

CENTRO DE INVESTIGACION CIENTIFICA Y
DE EDUCACION SUPERIOR DE ENSENADA

ESTRUCTURA, DINAMICA Y EVAPORACION
DE CUMULOS ATOMICOS.

T E S I S
MAESTRIA EN CIENCIAS

Carlos Enrique Roman Velazquez

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, SEPTIEMBRE DE 1991.

CENTRO DE INVESTIGACION CIENTIFICA Y DE
EDUCACION SUPERIOR DE ENSENADA.

DIVISION DE FISICA APLICADA
DEPARTAMENTO DE OPTICA

ESTRUCTURA, DINAMICA Y EVAPORACION DE CUMULOS ATOMICOS

T E S I S

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

CARLOS ENRIQUE ROMAN VELAZQUEZ /

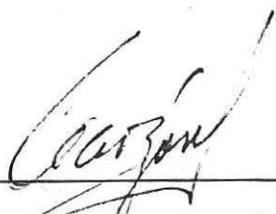
Ensenada, Baja California. Septiembre de 1991.

RESUMEN de la Tesis de Carlos Enrique Román Velázquez presentada como requisito parcial para la obtención del grado de MAESTRO EN CIENCIAS en FISICA DE MATERIALES. Ensenada, Baja California, México. Septiembre de 1991.

ESTRUCTURA, DINAMICA Y EVAPORACION DE CUMULOS ATOMICOS

Se realizaron dos estudios sobre cúmulos atómicos utilizando el método de simulación de Dinámica Molecular. En el primero se desarrolló un procedimiento para el estudio y caracterización del proceso de evaporación de cúmulos atómicos. Se calcularon la tasa de evaporación y la energía cinética liberada promedio de cúmulos de varios tamaños a distintas energías. Los resultados se compararon con las predicciones de los modelos teóricos de Engelking y RRK, encontrándose una mejor descripción por parte de este último, aunque no suficientemente adecuada. En la segunda parte se realizó un estudio sistemático de la dinámica de cúmulos de átomos que interaccionan mediante un potencial que involucra términos de dos y tres cuerpos diseñado para representar la interacción entre átomos de berilio. En el transcurso de este estudio se analizaron las propiedades estructurales y dinámicas de los cúmulos. Se observó un comportamiento más complejo que el manifestado por el potencial de interacción de dos cuerpos de Lennard-Jones, con frecuente aparición de fenómenos de prefusión. También se encontró una evidencia de la limitación que tiene este potencial para reproducir la dinámica de los materiales de berilio.

Resumen aprobado por:



Dr. Ignacio L. Garzón Sosa.
Director de tesis

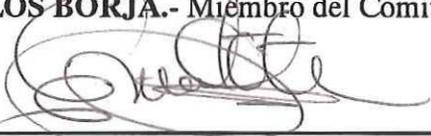
TESIS DEFENDIDA POR: **CARLOS ENRIQUE ROMAN VELAZQUEZ**
Y APROBADA POR EL SIGUIENTE COMITE:



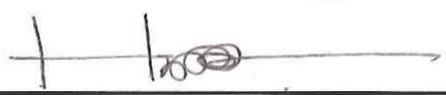
DR. IGNACIO GARZON SOSA.- Director del Comité



DR. MIGUEL AVALOS BORJA.- Miembro del Comité



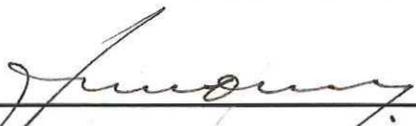
DR. ERNESTO COTA ARAIZA.- Miembro del Comité



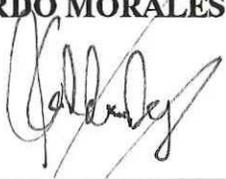
DR. HECTOR ECHAVARRIA HERAS.- Miembro de Comité



DR. DONALD H. GALVAN MARTINEZ.- Miembro del Comité



DR. LEONARDO MORALES DE LA GARZA.- Coordinador del Posgrado Asociado



DR. LUIS EDUARDO CALDERON AGUILERA.- Director de Estudios de Posgrado

2 DE OCTUBRE DE 1991

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca crédito que me otorgó para la realización de mis estudios de maestría.

Agradezco el apoyo a este trabajo recibido a través del proyecto DGAPA-UNAM IN-10-42-89.

Finalmente, agradezco a todos aquellos que de una u otra forma me apoyaron en el desarrollo de mis estudios de maestría y en la realización de mi tesis.

A MI MADRE

A MIS HERMANOS

A MI SOBRINO ISRAEL

CONTENIDO

	<u>Página</u>
I INTRODUCCION GENERAL	1
II EVAPORACION DE CUMULOS DE LENNARD-JONES	5
II.1 INTRODUCCION	5
II.2 METODO DE SIMULACION	11
II.3 RESULTADOS	19
II.4 DISCUSION	40
II.5 SUMARIO	47
III DINAMICA DE CUMULOS ATOMICOS CON UN POTENCIAL DE INTERACCION DE DOS Y TRES CUERPOS.	48
III.1 INTRODUCCION	48
III.2 METODO DE SIMULACION	56
III.3 RESULTADOS	63
III.3.1 Cúmulos de 8 y 10 átomos	63
III.3.2 Cúmulos de 7 y 9 átomos	70
III.3.3 Cúmulos de 11 y 12 átomos	78
III.3.4 Cúmulos de 13 átomos	87
III.3.5 Cúmulos de 14 átomos	90

CONTENIDO (Continuación)

	<u>Página</u>
III.4 DISCUSION	95
III.5 CONCLUSIONES	102
BIBLIOGRAFIA	103

LISTA DE FIGURAS

<u>Figura</u>		<u>Página</u>
1.	Curvas calóricas de los cúmulos de Lennard-Jones de 7 (a) y 12 átomos (b). Los círculos negros corresponden a las energías de los cúmulos a los que se realizó el estudio de evaporación.	21
2.	Curvas calóricas de los cúmulos de Lennard-Jones de 13 (a) y 14 átomos (b). Los círculos negros corresponden a las energías de los cúmulos a los que se realizó el estudio de evaporación.	22
3.	Probabilidad de supervivencia y su logaritmo correspondientes a los ensembles de los cúmulos de 7 átomos con las 4 energías totales más bajas (vease tabla I).	23
4.	Probabilidad de supervivencia y su logaritmo correspondientes a los ensembles de los cúmulos de 7 átomos con las 4 energías totales más altas (vease tabla I).	24
5.	Probabilidad de supervivencia y su logaritmo correspondientes a los ensembles de los cúmulos de 12 átomos con las 3 energías totales más bajas (vease tabla II).	25
6.	Probabilidad de supervivencia y su logaritmo correspondientes a los ensembles de los cúmulos de 12 átomos con las 3 energías totales más altas (vease tabla II).	26
7.	Probabilidad de supervivencia y su logaritmo correspondientes a los ensembles de los cúmulos de 13 átomos con las 4 energías totales más bajas (vease tabla III).	27
8.	Probabilidad de supervivencia y su logaritmo correspondientes a los ensembles de los cúmulos de 13 átomos con las 3 energías totales más altas (vease tabla III).	28

LISTA DE FIGURAS (continuación)

<u>Figura</u>	<u>Página</u>
9. Probabilidad de supervivencia y su logaritmo correspondientes a los ensembles de los cúmulos de 14 átomos con las 3 energías totales más bajas (vease tabla IV).	29
10. Probabilidad de supervivencia y su logaritmo correspondientes a los ensembles de los cúmulos de 14 átomos con las 4 energías totales más altas (vease tabla IV).	30
11. (a) Constante de evaporación del cúmulo de 7 átomos en función de la energía total con intervalos de confianza con 90 % de nivel de probabilidad. (b) Logaritmo de la constante de evaporación comparado con las predicciones de los modelos RRK (línea continua) y de Engelking (línea segmentada). El tamaño de los círculos corresponde aproximadamente al de los intervalos de confianza.	31
12. (a) Constante de evaporación del cúmulo de 12 átomos en función de la energía total con intervalos de confianza con 90 % de nivel de probabilidad. (b) Logaritmo de la constante de evaporación comparado con las predicciones de los modelos RRK (línea continua) y de Engelking (línea segmentada). El tamaño de los círculos corresponde aproximadamente al de los intervalos de confianza.	32
13. (a) Constante de evaporación del cúmulo de 13 átomos en función de la energía total con intervalos de confianza con 90 % de nivel de probabilidad. (b) Logaritmo de la constante de evaporación comparado con las predicciones de los modelos RRK (línea continua) y de Engelking (línea segmentada). El tamaño de los círculos corresponde aproximadamente al de los intervalos de confianza.	33

LISTA DE FIGURAS (continuación)

<u>Figura</u>	<u>Página</u>
14. (a) Constante de evaporación del cúmulo de 14 átomos en función de la energía total con intervalos de confianza con 90 % de nivel de probabilidad. (b) Logaritmo de la constante de evaporación comparado con las predicciones de los modelos RRK (línea continua) y de Engelking (línea segmentada). El tamaño de los círculos corresponde aproximadamente al de los intervalos de confianza.	34
15. (a) Resumen de los valores obtenidos de las constantes de evaporación y sus intervalos de confianza en función de la energía del cúmulo. (b) Logaritmo de las constantes de evaporación en función de la temperatura del cúmulo. En ambas gráficas los círculos, los cuadrados y los rombos corresponden a los valores para los cúmulos de 12, 13 y 14 átomos, respectivamente.	35
16. Energías cinéticas liberadas en la evaporación de los cúmulos de 7 átomos junto con las predicciones del modelo RRK. (a) Energías cinéticas liberadas en la evaporación de los cúmulos de 12 átomos junto con las predicciones del modelo RRK (b).	36
17. Energías cinéticas liberadas en la evaporación de los cúmulos de 13 átomos junto con las predicciones del modelo RRK. (a) Energías cinéticas liberadas en la evaporación de los cúmulos de 14 átomos junto con las predicciones del modelo RRK (b).	37
18. Curva calórica y las FLE del cúmulo de ocho átomos. Con flechas se señalan las energías a las que se les calcularon los histogramas ICS. Los círculos negros indican las energías para las que se da la HPCEC. Los rombos corresponden a promedios calculados con integraciones de 20000 pasos; los círculos, a promedios con 100000 pasos.	65

LISTA DE FIGURAS (continuación)

<u>Figura</u>	<u>Página</u>
19. Curva calórica y las FLE del cúmulo de diez átomos. Con flechas se señalan las energías a las que se les calcularon los histogramas ICS. Los círculos negros indican las energías para las que se da la HPCEC. Los rombos corresponden a promedios calculados con integraciones de 20000 pasos; los círculos, a promedios con 100000.	66
20. Histogramas de la ICS de los cúmulos de ocho partículas con energías de -0.0449 (a) y -0.0356 (b).	67
21. Histogramas de la ICS de los cúmulos de diez partículas con energías de -0.0562 (a), y -0.0451 (b).	68
22. Historias de los PCEC de los cúmulos de ocho partículas con energías de -0.0534, -0.0497, -0.0449 y -0.0410 (a), y de cúmulos de diez partículas con energías de -0.0595, -0.0562 y -0.0516 (b).	69
23. Curva calórica y las FLE del cúmulo de siete átomos. Con flechas se señalan las energías a las que se les calcularon los histogramas ICS. Los círculos negros indican las energías para las que se da la HPCEC.	72
24. Curva calórica y las FLE del cúmulo de nueve átomos. Con flechas se señalan las energías a las que se les calcularon los histogramas ICS. Los círculos negros indican las energías para las que se da la HPCEC.	73
25. Histogramas de la ICS de los cúmulos de siete partículas con energías de -0.0483 (a) y -0.0322 (b).	74
26. Histogramas de la ICS de los cúmulos de nueve partículas con energías de -0.0589 (a) y -0.0460 (b).	75
27. Historias de los PCEC de los cúmulos de siete partículas con energías de -0.0511 y -0.0483 (a), y -0.0458 y -0.0322 (b).	76

LISTA DE FIGURAS (continuación)

<u>Figura</u>		<u>Página</u>
28	Historias de los PCEC de cúmulos de nueve partículas con energías de -0.0602, -0.0589 y -0.0584 (a), y energías de -0.0508 y -0.0460 (b).	77
29.	Curva calórica y las FLE del cúmulo de once átomos. Con flechas se señalan las energías a las que se les calcularon los histogramas ICS. Los círculos negros indican las energías para las que se grafica la HPCEC.	81
30.	Curva calórica y las FLE del cúmulo de doce átomos. Con flechas se señalan las energías a las que se les calcularon los histogramas ICS. Los círculos negros indican las energías para las que se grafica la HPCEC.	82
31.	Histogramas de la ICS de los cúmulos de once partículas con energías de -0.0672 (a) y -0.0491 (b).	83
32.	Histogramas de la ICS de los cúmulos de doce partículas con energías de -0.0618 (a) y -0.0414 (b).	84
33.	Historias de los PCEC de los cúmulos de once partículas con energías de -0.0678, -0.0677, -0.076, y -0.0672 (a), y energías de -0.0585, -0.0543 y -0.0491 (b).	85
34.	Historias de los PCEC de los cúmulos de doce partículas con energías de -0.0666, -0.0650 y -0.0618 (a), y energías de -0.0525 y -0.0429 (b).	86
35	Curva calórica y las FLE del cúmulo de 13 átomos. Con flechas se señalan las energías a las que se les calcularon los histogramas ICS. Los círculos negros indican las energías para las que se grafica la HPCEC.	88
36.	Histogramas de la ICS del cúmulo de trece partículas con energía -0.040 (a) y HPCEC de los cúmulos de trece partículas con energías de -0.0594 y -0.0465 (b).	89

LISTA DE FIGURAS (continuación)

<u>Figura</u>		<u>Página</u>
37.	Curva calórica y las FLE del cúmulo de 14 átomos. Con flechas se señalan las energías a las que se les calcularon los histogramas ICS. Los círculos negros indican las energías para las que se grafica la HPCEC.	92
38.	Histogramas de la ICS de los cúmulos de catorce partículas con energías de -0.0665 (a) y -0.0462 (b).	93
39.	Historias de los PCEC de los cúmulos de catorce partículas con energías de -0.0697 , -0.0679 y -0.0665 (a), y energías de -0.0582 y -0.0567 (b).	94
40.	(a) Energías de cohesión de los mínimos absolutos de los cúmulos de los tamaños 2 al 14. (b) Segundas diferencias de las energías de los estados de mínima energía de los cúmulos de 3 al 13.	97

LISTA DE TABLAS

<u>Tabla</u>		<u>Página</u>
I.	Valores de la constantes de evaporación y energía cinética liberada obtenidas en las simulaciones de la evaporación de los cúmulos de Lennard-Jones de doce átomos.	38
II.	Valores de la constante de evaporación y energía cinética liberada obtenidas en las simulaciones de la evaporación de los cúmulos de Lennard-Jones de doce átomos.	38
III.	Valores de la constante de evaporación y energía cinética liberada obtenidas en las simulaciones de la evaporación de los cúmulos de Lennard-Jones de trece átomos.	39
IV.	Valores de la constante de evaporación y energía cinética liberada obtenidas en las simulaciones de la evaporación de los cúmulos de Lennard-Jones de catorce átomos.	39

I INTRODUCCION GENERAL

Muy recientemente se ha incrementado el número de investigaciones sobre los sistemas físicos conocidos como cúmulos atómicos. Estos sistemas consisten en agregados de un número reducido de átomos o moléculas. La característica que los diferencia con respecto a las moléculas es su más débil energía de enlace. En composición son similares a los sólidos, pero a diferencia de ellos, su número reducido de elementos determina fuertes efectos de frontera.

Diferentes aspectos hacen importante el estudio de estos sistemas. Uno de ellos es el interés que presentan en sí como entes físicos con propiedades interesantes que merecen ser estudiadas. Otro, es la información que de ellos es posible obtener para tratar de entender cómo las propiedades de las moleculares evolucionan a las del sólido como función del

número de átomos del cúmulo, y con ello comprender mejor las propiedades que manifiesta la materia condensada. Los cambios que presentan las propiedades de los cúmulos con respecto a su tamaño junto con el hecho de que distintas propiedades convergen de forma diferente a las propiedades del sólido, permiten preveer la posibilidad del desarrollo de materiales con nuevas e importantes propiedades.

El estudio de estos sistemas se ha visto favorecido por varias circunstancias. En primer lugar, se han desarrollado técnicas que han permitido producir cúmulos de casi cualquier material. En segundo lugar, muchas de las técnicas de análisis y estudio existentes para las moléculas han sido empleadas en su caracterización, pero también han contribuido ampliamente a su estudio experimental técnicas novedosas de estudio y caracterización de materiales, impulsadas recientemente por el desarrollo y estudio de dispositivos microelectrónicos. En el plano teórico, el desarrollo de nuevas técnicas de cálculo y el fuerte avance en los sistemas de cómputo han coadyubado al desarrollo del cálculo de propiedades de estos materiales. Cuánticamente se han hecho cálculos sobre propiedades electrónicas, estructurales e incluso dinámicas. Mediante simulaciones clásicas se han podido estudiar y entender algunas de las propiedades de estos sistemas. La principal fuente de información sobre la estructura de los cúmulos atómicos ha venido de cálculos

computacionales. Uno de los resultados relevantes de este tipo ha sido la observación de estructuras diferentes a las que presenta el sólido cristalino del mismo material, incluso algunas presentan simetrías distintas a las de cualquier material conocido anteriormente.

En el método de simulación de dinámica molecular se parte de un potencial clásico que representa la interacción entre los átomos, y mediante la solución numérica de las ecuaciones de movimiento se puede obtener información sobre diversas propiedades dinámicas y estructurales de los cúmulos. Con él se han podido revisar propiedades dinámicas en tiempos de integración lo suficientemente grandes como para que el sistema alcance el equilibrio y puedan obtenerse valores significativos de diversas propiedades térmicas del cúmulo. Entre los resultados principales de estos estudios está la observación, a determinadas energías, de comportamientos tipo sólido y tipo líquido, y la observación, en ciertos casos, de coexistencia de estos comportamientos en la zona de transición.

Este trabajo de tesis emplea el método de simulación de dinámica molecular para dos estudios de caracterización mecánico estadístico del comportamiento de cúmulos atómicos. Primero, se estudia la evaporación de cúmulos de átomos que interaccionan mediante un potencial de Lennard-Jones. Se

hacen cálculos de cantidades medibles experimentalmente y se comparan los resultados con predicciones de dos modelos teóricos. Posteriormente, se estudia la dinámica que genera un potencial de interacción atómico formulado para el berilio, con la interesante particularidad de incluir interacciones dependientes de dos y tres cuerpos. En él se tratan de obtener correlaciones con propiedades estructurales del sistema, haciendo énfasis en el estudio de las transiciones entre diferentes fases. Respondiendo a cierta independencia de los estudios, hemos dividido el reporte en dos partes: una, correspondiente al fenómeno de la evaporación; la otra, al estudio de la dinámica de cúmulos con el potencial de interacción de dos y tres cuerpos. En cada una se presenta una breve introducción al problema, posteriormente, se hace la descripción de los detalles de la simulación y, finalmente, la presentación y discusión de los resultados.

EVAPORACION DE CUMULOS DE LENNARD-JONES

II.1 INTRODUCCION

En los últimos años se ha hecho énfasis en el estudio de los fenómenos de evaporación y fragmentación en los cúmulos. Una de las razones de su estudio está en caracterizar los fenómenos de evaporación y sublimación que se han observado en estudios de simulación del comportamiento de cúmulos atómicos. El carácter finito de estos sistemas facilita el entendimiento de estos fenómenos pero también les da características especiales que los diferencian de los materiales macroscópicos. Otra de las principales razones es la de tratar de explicar la rapidez de la descomposición y la distribución de la energía de exceso entre los productos de la descomposición de los experimentos de disociación inducida y ponerlos en términos de las energías de amarre de los componentes del cúmulo. Otra razón importante es la de tratar de explicar la aparición de los números mágicos en los

espectros de masas de los experimentos con haces de cúmulos. Finalmente, aunque no menos importante, está el objetivo de mejorar el entendimiento de los procesos de evaporación y sublimación en los materiales macroscópicos.

Existen algunos estudios teóricos y simulaciones de posibles mecanismos de evaporación, en donde se hacen estimaciones sobre la vida media de los cúmulos (Klots, 1985; Haberland, 1985; Soler *et al.*, 1984; Saenz *et al.*, 1985). En estudios experimentales (Stace y Schulka, 1980; Futrell *et al.*, 1982; Engelking, 1986) y de simulación (Jellinek, 1986; Garzón y Avalos-Borja, 1989) ha sido probada la naturaleza metaestable y estadística de los procesos de disociación en los cúmulos, esto es, la redistribución de la energía y equilibrio del sistema, y la posterior disociación del cúmulo como resultado de la eventual concentración de suficiente energía en uno o más de los átomos. Existen varios modelos estadísticos de la disociación de moléculas, algunos de los cuales fueron desarrollados, primero, para explicar el comportamiento de las reacciones unimoleculares (Rice y Ramsperber, 1927; Kassel, 1928a; Kassel 1928b), y aplicadas posteriormente para describir los espectros de masas de los experimentos con haces moleculares (Rosenstock *et al.*, 1952). Más recientemente se han desarrollado algunos modelos específicos para describir la evaporación de cúmulos atómicos (Engelking, 1987; Casero y Soler, 1989; Saenz *et al.*, 1985).

Y para modelar el proceso de disociación de la moléculas y obtener información sobre las energías de amarre, vidas medias y distribución de energías cinéticas de los fragmentos liberados (Engelking, 1986). Dado el número de grados de libertad y la complejidad del comportamiento de los cúmulos, en principio, se espera que este tipo de teorías se apliquen con mayor éxito a ellos.

El modelo estadístico más simple de disociación es el RRK (Rice y Ramsberger, 1927; Kassel, 1928a) que describe el proceso de predisociación vibracional de una molécula o cúmulo. Este modelo considera al sistema como constituido por un conjunto de osciladores débilmente acoplados que intercambian energía rápidamente, lo que lleva a la rápida redistribución de la energía y equilibrio del sistema. En condiciones de equilibrio, la evaporación se da cuando una cierta cantidad de energía se concentra en alguno de los osciladores produciendo su ruptura. Es de esperarse que el modelo sea aplicable más adecuadamente cerca de la zona donde es válida la aproximación armónica. El valor de la constante de evaporación, K , para este modelo se obtiene mediante la fórmula (Kassel, 1928a; Rosenstock et al., 1952)

$$K(E) = \frac{\prod_{i=1}^N \nu_i}{N-1 \prod_{j=1}^N \nu_j^*} \left(\frac{E - \epsilon_0}{E} \right)^{N-2} \quad (1)$$

donde N es el número de osciladores, E es la energía total del conjunto, ϵ_0 es la barrera de energía para la ruptura de los osciladores o energía de amarre. Las ν_i 's sus frecuencias y las ν_j^* 's las frecuencias de los osciladores residuales. En tanto que la energía cinética promedio del monómero evaporado, $\langle \epsilon_t \rangle$, está dada por

$$\langle \epsilon_t \rangle = \frac{(E - \epsilon_0)}{N} \quad (2)$$

Engelking, considerando la evaporación como un proceso químico en equilibrio con su proceso inverso, la captura de un átomo, usa condiciones de balance detallado y equilibrio químico para desarrollar una expresión para la evaporación de los cúmulos atómicos. (Engelking, 1986, 1987). Para la constante de evaporación obtiene la expresión

$$K(E) = 8\pi Sg\mu(N-1) \frac{\prod_{i=1}^N \nu_i}{N-3} \frac{(E - \epsilon_0)^{N-2}}{E^{N-1}} \prod_{j=1} \nu_j^\dagger \quad (3)$$

donde S es la sección recta de captura de un átomo por parte del cúmulo, g es la degeneración del canal de descomposición, μ , la masa reducida, N es el número de modos normales de oscilación del cúmulo reactante, las ν_i 's son las frecuencias de estos modos, y las ν_j^\dagger 's las frecuencias de los modos normales de oscilación del cúmulo residual. Mientras que la energía cinética promedio está dada por la fórmula

$$\langle \epsilon_t \rangle = \frac{2 (E - \epsilon_0)}{N - 1} . \quad (4)$$

El modelo RRK ha tenido un éxito relativo en explicar los procesos de disociación en las moléculas. Se le han hecho diversas correcciones, obteniéndose los mejores resultados mediante un conteo cuántico de la densidad de estados (Haney y Franklin, 1968; Franklin, 1976). Aun así, sólo se han obtenido buenas predicciones en las tasas de fragmentación, pero no en las energías cinéticas liberadas. En cúmulos se han tratado de verificar experimentalmente las predicciones de estos modelos, también con resultados muy diversos. Mientras que Stace (1987, 1990) y Lifshits (1990) con datos limitados sólo pueden afirmar la validez de la aplicación de teorías estadísticas y la descripción aproximada de los datos por las teorías RRK, Engelking (1986, 1987) y Brechignac (1989) han hecho verificaciones de la exactitud de las predicciones del modelo del mismo Engelking.

En este trabajo se hace un estudio de simulación mediante el método de dinámica molecular del proceso de evaporación de cúmulos atómicos con el objetivo de tratar de caracterizar algunas de las propiedades del proceso de evaporación, y el de comparar los resultados con los modelos teóricos de Engelking y RRK. El estudio de la evaporación debe realizarse dentro del marco teórico de la mecánica estadística, estudiando la evolución del comportamiento del

ensemble microcanónico. Partiendo de un conjunto finito de cúmulos seleccionados dentro del ensemble microcanónico, de tal forma que sus resultados fueran lo más representativos posibles, se simuló la evolución temporal del cúmulo hasta observar la evaporación de un átomo. Se midieron la vida media del cúmulo y la energía cinética del átomo evaporado, y con ellos se calcularon las cantidades típicamente medibles en los experimentos de disociación molecular, como son, la energía cinética liberada promedio y las constantes de evaporación, para las cuales se dan expresiones en los modelos teóricos existentes. Esto se hizo a distintas energías para los cúmulos de los tamaños siete, doce, trece y catorce. Los detalles del método se dan en la siguiente sección, y en la siguiente la presentación y discusión de los resultados.

II.2 METODO DE SIMULACION

En esta simulación se tomaron cúmulos de n átomos que interaccionan a través de un potencial de Lennard-Jones 12-6,

$$V(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (5)$$

donde r_{ij} es la distancia entre los átomos i y j y los parámetros σ y ϵ se toman iguales a 3.4×10^{-8} cm y 1.67×10^{-14} ergios para representar la interacción entre átomos de argón. En unidades reducidas el potencial queda expresado de la siguiente manera

$$V(r) = \frac{1}{r^{12}} - \frac{2}{r^6}, \quad (6)$$

donde ahora la unidad de energía es ϵ , la de distancia, r_0 , es $2^{1/6}\sigma$, y la de tiempo, τ , es $\left(\frac{mr_0^2}{\epsilon}\right)^{1/2}$. Las ecuaciones de movimiento del sistema se resolvieron mediante el algoritmo de Verlet (1967), con un paso de integración de $.01 \tau$.

A partir de las configuraciones obtenidas en cada trayectoria es posible calcular algunas medidas estadísticas para obtener la información relevante del sistema (Jellinek et al., 1986). Una de ellas es la energía cinética promedio por partícula, E_c , cuyo valor se obtiene promediando las

energías cinéticas de todos los átomos durante una trayectoria. Una medida equivalente es la temperatura del cúmulo, que se obtiene mediante la fórmula

$$T = \frac{2n}{3n - 6} \frac{E_c}{k} \quad (7)$$

donde k es la constante de Boltzmann, $3n - 6$ es el número de grados de libertad del sistema debido a que las condiciones de la simulación son tales que el momento angular y el momento lineal se conservan. Si se grafica la energía cinética promedio por partícula como función de la energía total, también por partícula, se obtiene la llamada curva calórica, que nos da información sobre la cantidad de energía que el sistema convierte en movimiento de agitación o temperatura, es decir, sobre la capacidad calorífica del sistema.

Se obtuvieron configuraciones de los cúmulos a distintas energías siguiendo el procedimiento de Garzon *et al.*, (1989). Se toma un cúmulo en su configuración de mínima energía, se desplaza uno de sus átomos en una dirección arbitraria dándole una velocidad igual a cero, y se deja evolucionar el sistema hasta que alcanza su estado de equilibrio. Se obtienen configuraciones con mayor energía escalando las velocidades. Previo al cálculo de cualquier medida se dejó transcurrir un tiempo de 3000 pasos de integración para dejar

que el sistema alcanzara el equilibrio.

Para cada tamaño de cúmulo se tomaron algunas configuraciones a distintas energías como base para generar los distintos subensambles. De cada una de las configuraciones se calculó la trayectoria de movimiento y de ésta se tomaron 100 configuraciones, separadas entre ellas en el tiempo por 2000 pasos de integración, en el caso del cúmulo de trece átomos, y por 10000 pasos de integración, en el caso de los cúmulos de siete, doce y catorce átomos. Cada una de estas 100 configuraciones, perturbadas ligeramente, se tomaron como punto de partida de una integración. La trayectoria se siguió hasta observar la evaporación de una partícula, o hasta alcanzar un límite de 10 millones de pasos de integración. El momento de la evaporación se tomó cuando uno de los átomos se encontraba a cinco unidades de distancia del centro de masa. En ese mismo instante también se calculó el valor de la energía cinética de la partícula evaporada. En la literatura se acostumbra tomar el momento de la evaporación cuando el átomo efectúa su último retorno antes de cambiar de dirección y seguir la trayectoria de evaporación. La energía de la partícula liberada se toma cuando se encuentra suficientemente lejos (Gray *et al.*, 1986; Weerasinghe y Amar, 1991). En nuestro caso a una mayor separación del átomo la energía cinética prácticamente no cambiaba, y la diferencia en tiempo entre el último retorno y

el momento que tomamos como de evaporación es muy pequeña comparada con los tiempos de evaporación que se observaron.

Debido a los errores numéricos y a la perturbación que se le dió a cada una de las configuraciones hubo una dispersión de las energías totales de las configuraciones de un mismo subensamble. El ancho de esta dispersión en todos los casos fue menor a 0.025%. Las configuraciones de los ensambles se seleccionaron de esa forma para garantizar la independencia estadística de los tiempos de evaporación, pues existen correlaciones de posiciones y velocidades de las configuraciones que toma un sistema. A estas energías las correlaciones en las velocidades decaen en tiempos menores de 2000 pasos de integración. Por otra parte, debido a la ligera perturbación de las configuraciones, y a la alta complejidad del sistema, se garantiza que la trayectoria que sigue resulta distinta de la que se tomó la configuración inicialmente. En consecuencia, no debe haber correlaciones entre las trayectorias de las distintas configuraciones del subensamble.

Se comprobó la validez de esta suposición midiendo las correlaciones entre las configuraciones y sus tiempos de evaporación. Para eso se utilizó el coeficiente de correlación no paramétrico de Spearman (Press *et al.*, 1986). Con ella se miden las correlaciones entre el orden secuencial

de la configuración y la posición de su tiempo de evaporación en un ordenamiento por tamaños. Se encontró que los datos son compatibles con la hipótesis de falta de correlación entre los tiempos de evaporación de los cúmulos de un mismo ensemble.

Con los tiempos de vida, t_j , de cada uno de los cúmulos se calculó la probabilidad de supervivencia (Gray et al., 1986), dada por la fórmula

$$P(t) = \sum_{j=1}^{100} \Theta_j(t) , \quad (8)$$

donde las funciones Θ_j se definen como

$$\Theta_j(t) = \begin{cases} 1 & t < t_j, \\ 0 & t \geq t_j. \end{cases} \quad (9)$$

Las gráficas de la probabilidad de supervivencia como función del tiempo (figs. 3 - 10) muestran un comportamiento exponencial negativo, mientras que los logaritmos de la probabilidad de supervivencia, también como función del tiempo, muestran un comportamiento aproximadamente lineal. Estos hechos son característicos de un sistema sin memoria. La razón está en que la probabilidad de que un cúmulo no se evapore en un intervalo de tiempo no depende del hecho de que no se haya evaporado previamente. Esto se debe al

comportamiento altamente caótico del sistema, que da como resultado una pérdida rápida de la correlación, comparada con los tiempos de vida característicos de esta simulación. La constante de evaporación del cúmulo se obtuvo calculando por el método de mínimos cuadrados la pendiente de la recta que se obtiene al graficar el logaritmo de la probabilidad de supervivencia contra el tiempo. Para esto sólo se tomaron los primeros 70 puntos pues se observan fluctuaciones estadísticas muy grandes en los últimos 30 datos, además de que existe la posibilidad de que éstos correspondan a trayectorias especialmente estables que no sean representativas del comportamiento general del sistema (Gray *et al.*, 1986).

En el valor de estas constantes de evaporación existe una incertidumbre debida al tamaño finito de la muestra. Por lo que se tuvo que asignar un intervalo de confianza donde, con cierto nivel de probabilidad, puede encontrarse el valor real de la constante. Se generaron varias series de datos sintéticos con un generador de números al azar con distribución exponencial negativa. Aplicándoles el estimador a 1000 de estas secuencias se obtuvo una buena aproximación a la función de distribución del estimador estadístico. Con ayuda de ella se obtuvieron los intervalos de confianza del 90 % (Press *et al.*, 1986). También, a manera de verificación, a ciertas energías en los cúmulos de siete y trece partículas

se generaron otras series de 100 datos y se calcularon las constantes de evaporación y sus promedios de energías cinéticas liberadas. Se observa que los valores caen dentro de los intervalos, por lo que las fluctuaciones estadísticas son del tamaño esperado.

Los promedios en las energías cinéticas liberadas también mostraron amplias fluctuaciones estadísticas. Se calcularon sus intervalos de confianza partiendo de la observación de que la función de distribución de las componentes de la velocidad de la partícula liberada tiene una distribución aproximadamente gaussiana, sobre todo en el centro de la distribución. La energía cinética liberada promedio resulta proporcional al ancho de la distribución, por ser aproximadamente gaussiana, y por el número de datos (300) resulta correcto suponer que la varianza de la muestra tiene una distribución χ^2 cuadrada. Con el conocimiento de la distribución del estimador, y la relación entre la varianza y el promedio de las energías cinéticas liberadas se obtuvieron los intervalos de confianza con un nivel de probabilidad del 90%.

En la evaluación de las predicciones de los modelos de las constantes de evaporación y energías cinéticas liberadas promedio del modelo de Engelking y del modelo RRK, los valores de los parámetros para cada uno de ellos se fijaron

de la siguiente manera: El número de grados de libertad es igual al número de modos de vibración con frecuencia distinta de cero ($3n-6$). Las frecuencias de estos modos de vibración se calcularon diagonalizando las matrices de segundas derivadas de la función potencial de los tamaños de cúmulos precursor y residual en sus configuraciones de mínima energía. En el modelo RRK, el factor multiplicativo que involucra las frecuencias de los osciladores se tomó como la raíz cúbica del cociente de los productos de ambos conjuntos de frecuencias. Esto funciona como una especie de promedio que toma en cuenta las frecuencias particulares de los cúmulos involucrados, y por lo tanto los cambios resultantes del tamaño y geometría del cúmulo. La energía de amarre del cúmulo se tomó como la diferencia en las energías totales de la configuraciones de mínima energía de los cúmulos precursor y residual. Las energías, únicamente para la evaluación de estas fórmulas, se miden con respecto a la energía de la configuración del estado base. En la fórmula de Engelking los valores que se les dan a los restantes parámetros son (Engelking, 1987; Brechignac, 1989):

$$S = 2 \pi (n \times r_0)^{1/2}, \quad g = n, \quad \mu = (n - 1) / n .$$

II.3 RESULTADOS

En las gráficas 1 y 2 se presentan parte de las curvas calóricas de los tamaños de cúmulos que se utilizaron en el estudio. Los puntos marcados corresponden a los valores de las energías de los cúmulos a los que se les hicieron los cálculos de la evaporación. En las figuras 3 - 10 se encuentran las gráficas de la función de probabilidad de supervivencia y la de su logaritmo, correspondientes a cada uno de los ensembles analizados. En las figuras 11 - 14 se encuentran graficados los valores de las constantes de evaporación para los tamaños de cúmulos y energías analizados, junto con los intervalos de confianza con un 90% de probabilidad de que el valor real de la constante de evaporación se encuentre en ellos. El logaritmo de la constante de evaporación se compara con las predicciones de los modelos de Engelking y RRK. En la figura 15 se encuentran resumidos los valores de las constantes de evaporación de los cúmulos de 12, 13 y 14 átomos. en función de la energía (fig. 15a) y en función de la temperatura (fig. 15b) Los valores de las energías cinéticas liberadas promedio se grafican también en función de la energía total por partícula junto con las predicciones del modelo RRK en las figuras 16 y 17. En ellas también se encuentran graficados los intervalos de confianza con un 90% de probabilidad de observar el

verdadero valor de la energía cinética dentro de ellos. Los valores de las constantes de evaporación y de las energías cinéticas liberadas se encuentran compilados en las tablas I-IV.

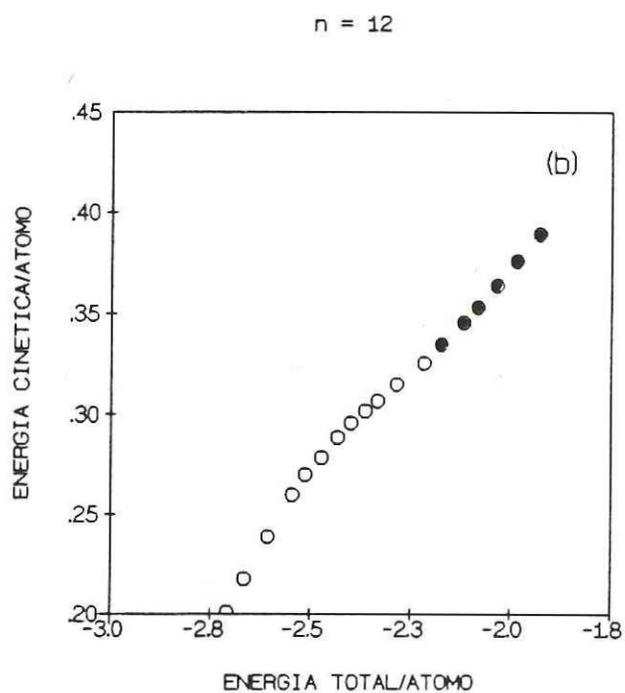
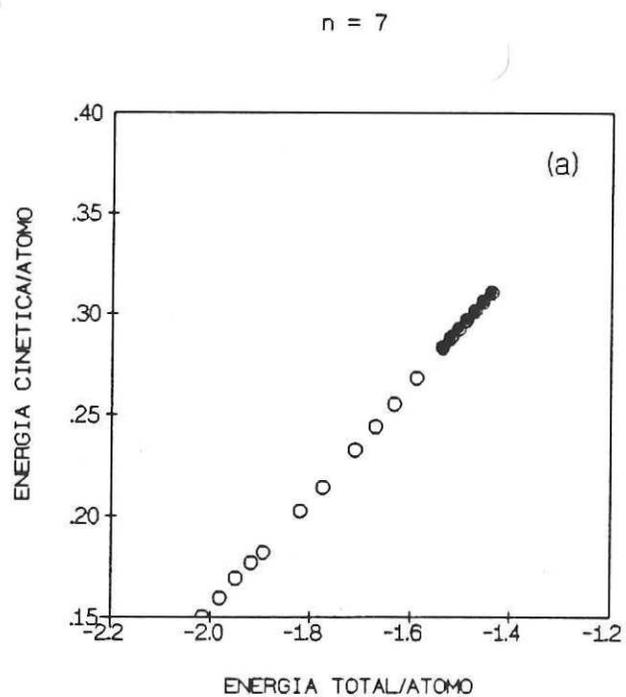


Figura 1. Curvas calóricas de los cúmulos de Lennard-Jones de 7 (a) y 12 átomos (b). Los círculos negros corresponden a las energías de los cúmulos a los que se realizó el estudio de evaporación.

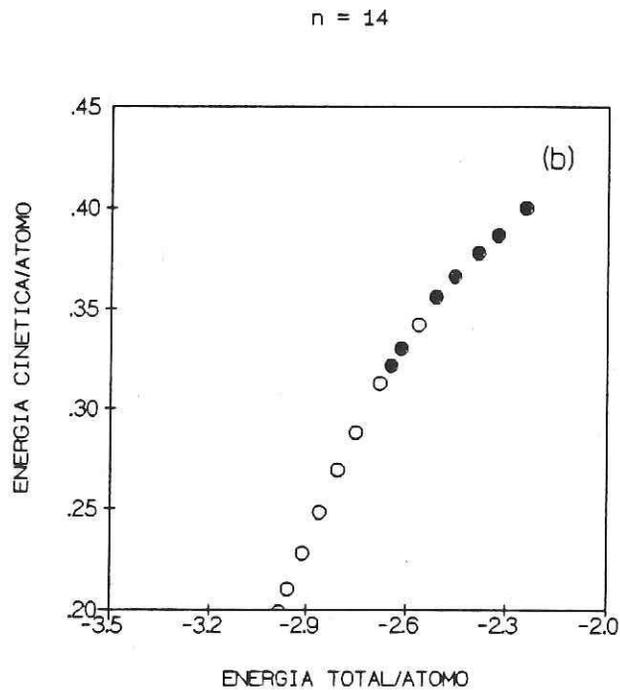
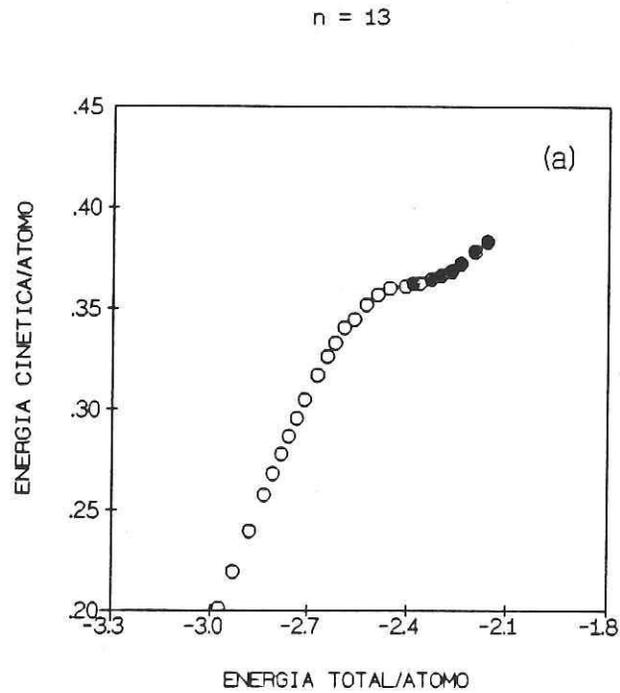
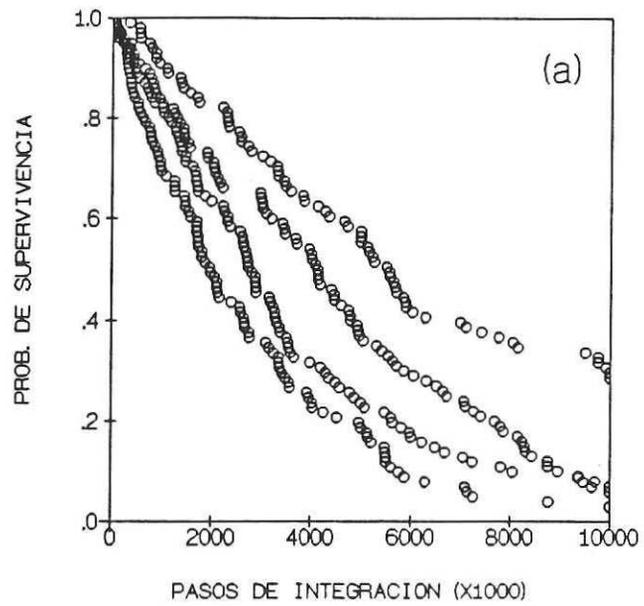


Figura 2. Curvas calóricas de los cúmulos de Lennard-Jones de 13 (a) y 14 átomos (b). Los círculos negros corresponden a las energías de los cúmulos a los que se realizó el estudio de evaporación.

n = 7



n = 7

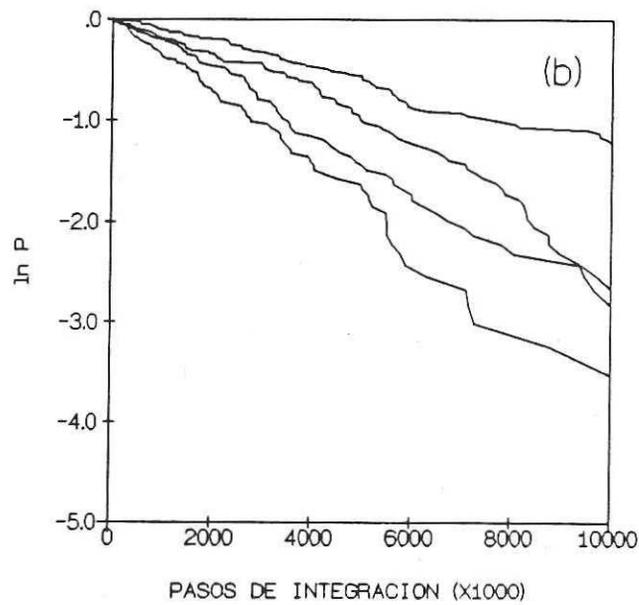


Figura 3. Probabilidad de supervivencia y su logaritmo correspondientes a los ensembles de los cúmulos de 7 átomos con las 4 energías totales más bajas (vease tabla I).

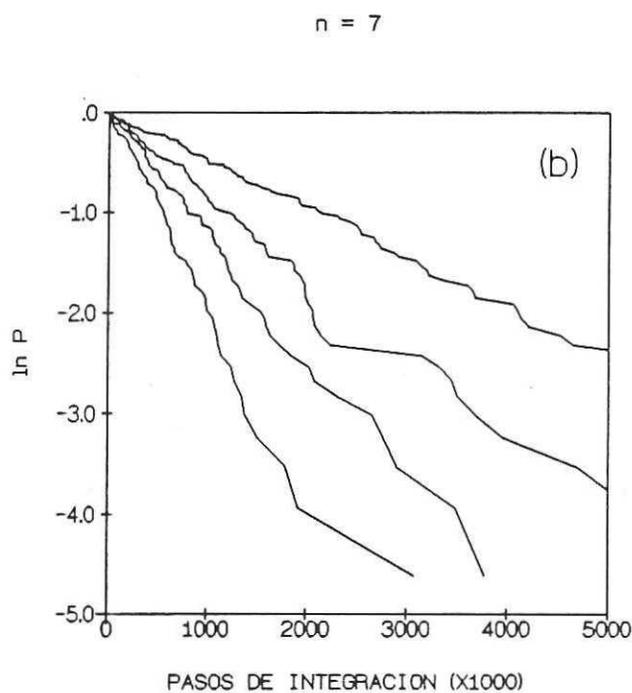
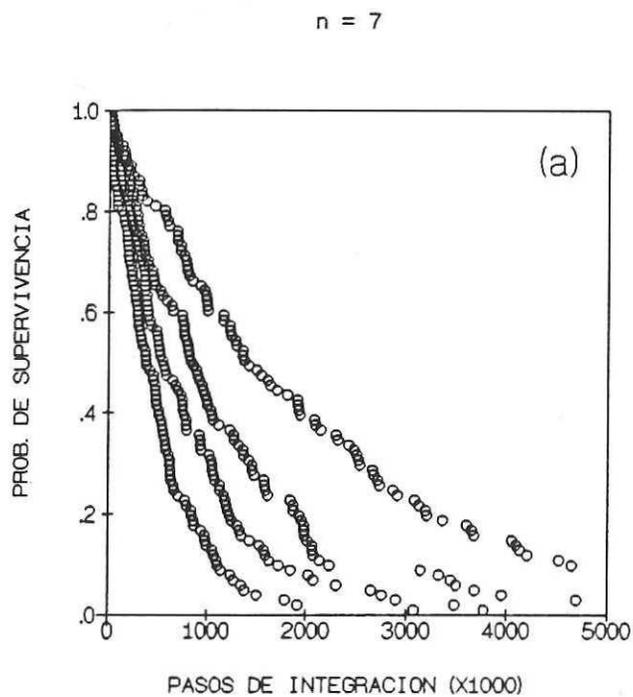


Figura 4. Probabilidad de supervivencia y su logaritmo correspondientes a los ensembles de los cúmulos de 7 átomos con las 4 energías totales más altas (vease tabla I).

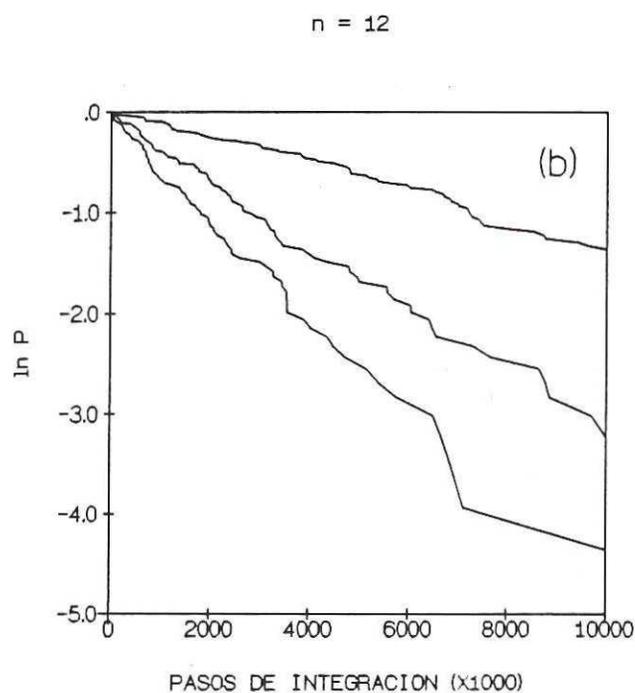
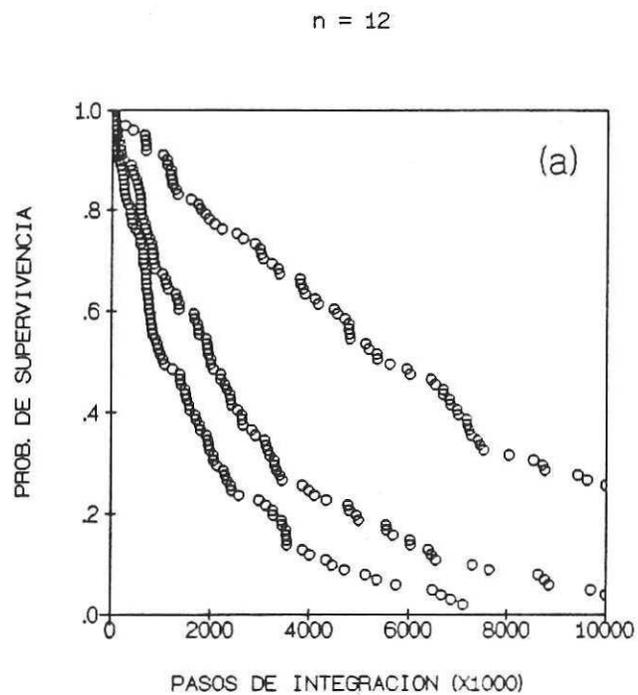
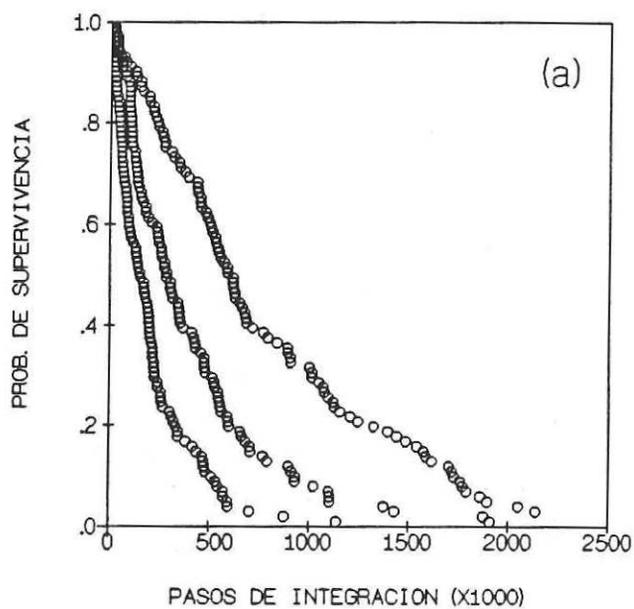


Figura 5. Probabilidad de supervivencia y su logaritmo correspondientes a los ensembles de los cúmulos de 12 átomos con las 3 energías totales más bajas (vease tabla II).

n = 12



n = 12

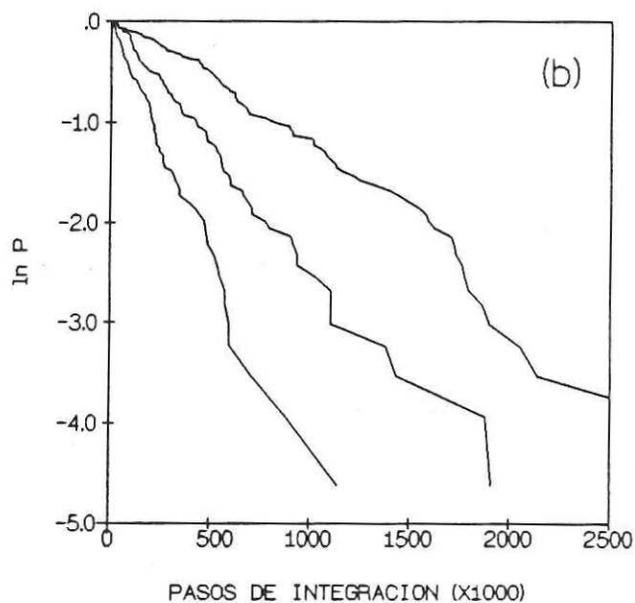


Figura 6. Probabilidad de supervivencia y su logaritmo correspondientes a los ensembles de los cúmulos de 12 átomos con las 3 energías totales más altas (vease tabla II).

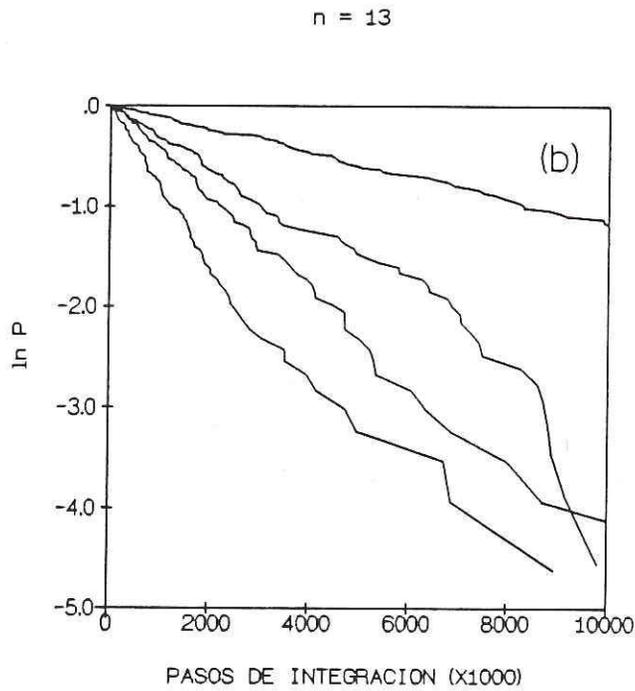
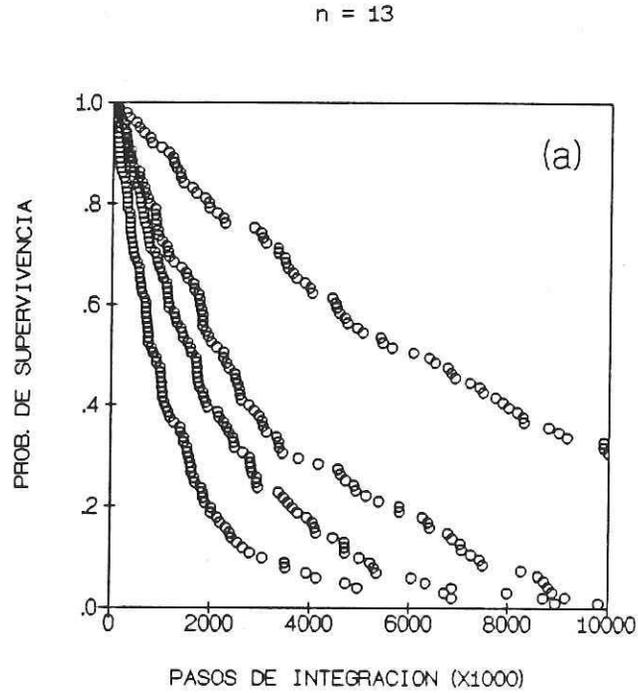


Figura 7. Probabilidad de supervivencia y su logaritmo correspondientes a los ensembles de los cúmulos de 13 átomos con las 4 energías totales más bajas (vease tabla III).

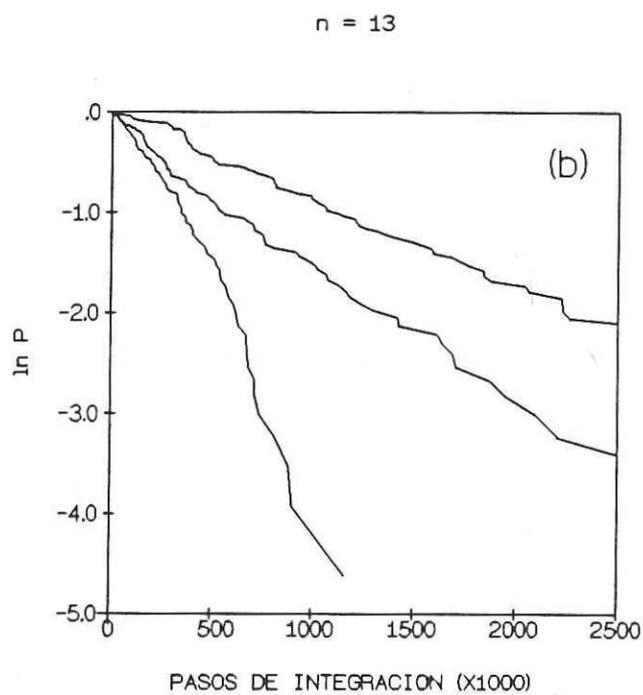
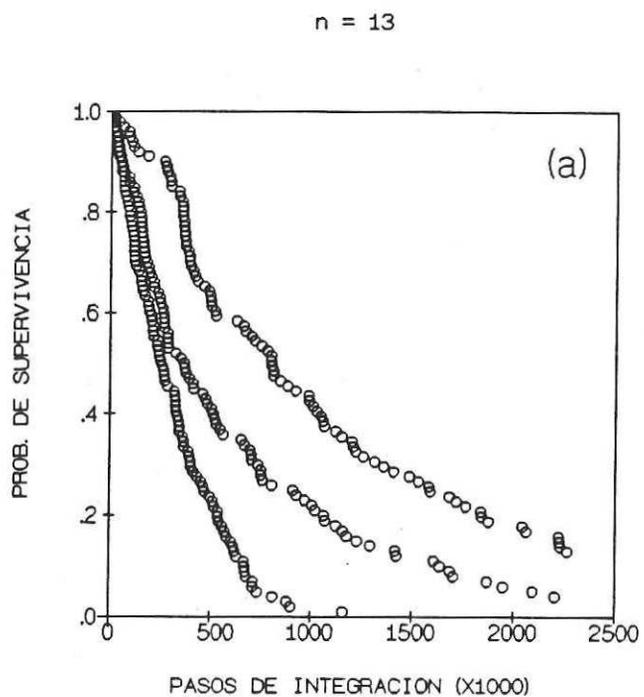


Figura 8. Probabilidad de supervivencia y su logaritmo correspondientes a los ensembles de los cúmulos de 13 átomos con las 3 energías totales más altas (vease tabla III).

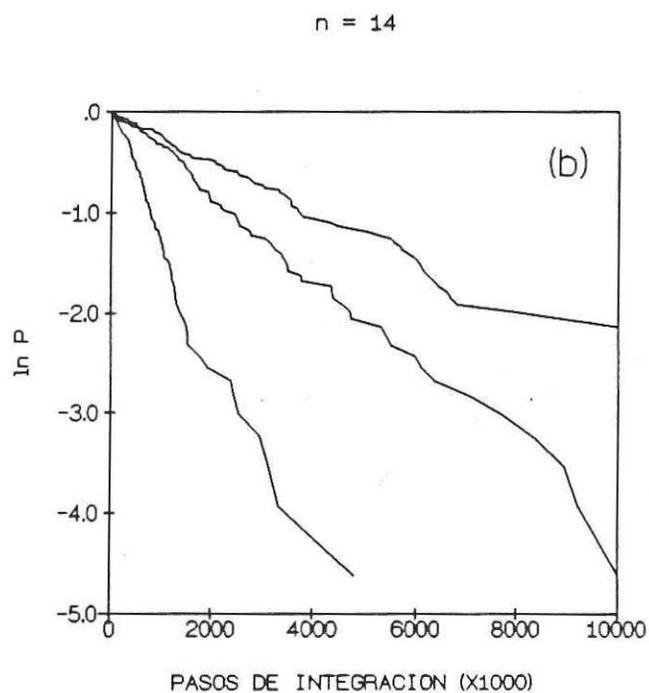
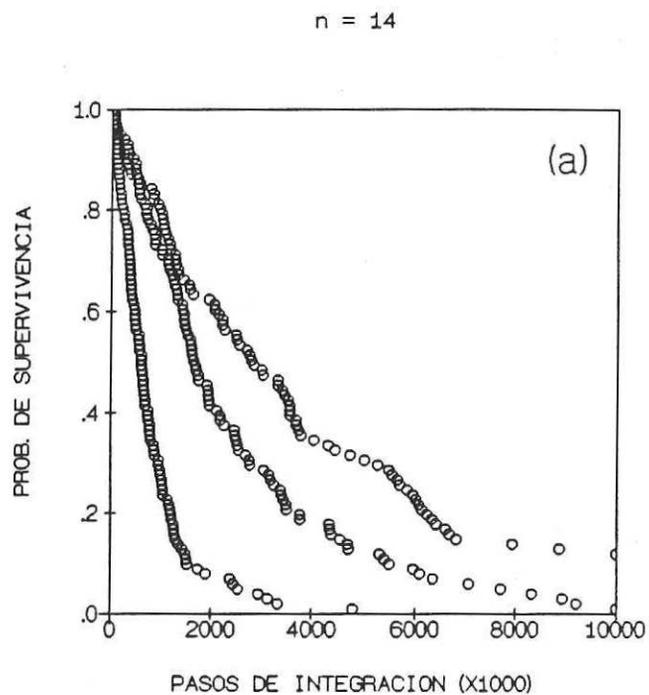
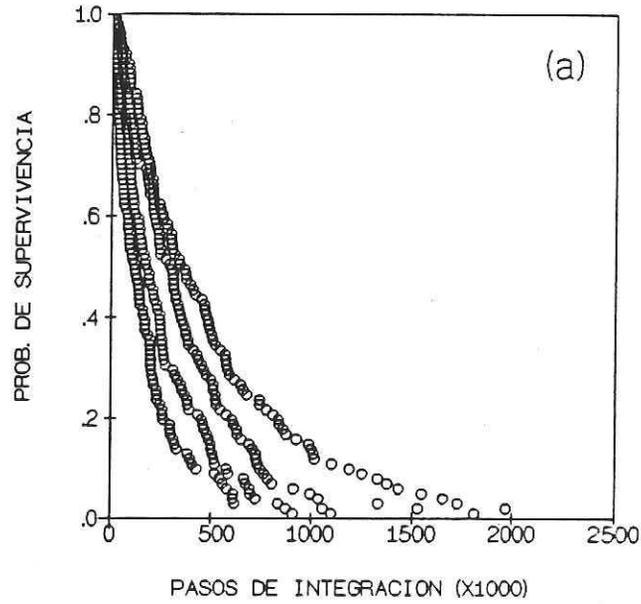


Figura 9. Probabilidad de supervivencia y su logaritmo correspondientes a los ensembles de los cúmulos de 14 átomos con las 3 energías totales más bajas (vease tabla IV).

n = 14



n = 14

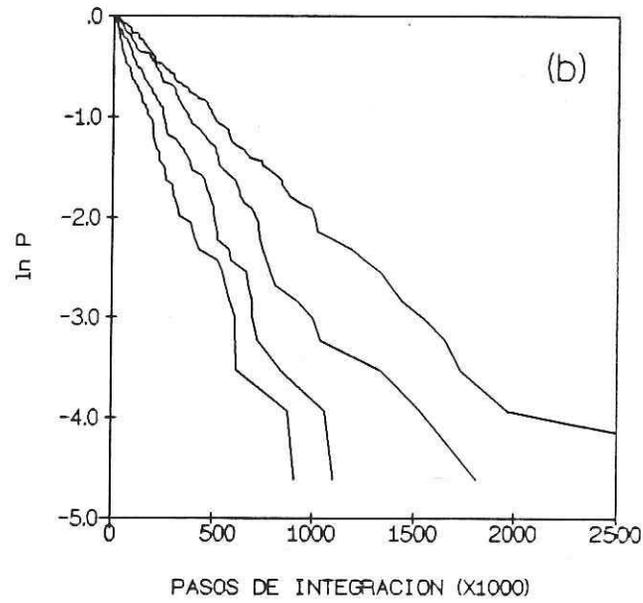


Figura 10. Probabilidad de supervivencia y su logaritmo correspondientes a los ensembles de los cúmulos de 14 átomos con las 4 energías totales más altas (vease tabla IV).

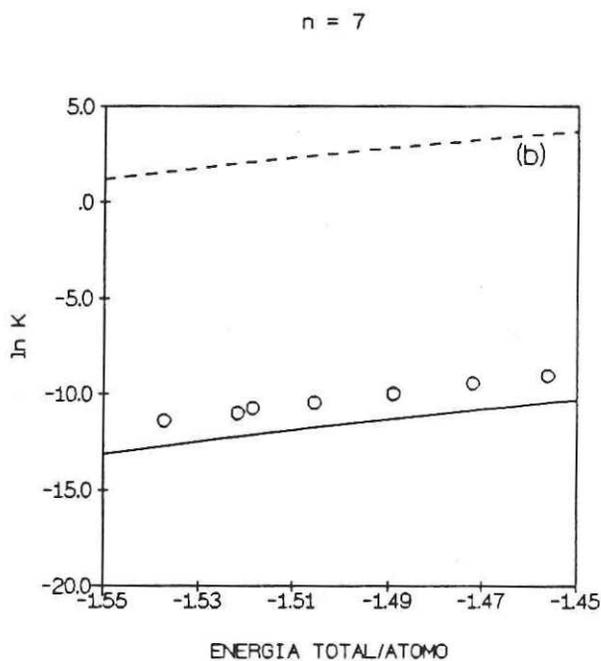
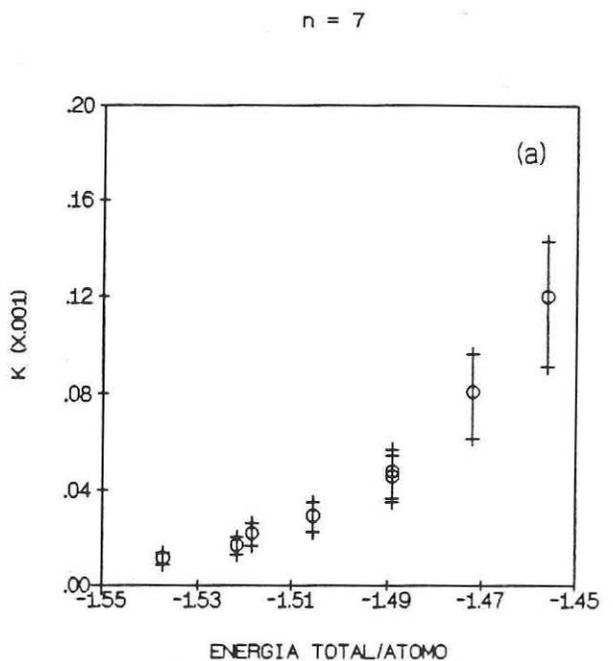


Figura 11. (a) Constante de evaporación del cúmulo de 7 átomos en función de la energía total con intervalos de confianza con 90 % de nivel de probabilidad. (b) Logaritmo de la constante de evaporación comparado con las predicciones de los modelos RRK (línea continua) y de Engelking (línea segmentada). El tamaño de los círculos corresponde aproximadamente al de los intervalos de confianza.

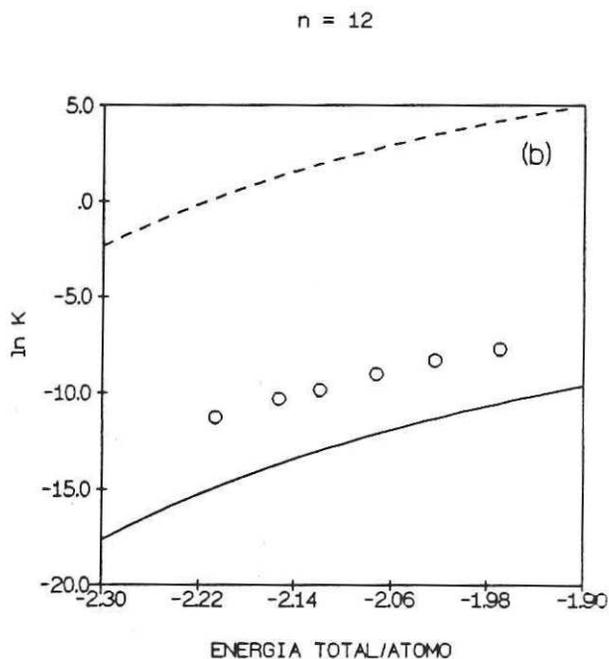
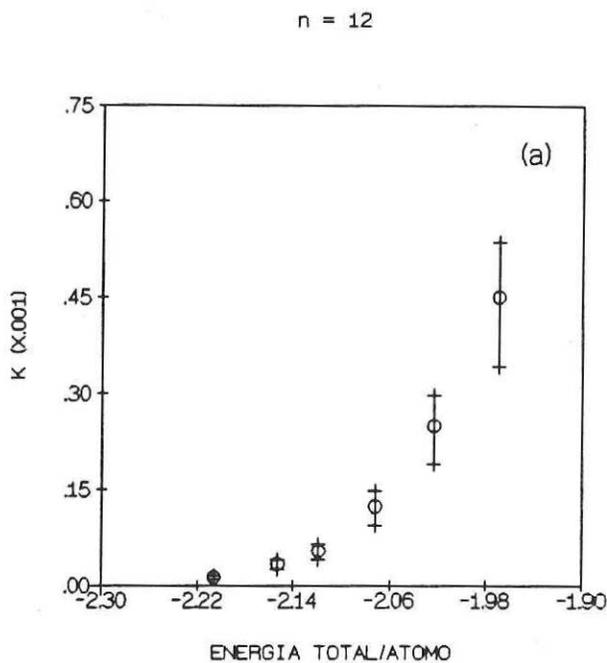


Figura 12. (a) Constante de evaporación del cúmulo de 12 átomos en función de la energía total con intervalos de confianza con 90 % de nivel de probabilidad. (b) Logaritmo de la constante de evaporación comparado con las predicciones de los modelos RRK (línea continua) y de Engelking (línea segmentada). El tamaño de los círculos corresponde aproximadamente al de los intervalos de confianza.

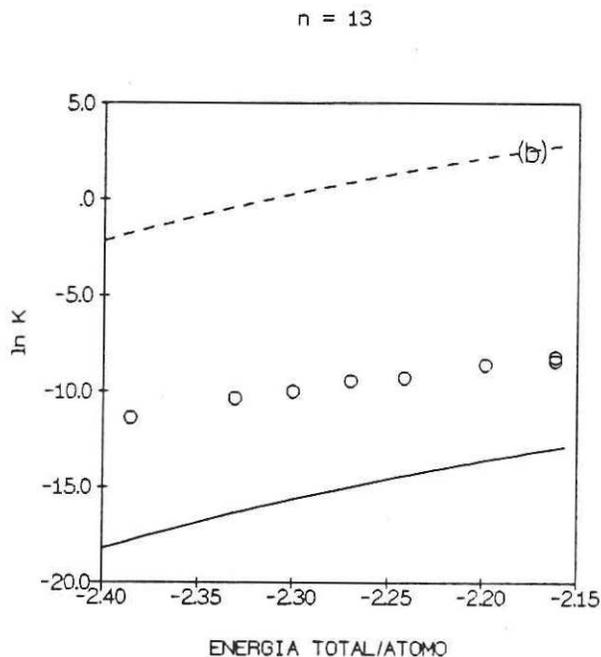
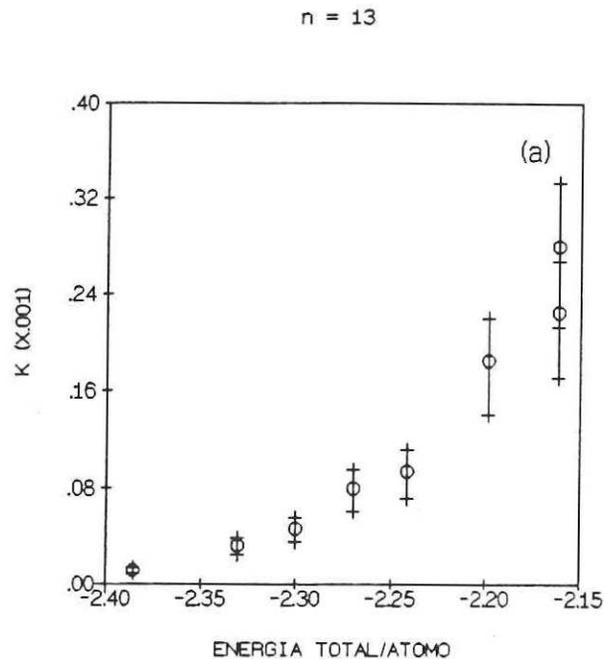


Figura 13. (a) Constante de evaporación del cúmulo de 13 átomos en función de la energía total con intervalos de confianza con 90 % de nivel de probabilidad. (b) Logaritmo de la constante de evaporación comparado con las predicciones de los modelos RRK (línea continua) y de Engelking (línea segmentada). El tamaño de los círculos corresponde aproximadamente al de los intervalos de confianza.

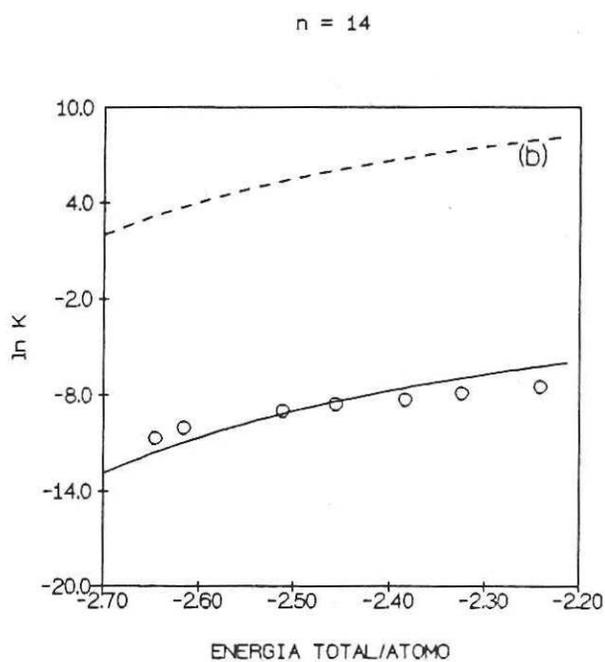
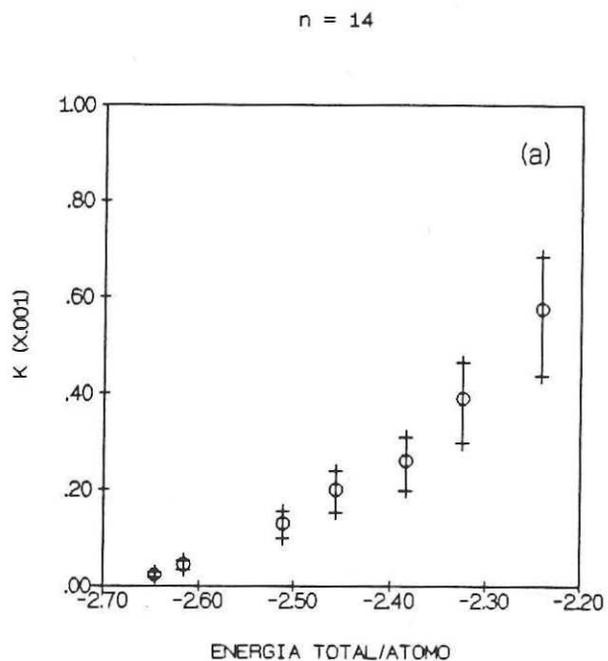


Figura 14. (a) Constante de evaporación del cúmulo de 14 átomos en función de la energía total con intervalos de confianza con 90 % de nivel de probabilidad. (b) Logaritmo de la constante de evaporación comparado con las predicciones de los modelos RRK (línea continua) y de Engelking (línea segmentada). El tamaño de los círculos corresponde aproximadamente al de los intervalos de confianza.

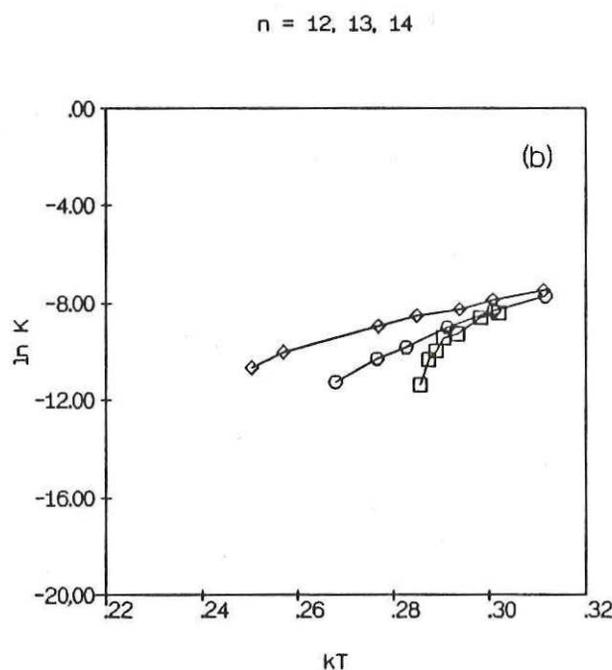
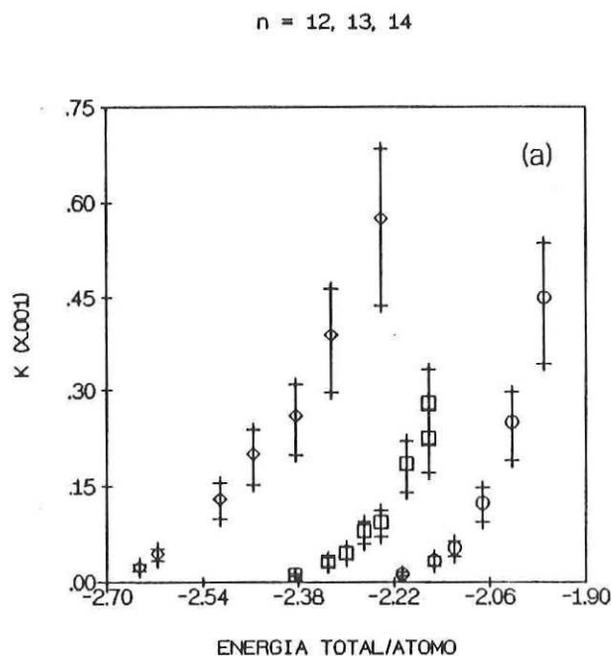


Figura 15. (a) Resumen de los valores obtenidos de las constantes de evaporación y sus intervalos de confianza en función de la energía del cúmulo. (b) Logaritmo de las constantes de evaporación en función de la temperatura del cúmulo. En ambas gráficas los círculos, los cuadrados y los rombos corresponden a los cúmulos de 12, 13 y 14 átomos, respectivamente.

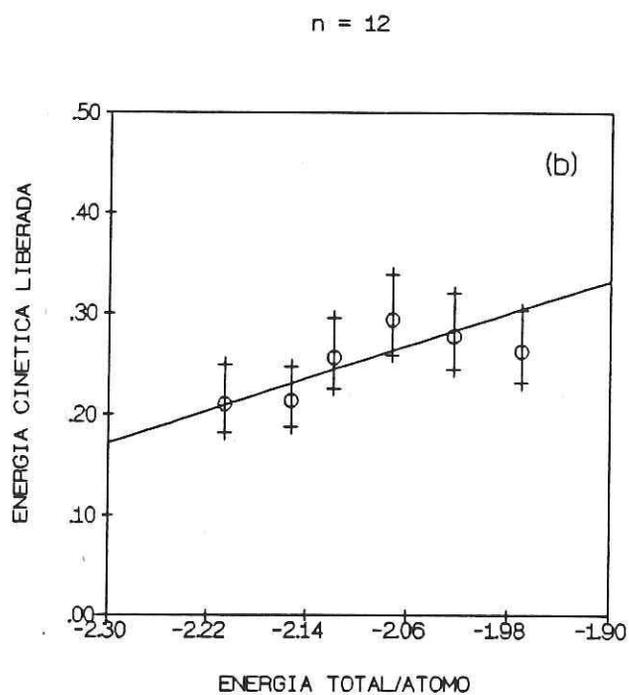
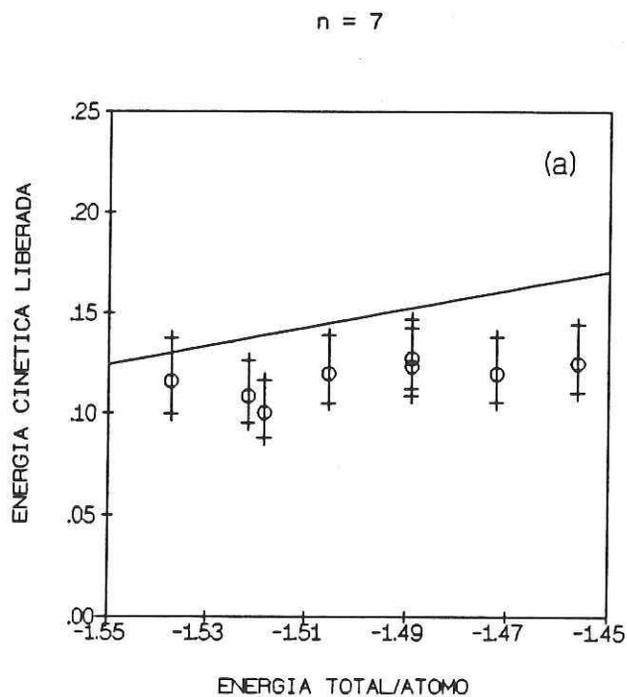


Figura 16. Energías cinéticas liberadas en la evaporación de los cúmulos de 7 átomos junto con las predicciones del modelo RRK. (a) Energías cinéticas liberadas en la evaporación de los cúmulos de 12 átomos junto con las predicciones del modelo RRK (b).

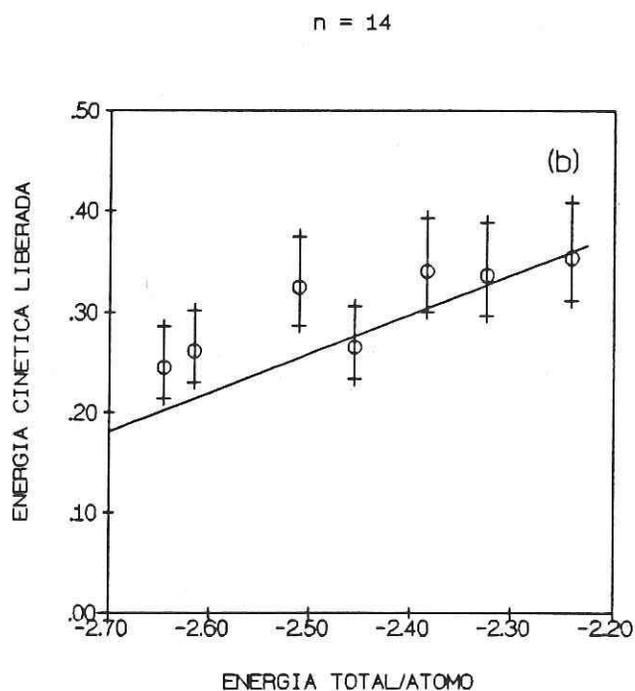
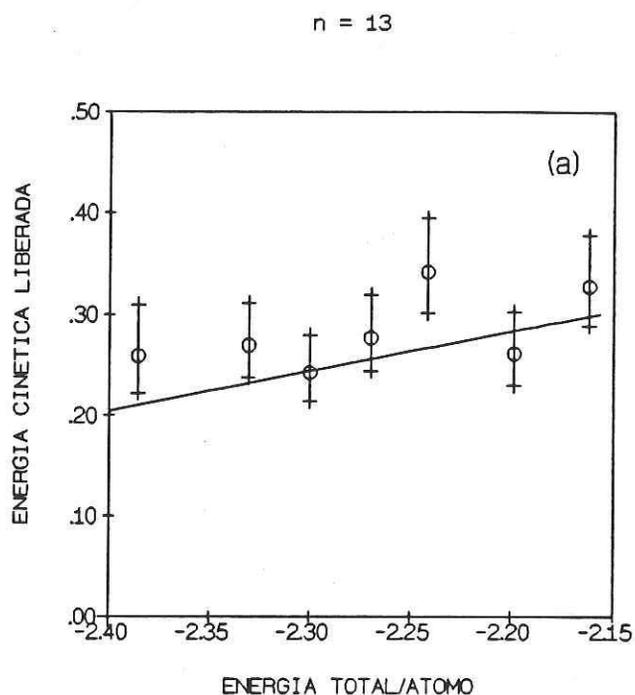


Figura 17. Energías cinéticas liberadas en la evaporación de los cúmulos de 13 átomos junto con las predicciones del modelo RRK. (a) Energías cinéticas liberadas en la evaporación de los cúmulos de 14 átomos junto con las predicciones del modelo RRK (b).

Tabla I. Valores de la constantes de evaporación y energía cinética liberada obtenidas en las simulaciones de la evaporación de los cúmulos de Lennard-Jones de doce átomos.

E	$K \times 10^4$	$\langle \varepsilon_t \rangle$
-1.537	0.115	0.116
-1.522	0.170	0.109
-1.518	0.220	0.100
-1.506	0.294	0.120
-1.489	0.460	0.127
-1.489	0.480	0.123
-1.472	0.810	0.120
-1.456	1.200	0.125
-1.439	1.900	0.160

Tabla II. Valores de la constante de evaporación y energía cinética liberada obtenidas en las simulaciones de la evaporación de los cúmulos de Lennard-Jones de doce átomos.

E	$K \times 10^4$	$\langle \varepsilon_t \rangle$
-2.206	0.130	0.211
-2.153	0.340	0.214
-2.119	0.540	0.256
-2.072	1.240	0.293
-2.024	2.500	0.277
-1.969	4.500	0.263

Tabla III. Valores de la constante de evaporación y energía cinética liberada obtenidas en las simulaciones de la evaporación de los cúmulos de Lennard-Jones de trece átomos.

E	$K \times 10^4$	$\langle \epsilon_t \rangle$
-2.386	0.116	0.259
-2.331	0.325	0.270
-2.300	0.465	0.243
-2.270	0.800	0.277
-2.242	0.940	0.342
-2.198	1.850	0.262
-2.162	2.250	0.328
-2.162	2.800	0.317

Tabla IV. Valores de la constante de evaporación y energía cinética liberada obtenidas en las simulaciones de la evaporación de los cúmulos de Lennard-Jones de catorce átomos.

E	$K \times 10^4$	$\langle \epsilon_t \rangle$
-2.646	0.235	0.245
-2.616	0.445	0.261
-2.511	1.300	0.325
-2.456	2.000	0.265
-2.384	2.600	0.341
-2.324	3.900	0.337
-2.240	5.750	0.354

II.4 DISCUSION

En las figuras de la constante de evaporación y de las energías cinéticas liberadas se observa que el modelo RRK reproduce bastante bien los resultados, no sólo cualitativamente sino también cuantitativamente. Los valores de las constantes de evaporación se observan muy cercanos sobre todo en el caso del cúmulo de catorce átomos, y predice bastante mejor los valores de las energías cinéticas liberadas. Esto contrasta con lo observado en la espectroscopía de masas convencional de haces moleculares, donde ha tenido éxito en predecir las tasas de descomposición, mas no así las energías cinéticas liberadas (Franklin, 1976; Klots, 1964). En lo que hace a la predicciones de modelo de Engelking, se observaron resultados muy distintos, con diferencias de varios ordenes de magnitud en el caso de las constantes de evaporación, y valores dos veces más grandes en el caso de las energías cinéticas liberadas. El fallo en la predicciones del modelo de Engelking no era esperado debido a que toma en cuenta más detalles del proceso, y a los reportes de mejores resultados de esta teoría, comparada con la RRK, hechos por el mismo Engelking (1986), así como por Brechignac (1988). Stace (1986, 1990a, 1990b) hace comparaciones de experimentos de evaporación de cúmulos con predicciones del modelo RRK con

buenos resultados, pero no hace comparaciones con ningún otro modelo teórico.

Aun cuando el modelo RRK refleja bastante bien los resultados, no se espera que dé cuenta perfecta del proceso debido a que, los procesos de evaporación estudiados se hayan en la zona de comportamiento líquido, excepto en un caso del cúmulo de trece átomos, donde se observó en la zona de coexistencia de los comportamientos sólido y líquido, es decir, completamente fuera de la zona de aplicabilidad de la aproximación armónica. Aproximación implicada en ambos modelos de disociación. Esto hace inaplicable la descripción de estos procesos de evaporación mediante un mecanismo de predisociación vibracional.

Existe la posibilidad de que el modelo de Engelking de mejores resultados en la zona del sólido que el modelo RRK pues en un estudio reciente Weerasinghe y Amar (1991) han encontrado que la Teoría de Espacio Fase (PST) predice mejor los valores de las constantes de evaporación y de las distribuciones de energías cinéticas liberadas en los procesos de evaporación de cúmulos de Ar_{13} a muy altas energías. También muestra que la PST en la aproximación armónica y despreciando la rotación en los productos de la evaporación da una fórmula similar a la de Engelking excepto por factores multiplicativos. Por otro lado, es posible

reproducir con ambas teorías los valores encontrados en la simulación si se toman como parámetros de ajuste la energía de amarre y el factor multiplicativo, en el caso del modelo de Engelking, y la frecuencia del oscilador roto en el modelo RRK. Aunque los cambios más importantes con poco sentido físico tienen que hacerse en el caso del modelo de Engelking. Por lo demás, pueden obtenerse los mismos tipos de ajustes. Casero y Soler dan una expresión idéntica a la de Engelking excepto por un factor de n , el número de partículas. De igual manera, como lo señala el mismo Engelking, Saenz et al., (1985) dan una forma también muy parecida. Por lo tanto, es posible que asignando un valor teórico de manera más adecuada se pueda justificar este ajuste. La necesidad del ajuste del parámetro de la energía de amarre puede justificarse de la siguiente manera: El uso de los modelos armónicos trae a colación el concepto de energía de amarre, que implica la fragmentación de una molécula partiendo de una estructura bien definida a otra, es decir se trata de una idea válida únicamente en la zona de comportamiento tipo sólido. Fuera de esta zona no es del todo válido asignar una energía de amarre a menos que sea cambiado su significado, tal vez, al de una energía de amarre o barrera de potencial promedio, y se utilice otro procedimiento para evaluarla. Existen otras teorías estadísticas de disociación, además de la PST, que permiten el cálculo de distintas cantidades del proceso de evaporación en la zona de comportamiento tipo líquido y que

no involucran el concepto de energía de amarre. En ellas las tasas de evaporación se expresan en términos de las densidad de estados de los cúmulos precursor y residual (Casero y Soler, 1991; Saenz *et al.*, 1985; Weerasinghe y Amar, 1991). Incluso el modelo de Engelkin utilizado aquí es el resultado de la sustitución de la densidad de estados armónica en una fórmula de ese estilo (Engelking, 1987). Actualmente no nos encontramos en posibilidades de hacer cálculos de las densidades de estados de cúmulos atómicos, por lo cual no podemos comparar nuestros resultados con los predichos por estos modelos.

En estudios de simulación (Jellineck *et al.*, 1986; Garzón y Avalos, 1989) y algunos experimentales (Brechignac, 1989) se han observado los fenómenos de evaporación en las zona de fusión y en la de líquido. Esto se explica debido a que en estas zonas existen grandes fluctuaciones en la energía cinéticas del sistema debidas al amplio recorrido que se hace de la superficie de potencial. Sin embargo, aún así existe la posibilidad de que se presente la evaporación en la zona del sólido. En todo caso, las menores fluctuaciones y la diferencia cualitativa en la forma de la superficie de energía que recorre el cúmulo, hacen de éste un proceso difícilmente observable. Casero y Soler (1991), a partir de la evaluación de fórmulas de la constante de evaporación y de la energía del cúmulo residual que ellos mismos obtienen,

simulan la evolución de un haz de cúmulos iónicos de argón o xenón. Encuentran que el proceso de evaporación importante en la formación de los números mágicos es el que se observa en precisamente en la zona del comportamiento tipo sólido. Estos autores hacen la observación de que en la zona del líquido cualquier estabilidad especial se ve borrada por el hecho de que el cúmulo no permanece en el estado de empaquetamiento altamente compacto correspondiente a la configuración de mínima energía, sino que explora gran parte de la superficie de energía, pasando muy poco tiempo en el estado base (Garzón *et al.*, 1989). En nuestros resultados se observa que utilizando únicamente la información de las constantes de evaporación resumidas en la figura 15a no es posible deducir directamente la mayor estabilidad del cúmulo de 13 átomos observada en los números mágicos de los espectros de masas de los haces de cúmulos. La estabilidad se refleja más bien en la gráfica de las constantes de evaporación en función de la temperatura del cúmulo (fig. 15b). A una misma temperatura el cúmulo de trece átomos presenta constantes de evaporación más bajas que los de catorce y doce, y este último a su vez menores que las del cúmulo de catorce, cosa que se espera de la información sobre las energías de amarre de los cúmulos de estos tres tamaños. También en la gráfica puede observarse la pérdida de la diferencia en las estabilidades de los diferentes tamaños de cúmulos conforme aumenta la temperatura y disminuye la contribución al movimiento del

mínimo absoluto del potencial. A las temperaturas más bajas el cúmulo de trece átomos se encuentra en la zona de transición de los comportamientos sólido y líquido, y por lo tanto, hay una fuerte influencia de la mayor energía de amarre de la estructura icosaedral del cúmulo. Lo que se refleja en la máxima diferencia en las constantes de evaporación. Es necesario recordar que nuestra simulación es sobre cúmulos neutros y no iónicos, y por lo tanto, estos resultados no se pueden extrapolar inmediatamente para explicar la mayor estabilidad de los números mágicos. Por otra parte, la evolución en la composición del haz es un proceso complicado en el que están involucradas la distinta rapidez de evaporación, la cantidad de energía residual en el cúmulo después de cada evaporación y las diferencias en las energías de amarre de los cúmulos remanentes (Caser y Soler, 1990).

En la zona de comportamiento tipo sólido a bajas energías existe un problema al tratar de aplicar los modelos con aproximación armónica. Pues el mecanismo de redistribución de energía en los sistema de osciladores con perturbaciones anarmónicas, que podrían ser sistemas sólidos a bajas temperaturas, no está del todo entendido (vease, por ejemplo, Jackson, 1990) Estos sistemas presentan comportamientos peculiares de redistribución de energía y lento proceso de relajación. Además, en estudios de caos en

sistemas dinámicos simples (Gray *et al.*, 1986) se observa una alta complejidad en la estructura del espacio fase, con algunas zonas aisladas de comportamiento estable y otras altamente inestables. En suma, no está del todo clara la aplicabilidad de la mecánica estadística en esta región. Y por lo tanto la aplicabilidad en ella de modelos estadísticos de disociación para explicar la evaporación de los cúmulos atómicos.

II.5 SUMARIO

Se desarrolló un método de simulación para el estudio sistemático de la evaporación de los cúmulos atómicos. Con él se calcularon las constantes de evaporación y el promedio de la energía cinética liberada de cúmulos de 7, 12, 13 y 14 átomos. Se observa que la mayor estabilidad del cúmulo de 13 se manifiesta a bajas temperaturas en la zona de transición de comportamiento sólido a líquido, donde es más importante la influencia de la estructura en la dinámica del sistema. Mientras que a altas temperaturas no hay estabilidad preferencial. Se compararon los resultados con dos modelos estadísticos de disociación molecular. Se encontró que el modelo RRK reproduce en forma más aceptable los resultados experimentales mientras que el modelo de Engelking presenta fuertes diferencias. Sin embargo, ninguno de los dos reproduce adecuadamente los resultados.

DINAMICA DE CUMULOS ATOMICOS CON UN POTENCIAL DE INTERACCION DE DOS Y TRES CUERPOS.

III.1 INTRODUCCION

Por tratarse de sistemas microscópicos, la descripción exacta de los cúmulos atómicos corresponde al área de la mecánica cuántica. A pesar del avance que ha habido en el desarrollo de métodos para el cálculo de propiedades dentro de este marco teórico (Andreoni, 1990), propiedades estáticas de sistemas con muchos grados de libertad o propiedades dinámicas de sistemas incluso pequeños resultan computacionalmente muy costosos. Por lo tanto, es de interés permanente el desarrollo de potenciales empíricos clásicos para tratar de describir las propiedades de cúmulos atómicos.

En el estudio de propiedades estructurales y dinámicas mediante simulaciones por computadora, ya sea con el método de Monte Carlo o con el método de Dinámica Molecular, es importante el uso de potenciales clásicos que reflejen en

forma realista las interacciones entre los átomos. Adicionalmente, para poder estudiar la transición de las propiedades que presentan los cúmulos hacia las del bulto con el aumento en su tamaño, es importante el desarrollo de una forma funcional que sea válida desde el nivel atómico hasta el nivel de agregación de la materia condensada. Los potenciales de dos cuerpos existentes, aplicables en el caso de gases raros y algunos sistemas iónicos, reproducen en forma aceptable el comportamiento de sistemas con configuraciones arbitrarias de átomos. Los potenciales de dos cuerpos favorecen la formación de cúmulos con estructuras de empaquetamiento compacto, caracterizadas por el gran número de primeros vecinos. Por lo tanto no pueden reproducir el reducido número de coordinación ni la alta direccionalidad de los enlaces de los materiales covalentes.

Distintos enfoques se han seguido para tratar de describir la interacción de los átomos de diversos materiales. Uno de ellos ha sido tratar de describir exactamente pequeñas distorciones alrededor del estado base, tomando en cuenta los términos principales en un desarrollo perturbativo de la energía (vease, por ejemplo, Kane, 1985, y referencias incluidas). En otro tipo de enfoque, se ha incluido un término adicional al de dos cuerpos en el desarrollo del potencial en términos de potenciales de muchos cuerpos, concretamente, funciones que dependen de las

coordenadas de tres cuerpos. Esto con el fin de estabilizar estructuras abiertas como la del diamante, por ejemplo. Sin embargo, no existe un criterio mediante el cual considerar que basta con incluir un término de este tipo para lograr una aproximación suficiente a la interacción interatómica. No obstante, sólo se toman en cuenta términos de dos y tres cuerpos por las limitaciones en el manejo de los parámetros, y para propósitos de simplicidad del potencial. Un potencial importante de este tipo es el introducido por Stillinger y Weber, en cual se incluye un término de dos cuerpos del tipo Morse y un término geométrico de tres cuerpos (Stillinger y Weber, 1985). Inicialmente los parámetros fueron ajustados con datos de distintas propiedades del sólido y tratando de reproducir la temperatura de fusión del silicio. Diversas correcciones se le han hecho a este modelo mejorando el ajuste de los parámetros, o haciéndole ligeras modificaciones (Mistriotis et al., 1989; Luedtke y Landman, 1988). Con ellas se ha tenido bastante éxito en reproducir distintas propiedades estructurales, energéticas y elásticas de las fases condensadas del silicio (Stillinger y Weber, 1985; Luedtke y Landman, 1988) y del germanio (Ding y Andersen, 1986). Sin embargo, cuando se ha querido aplicar este potencial en la descripción de los cúmulos atómicos y superficies no se han logrado resultados aceptables (Blaisten-Barojas y Levesque, 1986, Andreoni y Pastore, 1990). Otros potenciales han sido desarrollados tomando en

cuenta nuevos enfoques, entre ellos se encuentra el potencial termodinámico de Chelicowsky, que introduce términos geométricos y factores de corte dependientes de tres cuerpos que favorecen tanto el enlace covalente como el metálico de las posibles interacciones de los átomos de silicio (Chelikowsky, 1989a y 1989b). También es importante mencionar el potencial de Tersoff, que considera interacciones de dos cuerpos cuya fuerza de enlace depende del número de vecinos cercanos mediante un términos de tres cuerpos (Tersoff, 1988a, 1988b). Un problema que presentan todos ellos es que sus parámetros han sido ajustados con bases de datos de propiedades de la materia condensada. En parte por eso no han dado buenos resultados al aplicarlos a cúmulos (Blaisten-Barojas y Levesque 1986, Andreoni y Pastore 1990). Resulta importante, en consecuencia, que el ajuste de los parámetros incluya datos tanto de cúmulos como de superficies, si se quieren tener potenciales válidos para esos sistemas.

En 1988 Blaisten-Barojas y Khanna (BBK) desarrollaron un potencial para describir la interacción entre átomos de berilio mediante una función que incluye contribuciones de dos y tres cuerpos. Una característica importante del enfoque seguido por BBK es el ajuste de los parámetros del potencial basándose únicamente en datos *ab initio* de los cúmulos de dos, tres, cuatro y cinco átomos. De esta forma se incluyen,

mediante escalamiento de los parámetros, contribuciones adicionales de cuatro y cinco cuerpos. Al extrapolar los resultados al sólido de berilio logran reproducir su estructura cristalina HCP (Blaisten-Barojas y Khanna, 1988). BBK señalan la importancia de evitar basarse únicamente en datos del bulto pues esto puede llevar a la subestimación de la contribución del término de tres cuerpos, debido a que su efecto se ve disminuido a largo alcance. Sin embargo, tiene gran importancia a corto alcance en la determinación de la geometría de los enlaces con los vecinos cercanos. Las características del modelo desarrollado por BBK responden a los siguientes hechos: La importancia que presenta el término de tres cuerpos con respecto a los términos de dos y cuatro cuerpos (vease también Bruch et al., 1977); En algunos materiales como el berilio y el litio se ha determinado mediante cálculos *ab initio* que distintos isómeros del trímero constituyen bloques básicos de construcción tanto de cúmulos pequeños como del sólido cristalino (Jena et al., 1987); El uso de datos de interacciones hasta de cinco cuerpos junto con un parámetro dependiente del tamaño del cúmulo, bastan para tomar en cuenta el cambio de propiedades debido al cambio de sus enlaces al tipo metálico que presenta el berilio.

La diferencia en la localización de los números mágicos en los espectros de masas de los cúmulos de distintos

materiales muestran la influencia del tipo de enlaces entre los átomos en la determinación de las estructuras del cúmulo, y la mayor o menor estabilidad asociadas a ellas. Debido a la insuficiencia de resultados experimentales sobre la estructura de los cúmulos atómicos, mucha de la información de este tipo ha sido obtenida computacionalmente mediante cálculos de primeros principios o de simulaciones clásicas (vease, por ejemplo: Cohen, 1987; Andreoni, 1990, 1987; Hoare y Pal, 1972). Mediante el método de dinámica molecular se han establecido diversos hechos sobre la importancia de la relación entre la estructura del cúmulo y su dinámica (Brian y Burton, 1975; Jellinek *et al.*, 1986; Berry, 1990). Entre ellos se encuentran la existencia del comportamiento tipo sólido a bajas energías, cuando los átomos del cúmulo vibran alrededor de las posiciones de equilibrio correspondientes a un mínimo de la superficie de potencial. La existencia de un comportamiento tipo líquido, en el cual el cúmulo hace visitas a varios mínimos de la superficie de potencial, lo que físicamente se manifiesta como un movimiento difusivo de los átomos a través de todo el volumen ocupado por el cúmulo. Y la presencia de un tipo de comportamiento intermedio, conocido como estado fluctuante en el que el cúmulo se mueve entre dos mínimos pasando tiempos relativamente largos en cada uno de ellos, sin que haya movimiento difusivo de los átomos del cúmulo (Sawada y Sugano, 1989; Garzón y Jellinek, 1991). Es de importante interés esclarecer el papel que

juegan en la dinámica del sistema las barreras de potencial y los puntos silla, cuyos efectos se manifiestan fuertemente en las zonas de transición entre los distintos tipos de comportamientos (Jellinek *et al.*, 1986; Garzón *et al.*, 1989).

La presencia de un término de tres cuerpos estabiliza estructuras distintas de las conocidas en los potenciales de dos cuerpos y da una topografía nueva a la superficie de potencial. Por lo que resulta importante el estudio de las consecuencias que esto puede tener en la dinámica del sistema. El objetivo de este trabajo es precisamente de estudiar mediante simulación con dinámica molecular el comportamiento de los cúmulos a energías distintas de cero de partículas que interaccionan mediante el potencial de BBK. En el transcurso se tratan de correlacionar características geométricas y morfológicas de la superficie de potencial con propiedades dinámicas de los cúmulos, siguiendo lineamientos de estudios similares sobre cúmulos de Lennard-Jones (Brian y Burton, 1973, 1975; Jellinek *et al.*, 1986) y metálicos (Garzón y Jellinek, 1991). Durante el desarrollo de esta simulación, Kawai y Weare, KW, en 1990 mediante cálculos de primeros principios encontraron las estructuras y energías de los mínimos globales de los cúmulos de berilio de los tamaños dos al dieciseis. Hallaron diferencias con las estructuras predichas por el potencial de BBK a partir del cúmulo de nueve átomos. Debido al tipo de ajuste empleado por BBK para

la determinación de los parámetros, es posible, sin embargo, que este potencial sea realista para los cúmulos pequeños y sea menos exacto en la predicción de las propiedades de los cúmulos más grandes.

II.2 METODO DE SIMULACION

El término de dos cuerpos del potencial de BBK es de la forma:

$$V_2(r) = A \exp(-ar) - Cf_B(r)/r^5, \quad (10)$$

donde f esta dada por la expresión

$$f_B(r) = \begin{cases} \exp[-B(r_0/r-1)^5] & r < r_0, \\ 1 & \text{otro caso.} \end{cases} \quad (11)$$

Mientras que la interacción de tres cuerpos contiene un término de la forma de traslape de intercambio adicionado con el término de triple dipolo,

$$V_3(r,s,t;n) = \{-D(n)\exp[-\beta(r+s+t)] + C'/(rst)^3\} \times \\ \times h(r,s,t)f_B(r)f_B(s)f_B(t), \quad (12)$$

donde

$$h(r,s,t) = 3 \cos(\theta_1) \cos(\theta_2) \cos(\theta_3) + 1. \quad (13)$$

r , s y t y θ_1 , θ_2 y θ_3 son, respectivamente, los lados y los ángulos internos del triángulo formado por los tres átomos

que interactúan.

Los valores de los parámetros usados por BBK son:

$$\begin{aligned} A &= 77.27716, & \alpha &= 1.71169, & B &= 0.6961, \\ C &= 87.39774, & D &= 9.65426, & \beta &= 0.485767, \\ G &= 35.945, & C' &= 673.4099, & B' &= 1/3, \\ r_0 &= 4.04. \end{aligned}$$

Están tomados de tal forma que los resultados quedan en unidades atómicas. En esta simulación también se resolvieron las ecuaciones de movimiento usando el algoritmo de Verlet con un paso de integración de 60. u.a.t. (1.43×10^{-15} segundos). Este paso de integración garantiza la conservación de la energía en un 0.025%.

Como paso inicial de la simulación, se partió de configuraciones de alta simetría de conocida estabilidad para generar configuraciones con mayor energía siguiendo el mismo procedimiento que en el caso de los cúmulos con interacciones de Lennard-Jones. Una exploración rápida del comportamiento del cúmulo de trece átomos con un número reducido de pasos de integración llevó a la observación de la existencia de una zona de energía donde se presenta un comportamiento tipo sólido, una zona con comportamiento tipo líquido, y una zona intermedia de transición. Por lo tanto, en los casos

siguientes se procedió siempre primero a generar rápidamente configuraciones de cúmulos a mayores energías hasta alcanzar la zona de comportamiento tipo líquido, siempre esperando el equilibrio antes de un nuevo calentamiento. A continuación se tomó una configuración con comportamiento tipo líquido y alta energía para calcular las configuraciones de menor energía. Se fue enfriando el cúmulo multiplicando las velocidades por un factor menor que uno y se calcularon entre 20000 y 100000 pasos de integración para la obtención de valores significativos de las medidas estadísticas. De esta manera, se obtuvo simultáneamente el mínimo absoluto de energía al final del enfriamiento. Se comprobó para el caso los cúmulos de nueve, doce y trece partículas que se obtienen los mismos resultados si los cálculos de las medidas se hacen calentando el cúmulo a partir de la configuración de mínima energía.

Como medidas físicas del comportamiento del sistema se calculó, además de la curva calórica, la desviación cuadrática media de las Fluctuaciones en las Longitudes de Enlace (FLE o δ). Esta resulta una medida de la rigidez o plasticidad del sistema, y se define mediante la fórmula

$$\delta(E) = \frac{2}{n(n-1)} \sum_{i < j} \frac{(\langle r_{ij}^2 \rangle_t - \langle r_{ij} \rangle_t^2)^{1/2}}{\langle r_{ij} \rangle_t}, \quad (14)$$

donde las r_{ij} son las distancias entre los átomos del cúmulo, n el número de átomos y $\langle \rangle_t$ indica el cálculo de

promedios temporales. Valores pequeños de esta medida implican pequeños cambios en las distancias relativas de los átomos, por ejemplo, los movimientos alrededor de las posiciones de equilibrio de los átomos de un cúmulo cercano a su configuración de mínima energía. Valores muy grandes están asociados a movimientos traslacionales de los átomos a lo largo del volumen ocupado por el cúmulo, característicos de un comportamiento tipo líquido. En conjunto, la curva calórica y la FLE nos dan información sobre las temperaturas de fusión y sobre la localización aproximada de las barreras de potencial de las transiciones de comportamientos sólido y líquido, y de prefusión, entre el sólido y los llamados estados fluctuantes. También se calculó la Historia de los Promedios Cortos de la Energía Cinética (HPCEC) como función del tiempo. En ella, en una trayectoria larga, en este caso de 100000 pasos de integración, se calculan los promedios de las energías cinéticas de las partículas cada 500 pasos de integración, correspondientes aproximadamente a 7 periodos del modo de vibración de respiración del cúmulo de trece partículas. Esta medida ha mostrado gran utilidad en la determinación de los tipos de comportamiento y las transiciones de fusión y prefusión (Jellinek *et al.*, 1986; Garzón y Jellinek, 1991). Fluctuaciones pequeñas alrededor de un valor medio son característica del comportamiento sólido. Una distribución grande de los valores de estos promedios está asociada a un comportamiento tipo líquido. Una

distribución que se alterna alrededor de dos valores medios con una permanencia larga en cada uno de ellos corresponde a un fenómeno de coexistencia entre dos fases o estados (Jellineck et al., 1986). Se calcularon los HPCEC a determinadas energías principalmente en las zonas con cambios significativos de comportamiento para observar las características de estas transiciones.

Una información valiosa sobre el comportamiento del sistema se obtiene de los histogramas de la Inspección Configuracional del Sistema (ICS) que consiste en obtener el mínimo asociado a la región de captura a la que pertenece la configuración (Garzón et al., 1989). El concepto de región de captura puede entenderse intuitivamente como el área sobre un pozo en la que una gota derramada sería llevada hacia el fondo. Este concepto ayuda a determinar la importancia de los mínimos de la superficie de potencial en la dinámica del sistema. Para obtener estos mínimos se partió de varias configuraciones de un cúmulo a una energía dada y se les aplicó el método de enfriamiento rápido. Este método consiste en hacer cero las velocidades después de transcurridos unos cuantos pasos de integración (entre siete y trece). Esta velocidad de enfriamiento permite encontrar el mínimo buscado. El método se probó enfriando varias veces una misma configuración inicial pero a una mayor velocidad para verificar que se obtienen las mismas configuraciones. En los

casos en que se usaban bastantes más pasos de integración entre cada enfriamiento el sistema tendía a desplazarse hacia otros mínimos con mayor estabilidad o área de captura. Este método, si se usa con una suficiente exactitud, permite discriminar entre una configuración muy debilmente estable y un punto silla. Bajo determinadas condiciones el número de veces que el cúmulo es atrapado en un mínimo corresponde al área total de captura o al tiempo relativo que pasa sobre el mínimo, en el caso de un comportamiento suficientemente ergódico. Para esto es muy importante el tiempo total del muestreo, que debe ser mucho mayor que los tiempos de estancia o residencia en cada uno de los mínimos, para garantizar la obtención de muestras representativas. Una separación pequeña entre las distintas muestras nos dará información sobre las correlaciones entre dos enfriamientos (Garzón et al., 1989), mas que sobre la distribución de mínimos de las trayectorias.

Un problema de cuidado se encuentra al hacer muestreos de la zonas de transición entre estados, donde los efectos de las barreras de potencial y puntos silla son muy importantes. Dado que el sistema pasa mucho tiempo en los puntos silla (Garzón et al., 1989), pueden ser muy grandes los tiempos de permanencia del cúmulo en las cuencas de alguno o algunos de los mínimos, y por lo tanto, no ser muestreados adecuadamente los restantes. Se requieren, por lo tanto, tiempos totales de

muestreo muy largos para obtener medidas significativas de las cuencas de los mínimos o del tiempo que pasa un cúmulo sobre el mínimo (Amar, 1990). Con una energía un poco mayor el cúmulo pasa un tiempo finito en el mínimo, y si la energía total del sistema es suficientemente alta, el sistema pasa poco tiempo en cada uno de los cúmulos de tal forma que el sistema recorre varias veces los mínimos durante el total del tiempo de integración. Por lo tanto los histogramas de ICS sólo serán medidas significativas de la extensión de las cuencas de los mínimos cuando los tiempos de residencia sean lo suficientemente pequeños comparados con el tiempo total de muestreo. Esto corresponde generalmente a energías mayores en la zona de transición o ya dentro de los comportamientos líquido y de prefusión.

En la siguiente sección se reportan los resultados de las mediciones obtenidas en la simulación.

III.3 RESULTADOS

III.3.1 Cúmulos de ocho y diez átomos.

Primeramente se reportan los resultados del análisis de la dinámica de los cúmulos de 8 y 10 partículas. En estos dos se observaron comportamientos muy parecidos a los que manifiestan los cúmulos de Lennard-Jones (Brian y Burton, 1975; Jellinek, *et al.*, 1986). Las figuras 18 y 19 presentan las mediciones de la temperatura del cúmulo y las FLE, ambas como función de la energía total por átomo, primero para el cúmulo de 8 partículas y luego para el de diez. En ellas se observa un cambio brusco en los valores de las FLE acompañado de un cambio de comportamiento en la curva calórica. En el caso del cúmulo de 8 átomos se presenta a una energía de -0.055 y una temperatura de 0.0019 (600 K), mientras que en el de diez átomos se da a una energía de -0.060 y una temperatura de 0.0021 (663 K). Importante información sobre las características de esta transición se obtiene de la ICS y las HPCEC. En las figuras 20 y 21 se presentan los histogramas de las ICS calculadas para los puntos señalados con flechas en las gráficas de FLE, dos correspondientes a cada cúmulo. Se observa en la zona previa a la transición la permanencia del cúmulo en el mínimo absoluto (no se presentan ICS de esta región). Posteriormente se observa una

exploración de varios mínimos desde el inicio de la zona de crecimiento lento de la FLE. La exploración de estos otros mínimos es cada vez mayor conforme se consideran energías totales más altas. Este hecho explica el cambio en la curva calórica a valores con ordenadas más bajas en la zona de transición, y su distinto crecimiento a partir de allí. Debido a que los mínimos relativos no están muy separados del mínimo absoluto, y a que el sistema pasa muy poco tiempo en ellos, el cambio en el comportamiento de la curva calórica no es muy marcado. En la figura 22 se presentan las curvas de HPCEC de los cúmulos con energías totales dentro de la zona de transición y la región posterior a ella, los cuales se encuentran marcados de negro en la curva de las FLE. A energías totales bajas estas curvas muestran cambios abruptos poco frecuentes y con poca duración en el valor de la energía cinética. Estos cambios abruptos son más frecuentes y aumentan su duración a energías mayores. En las configuraciones con más baja energía pueden verse disminuciones bruscas poco frecuentes en los valores de la energía cinética, debidas a las visitas a los mínimos con mayor energía potencial. A energías totales mayores las disminuciones son más frecuentes con poco aumento en su duración.

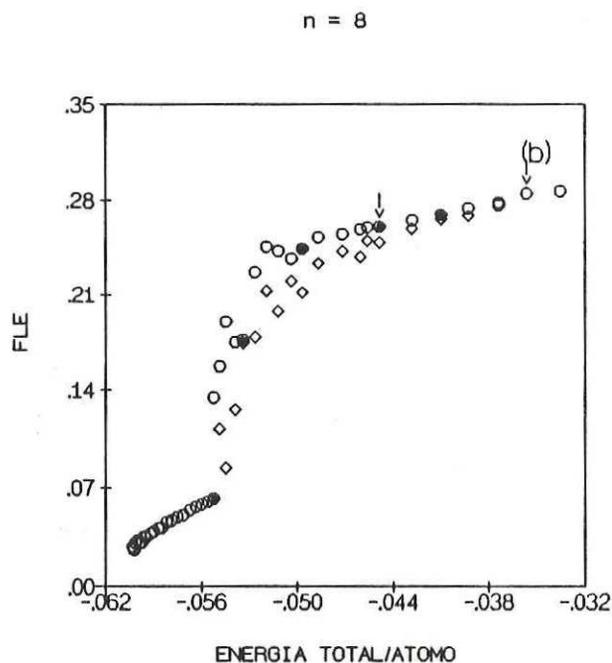
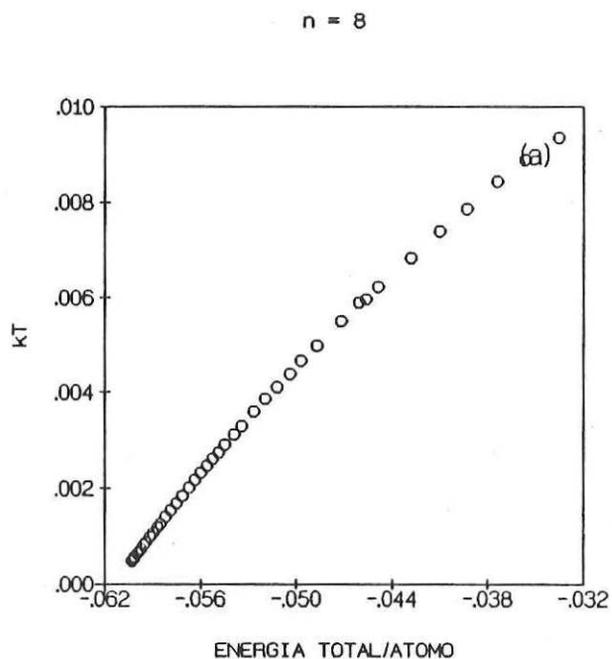


Figura 18. Curva calórica y las FLE del cúmulo de ocho átomos. Con flechas se señalan las energías a las que se les calcularon los histogramas ICS. Los círculos negros indican las energías para las que se da la HPCEC. Los rombos corresponden a promedios calculados con integraciones de 20000 pasos; los círculos, a promedios con 100000 pasos.

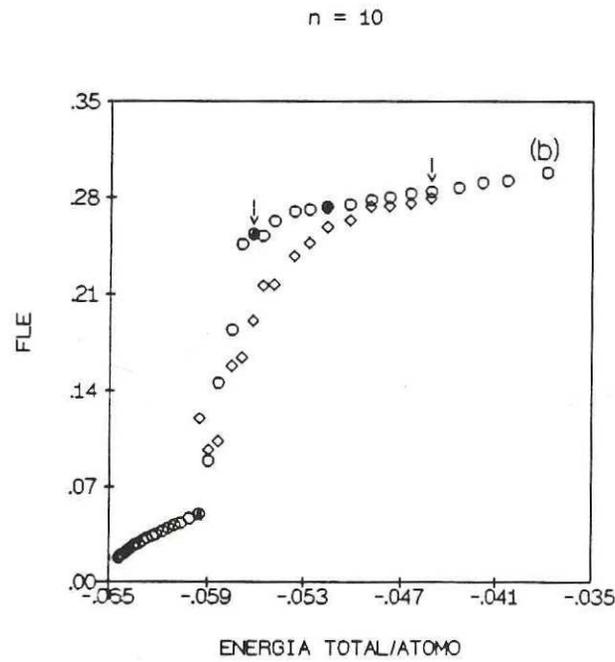
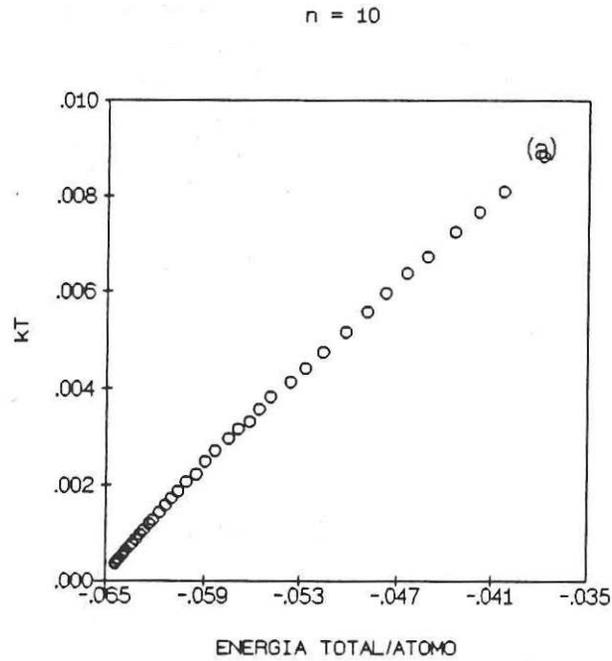


Figura 19. Curva calórica y las FLE del cúmulo de diez átomos. Con flechas se señalan las energías a las que se les calcularon los histogramas ICS. Los círculos negros indican las energías para las que se da la HPCEC. Los rombos corresponden a promedios calculados con integraciones de 20000 pasos; los círculos, a promedios con 100000.

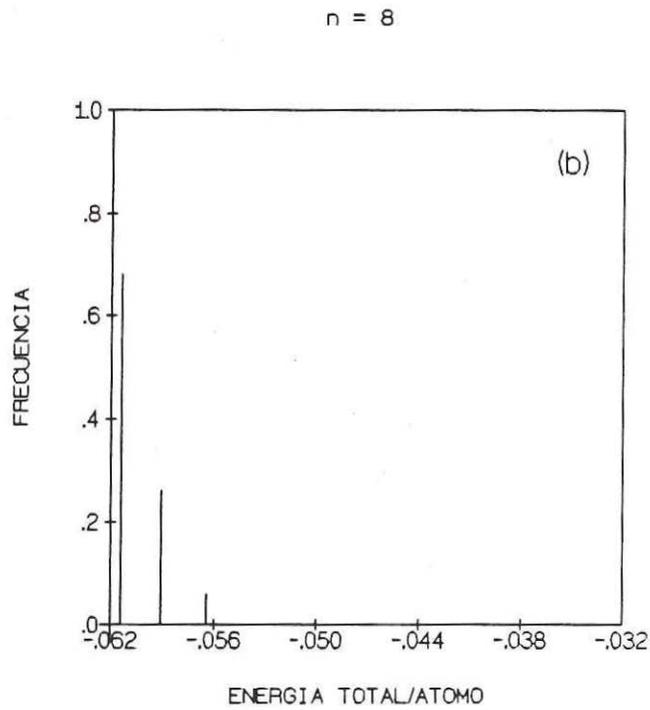
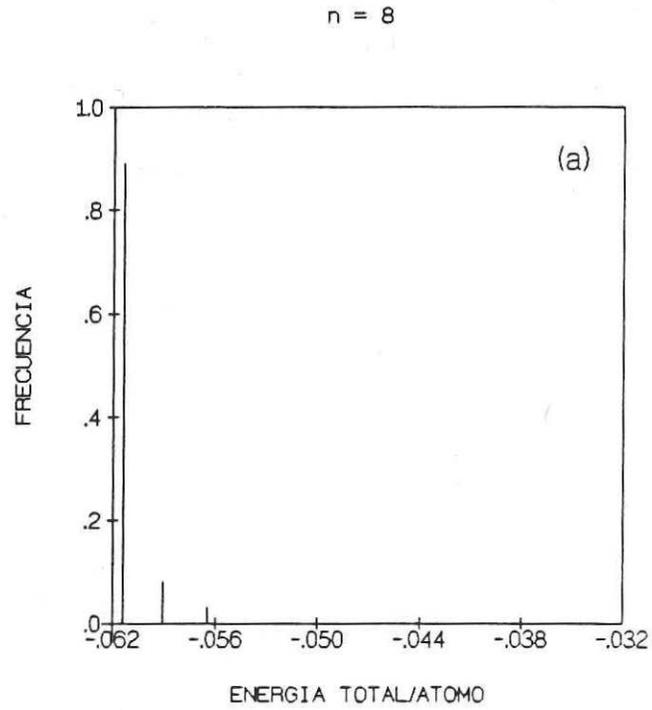


Figura 20. Histogramas de la ICS de los cúmulos de ocho partículas con energías de -0.0449 (a) y -0.0356 (b).

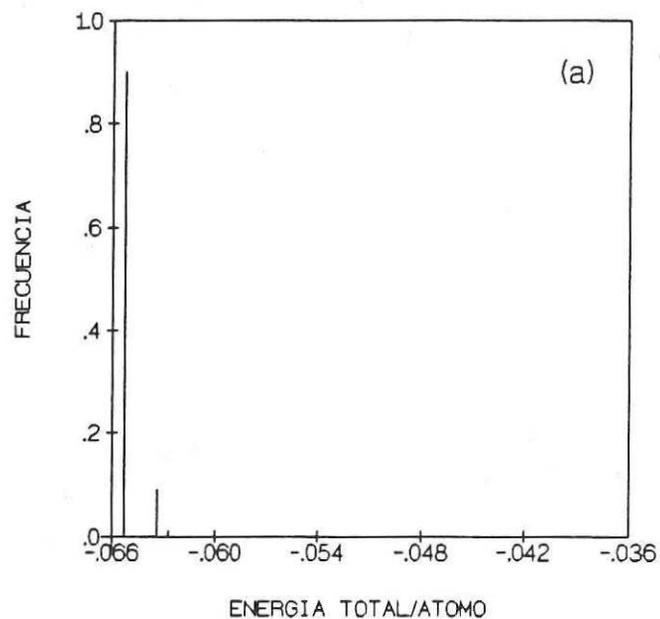
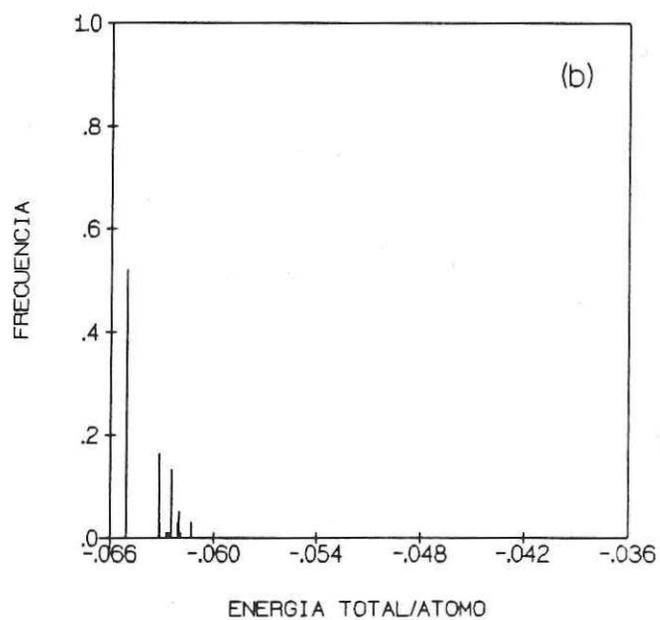
$n = 10$  $n = 10$ 

Figura 21. Histogramas de la ICS de los cúmulos de diez partículas con energías de -0.0562 (a), y -0.0451 (b).

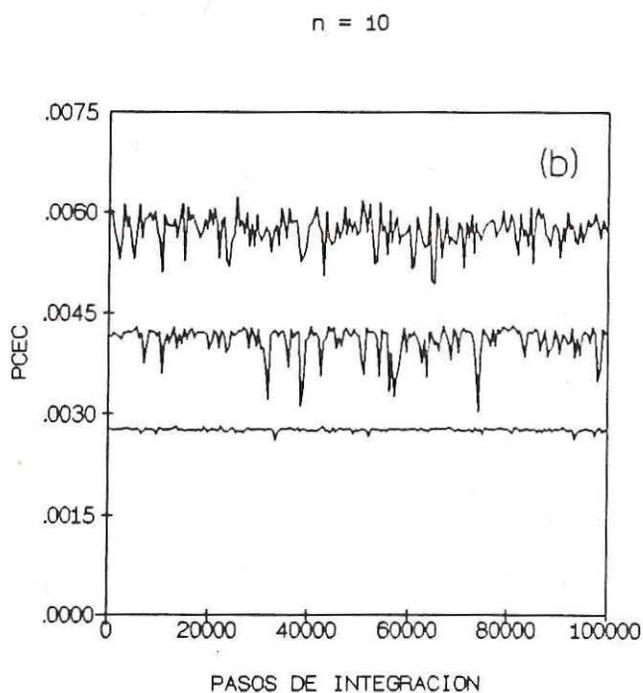
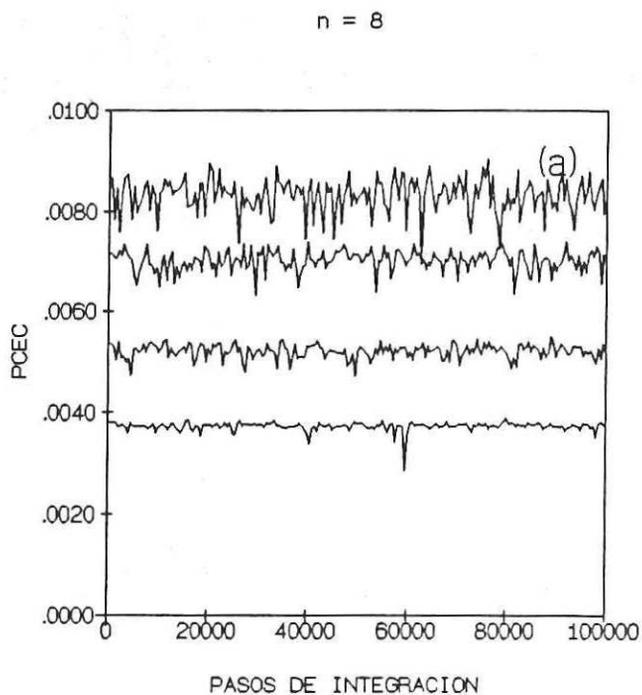


Figura 22. Historias de los PCEC de los cúmulos de ocho partículas con energías de -0.0534 , -0.0497 , -0.0449 y -0.0410 (a), y de cúmulos de diez partículas con energías de -0.0595 , -0.0562 y -0.0516 (b).

III.3.2 Cúmulos de siete y nueve átomos.

Un comportamiento bastante diferente se observó en los cúmulos de siete y nueve partículas. Sus curvas calóricas y FLE (figs. 23 y 24) muestran una transición de comportamiento a una energía total por partícula de -0.052 y temperatura de 0.003 (950 K), para el cúmulo de siete partículas, y a una energía muy baja de -0.0605 y una temperatura de 0.00075 (158 K), para el cúmulo de nueve partículas. Después de esa región el sistema tiene un comportamiento estable sin cambios bruscos en ninguna de las dos medidas hasta que se observa la pérdida por evaporación de algún átomo. En las gráficas de ICS se observa que a energías menores que la zona de transición la permanencia de cada uno de estos cúmulos en su mínimo absoluto. Mientras que a mayores energías en ambos casos se observan visitas a otro mínimo (figs. 25a y 26a), con una mayor frecuencia a energías totales más altas. En el caso del cúmulo de siete átomos el sistema llega incluso a permanecer más tiempo este otro mínimo que en el mínimo absoluto. A estas energías, en las curvas de HPCEC (figs. 27a y 28a) se observa que el sistema toma dos valores bien definidos, permaneciendo mucho tiempo en cada uno de ellos. A una mayor energía se observa una convergencia a un valor fijo con un crecimiento más lento de las FLE y en la HPCEC, un fluctuación rápida y continua en los valores de las energías

cinéticas, sin que permanezca mucho tiempo cerca de un valor bien definido (figs. 27b y 28b). Todas estas características corresponden al fenómeno de prefusión. Un comportamiento diferente se observa a energías totales mayores. La ICS reporta la visita de otros mínimos relativos (figs. 25b y 26b) sin que se observe ningún cambio apreciable en las curva calórica y en la FLE, que posiblemente por ser muy pequeños son poco distinguibles y quedan enmascarados por las fluctuaciones estadísticas. En esta región se observa la visita de otros mínimos, que sólo llegan a ser dos más en el caso de $n = 7$, y bastantes otros en el caso de $n = 9$. Esto pasa muy cerca de la zona de evaporación, por lo que los otros mínimos no llegan a ser visitados en forma importante.

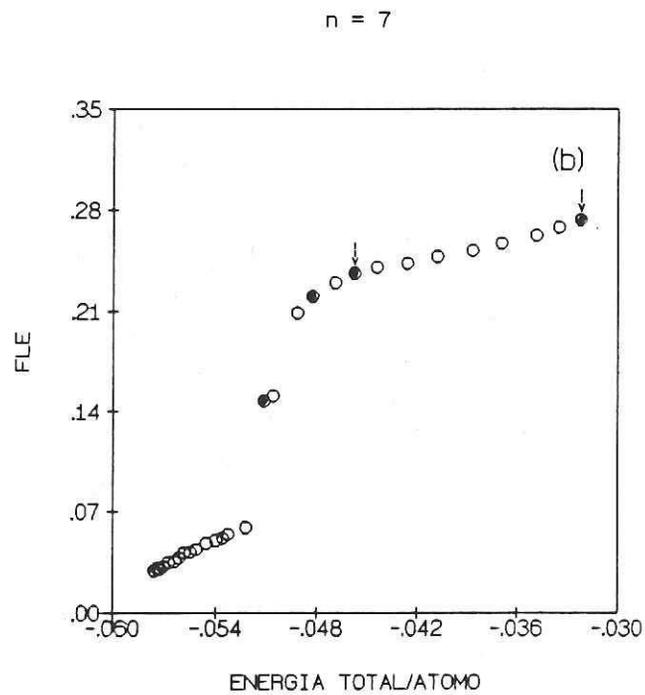
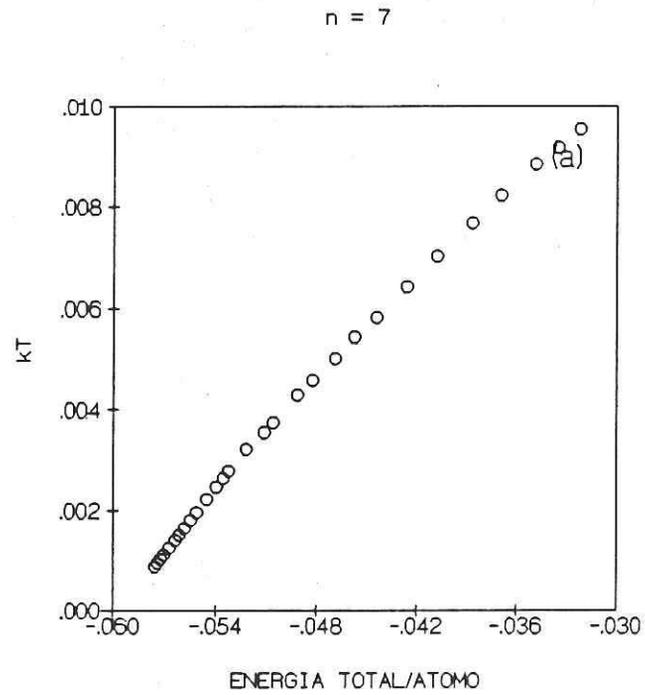


Figura 23. Curva calórica y las FLE del cúmulo de siete átomos. Con flechas se señalan las energías a las que se les calcularon los histogramas ICS. Los círculos negros indican las energías para las que se da la HPCEC.

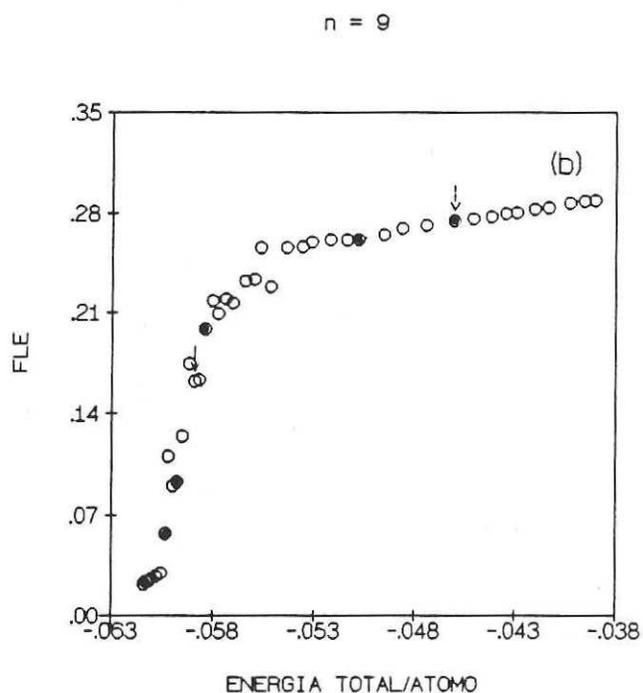
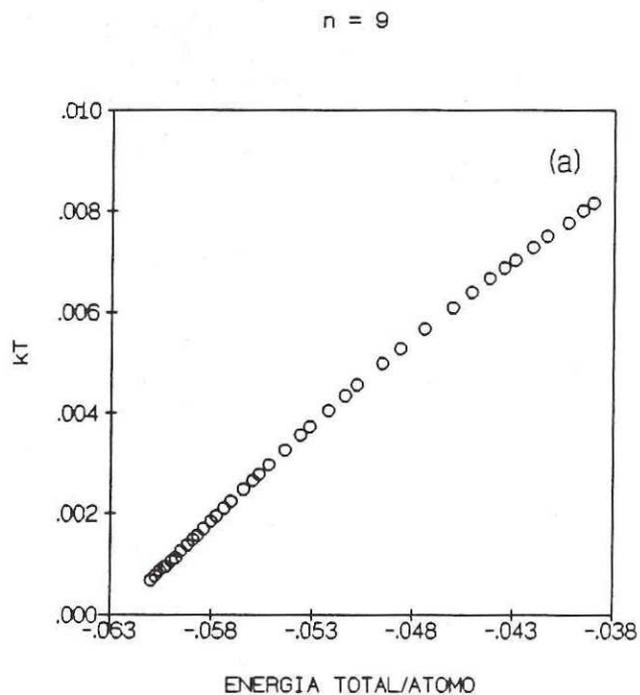
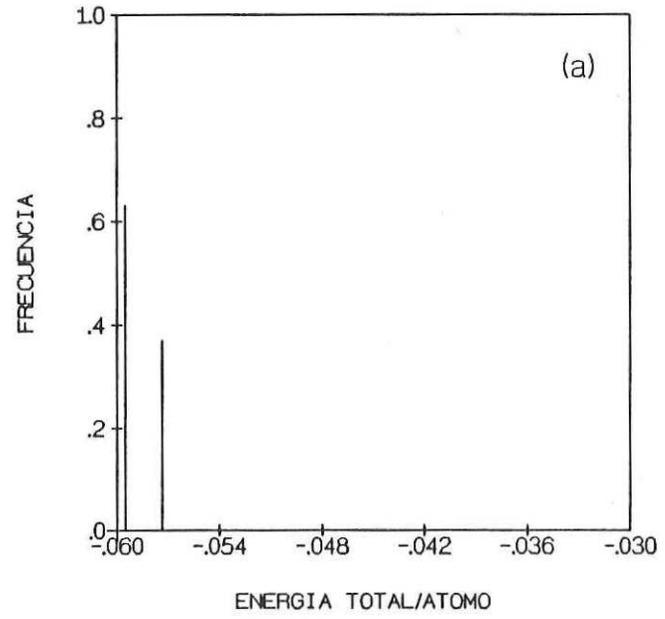


Figura 24. Curva calórica y las FLE del cúmulo de nueve átomos. Con flechas se señalan las energías a las que se les calcularon los histogramas ICS. Los círculos negros indican las energías para las que se da la HPCEC.

n = 7



n = 7

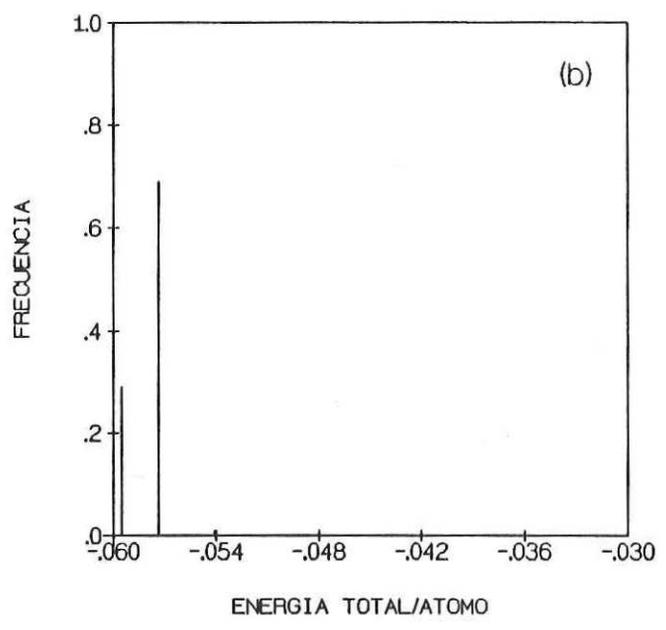


Figura 25. Histogramas de la ICS de los cúmulos de siete partículas con energías de -0.0483 (a) y -0.0322 (b).

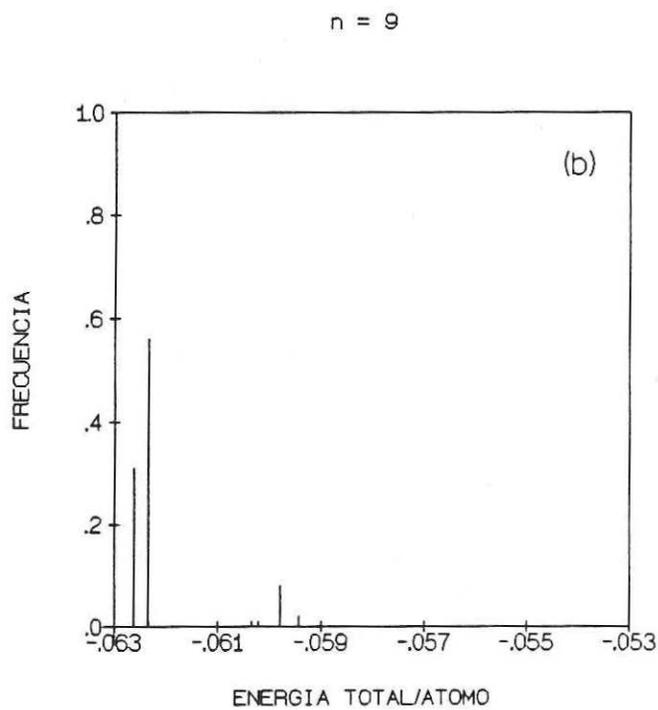
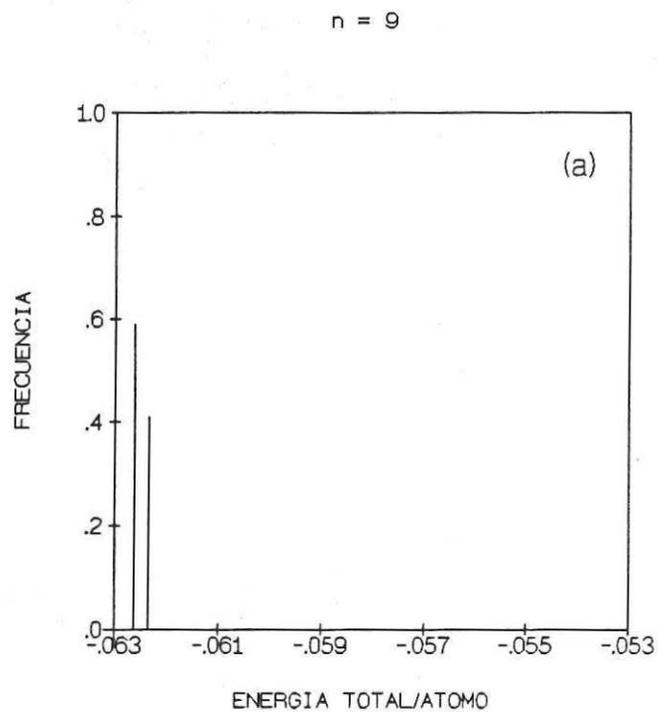


Figura 26. Histogramas de la ICS de los cúmulos de nueve partículas con energías de -0.0589 (a) y -0.0460 (b).

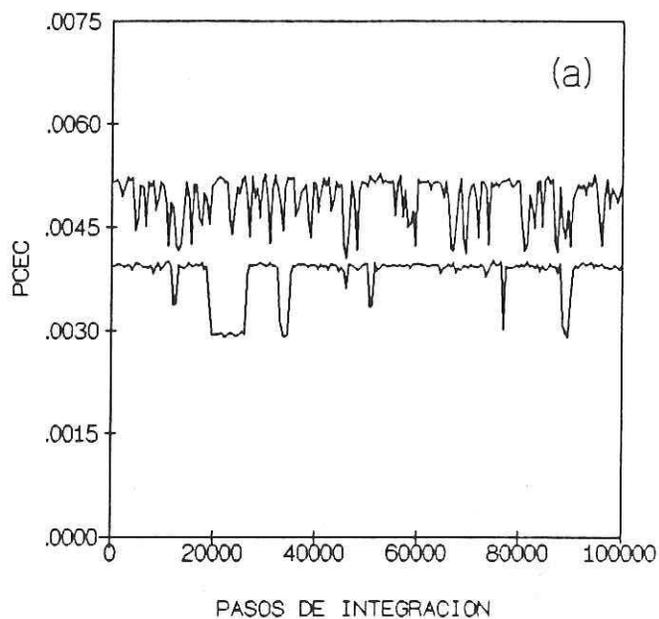
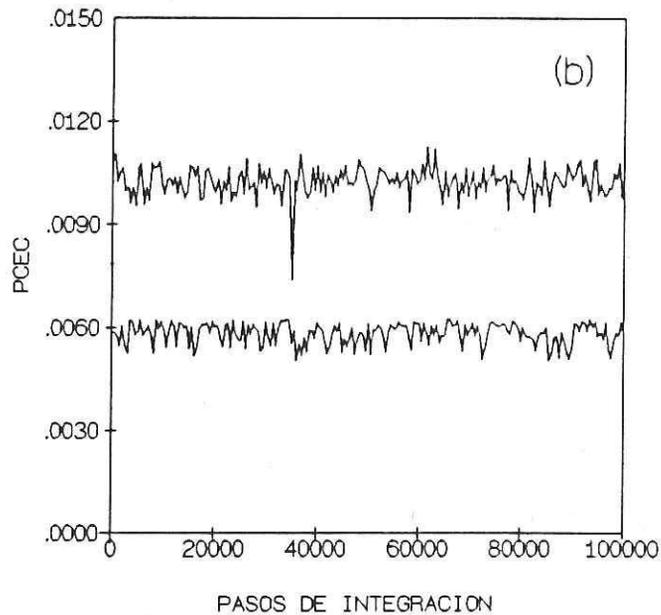
$n = 7$  $n = 7$ 

Figura 27. Historias de los PCEC de los cúmulos de siete partículas con energías de -0.0511 y -0.0483 (a), y -0.0458 y -0.0322 (b).

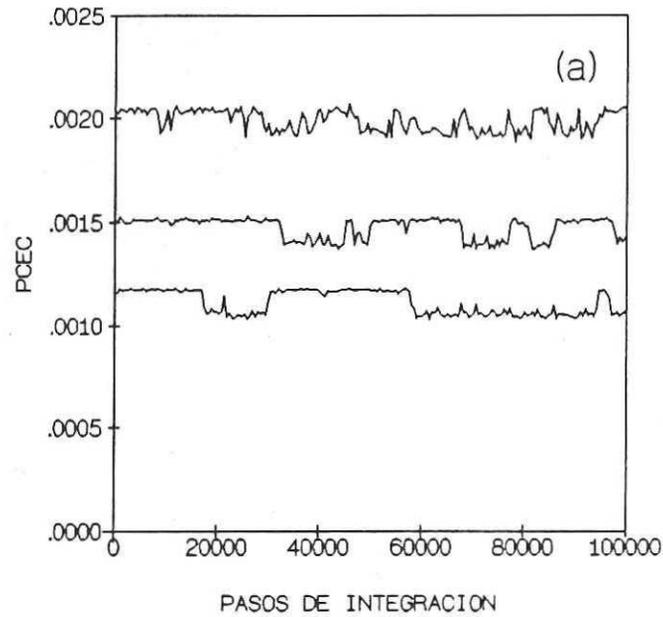
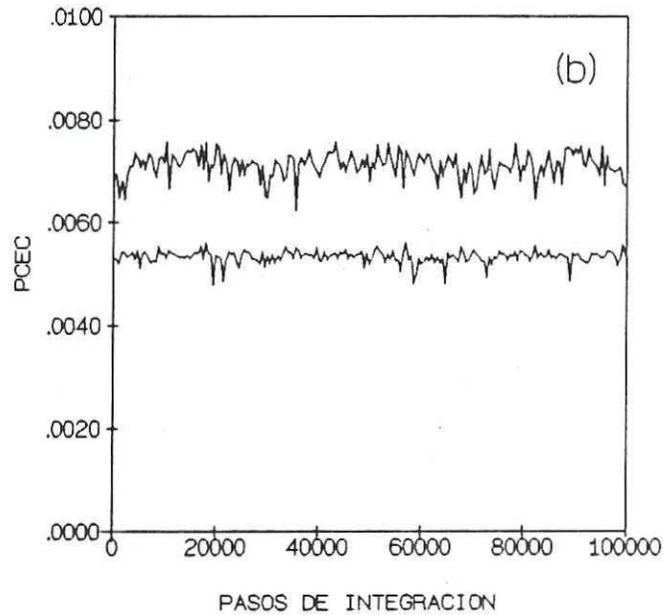
$n = 9$  $n = 9$ 

Figura 28. Historias de los PCEC de cúmulos de nueve partículas con energías de -0.0602 , -0.0589 y -0.0584 (a), y energías de -0.0508 y -0.0460 (b).

III.3.3 Cúmulos de once y doce átomos

Una característica importante en el comportamiento de estos cúmulos consiste en que en ellos se se observan dos transiciones en sus curvas calóricas y de FLE (figs. 29 y 30). En la curva calórica primero se presentan cambios ligeros en su pendiente mientras que en la segunda se observa un cambio bastante significativo. En el caso de las FLE primero hay un cambio fuerte y después un cambio menor. Estos cambios ocurren a las energías -0.068 y -0.055 y temperaturas de 0.0055 (1740 K) y 0.0005 (160 K) en el caso del cúmulo de 11 partículas, y en el caso del cúmulo de 12 a las energías -0.068 y -0.052 , con temperaturas de 0.001 (320 K) y 0.0065 (2050 K). Los histogramas de ICS nos muestran en el caso de la zona previa a la primera transición la permanencia del sistema en el mínimo absoluto. En el caso de la región posterior a la primera transición, en el cúmulo de 11 átomos (fig. 31a), se observa algo análogo al comportamiento de los cúmulos de tamaños 7 y 9, el sistema visita dos mínimos, pero en este caso las diferencias de energías son bastante pequeñas (se han cambiado la escalas en las gráficas de la figura 31 para observar mejor los resultados), y de igual manera que en ellos, a mayor energía el cúmulo es capturado más veces en el mínimo con mayor energía. En el caso del cúmulo de 12 partículas en las ICS se

siguió observando la presencia de un sólo mínimo (fig. 32a). Tratamos de observar otros mínimos haciendo varios enfriamientos adicionales, pero los resultados no variaron. Con enfriamientos leves se logró observar una configuración distinta a la del mínimo con una energía cinética bastante baja, pero a partir de allí se inestabilizaba y evolucionaba hacia el mínimo absoluto. Dado lo marcado del cambio en el valor de las FLE creemos que se trata de un fenómeno de prefusión con la diferencia de que en este caso el sistema no visita dos mínimos de la superficie, sino un mínimo y una meseta de la superficie de potencial localizada en una región con configuraciones bastante distintas. Las HPCEC muestran en el caso del cúmulo de 11 partículas una ligera estabilidad de la configuración del mínimo de mayor energía (fig. 33a). El amplio tiempo de residencia del sistema en el mínimo absoluto y el suficiente tiempo de residencia en el otro mínimo permite ver efectos parecidos a los observados en los cúmulos de 7 y 9 partículas. En contraste, el cúmulo de doce partículas (fig. 34a) muestra una transición con tiempos de residencia cortos y pequeñas fluctuaciones en las energías cinéticas. En la segunda transición, como se ve en las gráficas de las ICS (figs. 31b y 32b), se observa la presencia de otros isómeros que se encuentran separados bastante del mínimo absoluto. Razón por la cual las HPCEC (figs. 33b y 34b) muestran amplias fluctuaciones y se presenta el fuerte cambio de pendiente en la curva calórica.

Estas cantidades también muestran reducidos tiempos de residencia en cada mínimo.

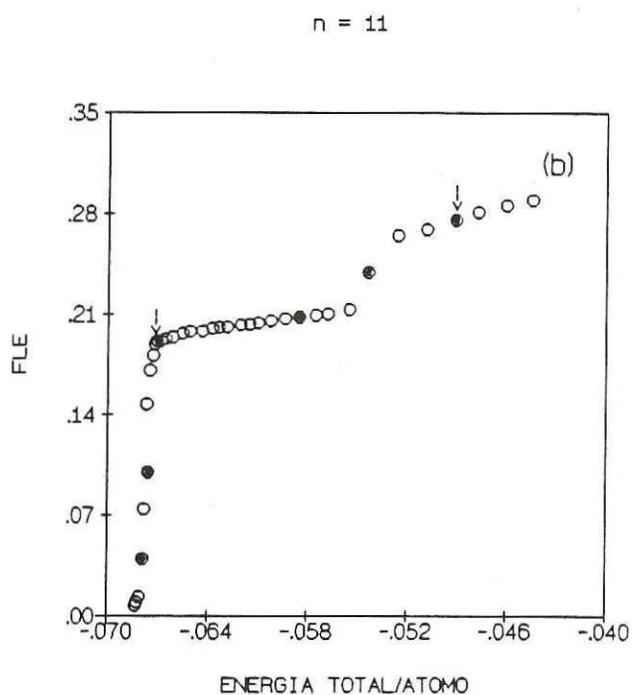
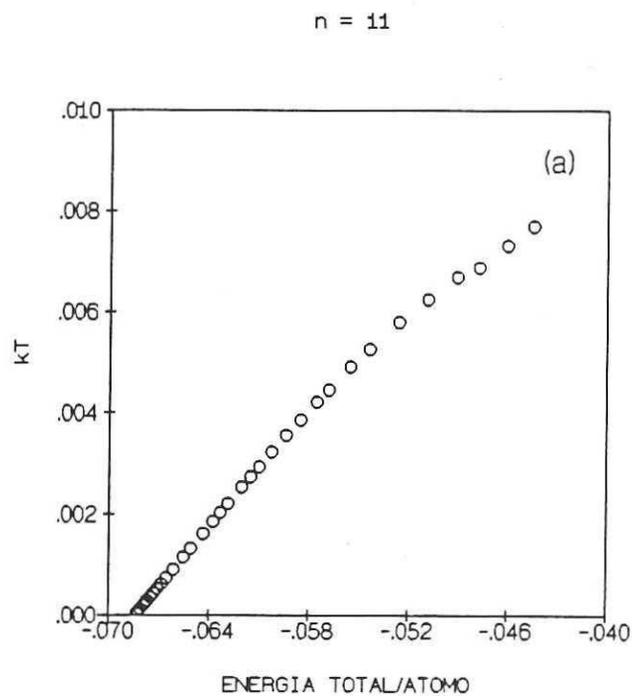


Figura 29. Curva calórica y las FLE del cúmulo de once átomos. Con flechas se señalan las energías a las que se les calcularon los histogramas ICS. Los círculos negros indican las energías para las que se grafica la HPCEC.

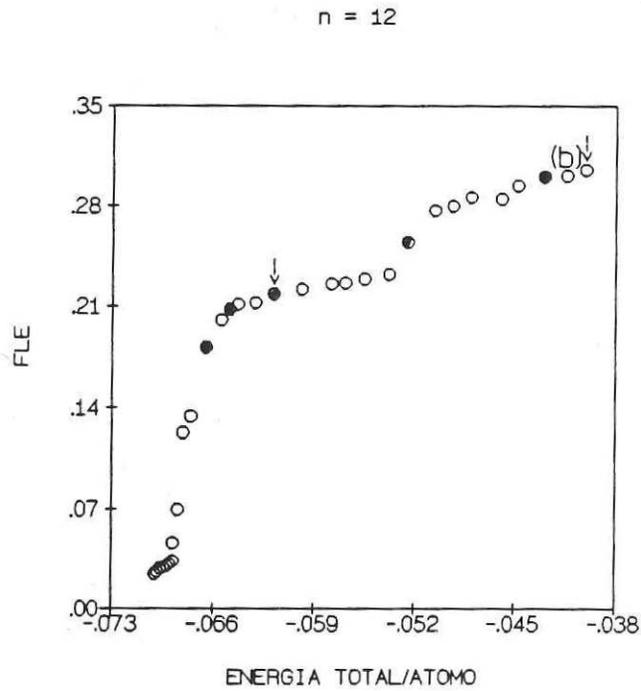
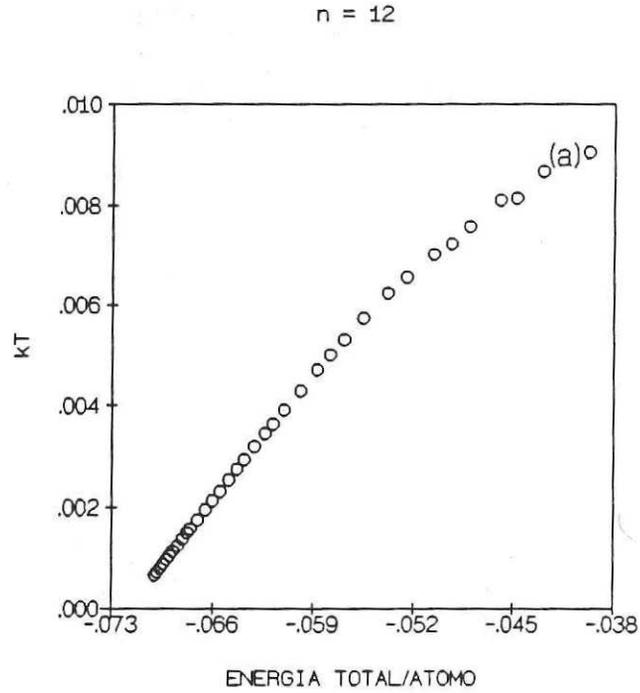


Figura 30. Curva calórica y las FLE del cúmulo de doce átomos. Con flechas se señalan las energías a las que se les calcularon los histogramas ICS. Los círculos negros indican las energías para las que se grafica la HPCEC.

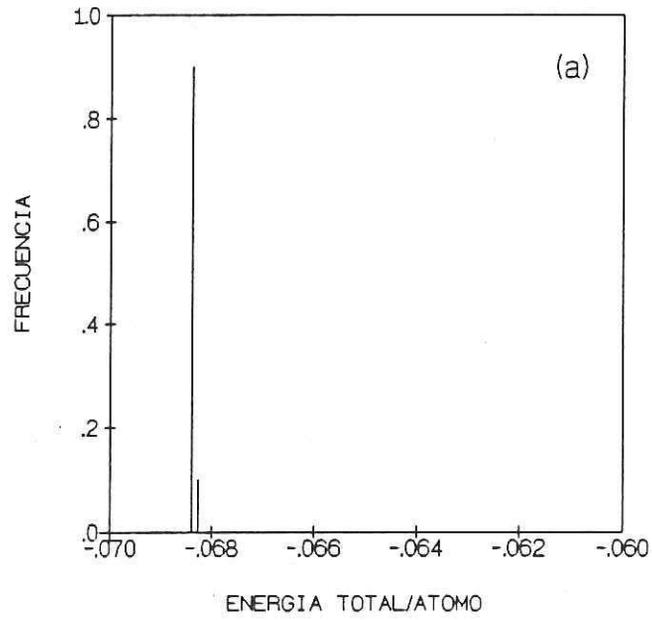
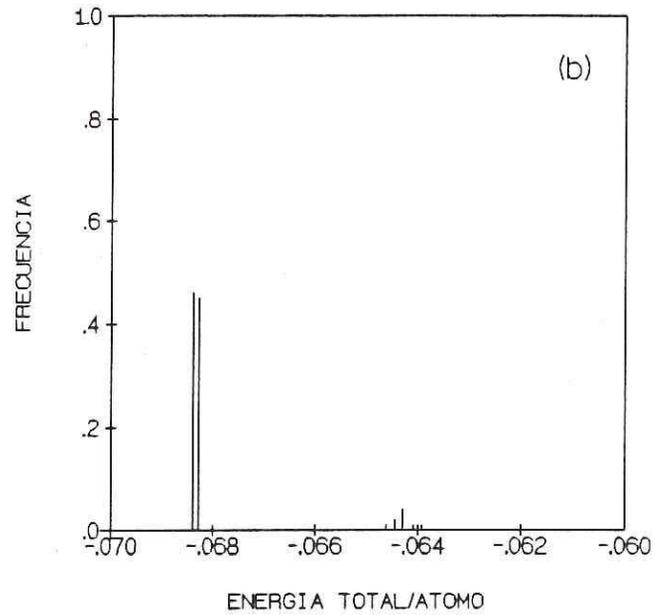
$n = 11$  $n = 11$ 

Figura 31. Histogramas de la ICS de los cúmulos de once partículas con energías de -0.0672 (a) y -0.0491 (b).

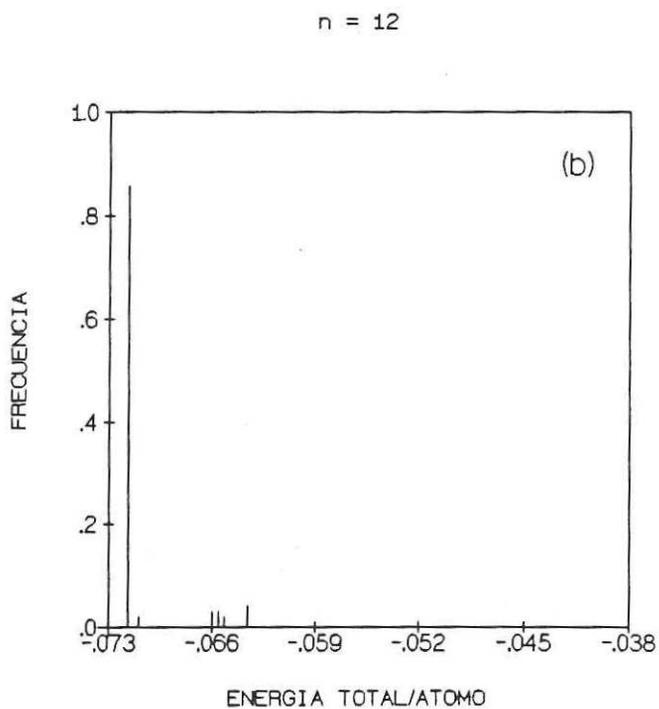
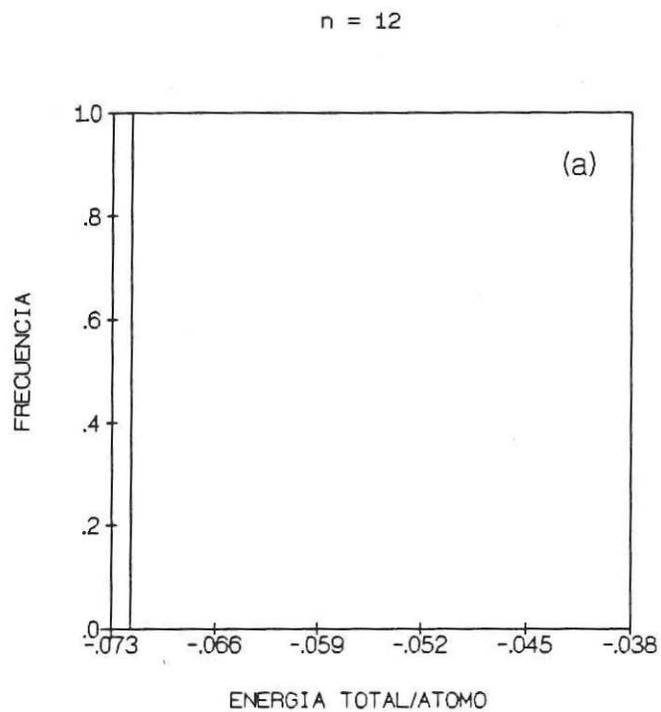


Figura 32. Histogramas de la ICS de los cúmulos de doce partículas con energías de -0.0618 (a) y -0.0414 (b).

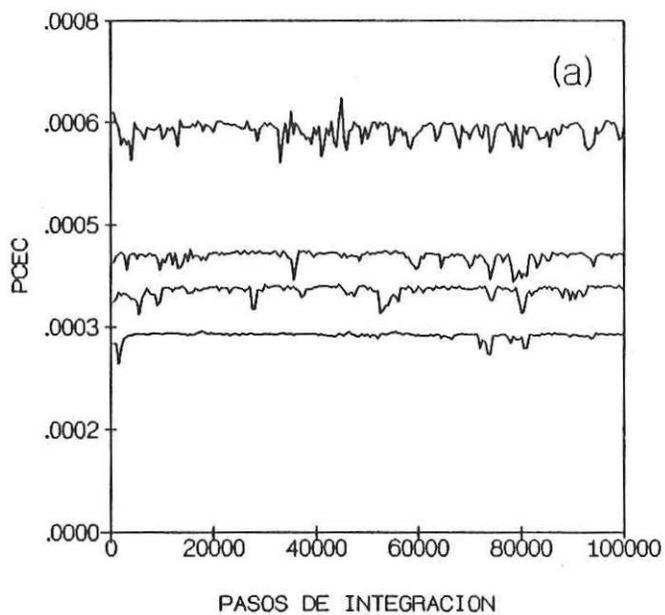
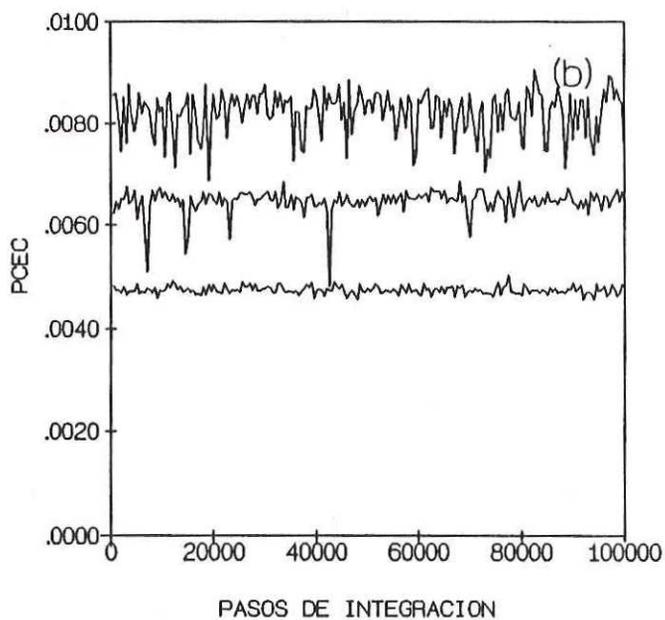
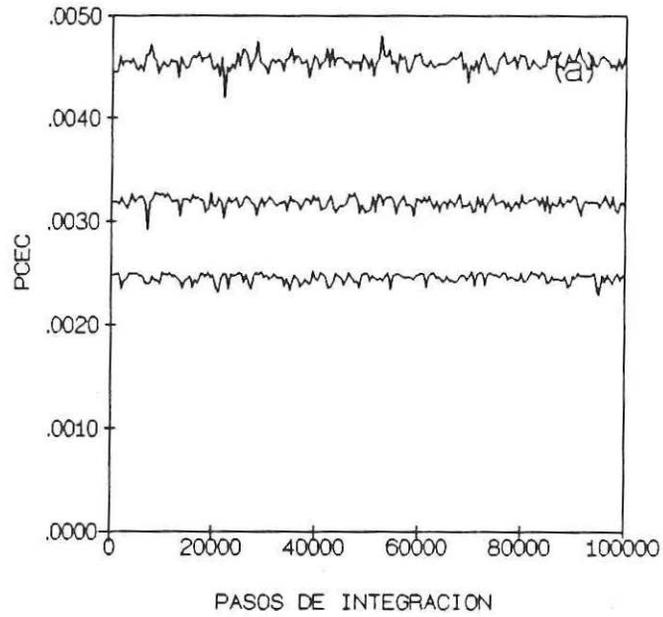
$n = 11$  $n = 11$ 

Figura 33. Historias de los PCEC de los cúmulos de once partículas con energías de -0.0678 , -0.0677 , -0.076 , y -0.0672 (a), y energías de -0.0585 , -0.0543 y -0.0491 (b).

n = 12



n = 12

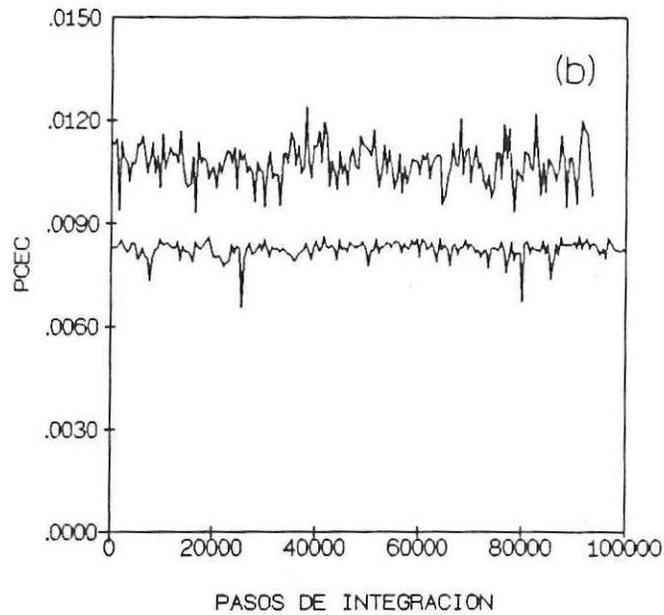


Figura 34. Historias de los PCEC de los cúmulos de doce partículas con energías de -0.0666 , -0.0650 y -0.0618 (a), y energías de -0.0525 y -0.0429 (b).

III.3.4 Cúmulos de trece átomos.

En el análisis del cúmulo de trece partículas se observó un único aumento fuerte en la FLE y en la curva calórica una disminución pronunciada en los valores que toma la energía cinética (fig. 35). La temperatura de esta transición es muy parecida a la asociada a la segunda transición del cúmulo de 12 partículas. En el histograma de la ICS, presentado en la figura 36a, se muestra en la región posterior a la transición la visita de varios mínimos relativos separados del mínimo absoluto por una gran distancia. El cambio fuerte en la energía potencial de estos mínimos se ve reflejado en las amplias fluctuaciones de la HPCEC (fig. 36b), mientras que las fluctuaciones rápidas nos indican una corta permanencia en cada mínimo. Este hecho contrasta con el comportamiento del cúmulo de Lennard-Jones de 13 partículas, en el cual el cúmulo permanece durante largo tiempo en el mínimo absoluto y a continuación hace una larga visita a varios mínimos relativos vecinos.

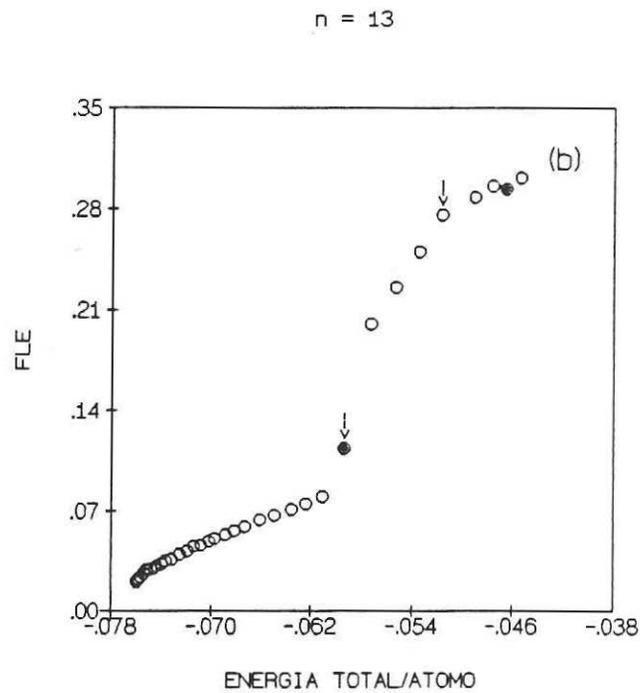
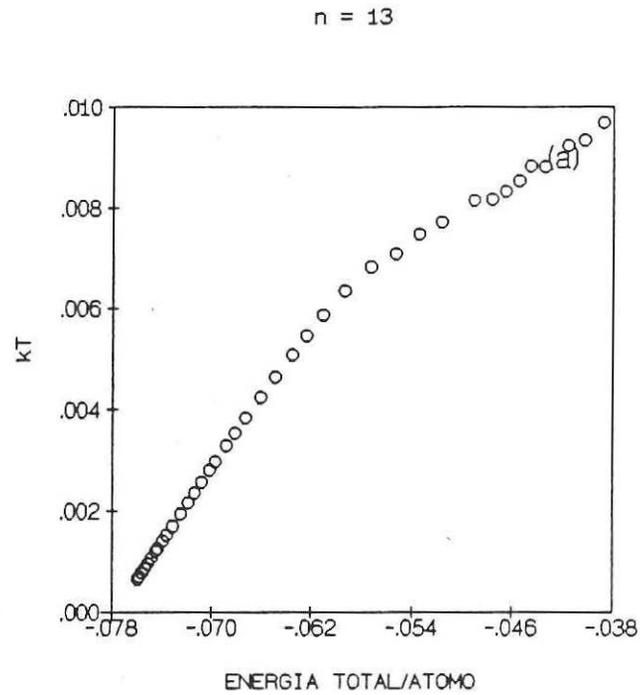


Figura 35. Curva calórica y las FLE del cúmulo de 13 átomos. Con flechas se señalan las energías a las que se les calcularon los histogramas ICS. Los círculos negros indican las energías para las que se grafica la HPCEC.

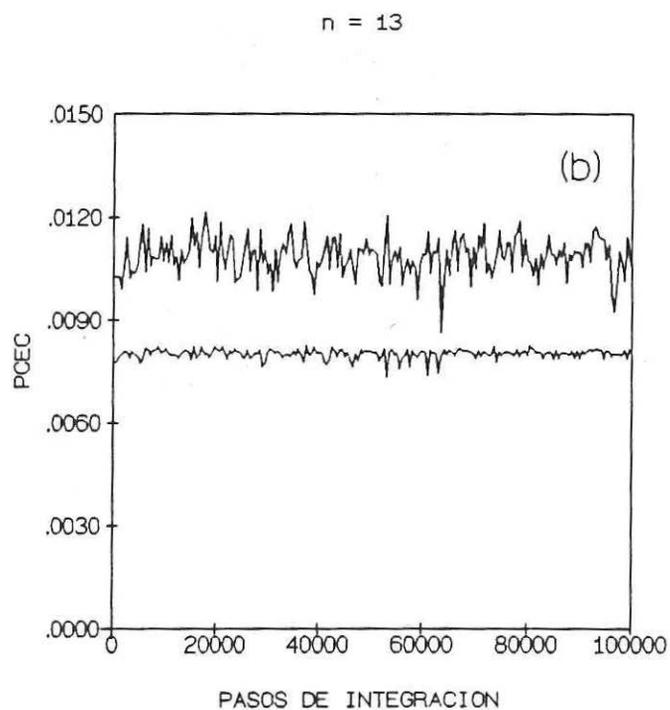
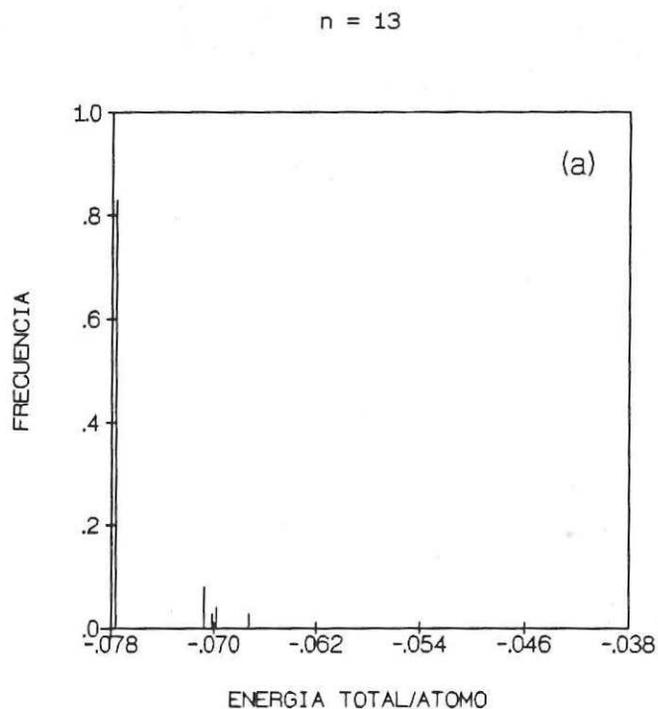


Figura 36. Histogramas de la ICS del cúmulo de trece partículas con energía -0.040 (a) y HPCEC de los cúmulos de trece partículas con energías de -0.0594 y -0.0465 (b).

III.3.5 Cúmulos de catorce átomos.

Finalmente se estudio la dinámica del cúmulo de 14 partículas. Este cúmulo presenta dos transiciones (fig. 37): la primera a una energía muy baja de -0.073 y temperatura de 0.001 (320 K), y la segunda a -0.053 y 0.007 (2200 K). En la primera se observa una disminución pequeña en la curva calórica debido a una consecuente poca diferencia en la energía potencial de este mínimo (fig. 37a). Esto contrasta con el fuerte cambio en el valor de la FLE (fig. 37b). La ICS (fig. 38a) nos revela la permanencia del cúmulo en el mínimo absoluto en la zona previa a la primera transición. En la zona entre la primera y segunda transición se observa la exploración de un mínimo adicional, con un incremento en sus visitas a mayores energías. Finalmente, como se ve en la figura 38b, en la zona a partir de la segunda transición se observa la visita de otros mínimos relativos. En las curvas de HPCEC se observa en la zona de recorrido de dos mínimos ligeras fluctuaciones de la energía cinética, bastante frecuentes pero casi no es apreciable el efecto de permanencia en cada uno de los mínimos (fig. 39a). En la zona de visita de varios mínimos se observa una mayor amplitud de las fluctuaciones que toman los valores de la energía cinética (fig. 39b). De la observación de la geometría de la configuración se encontró que los dos mínimos de más baja

energía que recorre el cúmulo en la segunda zona, consisten ambos en icosaedros con una de sus caras decorada por un átomo, pero situado en una posición un poco distinta en cada una. En la zona con visita a otros mínimos se observa el desalojo de alguno de los átomos de la superficie del icosaedro y posicionamiento en otro lugar sobre la superficie. Esto se relaciona también con el hecho de que la temperatura de la segunda transición es muy similar a la de fusión del cúmulo de 13 partículas, que también implica la ruptura del icosaedro.

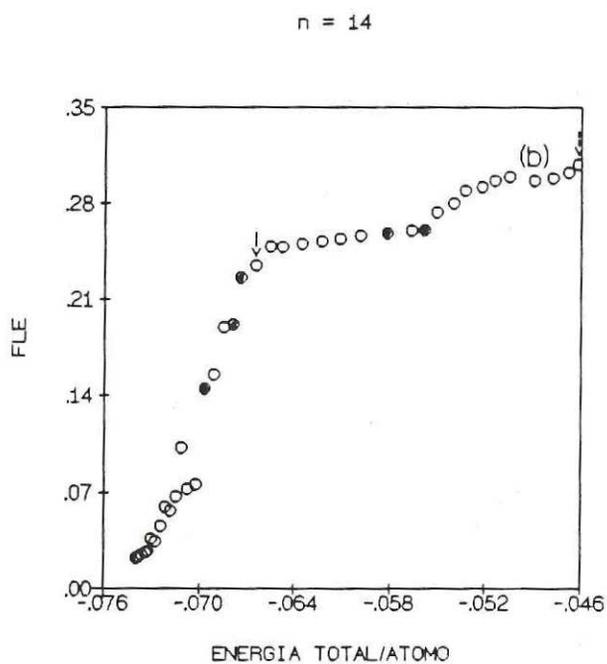
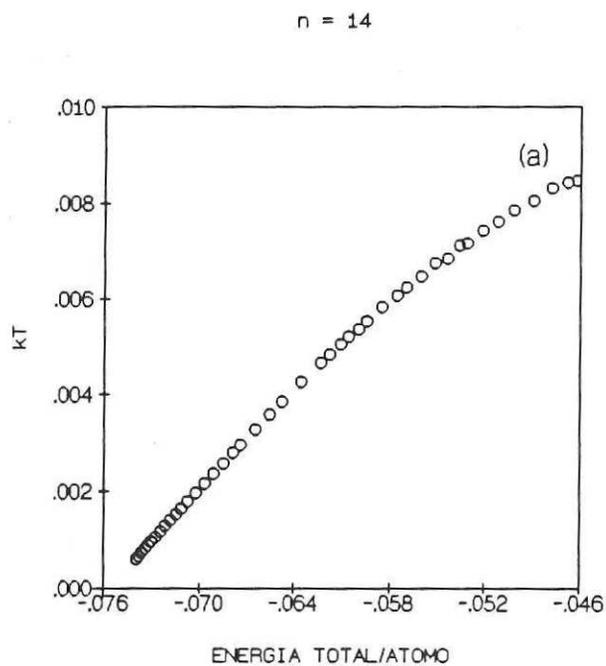


Figura 37. Curva calórica y las FLE del cúmulo de 14 átomos. Con flechas se señalan las energías a las que se les calcularon los histogramas ICS. Los círculos negros indican las energías para las que se grafica la HPCEC.

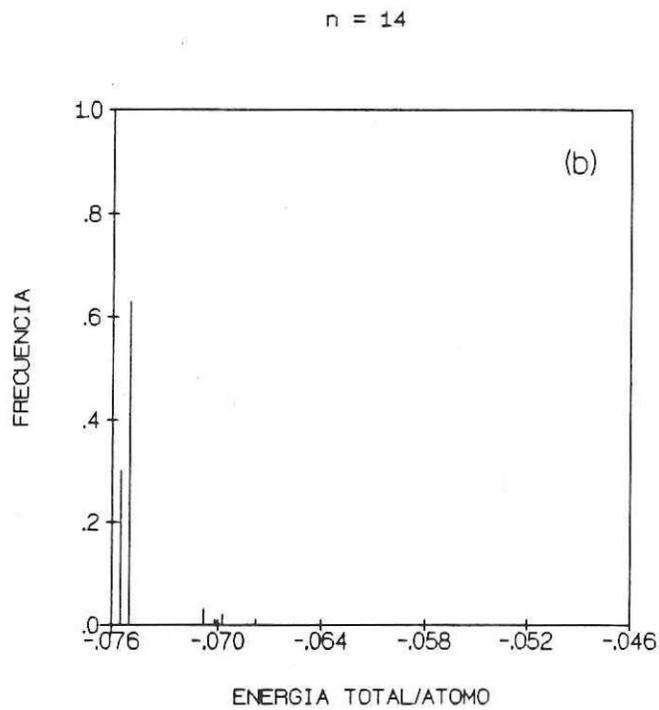
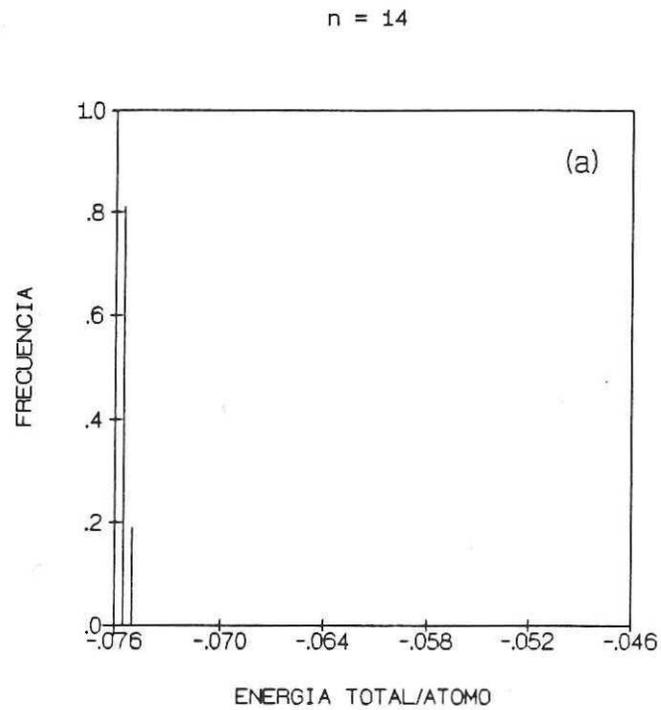


Figura 38. Histogramas de la ICS de los cúmulos de catorce partículas con energías de -0.0665 (a) y -0.0462 (b).

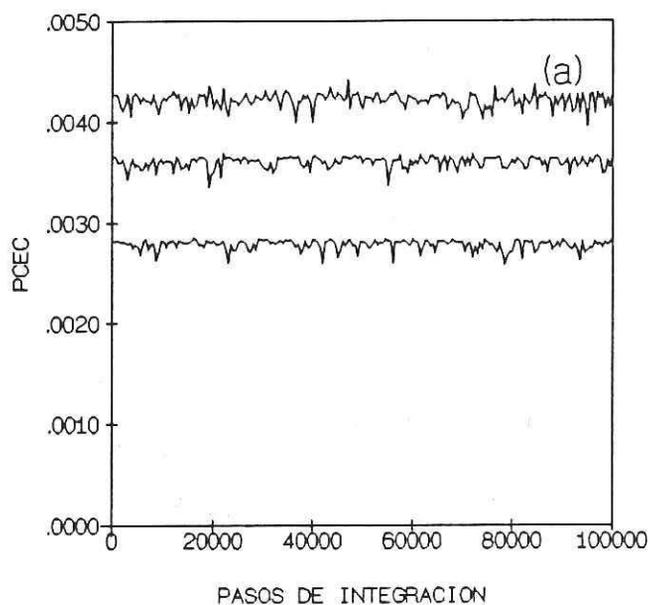
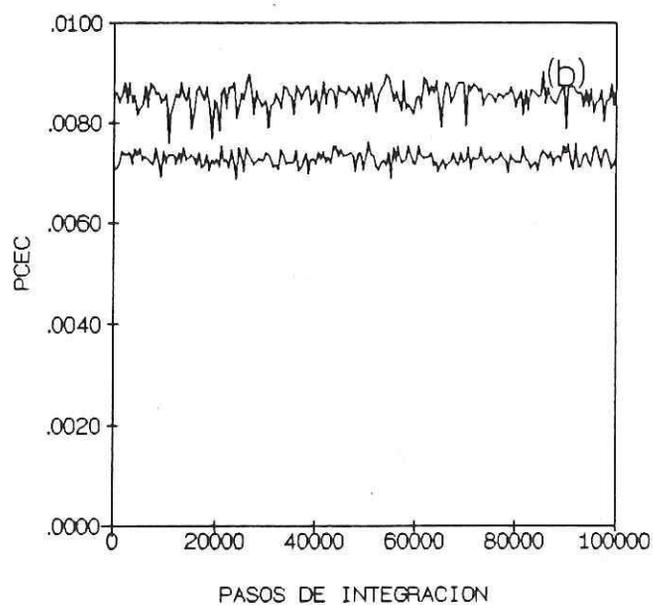
$n = 14$  $n = 14$ 

Figura 39. Historias de los PCEC de los cúmulos de catorce partículas con energías de -0.0697 , -0.0679 y -0.0665 (a), y energías de -0.0582 y -0.0567 (b).

III.4 DISCUSION

En este estudio se ha observado que los cúmulos de partículas que interaccionan según el potencial de BBK presentan frecuentemente la aparición del fenómeno de prefusión. Este se encontró en los cúmulos de los tamaños 7, 9, 11 y 14, y en una forma un poco distinta en el cúmulo de 12 átomos, en la que el sistema fluctúa entre un mínimo y un punto silla. También se encontraron temperaturas de fusión muy altas. Aunque no existe un consenso sobre un criterio adecuado para determinar el momento de la transición del comportamiento tipo sólido al comportamiento tipo líquido, si se considera como una cota inferior de la temperatura de fusión el momento en que la medida de las FLE empieza a presentar un cambio abrupto y el cúmulo comienza a visitar más de dos mínimos de la superficie de potencial, entonces los valores para la temperatura de fusión en los cúmulos de 11, 12, 13 y 14 son muy grandes, alrededor de 2000 K, mientras que los de 8 y 10 son de alrededor de 600 K. Con esto se tiene un resultado que no va de acuerdo con el hecho conocido en estudios de simulación de cúmulos con otro tipo de potenciales, consistente en una pronunciada disminución de la temperatura de fusión de los cúmulos con respecto a la del sólido del mismo material.

Es posible obtener información adicional sobre la estabilidad de los cúmulos de las energías de cohesión como función de su tamaño. En la figura 40 se dan las energías de cohesión y las segundas diferencias de éstas como función del tamaño del cúmulo. Ambas gráficas están calculadas según datos de BBK y nuestros. Los picos en la segunda gráfica corresponden a los tamaños con estructuras que muestran una fuerte estabilidad. De la comparación con gráficas del mismo tipo dadas por KW se observan los siguientes hechos: En las gráficas de la energía de cohesión se ve un comportamiento similar hasta $n = 5$, pero inmediatamente se observan diferencias en el cúmulo de seis partículas, precisamente hasta donde BBK hacen sus ajustes. El potencial de BBK presenta estabilidades especiales en los cúmulos de 4, 6, 8, 11 y 13, mientras que los cálculos cuánticos muestran picos en 4, 8 y 10. La especial estabilidad del cúmulo de 13 y las altas temperaturas de fusión de los cúmulos de 13 y 14 se deben a la estructura icosaedrales formada en ellos. El término de tres cuerpos favorece la formación de los triángulos equiláteros que se forman en las caras del icosaedro. Esta estabilidad se agrega a la ya conocida de la geometría icosaedrales del cúmulo de trece partículas producida por los potenciales de dos cuerpos. En el caso de los cúmulos de $n = 6$ y $n = 11$ la estabilidad se debe a los triángulos que constituyen las caras de los octaedros formados en ellos. Otro hecho que se observó en la dinámica de los cúmulos fue

ENERGIAS DE AMARRE

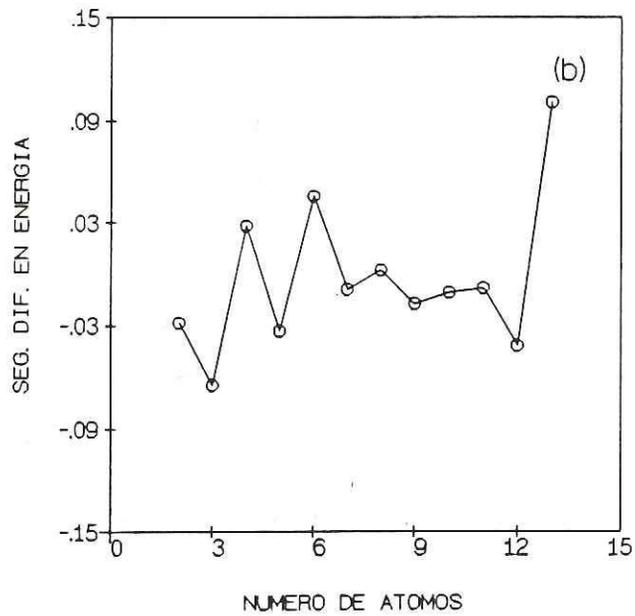
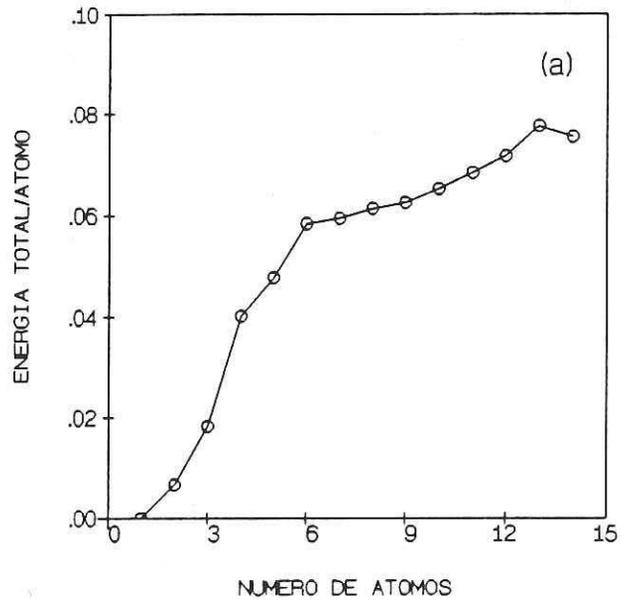


Figura 40. (a) Energias de cohesão de los mínimos absolutos de los cúmulos de los tamaños 2 al 14. (b) Segundas diferencias de las energías de los estados de mínima energía de los cúmulos de 3 al 13.

la ausencia del fenómeno de coexistencia entre los comportamientos tipo líquido y tipo sólido que se ha observado en la dinámica de algunos cúmulos de Lennard-Jones (Jellinek et al., 1986) y metálicos (Garzón y Jellinek, 1991). Hecho que puede interpretarse como el resultado de una reducida estabilidad del mínimo absoluto, acompañado de la falta del fenómeno de cooperatividad entre los mínimos relativos. Fenómeno consistente en la visita de otros mínimos relativos una vez que se ha dado la visita de algunos de ellos (Garzón et al., 1989).

La observación de las geometrías de otros mínimos relativos encontradas en este trabajo en los casos de los cúmulos de 9 y 10 átomos, indica que el potencial de BBK logra estabilizar estructuras muy parecidas, aunque algunas bastante deformadas, a las que dan KW como mínimos. Estos mínimos tienen importancia en la dinámica del sistema por su amplia sección de captura, aún cuando otras configuraciones presentan menores energías. En el caso de 11, 12, 13 y 14 la especial estabilidad de los cúmulos debida al término de tres cuerpos, no permite obtener estructuras mayormente parecidas a las obtenidas por KW, pues conduce más bien a la formación de los poliedros con caras triangulares ya mencionados.

Es posible que con un mejor ajuste de los parámetros puedan reproducirse con mayor precisión las propiedades de

los cúmulos de berilio, o, posiblemente, si se hacen ligeros cambios en la forma funcional del potencial se obtengan mejores resultados. Khanna ha señalado que todavía hay libertad de elección en los parámetros para ajustar propiedades como la del punto de fusión del sólido (Khanna, 1990). Aunque BBK han seguido un enfoque que se esperaba más adecuado, al ajustar los parámetros para reproducir propiedades importantes de los cúmulos, se ve necesario el ajuste con datos adicionales de la materia condensada para tratar de reproducir un mayor número de propiedades importantes del bulto además de su estructura cristalina y parámetros de red.

El problema de generar potenciales clásicos empíricos para describir las interacciones entre los átomos resulta de amplio interés, pero existen grandes dificultades. Dodson (1987) llama la atención sobre el problema de tratar de reproducir las propiedades de cúmulos muy pequeños o superficies, por la presencia de un tipo distinto de enlaces en esos sistemas (vease también Biswas y Hamann, 1987). Es posible, por lo tanto, que efectos cuánticos de este tipo hagan imposible para algunos materiales encontrar un potencial empírico transferible a todos los estados de agregación del material, o por lo menos con una forma funcional única, útil en configuraciones arbitrarias de átomos. Una esperanza existe en el desarrollo de potenciales

realistas si se toma en cuenta que el proceso de promediación estadística de las propiedades dinámicas del material hace que no sea necesario reproducir muchos detalles de la superficie de potencial. Un potencial intermolecular necesitaría reproducir sólo algunas características esenciales para que pudiera obtenerse información sobre el comportamiento del material. Una evidencia en este sentido lo da el hecho de que se hayan obtenido buenos resultados en reproducir las propiedades de los materiales covalentes en sus estados condensados únicamente agregando un término geométrico de tres cuerpos a un potencial de dos cuerpos. En el caso de tratar de reproducir la dinámica de los cúmulos atómicos se le pediría al potencial reproducir, además de los mínimos absolutos y sus energías, también los mínimos relativos más importantes, los puntos silla más importantes, y el comportamiento global de la superficie de energía, cuya información principal está contenida en la curva calórica. En ese sentido está el apoyo que da el hecho observado en los casos de los cúmulos de 7 y 8 partículas, en los cuales con la intervención de unos cuantos mínimos (4 en el caso del cúmulo de tamaño 7, y 3 en el caso del cúmulo de 8) se presentan las características esenciales de la dinámica de los demás cúmulos.

Para el desarrollo de aseveraciones generales sobre la conexión entre las propiedades de los cúmulos y su

superficie de potencial es importante el estudio de la dinámica de potenciales adicionales a los de dos cuerpos. Desafortunadamente no existen potenciales realistas aplicables a los cúmulos. Debemos conformarnos con la información obtenida de potenciales que tengan aplicación en condiciones limitadas, o que por lo menos respondan a argumentos de tipo físico. Pueden obtenerse resultados útiles de esta forma, pues hay que recordar que información cualitativa importante ha sido obtenida de potenciales simples no realistas como los de esferas duras. Incluso, el potencial de Lennard-Jones presenta algunas dificultades en reproducir las propiedades de los gases raros bajo ciertas condiciones, y sin embargo ha sido de gran utilidad en estudiar la dinámica y estructura de los cúmulos de estos materiales.

III.5 CONCLUSIONES

Se efectuó un estudio sistemático de la dinámica de cúmulos de átomos que interaccionan a través de un potencial que incluye términos de interacciones de dos y tres cuerpos, diseñado inicialmente para simular el berilio. Se observó una dinámica complicada con la frecuente aparición de fenómenos distintos a los que manifiesta el potencial de interacción de dos cuerpos de Lennard-Jones. En este estudio también se encontró que la temperatura de fusión para los cúmulos de berilio es demasiado alta (mayor aún que la temperatura de fusión del berilio metálico). Esto resulta una evidencia de las deficiencias del potencial de BBK para reproducir la dinámica de los materiales de berilio. Por lo tanto, el diseño o ajuste de parámetros del potencial BBK resulta insuficiente para representar la interacción de los átomos de berilio, y poder reproducir propiedades estructurales y dinámicas tanto de cúmulos como de la materia condensada. Sin embargo, no se descarta la posibilidad de obtenerse mejores resultados mediante otro tipo de ajuste de los parámetros y el empleo de una base de datos mayor.

BIBLIOGRAFIA

- Amar, F. G., en *The Chemical Physics of Atomic and Molecular Clusters*, editado por G. Scoles (North-Holland, Amsterdam, 1990), p. 99.
- Andreoni, W. y G. Pastore, *Phys. Rev. B.* **41**, 10243 (1990).
- Andreoni, W., en *The Chemical Physics of Atomic and Molecular Clusters*, editado por G. Scoles (North-Holland, Amsterdam, 1990), p. 159.
- Biswas R. y D. R. Hamann, *J. Chem. Phys.* **36**, 6434 (1987).
- Blaisten-Barojas, E. y D. Levesque, *Phys. Rev. B.* **34**, 3910 (1986).
- Blaisten-Barojas, E. y S. N. Khanna, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1477 (1988).
- Briant, C. L. y J. J. Burton, *J. Chem. Phys.* **63**, 2045 (1975).
- Bruch, L. W., E. Blaisten-Barojas y O. Novaro, *J. Chem. Phys.* **67**, 4701 (1977).
- Burington, R. S. y D. C. May, *Handbook of Probability and Statistics with Tables* (Handbook Publishers, inc. Sandusky, Ohio 1958).
- Casero, R. y Soler, J. M. Comunicación personal (julio 23, 1990).
- Chelikowsky, J. R. y J. C. Phillips, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1653 (1989).
- Chelikowsky, J. R., J. C. Phillips y M. Strauss, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 292 (1989).
- Cohen, M. L., en *Microclusters*, editado por S. Sugano, Y. Nishina y S. Ohnishi (Springer, Heidelberg, 1987), p. 2.
- Ding, K. y H. Andersen, *Phys. Rev. B* **34**, 6987 (1986).
- Dodson, B. W., *Phys. Rev. B.* **35**, 2795 (1987).
- Engelking, P. C., *J. Chem. Phys.* **85**, 3103 (1986).
- Engelking, P. C., *J. Chem. Phys.* **87**, 936 (1987).

- Feuston, B. P., R. K. Kalia y P. Vashishta, *Phys. Rev. B.* **35**, 6222 (1987).
- Franklin, J. L., *Science* **193**, 725 (1976).
- Futrell, J. H., K. Stephan, y T.D. Mark, *J. Chem. Phys.* **76**, 5893 (1982).
- Garzón, I. L. y J. Jellinek, *Z. Phys. D* (en prensa 1991).
- Garzón, I. L. y M. Avalos-Borja, *Z. Phys. D.* **12**, 185 (1989).
- Garzón, I. L., M. Avalos-Borja y E. Blaisten-Barojas, *Phys. Rev. B.* **40**, 4749 (1989).
- Gray, S. K., S. T. Ricer, y D.W. Noid, *J. Chem. Phys.* **84**, 3745 (1986).
- Haney, M. A. y J. L. Franklin, *J. Chem. Phys.* **48**, 4093 (1968).
- Helgaker, T., E. Uggerud, y H. J. A. Jensen, *Chem. Phys. Lett.* **173**, 145 (1990).
- Hoare, M. R. y P. Pal, *Adv. Phys.* **20**, 161 (1971).
- Jackson, E. A., *Perspectives of Nonlinear Dynamics* (Cambridge University Press, Melbourne, 1990), p 259.
- Jellinek, J., T. L. Beck y R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **84**, 2783 (1986).
- Jena, P., S. N. Khanna y B. K. Rao, en *Microclusters*, editado por S. Sugano, Y. Nishina y S. Ohnishi (Springer, Heidelberg, 1987), p. 47.
- Kane, E. O., *Phys. Rev. B.* **31**, 7865 (1985).
- Kassel, L. S., *J. Phys. Chem.* **32**, 225 (1928a).
- Kassel, L. S., *J. Phys. Chem.* **32**, 1065 (1928b).
- Kawai, R. y J. H. Weare, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 80 (1990).
- Khanna, S. N., Comunicación personal (1990).
- Klots, C. E., *J. Chem. Phys.* **41**, 117 (1964).
- Klots, C. E., *J. Chem. Phys.* **83**, 5854 (1985).
- Luedtke, W. D. y U. Landman, *Phys. Rev. B.* **37**, 4656 (1988).

Mistriotis, A. D., N. Flytzanis y S. C. Farantos,
Phys. Rev. B. 39, 1212 (1989).

Press, W. H., B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, *Numerical Recipes* (Cambridge University Press, Cambridge, 1986).

Rice, O. K. y H. C. Ramsberger, J. Am. Chem. Soc. 49, 1617 (1927).

Rosenstock, H. M., M. B. Wallenstein, A. L. Wahrhaftig y H. Eyring, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S. 38, 667 (1952).

Saenz, J. L., J. M. Soler y N. García, Chem. Phys. Lett. 114, 71 (1985).

Sawada, S. S. Sugano, Z. Phys. D 14, 247 (1989).

Stace, A. J., A. K. Shukla, J. Mass Spectrom. Ion Phys. 36, 119 (1980).

Stace, A. J., J. Chem. Phys. 85, 5774 (1986).

Stillinger, F. H. y T. A. Weber, Phys. Rev. B 31, 5262, (1985).

Tersoff, J., Phys. Rev. B. 37, 6991 (1988).

Tersoff, J., Phys. Rev. Lett. 61, 2879 (1988).

Weerasinghe, S. y F. G. Amar, Z. Phys. D. (1991).

NOTA DE ULTIMA HORA

Durante la impresión de esta tesis apareció en la literatura el artículo *Molecular dynamics calculations of half-lives for thermal decay of Lennard-Jones clusters* de R. W. Smith, en *Z. Phys. D.* 21, 57 (1991), en el que se reporta el estudio del decaimiento de cúmulos neutros de argón con números de átomos entre 12 y 14. Mediante la simulación de un total 2000 trayectorias distintas calcula las vidas medias y las energías de decaimiento, concluyendo que: el mecanismo predominante del decaimiento de estos cúmulos es la pérdida de un átomo; la vida media disminuye con el aumento de la energía; y finalmente, que al graficar las vidas medias contra la energía de exceso (definida como la energía total del cúmulo menos la energía del mínimo absoluto de la superficie de potencial) el cúmulo de 13 átomos es más estable que los de 12 y 14. En el interior del artículo cita los resultados preliminares de este trabajo de tesis sobre la evaporación de los cúmulos de Lennard-Jones de 13 átomos que fueron presentados en el 50. Simposio sobre Cúmulos Inorgánicos y Partículas Pequeñas, efectuado en Konstanz, Alemania, en septiembre de 1990; y que aparecieron en: Román, C. E. y I. L. Garzón, *Z. Phys. D.* 20, 163 (1991).