19, 20$) son débilmente degenerados. La degeneración es nula en los cúmulos Ni_9 y Ni_{11} .

Existen otras características sobresalientes en el espectro de los modos normales de los cúmulos de níquel: primero, asumiendo que los valores de los parámetros U_n y r_{0n} son los mismos para cúmulos de todos los tamaños estudiados, los valores de las frecuencias de todos los cúmulos son menores que la frecuencia característica del dímero. Este efecto ya ha sido encontrado en el espectro vibracional de cúmulos iónicos (Martin, 1983), y es atribuido a la pequeña distancia interatómica en el dímero y a la relajación de la distancia a primeros vecinos a medida que el tamaño de los cúmulos tiende a la fase de bulto (Martin, 1983). Estudios experimentales (Honea *et al*, 1993) y de primeros principios (Jing *et al*, 1995) del espectro vibracional de cúmulos de silicio en función del tamaño, también muestran que la frecuencia del dímero es más grande que las frecuencias de cúmulos más grandes. Segundo, no tomando en cuenta el valor para el dímero, el ancho de las bandas y las frecuencias de corte son independientes del tamaño del cúmulo en el rango de tamaños estudiados aquí. Para $n > 55$ se esperan algunos efectos debidos al tamaño en la frecuencia de corte, tal y como se encontró para cúmulos de argón en experimentos de dispersión de átomos de helio (Buck y Krohne, 1994). Tercero, no se presentan modos de baja frecuencia y patrones repetitivos especiales en la distribución de frecuencias para todos los cúmulos estudiados aquí.

Para encontrar los valores en unidades absolutas de los modos vibracionales de estos cúmulos, es necesario obtener datos experimentales o de primeros principios para la energía de enlace y la distancia de vecinos cercanos. Tal información no está aún disponible, excepto para Ni_2 . Usando el dato experimental (Morse, 1986) para el dímero de níquel se ajustaron los valores de los parámetros U_2 y r_{02} , obteniéndose un valor de 262 cm^{-1} para la frecuencia vibracional. Este es un resultado bastante aceptable si se compara con otros resultados teóricos obtenidos por métodos de primeros principios donde se han obtenido valores entre 190 y 289 cm^{-1} (Lathiotakis *et al*, 1996; Bash *et al*, 1980), y aún si se compara con el valor experimental (329 cm^{-1}) (Morse, 1986). Es de esperarse una mejor concordancia con el valor experimental si las propiedades del dímero fueran incluidas en el ajuste de los parámetros p y q del potencial de Gupta.

IV.3 CONCLUSIONES

Se han presentado los resultados de simulaciones hechas con el método de dinámica molecular a energía constante para níquel en sus fases líquida y amorfa, usando el potencial de n cuerpos de Gupta para describir el enlace metálico del sistema. Se vio que la estructura no cristalina generada en la simulación en las fases líquida y amorfa, caracterizada mediante la PDF, fue consistente con los datos de los resultados experimentales. También, el análisis microestructural realizado mediante un método que permite clasificar estructuras inherentes, nos permitió descomponer la PDF para profundizar en el conocimiento de las estructuras que caracterizan a las fases aquí estudiadas. Esta clasificación de las estructuras inherentes nos permitió reconocer que el orden local para el níquel líquido está determinado por

estructuras inherentes icosaedrales e icosaedral distorsionado. La microestructura del níquel amorfo quedó caracterizada por la presencia de estructuras propias del orden cristalino e icosaedral. Así, esta parte del trabajo fortalece la idea de que las interacciones de n cuerpos, como las que caracterizan a los sistemas metálicos, generan orden cristalino a expensas del orden icosaedral durante el proceso de amorfización.

Se obtuvieron las frecuencias de vibración de los modos normales de cúmulos de níquel en su configuración más estable haciendo uso de Teoría de Grupos y Métodos Numéricos. Se encontró que el espectro de frecuencias de los cúmulos estudiados posee degeneración nula, débil, media y fuerte, de acuerdo a su simetría. También, ningún cúmulo de los aquí estudiados presenta una frecuencia más alta que la frecuencia del dímero, en tanto que la anchura de la distribución de los modos y el valor de la frecuencia de corte son independientes del tamaño de los cúmulos.

LITERATURA CITADA

Aguilar, J.G., A. Mañanes, M.J. López, M.P. Iñiguez, and J.A. Alonso, 1995. *Int. J. Quantum Chem.* **56**: 589.

Bash, H., M.D. Newton, y J.W. Moskowitz, 1980. *J. Chem Phys.* **73**: 4492.

Blaisten-Barojas, E. 1987. En: G. Benedek, T.P. Martin, and G. Pacchioni Eds. *Elemental and Molecular Clusters*. Springer Series in Materials Science, Vol. 6.

Blaisten-Barojas, E. and H.C. Andersen, 1985. *Surface Sci.* **156**: 548.

Buck, U. and R. Krohne, 1994. *Phys. Rev. Lett.* **73**: 947.

Burns, G. 1977. *Introduction to Group Theory with Applications*, Academic Press, New York.

Carnalla, S., A. Posada, and I.L. Garzón, 1993. *Nanostruct. Mater.* **3**: 385.

Castellan, G.W. 1987. *Fisicoquímica 2ª Edición*, Addison-Wesley Iberoamericana, México.

Clarke, A.S., and H. Jónsson, 1993. *Phys. Rev. E* **47**: 3975.

Cleri, F. and V. Rosato, 1993. *Phys. Rev. B* **48**: 22.

Cotton, F.A. 1990. *Chemical Applications Of Group Theory*. John Wiley & Sons, New York.

Della Valle, R.G., D. Gazzillo, R. Frattini, and G. Pastore, 1994. *Phys. Rev. B* **49**: 12625.

Ducastelle, F. 1970. *J. Phys. (Paris)* **31**: 1055.

Elliot, S.R. 1984. *Physics of Amorphous Materials*. Longman, London.

Faken, D. and H. Jónsson, 1994. *Comput. Mater. Sci.* **2**: 279.

- Foiles, S.M. 1985. *Phys. Rev. B* **32**: 3409.
- García-Rodeja, J., C. Rey, L.J. Gallego, and J.A. Alonso, 1994. *Phys. Rev. B* **49**: 8495.
- Garzón, I.L. and E. Blaisten-Barojas, 1986. *Chem. Phys. Lett.* **124**: 84.
- Garzón, I.L., M. Avalos-Borja, and E. Blaisten-Barojas, 1989. *Phys. Rev. B* **40**: 4749.
- Garzón, I.L. and J. Jellinek, 1992. En: Jena, P., Khanna, S.N. and Rao, B.K. Eds. *Physics and Chemistry of Finite Systems: From Clusters to Crystals*. Kluwer Academic, Dordrecht, Vol. I.
- Garzón, I.L. and J. Jellinek, 1991. *Z. Phys. D* **20**: 235.
- Garzón, I.L. and J. Jellinek, 1993. *Z. Phys. D* **26**: 316.
- Gupta, R.P. 1981. *Phys. Rev. B* **23**: 6265.
- Güvenç Z.B. and J. Jellinek, 1992. en: Jena, P., Khanna, S.N. and Rao, B.K., Eds. *Physics and Chemistry of Finite Systems: From Clusters to Crystals*. Kluwer Academic, Dordrecht, Vol. I.
- Haberland, H. Ed. 1994. *Clusters of Atoms and Molecules*. Springer-Verlag, Berlin.
- Haile, J.M. 1992. *Molecular Dynamics Simulation*. John Wiley & Sons, New York.
- Hausleitner, Ch. and J. Hafner, 1992. *Phys. Rev. B* **45**: 128.
- Holzman, L.M., J.B. Adams, S.M. Foiles, and W.N.G. Hitchon, 1991. *J. Mater. Res.* **6**: 298.
- Honea, E.C., A. Ogura, C.A. Murray, K. Raghavachari, W.O., Sprenger, M.F. Jarrold, and W.L. Brown, 1993. *Nature* **366**: 42.
- Honeycutt, J.D. and H.C Andersen, 1987. *J. Phys. Chem.* **91**: 4950.
- Ichikawa, T. 1973. *Phys. Stat. Sol. A* **19**: 707.

- Ichikawa, T. 1975. *Phys. Stat. Sol. A* **29**: 293.
- Iida, T. and R.I.L. Guthrie, 1988. *The Physical Properties of Liquid Metals*. Clarendon, Oxford.
- Jing, X., N. Troullier, J.R. Chelikowsky, K. Wu, and Y. Saad, 1995. *Solid State Comm.* **96**: 231.
- Jellinek, J. and I.L. Garzón, 1991. *Z. Phys. D* **20**: 239.
- Jónsson, H. and H.C Andersen, 1988. *Phys. Rev. Lett.* **60**: 2295.
- Kuiying, C. and L. Qingchun, 1992. *Chinese Phys. Lett.* **9**:650.
- Lathiotakis, N.N., A.N. Andriotis, and M. Menon, 1996. *J. Chem. Phys.* **104**: 992.
- Likhachev, V.A., A.I. Mikhailin, and L.V. Zhigilei, 1994. *Philos. Mag. A* **69**: 421.
- López, M.J. and J. Jellinek, 1994. *Phys. Rev. A* **50**: 1445.
- Martin, T.P. 1983. *Phys. Rep.* **95**: 167.
- Mei, J. and J.W. Davenport, 1990. *Phys. Rev. B* **42**: 9682.
- Menon, M., J. Connolly, N. Lathiotakis, and A. Andriotis, 1994. *Phys. Rev. B* **50**: 8903.
- Morse, M.D. 1986. *Chem. Rev.* **86**: 1049.
- Parks, E.K., B.J. Winter, T.D. Klots, and S.J. Riley, 1991. *J. Chem. Phys.* **94**: 1882.
- Pasquarello, A., K. Laasonen, R. Car, C. Lee, and D. Vanderbilt, 1992. *Phys. Rev. Lett.* **69**: 1982.
- Rey, C., L.J. Gallego, J. García-Rodeja, J.A. Alonso, and M.P. Iñiguez, 1993. *Phys. Rev. B* **48**: 8253.
- Rosato, V., M. Guillope, and B. Legrand, 1989. *Philos. Mag. A* **59**: 321.

Shumway, S.L., A.S. Clarke, and H. Jónsson, 1995. *J. Chem. Phys.* **102**: 1796.

Stich, I., R. Car, and M. Parrinello, 1991. *Phys. Rev. B* **44**:11092.

Stillinger, F.H., and T.A. Weber, 1982. *Phys. Rev. A* **25**: 978.

Stillinger, F.H., and T.A. Weber, 1983. *Phys. Rev. A* **28**: 2408.

Takeuchi, N. and I.L. Garzón, 1996. *Sol. State Comm.* **98**: 591.

Verlet, L. 1967. *Phys. Rev.* **159**: 98.

Waseda, Y. 1980. *The Structure of Non-Crystalline Materials; Liquids and Amorphous Solids*. Mc Graw-Hill, New York.